

BIOSORPTION DES IONS DE MÉTAUX LOURDS PAR UNE BIOMASSE FONGIQUE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX INDUSTRIELLES

Wassila BOULAICHE¹, Amar SLATNIA²,

¹Doctorante à l'USTHB, El alial bab ezzouar, wassila_boulaiche@yahoo.fr

²Professeur à l'ENP Rue hassen badi el harrach, ammar.slatnia@enp.org.dz

RÉSUMÉ

Ce travail consiste à exploiter une biomasse fongique résultante de résidus de fermentation industrielle d'un antibiotique, dans l'élimination des métaux lourds des effluents aqueux par adsorption.

Pour cela, nous avons étudié le phénomène d'adsorption avec la variation de certains paramètres physico-chimiques (concentration initiale des ions métalliques cas du Ni²⁺ et Cd²⁺, pH, temps de contact, concentration en biomasse)...

Par ailleurs, l'exploitation de la cinétique d'adsorption faisant appel à des modèles mathématiques classiques .

Mots Clés: *Adsorption, métaux lourds, Pleurotus mutilus, Cinétique*

NOMENCLATURE

Symboles :

C concentration , mg/l
T température, K
W vitesse d'agitation, trs/min
E Efficacité
q_e Quantité adsorbé ,mg/g
D diamètre,
PM *Pleurotus mutilus*
d_{moy} la taille moyenne des particules

Indices / Exposants :

i initial
f final
e équilibre
B Biomasse

1. INTRODUCTION

L'utilisation accrue de certains produits chimiques d'origine industrielle (colorants, détergents, hydrocarbures, phénols, engrais, pesticides) ou médicale (antipaludéens, antibiotiques, analgésiques, etc.), est à la base de nombreux cas de pollution des eaux, des sols, de l'air ou d'intoxications accidentelles ou volontaires, et, suscite à l'heure actuelle une attention particulière, à l'échelle mondiale[1]. On assiste ainsi aujourd'hui de plus en plus à de nombreux cas d'altérations des écosystèmes et à des problèmes de santé publique pouvant conduire à l'élimination des espèces vivantes (végétaux, animaux, hommes). De nombreux scientifiques des différentes disciplines s'intéressent, de plus en plus, à l'identification et à l'élimination des polluants de l'environnement ou des toxiques à la base de la morbidité et mortalité chez l'homme ou chez les animaux[2].

A cet effet, on recourt souvent à l'adsorption sur des biomasses, notamment pour l'élimination des toxiques, des micropolluants organiques ou inorganiques de l'eau. L'adsorption des composés inorganiques (métaux lourds) sur une biomasse fongique (*Pleurotus mutilus*) est principalement influencée par les caractéristiques de l'adsorbat (taille, charge, polarité, concentration, etc.), de l'adsorbant (porosité, surface spécifique, volume de pores, charge de surface, fonctions de surface, etc.) et du milieu (pH, force ionique, présence d'autres molécules adsorbables, température). La *pleurotus mutilus* est un rejet d'un procédé de fabrication des antibiotiques à usage pour les bovins. Elle est récupérée d'une unité de fabrication des médicaments en Algérie. L'objet de ce travail est, dans un premier temps, de caractériser le biosorbent utilisé. Puis dans un deuxième temps, d'étudier l'adsorption de deux ions métalliques Ni(II) et Cd(II) sur cette biomasse. Une étude de l'influence des paramètres physico-chimiques (pH de la solution, Concentration du biosorbent, Concentration des ions métalliques et de la vitesse d'agitation) sur le processus d'adsorption est effectuée afin d'établir les conditions optimales de décontamination d'une eau chargée des ions métalliques soit Cd²⁺ et le Ni²⁺ par le phénomène d'adsorption sur la biomasse fongique *Pleurotus mutilus*.

2. METHODE EXPERIMENTALE

Le principe de la méthode pour laquelle nous avons opté, consiste à mettre en contact une solution chargée de métaux lourds à savoir Cd²⁺ et le Ni²⁺ avec la biomasse en système batch sur un agitateur électrique sous une vitesse d'agitation de 250tr/s à une température de 22°C.

Les ions métalliques en solution avec lesquels nous avons travaillé sont obtenus à partir des produits : Chlorure de Cadmium (CdCl₂, 5/2H₂O) et le Chlorure de Nickel (NiCl₂, 6H₂O).

Les concentrations des métaux à l'équilibre ont été déterminées par spectrométrie d'absorption atomique de marque PERKIN ELMER à des longueurs d'ondes de 228,8nm et 232nm pour le cadmium et le nickel respectivement.

Dans le but de déterminer les conditions optimales de biosorption des métaux lourds par la biomasse fongique nous avons étudié l'influence de certains paramètres :

1. Effet du pH initial :

Le pH est un facteur essentiel à prendre en considération dans les mécanismes de fixation des métaux lourds. Le pH permet l'ionisation du biosorbent et donc agit sur les groupements fonctionnels disponibles pour la fixation des métaux. En effet ces groupements peuvent se trouver sous forme protonée, déprotonée ou neutre selon le pH de la solution [3].

Les conditions opératoires sont les suivantes :

500 ml de solution chargée en métaux lourds de concentration C₀=50 mg/l a été mis en contact avec une quantité de biomasse égale à 3g/l, la taille moyenne des particules d_{mo} est compris entre 100 et 160 µm. Les flacons ainsi préparés sont installés dans un bain thermostaté pendant 3h sous une vitesse d'agitation de 250 tr/min. Le pH de la solution était varié de 2 à 10

La quantité des métaux lourds adsorbée est donnée par la relation suivant [4]

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{C_b} \dots\dots(1)$$

2. Effet de la concentration en biomasse :

Pour cette partie d'étude, on examine l'influence de la masse de biosorbent sur la quantité de métal adsorbée à l'équilibre. A cet effet, il a été maintenu les conditions opératoires précédentes en faisant changer la quantité du biosorbent de 1g/l à 10g/l.

En définie le taux d'élimination par l'équation [5]

$$E = 100 \cdot \frac{C_0 - C}{C_0} \dots\dots (2)$$

3. Effet de la vitesse d'agitation :

La vitesse d'agitation est un paramètre essentiel pour l'étude du processus d'adsorption en système batch. En effet, la vitesse à pour but de réduire la résistance au transfert de matière mais aussi de maintenir les particules solide en suspension une vitesse allons de 200 à 500 tr/min était testée.

4. Influence de la concentration initiale en ions Cd²⁺ et Ni²⁺ :

Dans le but de déterminer l'efficacité d'adsorption de la biomasse brute vis-à-vis des ions métalliques il a été suivi la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale en ions métallique. Pour cela concentration initiale en ions métalliques C₀ était variée de 0 à 140mg/l.

5. Etude de la cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique de biosorption du nickel et du cadmium sur la pleurotus mutilis consiste en l'évaluation des concentrations résiduelles des ions Ni²⁺ et Cd²⁺, en fonction du temps pour une durée de 6 heures. Les conditions opératoires sont les suivantes : Diamètre moyen des particules de biomasse d_{moy} = 100 et 160 µm, Concentration en biomasse C_B = 3 g/l, la Concentration initiale en ions métalliques C₀ = 50 mg/l, La Vitesse d'agitation W = 250 trs/min, le pH initial pH_i = 6, la température est de 22°C. Le système est agité pendant 3 heures .

La modélisation de la cinétique d'adsorption a été faite en utilisant le modèle cinétique de pseudo-premier-ordre et de pseudo-second-ordre afin d'étudier le mécanisme et pour déterminer le taux de contrôle d'étape du modèle d'adsorption:

Le modèle de pseudo-premier-ordrer est présenté par [6]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - t k_1 \dots\dots\dots (3)$$

Où q_e et q_t (mg / g) sont la quantité d'ions de métal adsorbé à l'équilibre et le temps, t (min), respectivement. k₁ est la constante de vitesse pour pseudo-premier ordre adsorption (min⁻¹). Les valeurs de q_e et k₁ ont été calculées à partir de la pente de la courbe linéaire de $\ln(q_e - q_t)$ vs t à équilibre.

La forme linéaire de l'équation du second ordre pseudo- peut être écrite comme:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots (4).$$

q_e et q_t (mg / g) sont la quantité d'ions de métal adsorbé à l'équilibre et le temps, t (min), respectivement, et k_2 (g / (min mg)) est la constante de vitesse d'équilibre pour pseudo-deuxième ordre adsorption. Les valeurs de q_e et k_2 ont été calculés à partir de la parcelle de $\frac{t}{q_t}$ vs t

3. RESULTATS

I. Influence du pH de la solution :

Les résultats de l'influence du pH de la solution sur le processus d'adsorptions du nickel et du cadmium sur la pleurotus mutilis sont montrés sur la figure 1. On constate qu'à des valeurs de pH <4 l'adsorbabilité des ions métalliques est faible, dans ces conditions les ions H^+ restent attachés aux groupements fonctionnels (-COOH) empêchant ainsi la fixation des ions métalliques sous l'effet des forces de répulsions. Pour des pH >4, les groupements fonctionnels de la biomasse à savoir (-COOH) libèrent les ions H^+ favorisant ainsi la fixation des ions métalliques chargés négativement.

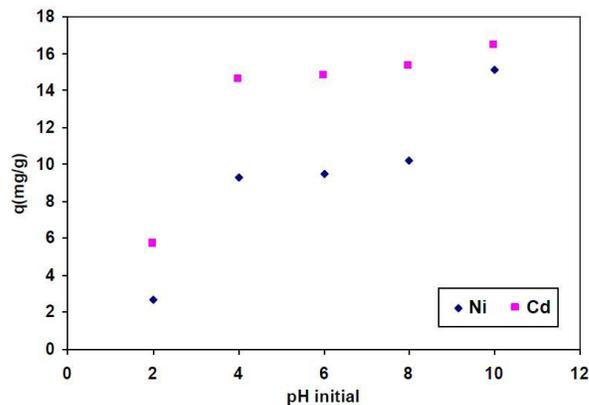


FIGURE 1. Variation de la quantité adsorbée(q) en fonction u pH de la solution

3. Effet de la concentration en biomasse :

L'évolution de la capacité d'adsorption du mélange de (Ni^{2+} et Cd^{2+}) en fonction de la concentration en biomasse C_B est représentée sur la figure2.

La figure montre que l'augmentation de la concentration en biomasse améliore le taux de rétention des métaux lourds par la pleurotus mutilis. Au-delà de la concentration de 6g/l aucune amélioration n'est observé concernant le taux d'élimination des ions Cd^{2+} et Ni^{2+} ce qui nous laisse dire qu' il n'est pas lieu de passage du flux de la phase liquide vers le biosorbent [7]

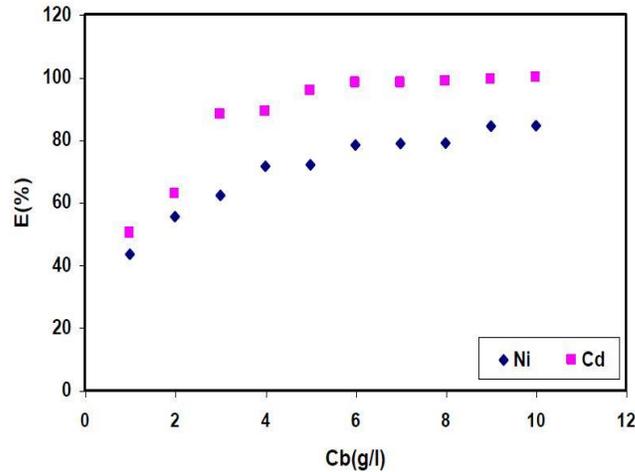


FIGURE 2. Variation de l'efficacité d'adsorption en fonction de la concentration du biosorbent

3. Effet de la vitesse d'agitation :

D'après la figure3, qui représente l'effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption la de biomasse brute, on remarque que les valeurs optimales des capacités de biosorption ont été obtenues pour des valeurs de vitesse d'agitations de 250 tr/min. Des vitesses modérées donnent une bonne homogénéité de la suspension. A des vitesses élevées il y a apparitions du phénomène de vortex qui peut engendrer une hétérogénéité de la suspension d'ou la diminution de la capacité d'adsorption des ions métalliques.

La figure montre l'évolution de la capacité de biosorption de Ni²⁺ et Cd²⁺ simultanément en fonction de la vitesse d'agitation sur une biomasse brute de granulométrie comprise entre 100 et 160µm.

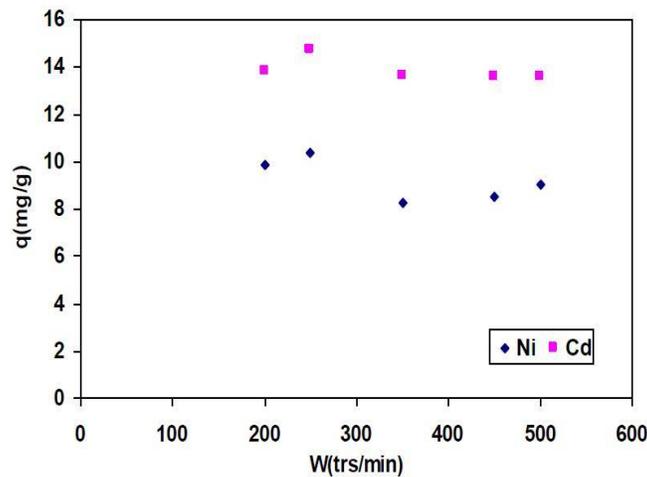


FIGURE 3. Variation de quantité adsorbée en fonction de la vitesse d'agitation

4. Influence de la concentration initiale en ions Cd²⁺ et Ni²⁺ :

D'après la figure 4, nous constatons que la capacité de biosorption de la biomasse augmente avec l'augmentation de la concentration en ions métallique jusqu'à la concentration de 100mg/l au delà de cette

concentration, la capacité de biosorption reste constante. L'observation d'augmentation de l'absorption des métaux avec l'augmentation de la concentration initiale des ions métalliques par le biosorbant pourrait être due à une augmentation des interactions électrostatiques (adsorption physique par rapport à des interactions covalentes) [8]. L'absorption des métaux peut être attribuée à différents mécanismes de processus d'échange d'ions et d'adsorption comme il était préoccupé dans une grande partie des travaux antérieurs [3,9,10] .

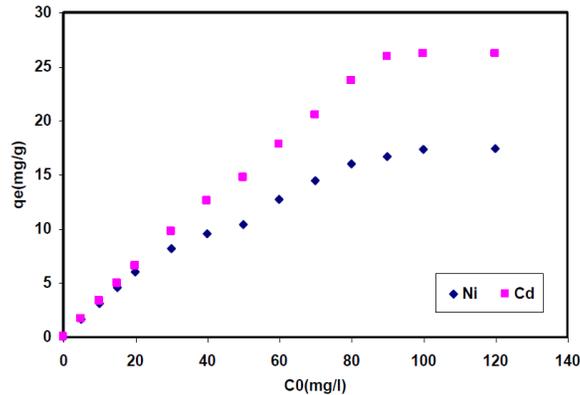


FIGURE 4. Variation de quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale en métaux lourds

5. Etude de la cinétique d'adsorption :

Les résultats de l'étude cinétique ont montrés que dans les premières étapes des efficacités d'élimination du biosorbent ont augmenté rapidement en raison de la disponibilité abondante de liaison active sur la biomasse, et avec une occupation progressive de ces sites [11].

La biosorption est devenue moins efficace dans les deuxièmes étages aux étapes ultérieures, la biosorption est devenu constant. Dans la première étape (0-30min), l'absorption peut être due à l'interaction avec des groupes fonctionnels situés sur la surface du biosorbent et à l'accumulation intracellulaire [12].

Les paramètres de la cinétique calculés pour l'adsorption des ions de métaux lourds sur la pleurotus mutilis sont présentés dans le tableau 1. Comme on peut le remarquer, l'équation pseudo-second ordre semble être le modèle le mieux présenté que celui du pseudo-premier ordre (le coefficient de corrélation est extrêmement élevé.

Le pacte des données expérimentales avec le modèle cinétique pseudo-second ordre (l'équation pseudo-second ordre est basé sur la capacité de sorption sur la phase solide) indique que l'adsorption des ions des métaux sur la pleurotus mutilis commandé par adsorption chimique (comme l'étape cinétique qui limite le mécanisme d'adsorption) .

Tableau 1

System	First- order model		
	$k_1(\text{min}^{-1})$	$q_1(\text{mg/g})$	R^2
Ni (II)	0,031	6.44	0.664
Cd(II)	0,029	6.00	0.655

System	Second order model		
	$k_2 \cdot 10^{-3}(\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}))$	$q_2(\text{mg/g})$	R^2
Ni (II)	0.201	43.47	0.999
Cd(II)	0.48	50	0.999

4. CONCLUSIONS

La présente étude est faite pour la valorisation de la biomasse pleureutus mutilus qui est un déchet issu d'une chaîne de production d'un antibiotique destiné pour les bauvins. Cette biomasse sert pour la dépollution des eaux chargées de métaux lourds par mécanisme de biosorption. L'ensemble des résultats obtenus montrent que les conditions optimales de biosorption des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} correspondent à une concentration en biosorbent de 3g/l et une vitesse d'agitation de 250 tr/mn, Quant à la valeur du pH, nous avons constaté que pour des valeurs de pH supérieures à 4, la capacité de biosorption de la biomasse augmente de manière significative. Pour un pH de l'ordre de 10, les taux d'élimination du Cd^{2+} et du Ni^{2+} sont respectivement de 98,5% et 91%. Quant à la cinétique du mécanisme, elle est régit par la cinétique de pseudo second ordre.

REFERENCES

- [1] J. Wang, C. Chen, Biosorption of heavy metals by Saccharomyces Cerevisiale: A Review, Biotechnology Advances, 2006, vol.5, p.424-451
- [2] C. Morrozig, Evolution of toxic effects of Cd^{2+} et $\text{Cd}(\text{CN})_2^-$ ions of the growth of mixed microbial population of activated sludges, The science of the total environnement, 1977, vol. 7, p.131-143
- [3] A.M. Awwad, N. M. Salem, Kinetics and thermodynamics of Cd(II) biosorption onto loquat (Eriobotrya japonica) leaves, Journal of Saudi Chemical Society (2014) 18, 486–493.

- [4] G. Mc Kay, the adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution-solid diffusion model, *Chemical Engineering Science*, (1984), vol. 39, p.129-138.
- [5] K.Urano,H.Tachikawa, Process developement for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbant, *Ind.Eng.Chem.Res.*,(1991), Vol.30,p.1887-1899.
- [6] M. Arshadi, M.J. Amiri, S. Mousavi Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu (II) andCo(II) adsorption on barley straw ash *Water Resources and Industry* 6 (2014) 1– 17.
- [7] S.S. Ahluwalia, D. Goyal, Microbial and plant derived biomassfor the removal of heavy metals from waste water, *Bioresour.Technol.* 98 (2007) 2243–2257.
- [8] M. Arshadi, M.J. Amiri, S. Mousavi Kinetic, equilibrium and thermodynamicinvestigations of Ni(II), Cd(II), Cu (II) andCo(II) adsorption on barley straw ash *Water Resources and Industry* 6 (2014) 1– 17.
- [9] Bektas N, Kara S. Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: Equilibrium and kinetics studies. *Sep. Purif. Technol.* 2004; 39:189–200.
- [10] Buasri A, Chaiyut N, Ponpatcharasakul N, Artsalee P, Potisook S. Factors affecting the removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with clinoptilolite. *J. Res. Eng. Technol.* 2007; 4: 1–17.
- [11] S. Madala, S. Kumar Nadavala, S. Vudagandla, V.M. Boddu, K. Abburi, Equilibrium, kinetics and thermodynamics of Cadmium(II) biosorption on to composite chitosan biosorbent
- [12] Y.-g Liu, T. Fan, G.-m Zeng, X. Li, Q. Tong, F. Ye, M. Zhou, W.-h Xu, Y.-e Huang, Removal of cadmium and zinc ions from aqueous solution by living *Aspergillus niger*, *Trans. Nonferr. M et. Soc. China* 16 (2006) 681 – 686 .