

Filière Technologies du vivant

Orientation Biotechnologie

Diplôme 2008

Fabian Nussbaum

*Développement
d'une installation de biosorption
à l'échelle pilote*

Professeur

Simon Crelier

Experts

Pascal Boivin
Frans Zonneville

| | | | | |
|----|----|----|----|-----|
| SI | TV | EE | IG | EST |
| X | X | | | |

Confidentiel / Vertraulich

☐ oui / ja ☐ non / nein

| | | |
|--|--|---|
| <input type="checkbox"/> FSI <input checked="" type="checkbox"/> FTV | Année académique / Studienjahr 2007/2008 | No PS / Nr. PS bt/2008/58 |
| Mandant / Auftraggeber <input checked="" type="checkbox"/> HES—SO Valais <input type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> Ecole hôte | Etudiant / Student Fabian Nussbaum | Lieu d'exécution / Ausführungsort <input checked="" type="checkbox"/> HES—SO Valais <input type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> Ecole hôte |
| Professeur / Dozent Simon Crelier | Experts / Experten (données complètes) Frans Zonnevrijle Pascal Boivin | |

Titre / Titel

Développement d'une installation de biosorption à l'échelle pilote

Description et Objectifs / Beschreibung und Ziele

La biosorption consiste à utiliser des biomasses mortes ou inertes ayant la faculté de retenir — par adsorption — différents contaminants (métaux lourds, pesticides, micropolluants) présents dans des effluents liquides.

Ces biomasses ont l'avantage d'être très bon marché en comparaison avec des adsorbants commerciaux. Par contre, leur mise en œuvre dans des installations de taille industrielle nécessite le plus souvent un conditionnement préalable.

Il est possible d'augmenter la granulométrie des particules en les agglomérant à l'aide d'un liant avant d'extruder et de solidifier le mélange résultant.

Les objectifs de ce travail de diplôme sont les suivants :

- optimisation du rapport adsorbant / liant et de la technique d'extrusion
- caractérisation à l'échelle du laboratoire
- scale-up pour le traitement de quelques dizaines de litres d'effluent.

Signature ou visa / Unterschrift oder Visum

 Resp. de filière
 Studiengangsleiter:

Etudiant/Student:

Délais / Termine

 Attribution du thème / Ausgabe des Auftrags:
 01.09.2008

 Remise du rapport / Abgabe des Schlussberichts:
 30.01.2009 — 12.00

 Exposition publique / Ausstellung Diplomarbeiten:
 28.11.2008

 Défense orale / Mündliche Verfechtung:
 05 — 06.02.2009

Développement d'une installation de biosorption à l'échelle pilote Entwicklung einer Biosorption Pilotanlage

Objectif

Le but de ce travail de diplôme était d'encapsuler des algues pour réaliser la biosorption en lit fixe de ions cuivre. Les liants utilisés étaient de l'alginate, du chitosan et du K-carrageenan. Les billes d'adsorbant avec différents rapports algue/liant devaient être caractérisées par des mesures de diamètre, de densité, ainsi que par celle de leurs isothermes et cinétiques d'adsorption. L'influence de différents paramètres devaient être testés pour l'adsorption : celles de la matrice, du pH, de la taille des billes, de la porosité, de la quantité d'algue encapsulée, de la vitesse d'agitation et la présence de cristaux de NaCl sur l'algue. Plusieurs techniques d'extrusion à l'échelle pilote ont dû être développées. Les essais d'adsorption en lit fixe devaient encore permettre de calculer les capacités statiques et dynamiques par l'analyse des courbes de Percée.

Résultats

Le diamètre des différentes billes va de 3.67mm à 6.32mm. La capacité d'adsorption de la poudre d'algue est de 67mg/g. La capacité des billes d'alginate 2% est de 156mg/g, celle des billes de K-carrageenan 2% de 128mg/g et celle des billes de chitosan 2% de 210mg/g. La capacité des billes composées de la matrice est supérieure par rapport aux billes encapsulant l'algue. La capacité est supérieure pour des pH de 6 et 7 par rapport à des pH de 3, 4 et 5. Une quantité supérieure d'algue encapsulée améliore la capacité. Tous les adsorbants atteignent un équilibre avant 200 minutes. Les billes de chitosan 2% atteignent un équilibre après 20 minutes. L'adsorption en lit fixe a une capacité statique de 287mg/g pour les billes de chitosan 2%.

Mots-clés

Biosorption, lit fixe, cuivre, algue, alginate, chitosan, K-carrageenan, isotherme, cinétique

Ziel

Das Ziel dieser Diplomarbeit bestand darin, Algen einzukapseln, um die Biosorption von Kupferionen in festem Bett durchführen zu können. Die benutzten Bindemittel waren Alginat, Chitosan und K-carrageenan. Man musste das Verhältnis von Adsorbent und Bindemittel optimieren und es kennzeichnen durch Durchmessermessungen, der Dichte, Isothermen und Adsorptionskinetik herstellen. Verschiedene Parameter wurden auf die Adsorption getestet: der Einfluss der Matriz, des pH-Wertes, der Durchlässigkeit, der Menge eingekapselter Biomasse, der Bewegungsgeschwindigkeit, der Grösse der Kugeln und die Anwesenheit von NaCl-Partikeln auf der Alge. Mehrere Techniken industriellen Strangpressens mussten entwickelt werden. Die Adsorption in festem Bett erlaubte die Untersuchung der Durchbruchkurven und die Berechnung der statischen und dynamischen Kapazitäten.

Resultate

Der Durchmesser der verschiedenen Kugeln geht von 3.67mm bis zu 6.32mm. Die Kapazität der Adsorption des Algenpulvers beträgt 67mg/g. Die Kapazität der Alginatkugeln 2% ist von 156mg/g, jene der Kugeln von K-carrageenan 2% von 128mg/g und jene der Kugeln von chitosan 2% von 210mg/g. Die Kapazität der aus der Matriz hergestellten Kugeln ist grösser als die der Algenkugeln. Die Kapazität ist grösser für pH von 6 und 7 als für pH von 3,4 und 5. Eine grössere Menge eingekapselter Alge verbessert die Kapazität. Alle Adsorbente erreichen ein Gleichgewicht vor 200 Minuten. Die Chitosankugeln 2% erreichen ein Gleichgewicht nach 20 Minuten. Die Adsorption in festem Bett hat eine statische Kapazität 287mg/g für die Chitosankugeln 2%.

Schlüsselwörter

Biosorption, festes Bett, Kupfer, Alge, Alginat, Chitosan, K-carrageenan, Isotherme, Kinetik.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Docteur Simon Crelier pour la confiance qu'il m'a accordée et son soutien durant le travail de diplôme.

Je tiens à remercier ma famille et mon amie pour leurs encouragements et leurs soutiens.

Je tiens à remercier Pascal et Arnaud pour nos discussions constructives durant les pauses café.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel du laboratoire (étudiants, enseignants, chercheurs) que j'ai pu côtoyer durant ces six mois passés au Laboratoire.

Table des matières

| | |
|--|----|
| 1. Introduction | 6 |
| 1.1. Objectif..... | 8 |
| 2. Les principaux polluants | 8 |
| 3. Les principaux biosorbants..... | 12 |
| 3.1. Les algues | 14 |
| 4. Extrusion de billes à haute teneur en algue | 16 |
| 4.1. Pompe à vis excentrique..... | 16 |
| 4.2. Technique du hachoir à viande | 19 |
| 5. L'adsorption en lit fixe..... | 20 |
| 6. Les brevets..... | 23 |
| 7. Cinétique et Isotherme d'adsorption..... | 25 |
| 7.1. Isotherme d'adsorption..... | 25 |
| 7.1.1. L'isotherme de Freundlich..... | 25 |
| 7.1.2. L'isotherme de Langmuir | 26 |
| 7.2. Cinétique d'adsorption..... | 27 |
| 7.2.1. Equation de pseudo 1er ordre (Lagergren) | 27 |
| 7.2.2. Equation de pseudo 2e ordre (Ho et al.) | 28 |
| 7.2.3. Equation de diffusion intra particulaire (Weber et Morris)..... | 28 |
| 8. Matériel et Méthodes | 29 |
| 8.1. Matériel | 29 |
| 8.2. Réactifs..... | 29 |
| 8.3. Méthodes | 30 |
| 8.3.1. Préparation des billes d'alginate | 30 |
| 8.3.2. Préparation des billes de K-carrageenan | 31 |
| 8.3.3. Préparation des billes de chitosan | 31 |
| 8.3.4. Détermination du diamètre des billes | 32 |
| 8.3.5. Détermination de la densité des billes | 32 |
| 8.3.6. Microscopie électronique | 32 |
| 8.3.7. Préparation des solutions de cuivre | 33 |
| 8.3.8. Détermination de la concentration en cuivre | 33 |
| 8.3.9. Etalonnage du spectromètre d'absorption atomique (AAS)..... | 33 |
| 8.3.10. Conditions pour la réalisation des isothermes | 33 |
| 8.3.11. Traitement de l'algue avec du NaOH, HCl et NaCl..... | 34 |
| 8.3.12. Isotherme d'adsorption pour une solution faiblement concentrée en cuivre | 35 |
| 8.3.13. Influence du pH sur l'isotherme d'adsorption de l'algue | 35 |
| 8.3.14. Conditions pour la réalisation des cinétiques d'adsorption du cuivre..... | 36 |
| 8.3.15. Cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue avec suivi du pH | 37 |
| 8.3.16. Cinétique d'adsorption du cuivre par des billes de diamètre différent | 37 |

| | |
|---|----|
| 8.3.17. Cinétique d'adsorption du cuivre à des vitesses de rotation différentes | 38 |
| 8.3.18. Cycles d'adsorption/désorption | 38 |
| 8.3.19. Désorption par de l'EDTA 0.1M | 39 |
| 8.3.20. Désorption par du CaCl ₂ 0.1M | 39 |
| 8.3.21. Désorption par du NaOH 0.1M, du HCl 0.001M et du NaCl 0.1M | 39 |
| 8.3.22. Désorption par du HCl 0.1M | 39 |
| 8.3.23. Désorption par du NaCl 1M avec lavage à l'eau | 40 |
| 8.3.24. Désorption par du NaCl 1M avec rinçage à l'eau | 40 |
| 8.3.25. Dessalement de l'algue | 40 |
| 8.3.26. Fabrication de billes avec une aiguille de seringue et une pompe péristaltique | 40 |
| 8.3.27. Colonne de chromatographie streamline 50 | 41 |
| 8.3.28. Remplissage de la colonne streamline 50 | 42 |
| 8.3.29. Adsorption en lit fixe dans la colonne streamline 50 | 42 |
| 8.3.30. Désorption en lit fixe | 43 |
| 9. Résultats | 44 |
| 9.1. Microscopie électronique des billes | 44 |
| 9.2. Diamètre des billes | 51 |
| 9.3. Densité des billes | 54 |
| 9.4. Isotherme d'adsorption | 55 |
| 9.4.1. Isotherme d'adsorption de l'algue et influence d'un prétraitement | 55 |
| 9.4.2. Influence du NaCl présent sur l'algue | 57 |
| 9.4.3. Influence du pH sur l'isotherme d'adsorption de l'algue | 59 |
| 9.4.4. Isotherme d'adsorption des billes d'alginate | 60 |
| 9.4.5. Influence de la porosité de la matrice | 61 |
| 9.4.6. Influence de la quantité de biomasse dans les billes d'alginate | 66 |
| 9.4.7. Isotherme d'adsorption des billes de K-carrageenan | 67 |
| 9.4.8. Isotherme d'adsorption des billes de chitosan | 69 |
| 9.4.9. Isotherme d'adsorption du Chitosan industriel et du chitosan de qualité analytique | 70 |
| 9.4.10. Résumé des isothermes d'adsorption des différentes billes | 72 |
| 9.4.11. Comparaison des paramètres de Langmuir | 75 |
| 9.4.12. Isotherme d'adsorption pour des concentrations faibles en cuivre | 76 |
| 9.5. Nombre d'utilisation des billes pour des cycles d'adsorption/désorption | 78 |
| 9.5.1. Nombre de cycles d'utilisation des billes de chitosan 2% | 78 |
| 9.5.2. Nombre de cycles d'utilisation des billes d'alginate | 80 |
| 9.6. Cinétique d'adsorption du cuivre | 83 |
| 9.6.1. Cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue en poudre avec suivi du pH | 83 |
| 9.6.2. Cinétique d'adsorption du cuivre par de l'alginate | 85 |
| 9.6.3. Cinétique d'adsorption du cuivre par du K-carrageenan | 86 |
| 9.6.4. Cinétique d'adsorption du cuivre par du chitosan | 87 |
| 9.6.5. Influence de la vitesse d'agitation | 88 |
| 9.6.6. Comparaison des modèles empiriques pour une cinétique d'adsorption | 91 |
| 9.6.7. Paramètres du pseudo 2 ^e ordre (Ho et al.) | 91 |
| 9.6.8. Influence de la taille des billes sur la cinétique d'adsorption | 93 |
| 9.7. Adsorption en lit fixe | 96 |
| 9.7.1. Courbes de percée | 98 |

| | |
|--|------------------------------------|
| 10. Discussion | 101 |
| 10.1.Microscopie électronique des billes..... | 101 |
| 10.2.Diamètres des billes | 102 |
| 10.3.Densité des billes | 104 |
| 10.4.Isotherme d'adsorption de l'algue et influence d'un prétraitement | 105 |
| 10.5.Influence du NaCl présent sur l'algue..... | 105 |
| 10.6.Influence du pH sur l'isotherme d'adsorption de l'algue..... | 106 |
| 10.7.Isotherme d'adsorption des billes d'alginate..... | 106 |
| 10.8.Influence de la porosité de la matrice | 108 |
| 10.9.Influence de la biomasse dans les billes d'alginate | 109 |
| 10.10.Isotherme d'adsorption des billes de K-carrageenan | 110 |
| 10.11.Isotherme d'adsorption des billes de chitosan..... | 111 |
| 10.12.Isotherme d'adsorption du Chitosan industriel et du chitosan de qualité analytique | 111 |
| 10.13.Résumé des isothermes d'adsorption des différentes billes | 112 |
| 10.14.Comparaison des paramètres de Langmuir | 113 |
| 10.15.Isotherme d'adsorption pour des concentrations faibles en cuivre | 114 |
| 10.16.Nombre de cycles d'utilisation des billes de chitosan 2% | 114 |
| 10.17.Nombre de cycles d'utilisation des billes d'alginate | 115 |
| 10.18.Cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue en poudre avec suivi du pH | 116 |
| 10.19.Cinétique d'adsorption du cuivre par de l'alginate..... | 117 |
| 10.20.Cinétique d'adsorption du cuivre par du K-carrageenan | 117 |
| 10.21.Cinétique d'adsorption du cuivre par du chitosan | 118 |
| 10.22.Influence de la vitesse d'agitation | 118 |
| 10.23.Paramètre du 2e ordre (Ho et al.)..... | 119 |
| 10.24.Influence de la taille des billes sur la cinétique d'adsorption du cuivre | 120 |
| 10.25.Adsorption en lit fixe | 121 |
| 10.26.Courbes de percée..... | 121 |
| 11. Conclusion et perspective | 124 |
| 12. Bibliographie | 126 |
| 13. Annexe | Erreur ! Signet non défini. |

1. Introduction

Les métaux lourds sont énormément utilisés dans les industries pour des activités diverses telles que la finition des métaux, la galvanisation, la peinture, la photographie, le traitement de surfaces, la fabrication de circuits électroniques, etc.

La plupart des métaux lourds sont reconnus comme étant toxiques et cancérigènes. Les résidus de métaux dans l'environnement posent un réel problème, non seulement pour l'homme mais également pour l'écosystème aquatique (Dantas et al. 2001). La présence de sources polluantes force les agences internationales de l'environnement à émettre des régulations par rapport aux métaux lourds et à leurs rejets dans l'environnement, principalement pour les industries.

Plusieurs méthodes sont appliquées pour l'extraction des métaux toxiques, telles que la précipitation chimique, l'évaporation, l'échange d'ions, la complexation, l'adsorption, l'électrolyse ou l'osmose inverse. Par rapport à la nature spécifique des effluents industriels (pH bas, grande variété de cations et d'anions, présence d'émulsions d'huile, des particules), l'extraction des ions métalliques est difficile et très coûteuse. (Crist et al. 1996)

La biosorption représente une alternative pour enlever les métaux lourds des effluents, des sites contaminés ou des lacs. La biosorption est une propriété de certains types de biomasses microbiennes, vivantes, inactives ou mortes. Elle permet de lier et concentrer les métaux lourds contenus dans une solution aqueuse en faible concentration. La biomasse agit comme une substance chimique et a la propriété d'un échangeur ionique d'origine biologique. Les matériaux biologiques utilisés sont des algues, des bactéries, des champignons, des levures, des plantes (Volesky, 2001 ; Gadd, 2000 ; Veglio` and Beolchini, 1997).

Il est cependant difficile de maintenir une biomasse viable durant l'adsorption métallique car il y a un besoin continu de nutriments et la toxicité des métaux peut avoir un effet sur la biomasse vivante (Yan et al. 2001). Ces problèmes ne sont pas applicables pour les biomasses mortes. De plus, ces dernières peuvent être régénérées et utilisées pour plusieurs cycles d'adsorption/désorption.

Les biomasses mortes telles que les algues sont abondantes, bon marché, ont une capacité d'adsorption des métaux lourds élevée ainsi qu'une qualité constante. Elles ne requièrent également aucun prétraitement. Elles sont très étudiées comme biosorbant car leurs structures macroscopiques sont adaptées pour les procédés de biosorption. Ainsi, celles-ci, sont largement utilisées pour le traitement des eaux usées contenant des métaux lourds.

Les recherches ont révélé que la biosorption est un phénomène complexe où les espèces métalliques se déposent sur le biosorbant au moyen de différents mécanismes de sorption. En effet, les ions métalliques peuvent se fixer à la biomasse par différents mécanismes physicochimiques, dépendant de la nature de la biomasse et des conditions environnementales. Ces mécanismes par lesquels les ions métalliques se fixent à la biomasse font intervenir le plus souvent des interactions électrostatiques, les forces de Van Der Waals, des liaisons covalentes, des réactions d'oxydoréduction, de la précipitation ou une combinaison de ces différents procédés. Les groupements de la biomasse chargés négativement tels que les groupements carboxyliques, hydroxyles et phosphoriques sont connus pour adsorber les cations métalliques (Liu et al. 2002a).

Pour une application industrielle de la biosorption, un biosorbant immobilisé est nécessaire pour une séparation solide/liquide. L'immobilisation de la biomasse dans une structure doit être de taille correcte, avoir une certaine porosité et une certaine rigidité nécessaire afin d'être utilisée dans un lit fixe. Il existe différentes matrices pouvant être utilisées pour l'immobilisation de biomasses telles que l'alginate, le chitosan ou le K-carrageenan.

1.1. Objectif

Le but de ce travail de diplôme était d'encapsuler des algues pour réaliser la biosorption en lit fixe d'ions cuivre. Les liants utilisés étaient de l'alginate, du chitosan et du K-carrageenan. . Les billes d'adsorbant avec différents rapports algue/liant devaient être caractérisées. Plusieurs techniques d'extrusion à l'échelle pilote ont dû être développées. Il fallait faire des adsorptions en lit fixe avec quelques dizaines de litres.

2. Les principaux polluants

Dans les pays industrialisés, les cours d'eau, les lacs et autres plans d'eau, sont de plus en plus contaminés par des produits toxiques tels que des herbicides, des pesticides, des résidus de médicaments et des métaux lourds. Il existe plus de 100'000 produits chimiques différents enregistrés dans l'Union Européenne dont 30'000 commercialisés dans une quantité excédant 1 tonne/an.

Les métaux lourds sont nocifs pour l'environnement et l'homme. En considérant ceci, les industries utilisant des métaux lourds doivent diminuer la concentration de ces derniers lors de leur rejet. Le tableau 1 permet d'apprécier la teneur en métaux lourds typiquement dans les effluents industriels sans traitement.

Tableau 1 : composition typique d'un effluent industriel non traité (Wild, 1987)

| Métaux lourds | concentration maximale (mg/l) |
|---------------|-------------------------------|
| Chrome | 3-5 |
| Zinc | 5-10 |
| Cuivre | 5-10 |
| Nickel | 3-5 |
| Cyanure | 1-5 |

Cependant, des valeurs limites ne doivent pas être dépassées. Le tableau 2 permet d'apprécier les concentrations maximales après traitement des eaux résiduelles industrielles aux États-Unis selon l'agence de protection de l'environnement (Cercla). Il est clair que ces valeurs limites varient d'un pays à l'autre.

Tableau 2 : Concentration maximale en métaux lourds dans les eaux résiduelles après traitement, (CERCLA 2008)

| Métaux lourds | concentration maximal (mg/l) |
|---------------|------------------------------|
| Chrome | 0.01 |
| Zinc | 5 |
| Cuivre | 1.3 |
| Cadmium | 0.005 |
| Plomb | 0.015 |
| Mercure | 0.002 |
| Fer | 0.3 |

Un grand effort doit être fait pour le traitement des métaux lourds dans les eaux résiduelles industrielles. Une diminution drastique de la quantité de polluants engendre des coûts énormes. Les biosorbants bon marché tels que les algues pourraient être une solution intéressante.

Il est également intéressant d'étudier la teneur en métaux lourds présents dans le lac Léman à la station SHL2 (annexe 1). Dans les tableaux 3 et 4, les teneurs totales en éléments métalliques toxiques (mercure, plomb, cuivre, aluminium, cadmium et chrome) demeurent faibles voire inférieures aux limites de détection et ne posent aucun problème en regard des valeurs recommandées pour les eaux de boisson présentées en annexe 2. Cependant, les valeurs pour le cuivre sont parfois proches des exigences relatives à la qualité des eaux pour les cours d'eau, voir annexe 3, surtout lors de la campagne de mai 2007. (Edder, 2007)

Les concentrations observées dans les eaux du lac sont inférieures aux concentrations métalliques toxiques qui varient pour chaque espèce de poisson. (Dietrich, 1995)

Tableau 3 : Campagne de mesure du 21 mai 2007, lac Léman, station SHL2

| Profondeur (m) | Plomb (µg/L) | Cadmium (µg/L) | Chrome (µg/L) | Cuivre (µg/L) | Aluminium (µg/L) | Mercure (µg/L) |
|----------------|--------------|----------------|---------------|---------------|------------------|----------------|
| 1 | < 0.5 | < 0.02 | < 0.1 | 1 | < 10 | < 0.1 |
| 30 | < 0.5 | < 0.02 | < 0.1 | 5 | < 10 | < 0.1 |
| 100 | < 0.5 | < 0.02 | < 0.1 | 5 | < 10 | < 0.1 |
| 305 | < 0.5 | < 0.02 | < 0.1 | 3 | < 10 | < 0.1 |

Tableau 4 : Campagne de mesure du 15 octobre 2007, lac Léman, station SHL2

| Profondeur (m) | Plomb (µ/L) | Cadmium (µg/L) | Chrome (µg/L) | Cuivre (µg/L) | Aluminium (µg/L) | Mercure (µg/L) |
|----------------|-------------|----------------|---------------|---------------|------------------|----------------|
| 0 | < 0.5 | < 0.02 | < 0.1 | 4 | < 10 | < 0.1 |
| 1 | < 0.5 | < 0.02 | < 0.1 | 3 | < 10 | < 0.1 |
| 5 | < 0.5 | < 0.02 | < 0.1 | 3 | < 10 | < 0.1 |
| 7.5 | < 0.5 | < 0.02 | < 0.1 | 3 | < 10 | < 0.1 |
| 10 | < 0.5 | < 0.02 | < 0.1 | 2 | < 10 | < 0.1 |
| 30 | < 0.5 | < 0.02 | < 0.1 | 2 | < 10 | < 0.1 |
| 100 | < 0.5 | < 0.02 | < 0.1 | 2 | < 10 | < 0.1 |
| 305 | < 0.5 | < 0.02 | < 0.1 | 2 | < 10 | < 0.1 |
| fond | < 0.5 | < 0.02 | < 0.1 | 2 | < 10 | < 0.1 |

Le cuivre est l'un des métaux les plus rejetés par les usines et un élément très présent dans les sols valaisans. Il a été choisi comme modèle de cette étude. Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans le sol vers les cours d'eau par des phénomènes naturels tels que le ruissèlement des pluies. Les hommes utilisent énormément le cuivre dans l'industrie et dans l'agriculture. La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont fait de même. Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer des irritations au nez, à la bouche, aux yeux ainsi que des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements ou des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. Le cuivre n'a pas encore été vérifié comme agent cancérogène.

Afin de lutter contre les maladies, les vignes, très présentes en Valais, sont traitées avec du cuivre agissant comme fongicide. Une campagne en 2006 a été réalisée afin de faire un état des lieux et d'examiner l'évolution de la pollution des sols depuis 1989. Il faut également mentionner que depuis 1989, la teneur en cuivre a augmentée. Les sites avec des teneurs élevées en cuivre sont principalement des vignobles et quelques vergers. (Favre et al. 2006)

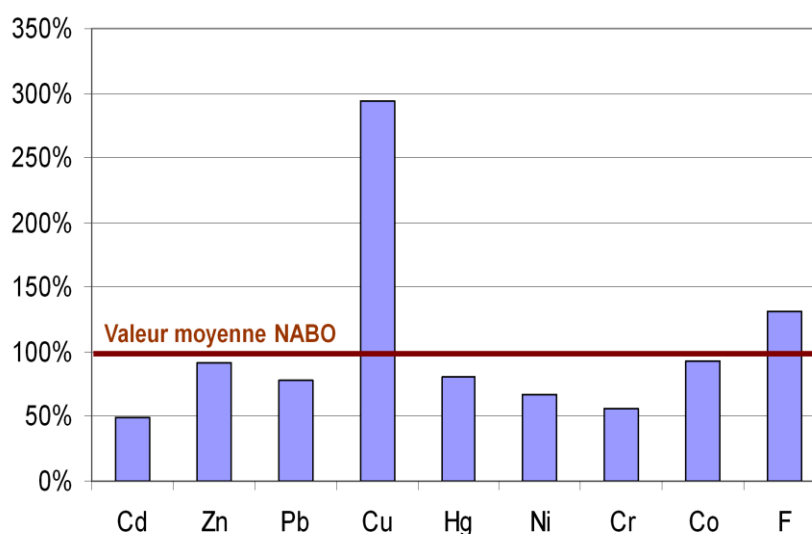


Figure 1 : Valeurs moyennes résultant de la campagne 2006 en Valais, exprimées en pourcentage des valeurs moyennes suisses (NABO)

Dans la figure 1, les teneurs en polluants mesurées en Valais sont en général inférieures aux moyennes suisses, à l'exception du cuivre et du fluor. Les teneurs en cuivre mesurées dans les forêts et pâturages valaisans sont similaires à celles mesurées dans le reste de la Suisse. Les teneurs moyennes élevées reflètent avant tout la part importante de terres viticoles et arboricoles prise en compte dans l'étude valaisanne (27% des échantillons investigués). A noter que les vignobles vaudois, genevois et tessinois présentent des teneurs en cuivre similaires, voire plus élevées.

3. Les principaux biosorbants

Il existe un grand nombre de biosorbants différents afin d'extraire les métaux lourds présents dans les eaux résiduelles. Cependant, seuls les biosorbants avec une grande capacité et sélectivité d'adsorption peuvent être considérés et utilisés dans un grand processus industriel. Les matériaux biologiques utilisés sont des algues, des bactéries, des champignons, des levures, des plantes et des adsorbants bon marché : tourbe, sciure de bois, noix de coco, charbon, bois, épis de palmier, noyaux d'olives, etc.

L'extraction des ions métalliques par des cellules vivantes et mortes consiste en deux différents modes. Le premier mode est indépendant de l'activité métabolique de la cellule. Il implique une liaison des ions métalliques au niveau de la surface de la membrane cellulaire et du matériel extracellulaire. Ceci fait référence à une extraction passive, une biosorption. Le second mode est l'extraction du métal dans la cellule à travers la membrane cellulaire et est dépendant du métabolisme cellulaire. Ceci fait référence à une extraction active, à une bioaccumulation (Gadd, 1986 ; Volesky, 1991). Une biomasse morte suivra le premier mode alors qu'une biomasse vivante suivra le second.

Le tableau 5 permet de faire une comparaison des capacités d'adsorption maximales du cuivre par des biosorbants tirés de la littérature. La capacité d'adsorption maximale q_{max} [mmol/g] est relativement différente d'un biosorbant à l'autre. Les interactions entre le biosorbant et les métaux lourds sont différents et ceci même pour une espèce identique.

Tableau 5 : Capacité d'adsorption maximale du cuivre (II) par différents adsorbants

| Adsorbant | q _{max} [mmol/g] | Référence |
|--|---------------------------|---------------------------|
| Granulated activated carbon, F-400 | 0.03 | Muraleedharan et al. 1995 |
| <i>Rhizopus arrhizus</i> | 0.25 | Volesky, 1990 |
| <i>Rhizopus arrhizus</i> | 0.53 | Sag et al. 1998 |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | 0.29 | Chang et al. 1997 |
| <i>Phanerochaete chrysosporium</i> | 0.42 | Say et al. 2001 |
| <i>Pre-treated Ecklonia radiata</i> | 1.11 | Matheickal et Yu, 1999 |
| <i>Pre-treated Duvillaea potatorum</i> | 1.30 | Matheickal et Yu, 1999 |
| <i>Chlorella vulgaris</i> | 1.40 | Mehta et Gaur, 2001 |
| <i>Ulothrix zonata</i> | 2.77 | Nuhoglu et al. 2002 |
| <i>Sargassum sp.</i> | 1.48 | Antunes et al. 2003 |

L'utilisation de bactéries comme biosorbant a des avantages car elles sont petites, ubiquitaires, ont l'habilité de croître dans des conditions contrôlées et résistent à des situations environnementales. Chaque genre et espèce de bactérie a une capacité d'adsorption différente.

Les métaux comme le cuivre, le zinc, le manganèse, le nickel ou le cobalt sont des micronutriments pour la croissance des champignons et des levures. Ces derniers peuvent accumuler les métaux qu'ils n'utilisent pas comme nutriments à savoir le cadmium, le mercure, le plomb, l'uranium, l'argent et l'or (Zajiy et al 1972 ; Jilek et al. 1975 ; Shumate et al. 1978).

Dans le cas de la biosorption par des champignons et des levures, l'adsorption de métaux lourds est due à la présence de chitine. Chez les champignons, la chitine est un constituant essentiel de la paroi latérale qui entoure et protège les cellules vis à vis de l'environnement. Chez la levure *Saccharomyces cerevisiae*, plusieurs activités appelées chitine synthase

forment de la chitine lors du bourgeonnement. La chitine est l'un des principaux composants de l'exosquelette des insectes et des crustacés. A titre d'exemple, la carapace d'un crabe contient 25% de chitine et 75% de carbonate de calcium. Elle est un polymère formé de (poly-N-acétyl-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose). Le chitosan est obtenu en enlevant au minimum 60% des groupes acétyle ($\text{CH}_3\text{-CO}$) de la chitine. Cette opération, appelée déacétylation, libère les groupes amines (NH_2), les sites de liaison aux métaux lourds. Le chitosan est composé de D-glucosamine liée en β -(1-4) et de N-acétyl-D-glucosamine et se solubilise en milieu acide contrairement à la chitine qui est insoluble. Des billes de chitosan peuvent être élaborées avec du glutaraldehyde comme agent gélifiant. Cependant l'extraction de chitine ou de chitosan est coûteuse. La figure 2 permet de voir la structure de la chitine et du chitosan.

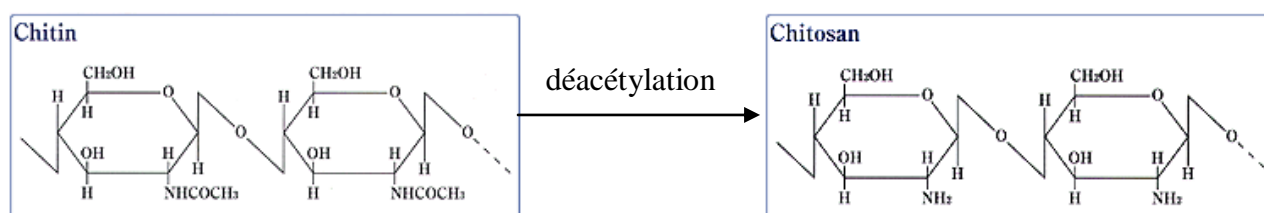


Figure 2 : structure de la chitine et du chitosan

3.1. Les algues

Les algues sont très utilisées dans notre civilisation que ce soit pour l'industrie agroalimentaire, dans le domaine médicale, dans les industries cosmétiques et en biosorption. Il existe une grande variété d'algues, comme par exemple les algues rouges, les brunes, les vertes, etc.

Elles sont présentes en grandes quantités et possèdent une large quantité de biopolymères qui peuvent lier les métaux lourds. Leur capacité d'adsorption métallique est donc élevée. De plus, elles ne requièrent quasi aucun traitement et sont bon marché.

Les biopolymères composant les algues sont des polysaccharides (cellulose, mannan, xylan), des acides uroniques (acide alginique) et des polysaccharides sulfate (agaropectine, agarose,

porphyrane, carrageenan, fucoidan). Il est possible de faire des billes à partir de chacun de ces polymères ce qui peut être très intéressant pour la biosorption.

Ces polymères comprennent différents facteurs influençant les mécanismes de biosorption. Ainsi l'existence de groupements fonctionnels tels que les groupements carboxyliques, les groupements sulfoniques et hydroxyles à la surface des algues est déterminante. Le groupement influençant le plus l'adsorption de métaux lourds est celui des carboxyliques. Le groupe sulfonique joue également un grand rôle dans l'adsorption. Les hydroxyles quant à eux ont un rôle secondaire.

L'acide alginique constitue 10-40% du poids des algues séchées. Il compose essentiellement la paroi cellulaire ainsi que le matériel intracellulaire. L'acide alginique est constitué de 2 carboxyles à savoir de β -1,4 D-mannuronique (M) et de α -1,4 L-acide guluronique (G). L'interaction de ces deux particules forment un bloque, soit MM, soit GG ou MG. Ceux-ci sont réarrangés d'une manière non régulière pour former une chaîne. Le bloque GG est ensuite lié à un autre bloque GG par des liaisons composées de Calcium, ce qui donne une structure en 3 dimension de type "egg box". L'affinité de l'alginate pour les cations tels que Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} est accrue par une augmentation en acide guluronique (Haug 1961). L'alginate est très utilisé pour faire de l'encapsulation car il est biodégradable et non toxique. Il est soluble dans l'eau mais précipite en forme de cavité en présence d'ions métalliques tels que Ca(II), Co(II), Fe(II), Fe(III) and Al(III). (Bayramoğlu et al. 2003)

Le carrageenan est composé de β -1,3 D-galactose et de α -1,4 D-(anhydro) galactose et contient plus ou moins 24% de sulfate d'ester. Il existe différents types de carrageenan en fonction du nombre et de la position du groupe sulfate. Le principal site de liaison aux métaux lourds est le groupe sulfate. La capacité d'adsorption des métaux lourds par le carrageenan est corrélée au degré de sulfatation. La liaison peut provenir d'une attraction électrostatique entre le groupe de sulfate d'ester et le métal (Veroy 1970).

4. Extrusion de billes à haute teneur en algue

Théoriquement, des billes contenant une teneur élevée en algue devraient avoir une capacité d'adsorption élevée. Dans la partie pilote des essais, il est possible d'extruder à la main avec une seringue des petites quantités, mais dès qu'il s'agit de faire de grandes quantités pour une production, faire des billes à la main est inconcevable. De plus, avec une teneur élevée en algue, une main n'a pas assez de force pour faire sortir une solution riche en algue d'une seringue. Il est donc nécessaire de trouver un moyen industriel afin de produire des particules ou des billes contenant une teneur élevée en algue.

L'annexe 4 permet d'apprécier les différentes contraintes des pompes et leurs limites d'utilisation ce qui permet de choisir un modèle possible pour une production industrielle.

En ne considérant uniquement les pompes fonctionnant avec des solides et des liquides très visqueux, la pompe à vis excentrée est la plus adéquate car elle permet de pomper également des débits minimes ce qui est très intéressant au niveau du laboratoire pour des premiers essais.

Une deuxième technique comportant également une vis excentrée est imaginable. Il s'agit de l'utilisation d'un hachoir à viande.

4.1. Pompe à vis excentrée

La pompe à vis excentrée est une pompe volumétrique se composant d'un corps de pompe parfaitement clos à l'intérieur duquel se déplace un élément mobile rigoureusement ajusté. Un rotor hélicoïdal tourne dans un stator également hélicoïdal, faisant progresser le fluide dans une série de cavité le long de l'axe de la pompe. Son fonctionnement repose sur le principe suivant:

- exécution d'un mouvement cyclique
- pendant un cycle, un volume déterminé de liquide pénètre dans un compartiment avant d'être refoulé à la fin.

Ce mouvement permet le déplacement du liquide entre l'orifice d'aspiration et l'orifice de refoulement.

Les pompes volumétriques sont généralement auto-amorçantes. Dès leur mise en route, elles provoquent une diminution de pression en amont, ce qui permet l'aspiration du liquide. Les pompes volumétriques permettent d'obtenir des hauteurs manométriques totales beaucoup plus élevées que les pompes centrifuges. La pression au refoulement est ainsi plus importante. Le débit est par contre généralement plus faible mais il ne dépend pratiquement pas des caractéristiques du réseau.

La pompe à vis excentrée présente les avantages suivants :

- Grande gamme de débits
- Pompage aisé de produit très visqueux
- Pompage respectueux et sans brassage des produits sensibles
- Pompage de produits contenant des particules solides
- Peu ou pas de pulsation
- Régulation de débits facilitée et précise pour le dosage

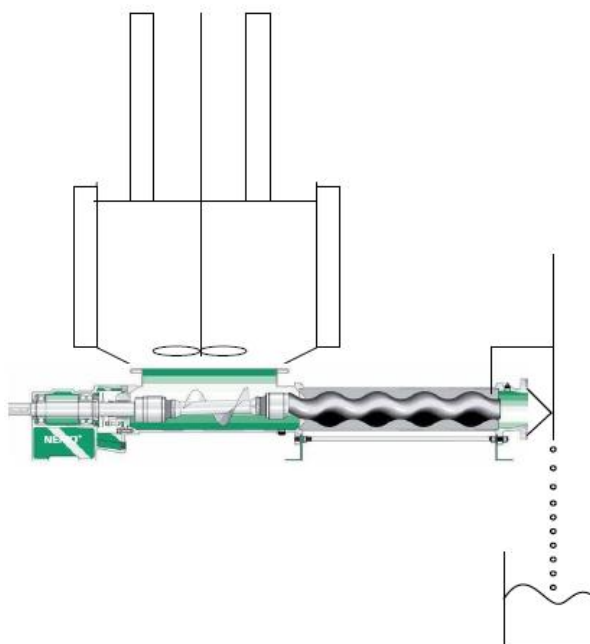


Figure 3 : montage d'une pompe à vis excentrée avec une cuve à double manteau et une lame coupante

La pompe à vis excentrée est idéale pour le pompage d'une solution riche en algue dont la viscosité est très élevée. Elle a également une plage de débits très intéressante de 0.2L/h à 50'000L/h. Elle pourrait donc être utilisée dans la partie pilote ainsi que dans la partie production. Pour une utilisation industrielle, il faudrait l'adapter à d'autres pièces telles que présentées dans la figure 3. Il est clair qu'il serait judicieux de chauffer la solution afin de diminuer la viscosité ce qui faciliterait grandement l'insertion de la solution dans la pompe. Pour ce faire, une cuve comprenant un double manteau pourrait être vissée sur la pompe. Afin de mélanger la solution et pour qu'elle soit la plus homogène possible, une hélice venant par le haut pourrait être installée. Enfin à la sortie de la pompe, il faudrait installer un embout interchangeable avec une sortie variable d'1 à 5mm et une lame coupante tournant autour d'un axe. Finalement un bain agité se trouverait en dessous de la sortie afin de récupérer les billes et de les gélifier.

4.2. Technique du hachoir à viande

Le hachoir à viande est une technique bon marché qui permet, à l'aide d'une vis excentrée, d'amener la solution visqueuse à travers une buse et de faire ainsi des particules. Idéalement, la buse se doit d'être verticale dans le but de couper parfaitement les particules à l'aide d'un couteau et de les faire tomber dans la solution gélifiante. La buse de sortie peut être adaptable avec des diamètres d'1 à 5mm. La figure 4a et 4b permet d'apprécier cette installation.

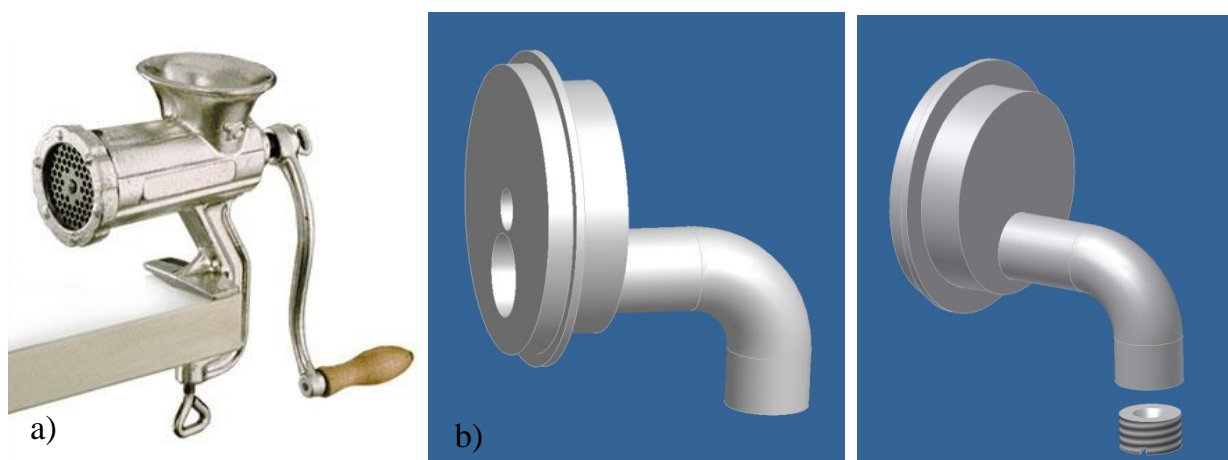


Figure 4 :a)hachoir à viande. b) sortie du hachoir à viande avec buse vissée en sortie

5. L'adsorption en lit fixe

L'adsorption est une opération unitaire de séparation qui permet de retenir avec une bonne sélectivité nombre de molécules d'intérêt. Lors de cette opération, la molécule d'intérêt est transférée de la solution vers la surface d'une particule adsorbante. Suivant la chimie caractérisant la surface de cette dernière, on peut retenir des molécules selon leur charge, leur hydrophobicité ou leur affinité. Les types d'adsorbants sont exactement les mêmes que ceux employés en chromatographie, mais avec un avantage par rapport à celle-ci : l'adsorption permet de concentrer le produit.

L'adsorption est appliquée dans de nombreux domaines, notamment la chromatographie, la purification à l'échelle industrielle de diverses molécules, voire la décontamination d'effluents dilués gazeux ou liquides. Les adsorbants peuvent être de différents types mais les plus utilisés industriellement sont les charbons actifs et les résines synthétiques.

Quel que soit le matériel employé, une adsorption se déroule en quatre étapes principales:

1. Contact de la solution avec la résine, adsorption du produit
2. Lavage de la résine (le produit reste adsorbé)
3. Désorption, élution du produit et collection
4. Régénération de l'adsorbant

La récupération du produit passe obligatoirement par une étape de désorption (voir point 2 ci-dessus). Il convient donc de trouver l'agent le plus efficace pour déplacer la molécule-cible. Suivant les cas, il peut s'agir d'un changement de pH, de force ionique ou de concentration en solvant organique.

On trouve sur le marché un bon nombre de résines adaptées à une grande variété de molécules. La mise en œuvre de ces adsorbants peut se faire de plusieurs manières : en cuve agitée batch, dans une colonne en lit fixe ou en lit fluidisé.

A l'échelle industrielle et pour des raisons pratiques, l'adsorption se fait par pompage de la solution contenant la molécule à adsorber à travers un lit fixe ou fluidisé de particules adsorbantes plutôt qu'en cuve agitée. On peut ainsi approcher un fonctionnement semi-continu avec deux colonnes travaillant en alternance grâce à un jeu de vannes : la première se charge en soluté pendant que la seconde est éluée et régénérée. Cette configuration est plus rationnelle à utiliser pour le traitement d'effluents, voire pour l'adsorption d'une molécule à partir d'une solution diluée. Le liquide à traiter est pompé à travers une colonne remplie de particules d'adsorbant. La molécule-cible est alors retenue et s'accumule graduellement, finissant par saturer la colonne. A ce moment-là, la colonne est complètement saturée et n'adsorbera plus rien.

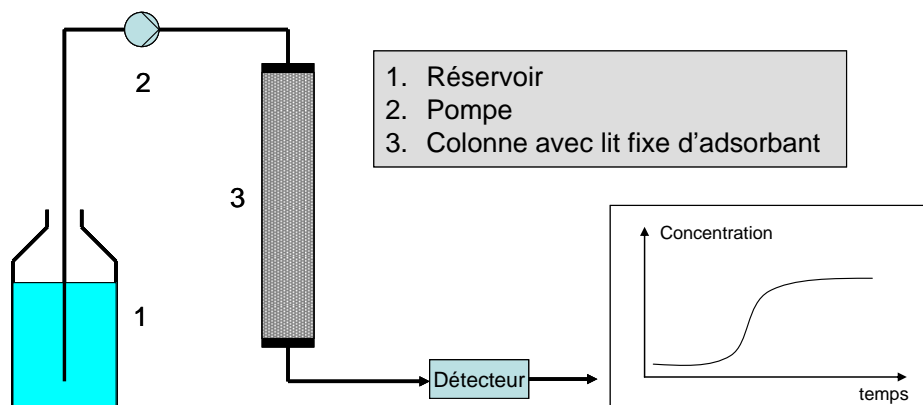


Figure 5 : Configuration de base d'une installation pour la mesure d'une adsorption en lit fixe

Pour caractériser un tel système, il est nécessaire de connaître les propriétés d'adsorption de la résine. Il faut donc mesurer une isotherme d'adsorption.

Une petite installation, identique à celle décrite à la Figure 5, est mise en place : une solution de substance à adsorber sera pompée à travers une colonne de chromatographie contenant un lit fixe de particules d'adsorbant. A la sortie se trouvera placé un détecteur qui permettra de déterminer après combien de temps on trouvera du soluté à la sortie de la colonne, et combien de temps il faudra encore attendre avant que sa concentration à la sortie ne soit égale à celle de la solution injectée.

La situation est illustrée à la Figure 6. Au début, tout le soluté est adsorbé dans les premiers centimètres de la colonne. Peu à peu, la section proche de l'entrée de la colonne atteint un équilibre avec la solution entrant. La zone où a lieu le transfert de matière se déplace graduellement vers la sortie de la colonne. Au bout d'un certain temps on pourra détecter le soluté à la sortie de la colonne, d'abord très dilué puis à des concentrations de plus en plus élevées. Finalement, toute la résine dans la colonne se trouvera en équilibre avec la solution qui la traverse et la concentration de soluté mesurée à la sortie de la colonne sera la même que celle à l'entrée.

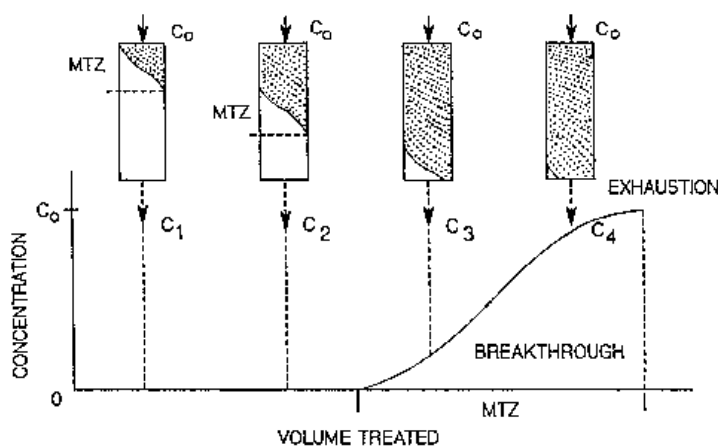


Figure 6 : Courbes de percée à la sortie d'une colonne de chromatographie.

6. Les brevets

Il existe différents brevets traitant de la biosorption cependant la plupart sont difficiles d'accès étant écrits dans la langue du brevetant qui est très rarement de l'anglais mais plutôt du chinois ou du russe. En grande majorité, les brevets utilisent des bactéries comme biosorbant. Après de multiples recherches, aucun brevet d'encapsulation d'algue dans des billes d'alginate n'a été déposé. Il existe cependant quelques brevets utilisant des algues. Voici plusieurs brevets traitant de la biosorption de métaux lourds :

- Process for preparing bean skin biosorption, su haijia li (cn), cn1907558, univ beijing chemical (cn), 2007-02-07. Consulté le 11 mai 2008 sur www.espacenet.com

Ce brevet traite sur la biosorption du cuivre par des résidus d'haricots. La capacité d'adsorption peut atteindre de 60 à 200mg/g.

- Process for biosorption purification of effluents to remove heavy metal ions, korneeva ol ga sergeevna (ru); perov sergej nikolaevich (ru); bryndina larisa vasil evna (ru); popova inna vjacheslavovna (ru), ru2312073, g obrazovatel noe uchrezhdenie (ru), 2007-12-10. Consulté le 11 mai 2008 sur www.espacenet.com

Ils utilisent une culture de bactéries, *Streptomyces chromogenus*, afin d'extraire des métaux lourds présents dans les effluents des entreprises agroalimentaires.

- Biosorption process for removal of metals from solution, uses the consumption of citric acid by growing fungi to raise the pH to cause biosorption of metals into the fungal biomass, koeckritz tim (de), DE19844171, 2000-03-30. Consulté le 11 mai 2008 sur www.espacenet.com

Ce brevet traite de l'utilisation de cultures de champignons consommant de l'acide citrique présents dans les effluents. Le résultat est une diminution du pH de la solution

de métaux lourds permettant ainsi de faire précipiter ces derniers et de les récupérer. Les métaux lourds vont également se fixer sur la biomasse des champignons par adsorption.

- Heavy metal ion removing method, yamaoka yukiyasu; takimura osamu, jp8206684, agency ind science techn, 1996-08-13. Consulté le 11 mai 2008 sur www.espacenet.com

Pour éliminer des métaux lourds présents dans des effluents acides, ils utilisent des algues qui proviennent de croissance de milieu acide. Les ions métalliques sont donc accumulés dans les algues vivantes.

- Process for heavy metal decontamination with the aid of algae, pulz otto (de); petzold heinrich (de); paul joachim (de), DE4321089, inst getreideverarbeitung (de), 1994-12-22. Consulté le 11 mai 2008 sur www.espacenet.com

Ce brevet traite de l'utilisation d'algue pour éliminer des métaux lourds dans les eaux. Ils proposent différentes techniques à travers leurs exemples : utilisation directe de l'algue dans la solution, agglomération des algues dans un lit.

7. Cinétique et Isotherme d'adsorption

7.1. Isotherme d'adsorption

Pour un système donné, les sites à la surface de l'adsorbant seront occupés soit par une molécule d'intérêt, soit par une molécule de solvant. C'est l'affinité de la surface pour l'un ou l'autre qui déterminera l'efficacité d'adsorption. Une isotherme d'adsorption décrit la relation entre les concentrations de l'adsorbat dans la phase liquide et dans la phase solide à l'équilibre. La vitesse d'adsorption des molécules de soluté à l'équilibre est égale à leur vitesse de désorption. Il existe un grand nombre d'isothermes d'adsorption comme par exemple celui de Langmuir ou de Freundlich. Dans les conditions de cette étude, l'isotherme d'adsorption de Langmuir s'applique mieux que celui de Freundlich. Le comparatif de l'isotherme d'adsorption de Langmuir et de Freundlich se trouve en annexe 5.

7.1.1. Isotherme d'adsorption de Freundlich

Cette isotherme d'adsorption est une relation purement empirique utilisée pour des systèmes que l'on n'arrive pas à décrire correctement à l'aide de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Sa simplicité ainsi que sa capacité à décrire correctement de nombreux systèmes expérimentaux sont deux des raisons principales de son succès. Il est à noter que son champ d'application se limite en général à des solutions diluées. Une autre limitation de ce modèle est qu'il ne prédit pas de domaine linéaire aux basses concentrations de solutés. L'équation a la forme suivante :

$$q = K \cdot C_{aq}^n \quad (7.1.1.1)$$

Avec :

| | | |
|-----------------|--|-----------------------------|
| K | Paramètre empirique | $[g^{(1-n)} l^n gads^{-1}]$ |
| q | Concentration adsorbée à l'équilibre | $[g gads^{-1}]$ |
| C _{aq} | Concentration dans la solution à l'équilibre | $[g l^{-1}]$ |

7.1.2. Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'équation de Langmuir a la forme suivante :

$$q = q_{max} \cdot \frac{C_{aq}}{K + C_{aq}} \quad (7.1.2.1)$$

Avec :

| | | |
|------------------|--|-----------------|
| K | Constante de dissociation du complexe soluté-surface | $[g l^{-1}]$ |
| q _{max} | Capacité d'adsorption maximale de la résine | $[g gads^{-1}]$ |
| q | Concentration adsorbée à l'équilibre | $[g gads^{-1}]$ |
| C _{aq} | Concentration dans la solution à l'équilibre | $[g l^{-1}]$ |

On observera qu'une faible valeur de K correspond à une forte affinité du soluté pour la surface de l'adsorbant et donc à une isotherme d'adsorption très raide dans sa partie initiale de façon totalement identique à la constante de Michaelis Menten.

Un équilibre est établi entre le soluté et les sites vacants à la surface de l'adsorbant.

7.2. Cinétique d'adsorption

Bien que les mesures d'isothermes d'adsorption fournissent une information extrêmement utile sur la capacité d'adsorption des résines et la sélection de l'adsorbant le plus adapté, tout dimensionnement d'installation sérieux doit tenir compte de la cinétique du processus d'adsorption.

La vitesse à laquelle l'équilibre d'adsorption est atteint peut être très variable selon le système étudié ou les conditions opératoires. Un grand nombre de paramètres peuvent influencer la cinétique d'adsorption de façon déterminante. On peut citer entre autre la géométrie et la configuration de l'équipement, les conditions hydrodynamiques, l'agitation, la viscosité de la solution, sa composition, la structure et la taille des particules d'adsorbant ou encore le poids moléculaire.

7.2.1. Equation de pseudo 1^{er} ordre (Lagergren)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_{\text{equ}} - q_t) \quad (7.2.1.1)$$

q_{equ} et q_t : capacités d'adsorption à l'équilibre et au temps t [mg g⁻¹]

k_1 : constante d'adsorption du pseudo 1^{er} ordre [min⁻¹]

En intégrant et en linéarisant l'équation (7.2.1.1), on retombe sur l'équation (7.2.1.2) qui permet d'obtenir k_1 et q_{equ} . Pour la linéarisation, il faut prendre $\ln(q_{\text{equ}} - q_t)$ en fonction du temps.

$$\ln(q_{\text{equ}} - q_t) = \ln(q_{\text{equ}}) - k_1 \cdot t \quad (7.2.1.2)$$

7.2.2. Equation de pseudo 2^e ordre (Ho et al.)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_{\text{equ}} - q_t)^2 \quad (7.2.2.1)$$

k_2 : constante d'adsorption du pseudo 2^e ordre [g mg⁻¹ min⁻¹]

En intégrant et en linéarisant l'équation (7.2.2.1) on retombe sur l'équation (7.2.2.2) qui permet d'obtenir k_2 et q_{equ} . Pour la linéarisation, il faut prendre t/q_t en fonction du temps.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot (q_{\text{equ}}^2)} + \frac{1}{q_{\text{equ}}} \cdot t \quad (7.2.2.2)$$

7.2.3. Equation de diffusion intra particulaire (Weber et Morris)

$$R = K_{\text{di}} \cdot t^a \quad (7.2.3.1)$$

R : pourcentage de matériel adsorbé [%]

t : temps [h]

a : décrit le mécanisme d'adsorption

K_{di} : constante de diffusion intra particulaire [h⁻¹]

En linéarisant l'équation (7.2.3.1) on retombe sur l'équation (7.2.3.2) qui permet d'obtenir K_{di} . Pour la linéarisation, il faut prendre $\log(R)$ en fonction du temps.

$$\log(R) = \log K_{\text{di}} + a \cdot \log(t) \quad (7.2.3.2)$$

8. Matériel et Méthodes

8.1. Matériel

Seringue 10ml, N° 2013-02, ersta, luer, Danemark

Aiguille de seringue Neolus, 21Gx 1.5'', 0.8x40mm, N°2, Terumo, Belgique

Agitateur Rotator SB3 Stuart, Bibby Sterilin LTD, Staffordshir, Royaume-Uni

Centrifugeuse Universal 32R, Hettich Tuttlingen, Allemagne

Atomic Absorption Spectrometer (AAS) 220 FS, Varian, Australie

Balance Précisa XT 220 A, Dietikon, Suisse

Pompe péristaltique, VP Antriebsteil, ISM221C-0446, Ismatec, Suisse

Colonne de chromatographie, Streamline 50, Amersham, Suède

Microscope électronique Zeiss type LEO 1525 FEM

Membrane de dialyse, 27DM X100FT, N° 646, Union Carbide, USA

8.2. Réactifs

Algue, diamètre 160µm, Vietnam

Alginate, lot N° KTLV 45184A, Inotech, Bâle, Suisse

K-carrageenan, N° 11114-20-8, Fluka

Chitosan qualité analytique, >75% déacétylé, lot N° C3646-100G, Sigma,

Chitosan qualité industrielle, >93% déacétylé, lot N°3248, primex, Islande

CaCl_2 , PM: 147.02 g/mol, > 99%, N° 21100, irritant, Fluka

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PM: 249.6g/mol, Hes-SO Sion, Suisse

HCl, PM: 36.46 g/mol, N° 7647-01-0, irritant, Fluka

NaOH, PM: 39.99 g/mol, Hes-SO Sion, Suisse

NaCl, PM: 58.44 g/mol, >99.5%, N°231-598-3, Carlo Erba

KCl, PM: 74.55 g/mol, >99.5%, N° 2312118, Fluka

Acide acétique, PM: 60.05, > 99.5%, Fluka

Acétate d'éthyle, PM: 88.11 g/mol, >99.5%, N° 4388229, inflammable, Laurylab Sarl, Suisse

EDTA, PM: 292.25 g/mol, >99.5%, N°291100 1189, Fluka

8.3. Méthodes

8.3.1. Préparation des billes d'alginate

Préparer une solution de 2% W/W d'alginate, c'est à dire : mélanger 2g d'alginate à 98g d'eau distillée. Mélanger jusqu'à ce que les solutions soient homogènes. Ensuite chaque solution est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution de CaCl_2 0.34M. Une fois que les billes sont formées, les retirer, les laver à l'eau et les conserver dans de l'eau déminéralisée.

Refaire le même processus mais en ajoutant 3g d'alginate et 97g d'eau afin d'obtenir une solution d'alginate 3%.

Refaire le même processus mais en ajoutant 4.75g d'algue dans 2g d'alginate et 93.25g d'eau afin d'obtenir une solution d'alginate 2% et d'algue 4.75%.

Refaire le même processus mais en ajoutant 9.1g d'algue dans 2g d'alginate et 88.9g d'eau afin d'obtenir une solution d'alginate 2% et d'algue 9.1%.

8.3.2. Préparation des billes de K-carrageenan

Préparer une solution de 2% W/W de K-carrageenan, c'est à dire : mélanger 2g de K-carrageenan à 98g d'eau distillée. Chauffer la solution à 60°C tout en mélangeant jusqu'à ce que les solutions soient homogènes. Ensuite chaque solution est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution de KCl 1M à une température de 4°C. Une fois que les billes sont formées, les conserver dans une solution de KCl 1M.

Refaire le même processus mais en ajoutant 4g de K-carrageenan et 96g d'eau afin d'obtenir une solution de K-carrageenan 4%.

Refaire le même processus mais en ajoutant 4.75g d'algue dans 2g de K-carrageenan et 93.25g d'eau afin d'obtenir une solution de K-carrageenan 2% et d'algue 4.75%.

Refaire le même processus mais en ajoutant 4.75g d'algue dans 4g de K-carrageenan et 91.25g d'eau afin d'obtenir une solution de K-carrageenan 4% et d'algue 4.75%.

8.3.3. Préparation des billes de chitosan

Préparer une solution de 2% W/W de chitosan, c'est à dire : mélanger 2g de chitosan à 98g de 2% V/V d'acide acétique. Mélanger jusqu'à ce que les solutions soient homogènes. Ensuite chaque solution est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution de 3% W/W de NaOH plus 1.5% V/V d'acétate d'éthyle. Laisser les billes tourner 3heures dans la

solution afin d'augmenter leur rigidité. Une fois ces dernières formées, les laver avec de l'eau déminéralisée 4 fois puis les conserver dans de l'eau déminéralisée.

Refaire le même processus mais en ajoutant 3g de chitosan et 97g de 2% V/V d'acide acétique afin d'obtenir une solution de chitosan 3%.

Refaire le même processus mais en ajoutant 4.75g d'algue dans 2g de chitosan et 93.25g de 2% V/V d'acide acétique afin d'obtenir une solution de chitosan 2% et d'algue 4.75%.

8.3.4. Détermination du diamètre des billes

La taille des billes a été mesurée par agrandissement de 10x via l'ordinateur des photos numériques des billes. Les billes sont placées dans un verre de montre contenant de l'eau puis photographiées et agrandies via l'ordinateur. Un papier millimétré sert de référence pour les dimensions. Le diamètre moyen des billes est une moyenne par le nombre.

8.3.5. Détermination de la densité des billes

Un ballon jaugé de 10ml est rempli avec 5ml d'eau. Une certaine masse de billes est ajoutée dans le ballon jaugé jusqu'à ce que le liquide atteigne le trait des 10ml. En divisant la masse de billes par la différence de volume, on obtient la densité des billes.

8.3.6. Microscopie électronique

Les billes sont séchées durant 48 heures à 85°C puis une couche de platine est appliquée. Les billes sont ensuite placées dans le microscope Zeiss type LEO 1525 FEM pour les agrandissements. Les données techniques du microscope se trouvent en annexe 6.

8.3.7. Préparation des solutions de cuivre

Une solution de cuivre (1000 mg/L) est préparée en dissolvant 3.93 g de sulfate de cuivre dans 1 L d'eau déminéralisée. Pour la réalisation de l'isotherme d'adsorption, les solutions de cuivre de différentes concentrations sont préparées avec la dilution adéquate de la solution mère avec de l'eau déminéralisée soit 1.25, 1.43, 1.66, 2, 2.5, 3.33, 5 et 10 fois soit respectivement 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200 et 100 mg/L. Le pH de chaque échantillon est ajusté à 5 avec une solution d'HCl 0.1 M ou du NaOH 0.1M.

8.3.8. Détermination de la concentration en cuivre

La concentration en cuivre à l'équilibre des différents échantillons est déterminée par AAS.

L'AAS est équipé d'une flamme de type Acétylène/air avec une lampe alimentée à 4.0mA pour le cuivre, une largeur de fente de 0.5nm et mesure l'absorbance à une longueur d'onde de 324.8nm.

8.3.9. Etalonnage du spectromètre d'absorption atomique (AAS)

Une solution mère de 5 mg/L de sulfate de cuivre est préparée. A partir de celle-ci, une série de dilution est réalisée de 1.25, 1.7, 2.5 et 5 fois, soit respectivement 4, 3, 2 et 1 mg/L.

8.3.10. Conditions pour la réalisation des isothermes d'adsorption du cuivre

Une quantité X[g], voir tableau 6, est mise en contact, dans des tubes polypropylènes de 15 ml, avec 15 ml de différentes solutions de cuivre de concentration variable de 1000 mg/L à 100 mg/L.

Tableau 6 : Masse X [g] utilisées pour la réalisation des isothermes d'adsorption du cuivre

| | Masse X [g] |
|---------------------------------------|-------------|
| Algue | 0.06 |
| Billes alginate 2% | 1.2 |
| Billes alginate 2% + algue 4.75% | 1.26 |
| Billes alginate 2% + algue 9.1% | 1.26 |
| Billes alginate 3% | 1.2 |
| Billes alginate 3% + algue 4.75% | 1.26 |
| Billes K-carrageenan 2% | 1.2 |
| Billes K-carrageenan 2% + algue 4.75% | 1.26 |
| Billes K-carrageenan 4% | 1.2 |
| Billes K-carrageenan 4% + algue 4.75% | 1.26 |
| Billes chitosan 2% | 1.2 |
| Billes chitosan 2% + algue 4.75% | 1.26 |
| Billes chitosan 3% | 1.2 |

L'ensemble des expériences est incubé pendant 16h à 25 °C, sous agitation à l'aide de l'agitateur Rotator SB3 Stuart à 20 rpm.

Différentes dilutions du surnageant sont effectuées afin d'être dans le domaine d'analyse de l'AAS. Les surnageants des solutions de concentration initiale en cuivre de 1000, 800, 700, 600, 500 et 400 mg/L, sont respectivement dilués 333, 200, 200, 100, 100 et 100 fois. Ceux avec des concentrations de 300, 200 et 100 mg/L sont dilués 20 et 10 fois.

8.3.11. Traitement de l'algue avec du NaOH, HCl et NaCl

Une solution de NaOH 0.75M ainsi qu'une solution de HCl 0.75M et une solution de NaCl 2M sont préparées. L'algue est tout d'abord mise en contact avec 250ml de la solution de NaOH 0.75M durant 2 heures puis lavée à l'eau déminéralisée et mise en contact avec 250ml de la solution de HCl durant 2 heures également. Ensuite, l'algue est lavée à l'eau déminéralisée avant de la mettre en contact avec 250ml de NaCl 2M durant 2 heures puis lavée à l'eau déminéralisée.

L'isotherme d'adsorption du cuivre est effectuée selon le point 8.3.10 "Conditions pour la réalisation des isothermes d'adsorption du cuivre"

8.3.12. Isotherme d'adsorption pour une solution faiblement concentrée en cuivre

Une quantité de 0.06g d'algue ou de 1.2g de billes de chitosan 2% est mise en contact, dans des tubes polypropylènes de 15 ml, avec 15 ml de différentes solutions de cuivre et de chrome de concentration variable de 80 mg/L à 5 mg/L.

L'ensemble des expériences est incubé pendant 16h à 25 °C, sous agitation à l'aide de l'agitateur Rotator SB3 Stuart à 20 rpm.

Il n'est pas nécessaire de diluer les échantillons pour les analyses AAS.

8.3.13. Influence du pH sur l'isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue en poudre

Une quantité de 1g d'algue est mise en contact, dans des tubes polypropylènes de 15 ml, avec 15 ml de différentes solutions de cuivre de concentration variable de 1000, 500 et 100 mg/L à différents pH à savoir 3, 4, 5, 6 et 7.

L'ensemble des expériences est incubé pendant 16h à 25 °C, sous agitation à l'aide de l'agitateur Rotator SB3 Stuart à 20 rpm.

Après l'incubation, les échantillons sont centrifugés pendant 10 min à 2500 G afin de séparer le biosorbant de la solution clarifiée.

Différentes dilutions du surnageant sont effectuées afin d'être dans le domaine d'analyse de l'AAS. Les surnageants des solutions de concentration initiale en cuivre de 1000, 500, et 100 mg/L, sont respectivement dilués 200, 100 et 20 fois.

8.3.14. Conditions pour la réalisation des cinétiques d'adsorption du cuivre

Une quantité de 60 mg de biosorbant est mise en contact, dans des tubes polypropylènes de 15 ml, avec 15 ml d'une solution de cuivre de 1000 mg/L ou avec 15 ml d'eau déminéralisée.

Le tableau 7 comporte le poids des billes composées des différents biosorbants correspondant à 60mg d'adsorbant.

Tableau 7 : poids des billes correspondant à 0.06g d'adsorbant

| | masse de billes [g] |
|--------------------------------|---------------------|
| alginate 2% | 3 |
| alginate 2% + algue 4.75% | 0.888 |
| K-carrageenan 2% | 3 |
| K-carrageenan 4% | 1.5 |
| K-carrageenan 2% + algue 4.75% | 0.888 |
| K-carrageenan 4% + algue 4.75% | 0.686 |
| chitosan 2% | 3 |
| chitosan 2% + algue 4.75% | 0.888 |

Le pH mesuré de chaque échantillon a été ajusté à un pH 5 avec du NaOH 0.1M ou du HCl 0.1M. L'ensemble est incubé pendant 1140 minutes à température ambiante sous agitation rotative à l'aide du rotator SB3 à 20 rpm.

Les échantillons sont dilués 100 fois pour l'analyse AAS, 100 µl de la solution sont ajoutés à 9'900 µl d'eau.

8.3.15. Cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue avec suivi du pH

Une quantité de 0.5g de billes est mise en contact, dans un bécher, avec 50 ml d'une solution de cuivre de 1000 mg/L. Chaque échantillon est effectué deux fois.

Le pH mesuré de chaque échantillon a été ajusté pour le premier essai à un pH 5 et pour le deuxième à un pH 4.4 avec du NaOH 0.1M ou du HCl 0.1M. Un pH mètre est relié à la solution de cuivre afin de déterminer l'évolution du pH au cours de l'expérience. L'ensemble est incubé pendant 1380 minutes à température ambiante sous agitation.

Les échantillons sont dilués 100 fois pour l'analyse AAS, 100 µl de la solution sont ajoutés à 9'900 µl d'eau.

8.3.16. Cinétique d'adsorption du cuivre par des billes de diamètre différent

Des billes d'alginate 2% et des billes d'alginate 2% + algue 4.75% ont été faites avec ou sans aiguille de seringue afin d'obtenir 2 tailles différentes de billes.

Une quantité de 1.5g de billes est mise en contact, dans des tubes polypropylènes de 15 ml, avec 15 ml d'une solution de cuivre de 1000 mg/L. Chaque échantillon est effectué deux fois.

Le pH mesuré de chaque échantillon a été ajusté à un pH 5 avec du NaOH 0.1M ou du HCl 0.1M. L'ensemble est incubé pendant 1080 minutes à température ambiante sous agitation rotative à l'aide du rotator SB3 à 20 rpm.

Les échantillons sont dilués 100 fois pour l'analyse AAS, 100 µl de la solution sont ajoutés à 9'900 µl d'eau.

8.3.17. Cinétique d'adsorption du cuivre à des vitesses de rotation différentes

La cinétique d'adsorption est effectuée selon le point 8.3.14 '' condition pour la réalisation des cinétiques d'adsorption du cuivre''

Le pH mesuré de chaque échantillon a été ajusté à un pH 5 avec du NaOH 0.1M ou du HCl 0.1M. L'ensemble est incubé pendant 27 minutes à température ambiante sous agitation rotative à l'aide du rotator SB3 à 20 rpm ou à 5rpm.

Les échantillons sont dilués 100 fois pour l'analyse AAS, 100 µl de la solution sont ajoutés à 9'900 µl d'eau.

8.3.18. Cycles d'adsorption/désorption

Une quantité de 1.5g de billes de chitosan 2%, de billes de chitosan 2% + algue 4.75%, de billes d'alginate 2% ou de billes d'alginate 2% + algue 4.75% est mise en contact, dans des tubes polypropylènes de 15 ml, avec 15 ml d'une solution de cuivre de 1000 mg/L.

Le pH mesuré de chaque échantillon a été ajusté à un pH 5 avec du NaOH 0.1M ou du HCl 0.1M. L'ensemble est incubé pendant 1080 minutes à température ambiante sous agitation rotative à l'aide du rotator SB3 à 20 rpm.

Les échantillons sont dilués 100 fois pour l'analyse AAS, 100 µl de la solution sont ajoutés à 9'900 µl d'eau.

Les billes sont ensuite désorbées avec du CaCl_2 , de l'EDTA, par une suite de traitements au NaOH, HCl et NaCl, par du HCl ou par du NaCl. Les 5 différents moyens de désorption sont expliqués dans les parties 6.2.1.23 à 6.2.1.26. Une fois les billes régénérées, elles sont mises à nouveau en contact, dans des tubes polypropylènes de 15 ml, avec 15 ml d'une solution de cuivre de 1000 mg/L.

8.3.19. Désorption par de l'EDTA 0.1M

Les billes sont placées durant 1 heure dans un bécher contenant 100ml d'une solution d'EDTA 0.1 M. Par la suite, les billes sont lavées 30 minutes dans de l'eau déminéralisée afin d'éliminer toute présence d'EDTA.

8.3.20. Désorption par du CaCl_2 0.1M

Les billes sont placées durant 1 heure dans un bécher contenant 100ml d'une solution de CaCl_2 0.1 M. Par la suite, les billes sont lavées 30 minutes dans de l'eau déminéralisée afin d'éliminer toute présence de CaCl_2 .

8.3.21. Désorption par du NaOH 0.1M, du HCl 0.001M et du NaCl 0.1M

Les billes sont placées durant 1 heure dans un bécher contenant 100ml d'une solution de NaOH 0.1 M puis lavées 30 minutes à l'eau déminéralisée et ensuite placées dans 100ml de HCl 0.001M durant 1 heure. Elles sont à nouveau lavées 30 minutes à l'eau déminéralisée avant de les placer dans un bécher contenant 100ml de NaCl 0.1M durant 1 heure et finalement lavées à l'eau déminéralisée 30 minutes.

8.3.22. Désorption par du HCl 0.1M

Les billes sont placées durant 1 heure dans un bécher contenant 100ml d'une solution de HCl 0.1 M. Par la suite, les billes sont lavées 30 minutes dans de l'eau déminéralisée afin d'éliminer toute présence de HCl.

8.3.23. Désorption par du NaCl 1M avec lavage à l'eau

Les billes sont placées durant 1 heure dans un bécher contenant 100ml d'une solution de NaCl 1 M. Elles sont par la suite lavées durant 1 heure à l'eau.

8.3.24. Désorption par du NaCl 1M avec rinçage à l'eau

Les billes sont placées durant 1 heure dans un bécher contenant 100ml d'une solution de NaCl 1 M. Elles sont par la suite rincées brièvement à l'eau.

8.3.25. Dessalement de l'algue

50g d'algue sont mélangées à 600ml d'eau millipore. Cette solution est divisée en 3 fois 200ml et est insérée dans une membrane de dialyse Union Carbide Corp. de taille 27DM X 100 FT. Les membranes remplies de solution sont ensuite placées dans un bécher de 5 litres rempli d'eau millipore. Une mesure de conductimétrie de la solution d'algue est prise avant puis après la dialyse afin de mesurer la perte en NaCl.

8.3.26. Fabrication de billes avec une aiguille de seringue et une pompe péristaltique

La solution de chitosan 2% est faite selon le point 6.x.y.z dans la partie méthodes. L'aiguille doit être reliée à un tuyau connecté à une pompe péristaltique. La solution de chitosan 2% est pompée jusqu'à l'aiguille à une vitesse de 144.8 ml/h. Les gouttes tombent dans une solution de 3% W/W de NaOH plus 1.5% V/V d'acétate d'éthyle. Les billes tournent durant 3heures dans la solution afin d'augmenter leur rigidité. Une fois ces dernières formées, les laver avec de l'eau déminéralisée 4 fois puis les conserver dans de l'eau déminéralisée. Ce système a été

utilisé pour faire des billes de chitosan 2% en grande quantité afin de les utiliser pour le lit fixe. La figure 7 permet de voir le système utilisé.

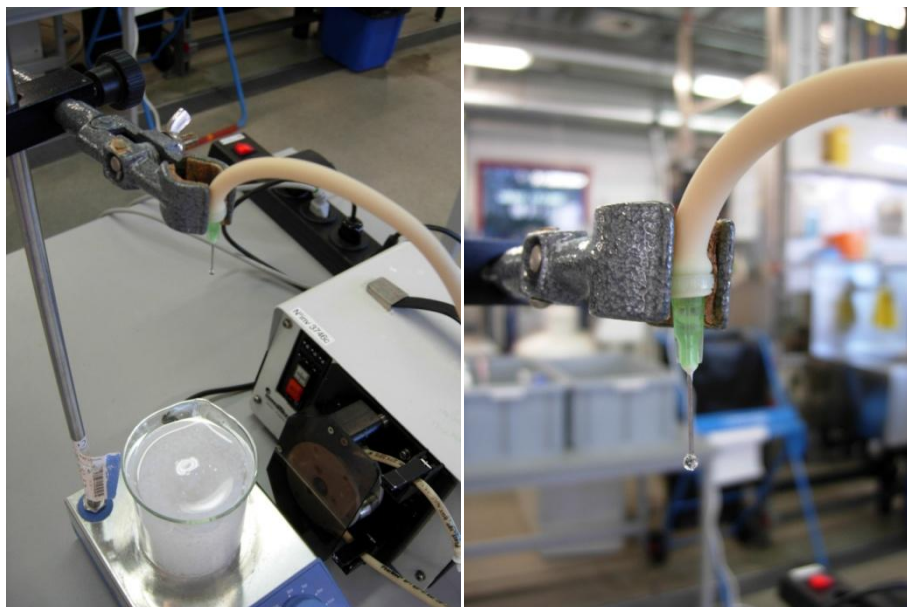


Figure 7 : a) aiguille de seringue couplée à une pompe péristaltique. b) aiguille de seringue

8.3.27. Colonne de chromatographie streamline 50

L'aspect final de ce projet est de construire une colonne de chromatographie afin de faire de l'adsorption en lit fixe. Pour ce faire, une colonne de chez amersham a été utilisée. Il s'agit de la streamline 50. Elle est composée d'un tube en verre de borosilicate avec un piston réglable permettant d'ajuster la hauteur de lit. Son diamètre est de 5cm et sa hauteur de 100cm. La figure 8 permet d'apprécier la colonne.



Figure 8 : colonne de chromatographie streamline 200, streamline 100 et streamline 50

8.3.28. Remplissage de la colonne streamline 50

La colonne doit être remplie d'eau. Les billes sont insérées par le haut de la colonne dans l'eau et vont se déposer au fond de la colonne. Une fois les billes compactées dans la colonne, le piston est enduit de NaOH afin de le faire glisser. Il est introduit par le haut de la colonne jusqu'à arriver au niveau des billes. Les tuyaux sont ensuite fixés.

8.3.29. Adsorption en lit fixe dans la colonne streamline 50

L'adsorption dans la colonne va se faire de bas en haut ou de haut en bas. En adsorbant du bas vers le haut, le tuyau du bas de la colonne est relié à une pompe péristaltique afin d'assurer l'arrivée en cuivre. En haut de la colonne, un tuyau permet de collecter la solution appauvrie en cuivre. Lorsque l'adsorption se fait de haut en bas, le système est inversé. Les échantillons sont ensuite dilués pour l'AAS. Le tableau 8 est un récapitulatif des divers

paramètres d'adsorption en lit fixe. Les essais 1, 3 et 5 ont été faits avec des billes fraîches. L'annexe 13 contient la courbe de calibration du débit de la pompe péristaltique.

Tableau 8 : paramètres pour l'adsorption en lit fixe avec des billes de chitosan 2%

| | essai 1 | essai 2 | essai 3 | essai 4 | essai 5 |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| hauteur du lit [cm] | 12.5 | 5.5 | 10 | 5 | 41 |
| masse de billes [g] | 237 | 237 | 300 | 300 | 900 |
| concentration cuivre [g/L] | 3 | 3 | 1 | 1 | 1 |
| débit [L/h] | 2 | 0.2 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| sens de la solution de cuivre | bas en haut | haut en bas | haut en bas | haut en bas | Bas en haut |

8.3.30. Désorption en lit fixe

La désorption va se faire de bas en haut. Le tuyau du bas de la colonne est relié à une pompe péristaltique afin d'assurer l'arrivée en désorbant. Le cuivre élué va donc sortir par le haut de la colonne. L'essai 1 a été effectué avec des billes de chitosan 2% fraîches. Après adsorption, l'essai 1 a été désorbé avec un traitement au NaOH, HCl, NaCl afin de faire l'essai 2. L'essai 3 est fait avec des billes de chitosan 2% fraîches. Après adsorption, l'essai 3 a été désorbé avec un traitement au NaOH, HCl, NaCl afin de faire l'essai 4. L'essai 5 a été fait à partir de billes fraîches.

9. Résultats

9.1. Microscopie électronique des billes

Le microscope électronique est un appareil puissant permettant d'apprécier la surface des billes à des agrandissements jusqu'à plus de 50'000 fois avec une précision de mesure relative de 2%. Couplé à un détecteur EDX, il permet d'analyser chimiquement les composants des billes. Il faut souligner que les billes ont été séchées avant la microscopie. La figure 7 permet de comparer la surface des billes d'alginate 2%.

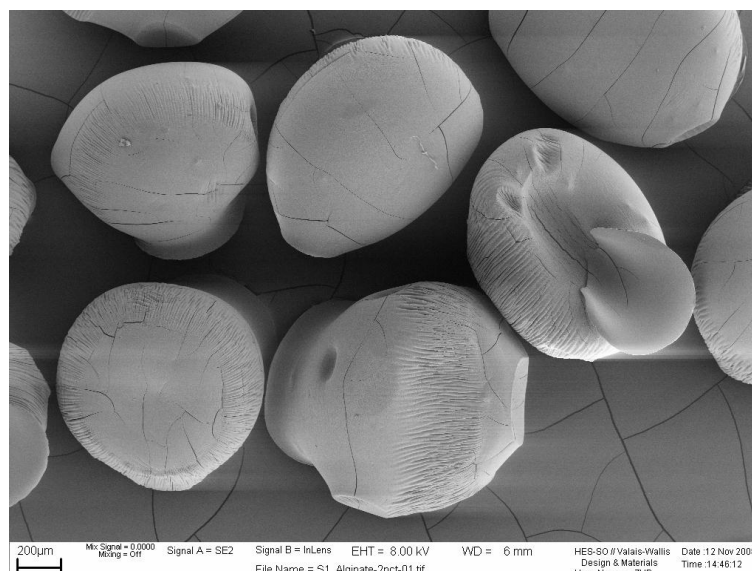


Figure 9 : microscopie électronique des billes sèches composées d'alginate 2%

Dans la figure 9, les billes d'alginate 2% ont une surface relativement lisse comportant cependant à différents endroits des stries parallèles. Elles comportent également des fissures plus grosses qui sont également présentes sur le support. Le diamètre de ces dernières vaut 1mm ce qui est deux fois plus petit que lorsqu'elles sont humides.



Figure 10 : surface des billes sèches composées d'alginate 2%

Dans la figure 10, il y a présence de deux surfaces sur les billes d'alginate 2%, à savoir une surface lisse et une surface comportant des stries. La surface lisse donne une impression d'enrober la surface striée et d'être la couche supérieure de la bille fraîche.

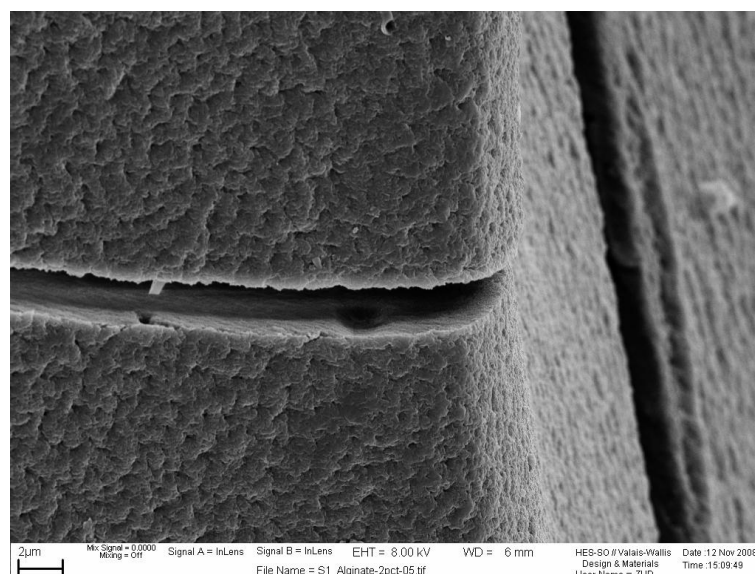


Figure 11 : fissure des billes sèches composées d'alginate 2%

Dans la figure 11, les billes d'alginate 2% comportent des fissures visibles déjà sur la figure 9. Il est intéressant de relever que ces fissures ne sont que superficielles et que la cassure est nette.

La figure 12 est un agrandissement des billes d'alginate 2% + algue 4.75%

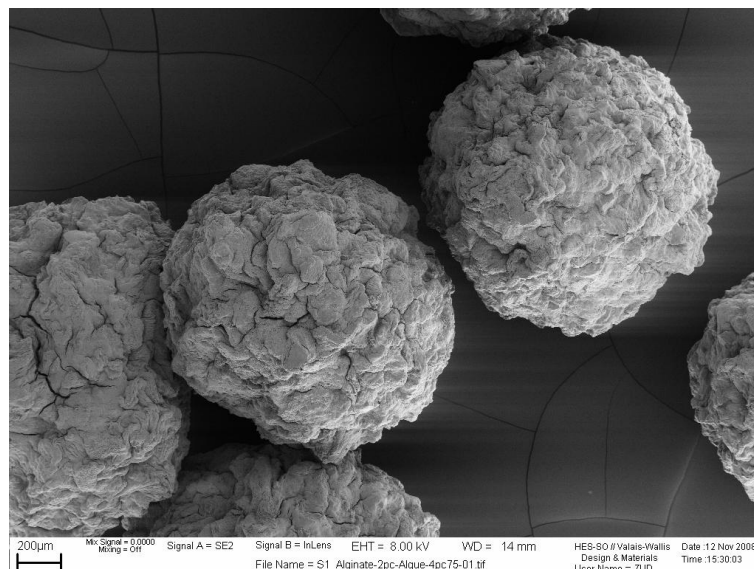


Figure 12 : microscopie électronique des billes sèches composées d'alginate 2% + algue 4.75%

Dans la figure 12, les billes d'alginate 2% + algue 4.75% comportent une multitude de cavités et sont bosselées, ce qui est dû à la présence de l'algue. Les billes d'alginate 2% + algue 4.75% sont sphériques. Par rapport aux billes d'alginate 2% de la figure 7, les billes d'alginate 2% + algue 4.75% ont un diamètre plus grand. Le diamètre de ces dernières vaut 1mm, ce qui est 3 fois plus petit que lorsqu'elles sont humides.

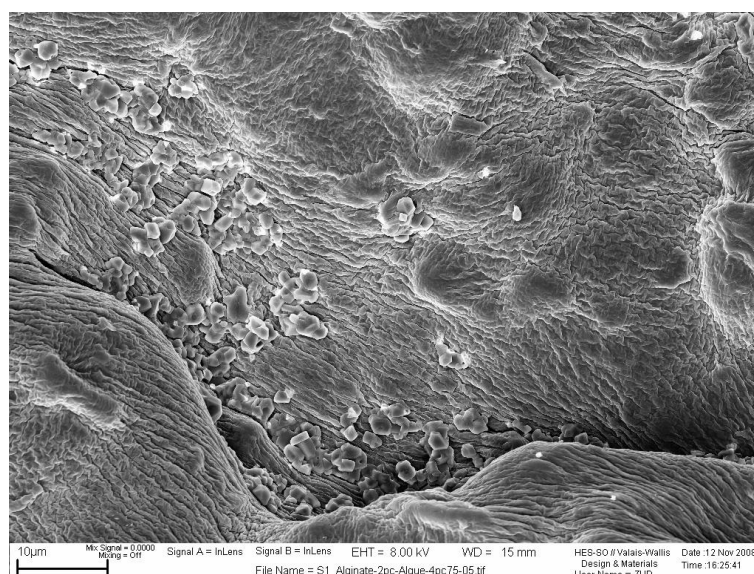


Figure 13 : Surface des billes sèches composées d'alginate 2% + algue 4.75% avec des cristaux de NaCl

Dans la figure 13, la surface des billes d'alginate 2% + algue 4.75% est plissée et non plate. Elle comporte des cavités. Des cristaux sont présents à certains endroits. Après analyse chimique, ces cristaux sont en fait du NaCl. La figure 14 permet de voir ces cristaux avec un agrandissement plus conséquent.

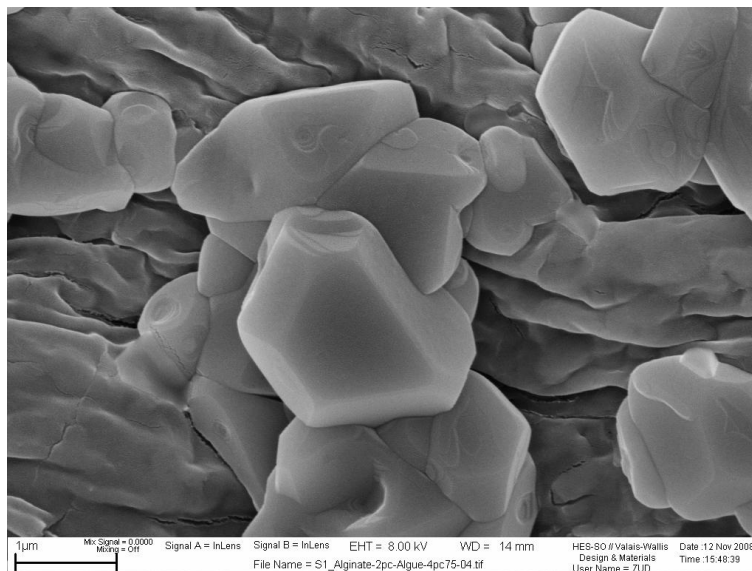


Figure 14 : Surface des billes sèches composées d'alginate 2% + algue 4.75% avec des cristaux de NaCl

Dans la figure 14, les cristaux de NaCl sont bien visibles au centre de l'image. Ils ont une forme polygonale et se trouvent à proximité l'un de l'autre. Ils sont rattachés à la structure de la bille. La taille varie fortement, à savoir de 1 μm à 6 μm dans de rares cas.

Dans d'autres zones des billes d'alginate 2% + algue 4.75%, il y a présence de particules plates ayant l'apparence de feuille. Après analyse chimique, il s'agit de CaCl_2 . La figure 15 permet d'apprécier le CaCl_2 présent.

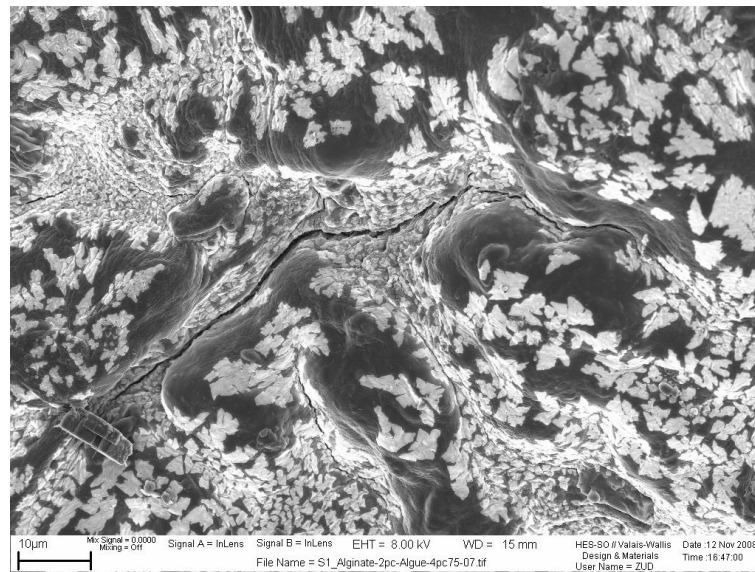


Figure 15 : Surface des billes sèches composées d'alginate 2% + algue 4.75% avec du CaCl_2

La figure 15 représente certaines zones des billes d'alginate 2% + algue 4.75% qui sont riches en CaCl_2 . Ce dernier forme des feuilles plates posées sur la surface de la bille. La taille varie d'un CaCl_2 à l'autre, à savoir de $2\mu\text{m}$ à $6\mu\text{m}$.

Afin de comparer la structure des billes d'alginate 2% avec une autre matrice, les billes de chitosan 2% ainsi que les billes de chitosan 2% + algue 4.75 ont été agrandies via la microscopie électronique. La figure 16 représente les billes de chitosan 2%.

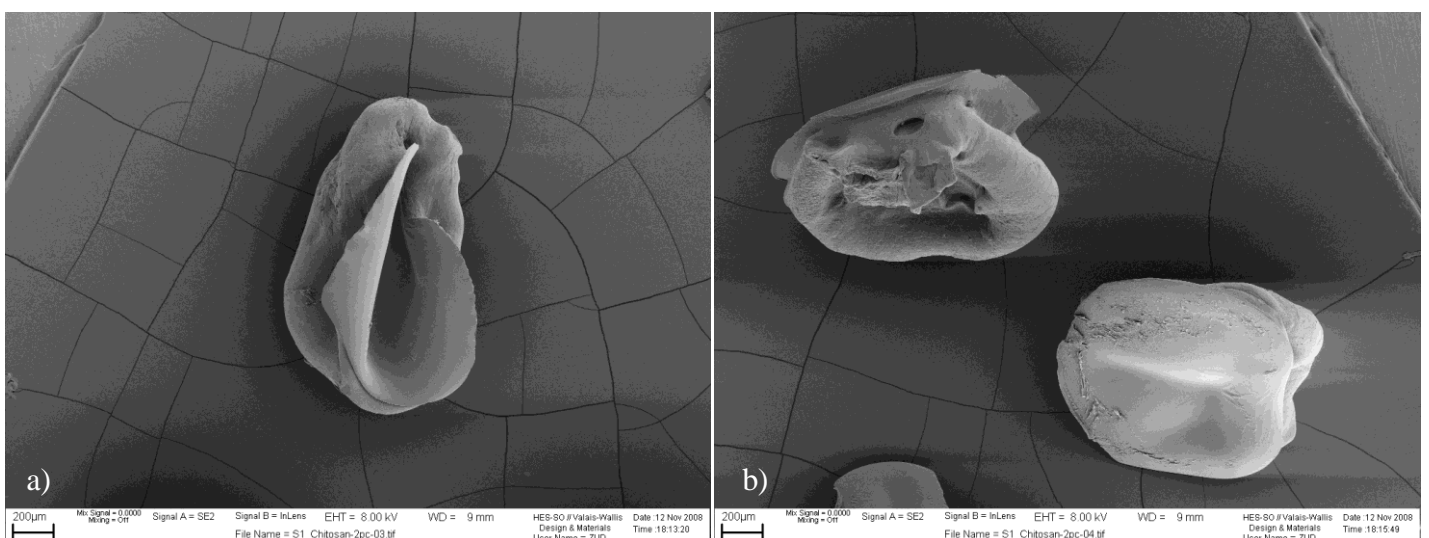


Figure 16 : a) et b) microscopie électronique des billes sèches composées de chitosan 2%

Dans la figure 16 a) et b), les billes de chitosan 2% ne sont pas totalement sphériques. En effet les billes sont allongées et ont une forme de coquillage avec une partie se retroussant à l'intérieur de la bille. Elles comportent également des cavités. La surface des billes de chitosan 2% est relativement lisses avec des endroits plissés mais ne comportent pas de stries. Contrairement à la surface du support, il n'y a aucune fissure sur les billes.

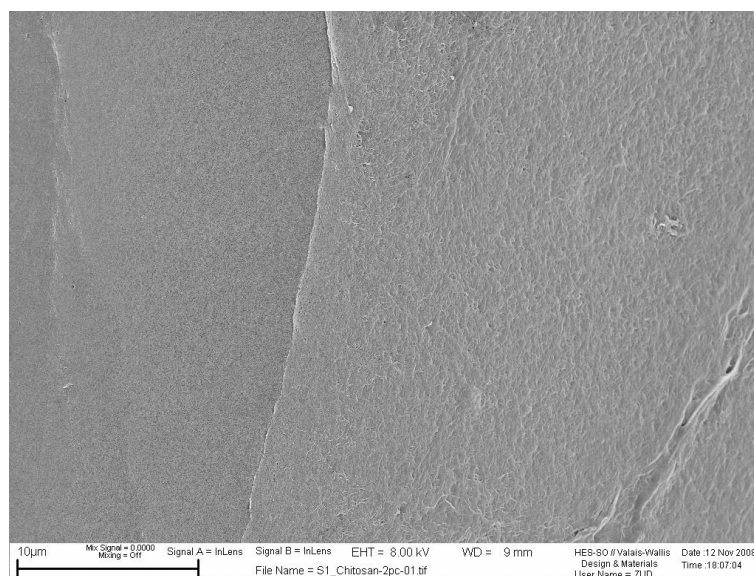


Figure 17 : surface des billes sèches composées de chitosan 2%

Dans la figure 17, la surface des billes de chitosan 2% est lisse, plate et sans strie. Il n'y a pas de particules visibles.

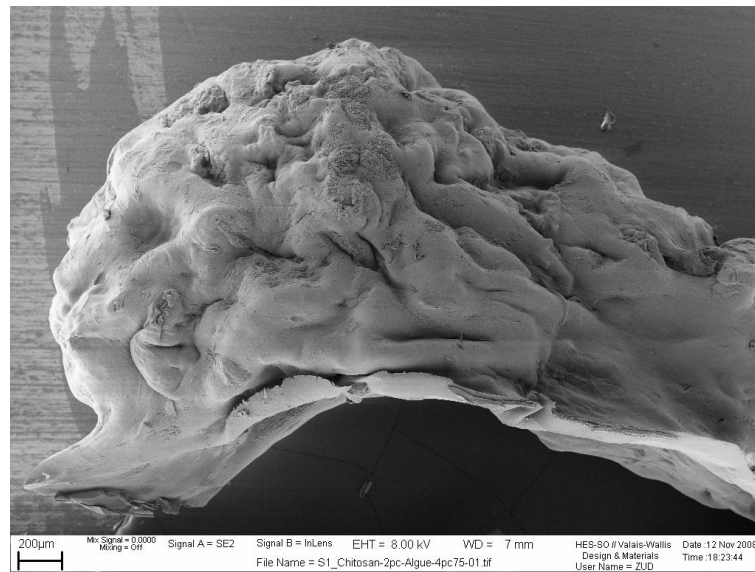


Figure 18 : microscopie électronique des billes sèches composées de chitosan 2% + algue 4.75%

Dans la figure 18, les billes de chitosan 2% + algue 4.75% n'ont pas une forme sphérique mais sont allongées. Elles comportent une multitude de cavités. Des zones sont relativement lisses alors que d'autres comportent des particules. Le diamètre de ces dernières est de 2mm, ce qui est 3 fois plus petit que lorsqu'elles sont humides.

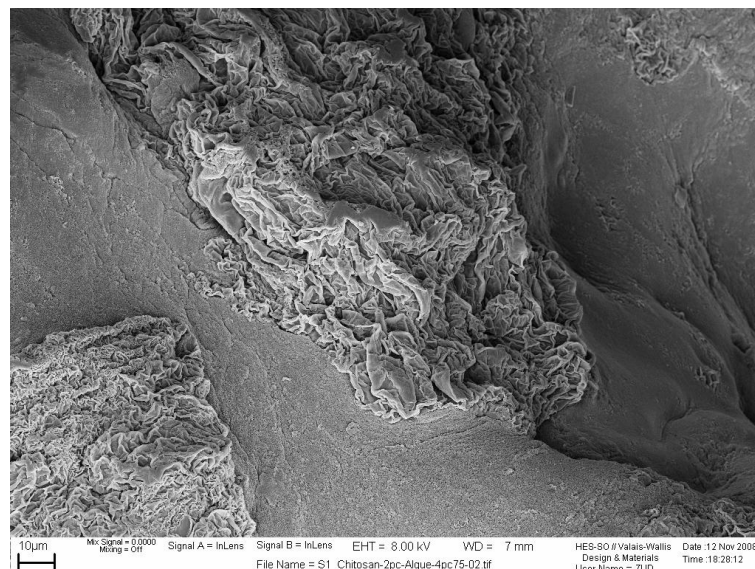


Figure 19 : surface des billes sèches composées de chitosan 2% + algue 4.75%

Les deux types de structures sont bien visibles dans la figure 19. Il y a présence de zones lisses et de zones plissées. Les zones lisses sont composées essentiellement de chitosan et les

zones plissées essentiellement d'algue. La figure 20 permet de voir les plissements avec un agrandissement supérieur.

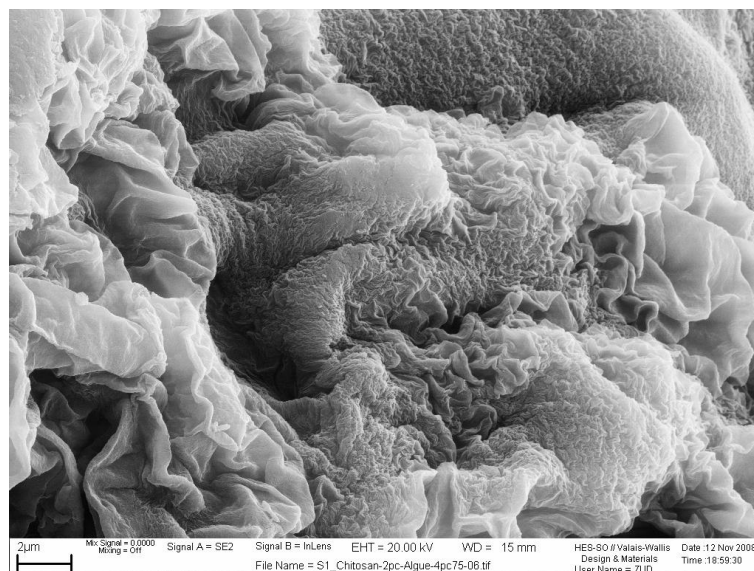


Figure 20 : surface des billes sèches composées de chitosan 2% + algue 4.75%

9.2. Diamètre des billes

Le diamètre des billes est un paramètre important, c'est pourquoi il est nécessaire de le caractériser. Pour ce faire, le diamètre des billes a été calculé par agrandissement d'une photo numérique de 10x via l'ordinateur. Les billes ont été faites avec une seringue sans aiguille. Les diamètres moyens des billes ont été calculés selon la moyenne par le nombre. L'annexe 7 permet d'apprécier les photos numériques des billes avant agrandissement. L'annexe 14 contient la totalité des diamètres mesurés permettant d'obtenir les diamètres moyens par le nombre.

Le tableau 9 permet de résumer et de comparer le diamètre des différentes billes par la méthode d'agrandissement d'une photo numérique.

Tableau 9 : diamètre moyen par le nombre [mm] et écart type des différentes billes

| Billes | diamètre [mm] | écart type |
|--------------------------------|---------------|------------|
| alginate 2% | 3.67 | 0.20 |
| alginate 2% + algue 4.75% | 4.62 | 0.29 |
| K-carrageenan 2% | 4.65 | 0.57 |
| K-carrageenan 2% + algue 4.75% | 5.72 | 0.62 |
| chitosan 2% | 6.02 | 0.47 |
| chitosan 2% + algue 4.75% | 6.32 | 2.3 |

Dans le tableau 9, le diamètre moyen des billes composées uniquement de la matrice est inférieur aux billes encapsulant des algues. Par exemple, les billes de K-carrageenan 2% ayant un diamètre de 4.65mm sont inférieures aux billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% ayant un diamètre de 5.72mm.

Les diamètres moyens sont également totalement différents d'une matrice à l'autre. Par exemple, les billes de chitosan 2% ont un diamètre de 6.02mm alors que les billes de K-carrageenan 2% ont un diamètre de 4.65mm et celles composées d'alginate 2% ont un diamètre de 3.67mm.

En ce qui concerne les écarts types, la valeur la plus basse correspond aux billes d'alginate 2% avec une valeur de 0.20. Lorsque ces mêmes billes encapsulent de l'algue, l'écart type passe à 0.29mm. Cette augmentation de l'écart type lorsqu'une bille encapsule de l'algue est également applicable pour les autres billes de chitosan ou de K-carrageenan. Les billes de chitosan 2% ont un écart type élevé de 2.3, ce qui représente la valeur la plus élevée parmi les écarts types des billes.

La figure 19 et 20 permet de voir la répartition du diamètre des billes de chitosan 2% et des billes de chitosan 2% + algue 4.75% par la méthode d'agrandissement par photographie.

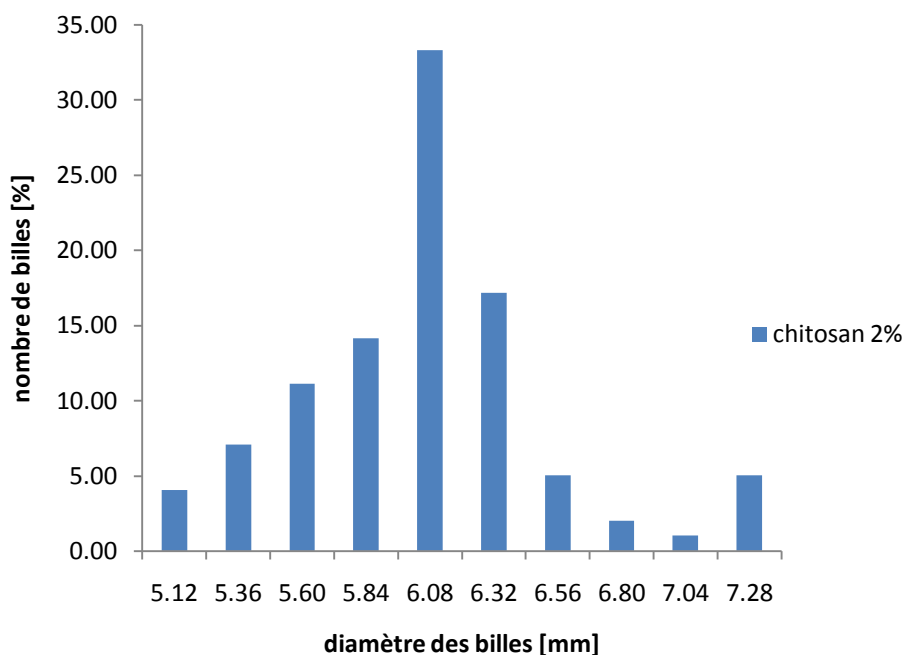


Figure 21 : répartition [%] du diamètre des billes [mm] de chitosan 2% par la méthode de la photographie

Il est intéressant de relever dans la figure 21 que 34% des billes de chitosan 2% ont un diamètre de 6.08 [mm]. La répartition des billes suit la logique de la courbe de Gauss. Le pourcentage de billes diminue plus le diamètre des billes s'éloigne de 6.08 [mm]. Quelques valeurs extrêmes d'un diamètre de 7.28 [mm] sont présentes.

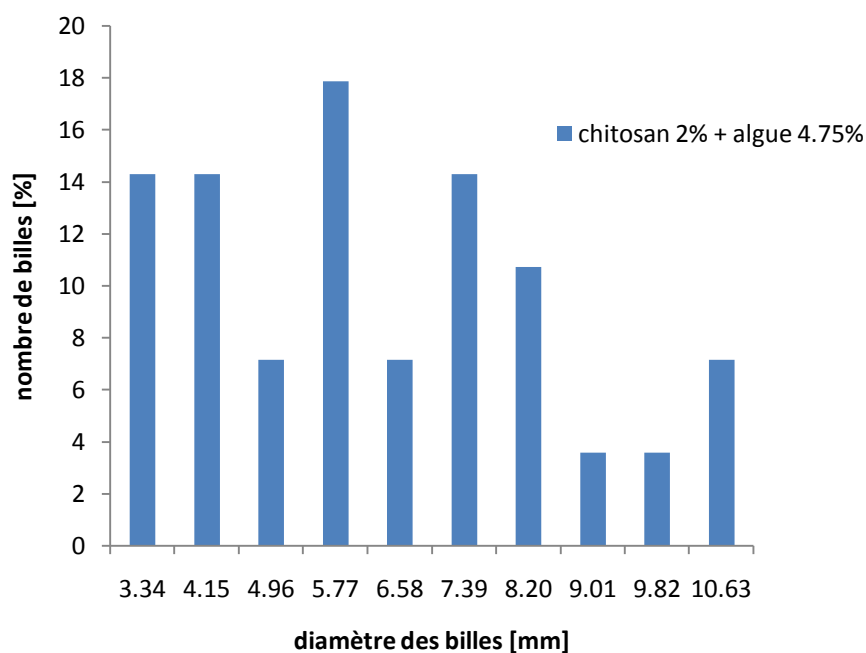


Figure 22 : répartition [%] du diamètre des billes [mm] de chitosan 2% + algue 4.75% par photographie

Dans la figure 22, le graphique ne suit pas la courbe de Gauss. La répartition est bien plus homogène que pour les billes de chitosan 2%.

9.3. Densité des billes

Tableau 10 : densité [g/cm³] des différentes billes

| | densité moyenne [g/cm ³] | écart type |
|--------------------------------|--------------------------------------|------------|
| alginate 2% | 1.010 | 5.03 |
| alginate 2% + algue 4.75% | 1.022 | 3.67 |
| alginate 3% | 1.012 | 2.52 |
| alginate 3% + algue 4.75% | 1.017 | 4.36 |
| K-carrageenan 2% | 1.042 | 2.08 |
| K-carrageenan 2% + algue 4.75% | 1.038 | 6.03 |
| K-carrageenan 4% | 1.053 | 3.21 |
| K-carrageenan 4% + algue 4.75% | 1.053 | 2.00 |
| chitosan 2% | 1.016 | 1.73 |
| chitosan 2% + algue 4.75% | 1.028 | 2.65 |

Dans le tableau 10, la densité des billes contenant des algues est supérieure aux billes composées uniquement de la matrice sauf pour les billes de K-carrageenan 2%. Par exemple, les billes de chitosan 2% ont une densité de 1.016 [g/cm³] inférieure à la densité des billes de chitosan 2% + algue 4.75% valant 1.028 [g/cm³].

Les billes composées de différentes matrices ont également des densités bien différentes. Par exemple, les billes d'alginate 2% ont une densité de 1.010 [g/cm³], les billes de K-carrageenan 2% ont une densité de 1.042 [g/cm³] et les billes de chitosan 2% ont une densité de 1.016 [g/cm³].

Il est également intéressant de relever que pour les billes de K-carrageenan, plus le pourcentage de ce dernier augmente, plus la densité augmente. Par exemple, les billes de K-carrageenan 2% ont une densité de 1.042 [g/cm³] et les billes de K-carrageenan 4% ont une

densité de 1.053 [g/cm³]. Par contre, les billes d'alginate 2% ont une densité de 1.010 [g/cm³] égale à la densité des billes d'alginate 3% valant 1.012 [g/cm³].

9.4. Isotherme d'adsorption du cuivre

L'analyse de l'adsorption est basée sur les équilibres et les bilans de matières. L'équilibre est défini non par un coefficient de partage mais par une isotherme d'adsorption. Cette isotherme d'adsorption relie la concentration adsorbée sur la surface à la concentration en phase aqueuse à l'équilibre.

9.4.1. Isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue en poudre et influence d'un prétraitement

Afin de voir si l'algue avait déjà adsorbé du cuivre auparavant dans le Mékong, l'algue a été désorbée par l'utilisation de NaOH et HCl puis régénérée avec du NaCl. La figure 23 permet d'apprécier la différence d'adsorption entre une algue non traitée et une algue traitée au NaOH, HCl et NaCl. Plusieurs essais ont été réalisés avec l'algue afin de voir la reproductibilité des isothermes d'adsorption du cuivre par l'algue en poudre. L'annexe 17 présente ces courbes.

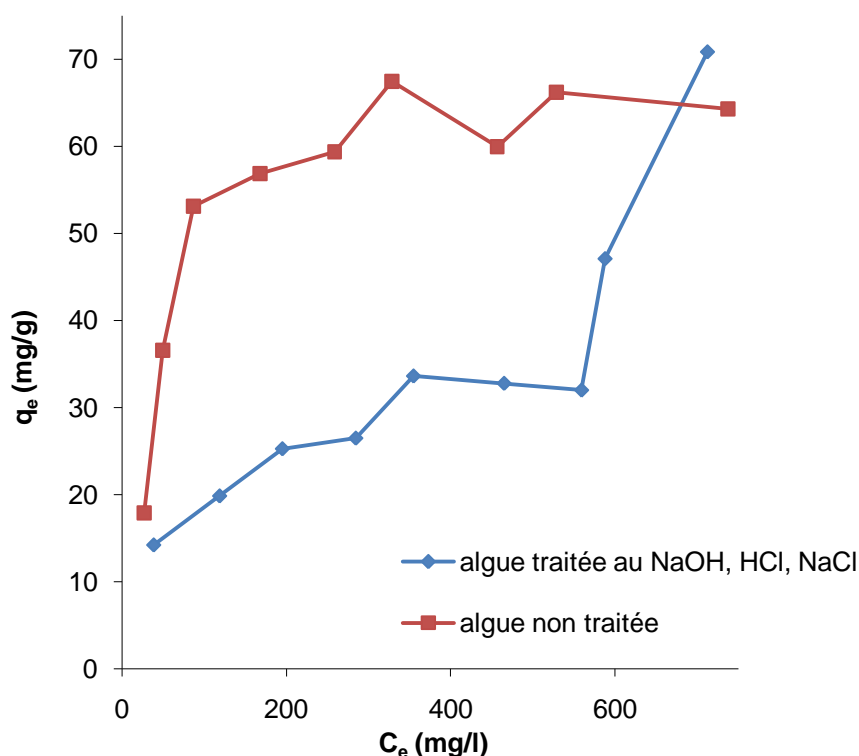


Figure 23 : isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue et de l'algue traitée au NaOH, HCl et NaCl.

Conditions : pH 5, T 25°C

La courbe de calibration pour l'AAS se trouve en annexe 8.1 pour l'algue non traitée et en annexe 8.2 pour l'algue traitée.

L'isotherme d'adsorption de la figure 23 représente C_e [mg/l], la concentration de cuivre à l'équilibre, par rapport à q_e , la quantité de cuivre [mg] adsorbé par la quantité d'adsorbant [g].

Dans la figure 23, l'algue non traitée a une capacité d'adsorption bien plus élevée que l'algue traitée. À une concentration à l'équilibre de 700 [mg/l], les deux courbes se coupent. L'algue traitée n'atteint donc pas de plateau d'équilibre comparée à l'algue non traitée qui atteint un plateau avec une concentration à l'équilibre de 350mg/L et une capacité d'adsorption de 68mg de cuivre adsorbé par gramme d'adsorbant. Afin de comparer la capacité d'adsorption de l'algue, les 68mg/g ont été convertis en 1.05mmol/g. Cette valeur se situe dans la moyenne par rapport à la capacité d'adsorption des algues présentes dans le tableau 5. En effet, la

capacité d'adsorption de l'algue utilisée est moindre par rapport à celle de *Ulothrix zonata* (2.77mmol/g) mais proche de celle d'*Ecklonia radiata* (1.11mmol/g).

9.4.2. Influence du NaCl présent sur l'algue

Grâce aux images prises par microscopie électronique, il a été possible de déterminer la présence de NaCl en grande quantité sur les billes d'algue. L'algue provient du Mékong, un fleuve salé du Vietnam, et, par conséquent, il est bien possible que du NaCl soit présent sur l'algue. Afin de voir si le NaCl a une influence sur l'adsorption, l'algue a été dessalée par dialyse. Le tableau 11 permet de voir la concentration de sel présent avant et après dessalement.

Tableau 11 : concentration de NaCl présent dans la solution d'algue

| | |
|--|------|
| concentration de NaCl avant dessalement [g/l]: | 5.06 |
| concentration de NaCl après dessalement [g/l]: | 0.17 |

La courbe de calibration pour déterminer la concentration en NaCl avec le conductimètre se trouve en annexe 9.

En vue du tableau 11, la dialyse a permis de réduire notablement la concentration de NaCl présent dans la solution d'algue. L'isotherme d'adsorption du cuivre a été étudiée afin de voir si la capacité d'adsorption est supérieure avec des algues appauvries en NaCl. La figure 24 permet d'apprécier l'isotherme d'adsorption du cuivre par des algues salées et des algues dessalées.

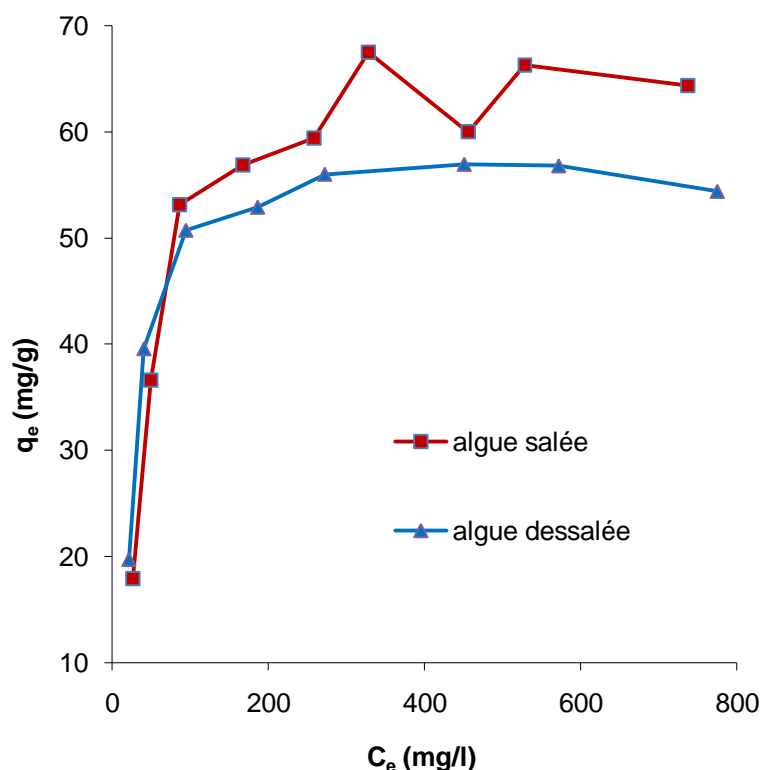


Figure 24 : isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue salée et de l'algue dessalée. Conditions : pH 5, T 25°C

La courbe de calibration pour l'AAS se trouve en annexe 8.1 pour l'algue salée et en annexe 8.3 pour l'algue dessalée.

L'isotherme d'adsorption de la figure 24 représente C_e [mg/l], la concentration de cuivre à l'équilibre, par rapport à q_e , la quantité de cuivre [mg] adsorbé par la quantité d'adsorbant [g].

Les deux isothermes d'adsorption du cuivre de la figure 24 suivent une même tendance. La courbe initiale pour l'algue salée et dessalée est très similaire jusqu'à une concentration à l'équilibre de 21mg/L. L'isotherme d'adsorption du cuivre par l'algue salée atteint un plateau à une concentration à l'équilibre de 350mg/L et celui de l'algue dessalé à une concentration de 250mg/L. L'algue salée a une capacité d'adsorption légèrement supérieure à celle de l'algue dessalée.

9.4.3. Influence du pH sur l'isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue en poudre

Le pH est un paramètre essentiel qui peut faire varier grandement la capacité d'un adsorbant. La figure 25 permet de remarquer le pH idéal pour une adsorption du cuivre par de l'algue.

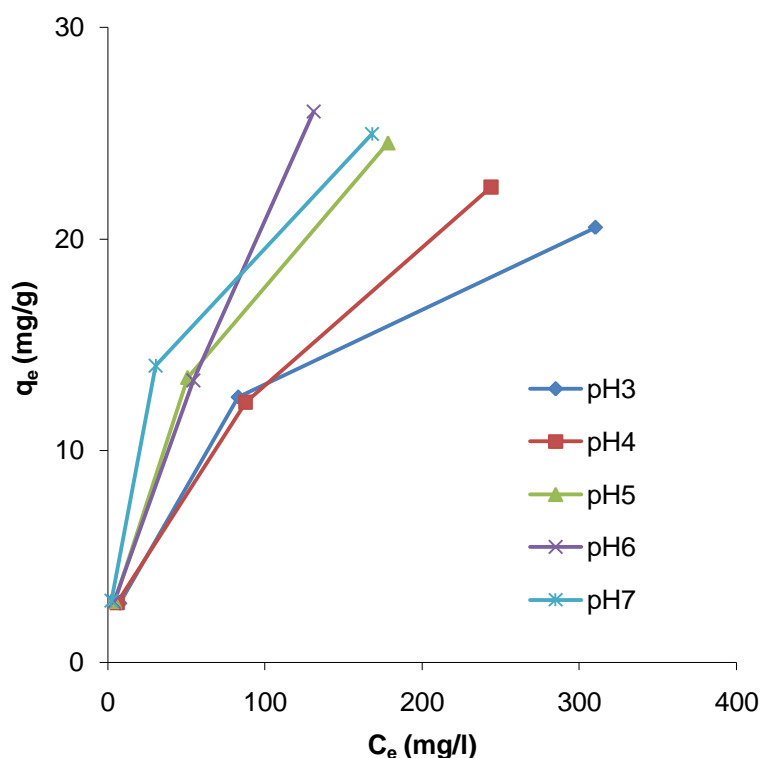


Figure 25 : isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue à différent pH à savoir 3, 4, 5, 6 et 7. Conditions : $T\ 25^{\circ}C$

La courbe de calibration pour l'AAS des différents pH se trouve en annexe 8.2.

L'isotherme d'adsorption de la figure 25 représente C_e [mg/l], la concentration de cuivre à l'équilibre, par rapport à q_e , la quantité de cuivre [mg] adsorbé par la quantité d'adsorbant [g].

Grâce à la figure 25, le pH idéal se situe entre 6 et 7 pour une adsorption maximale par de l'algue. La capacité d'adsorption de cette dernière diminue plus le pH devient acide. La capacité d'adsorption la plus basse est à un pH 3.

9.4.4. Isotherme d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate

La figure 26 permet d'apprécier l'isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes d'alginate 2% et des billes d'alginate 2% + algue 4.75%. La courbe théorique de l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 2% + algue 4.75% a également été calculée.

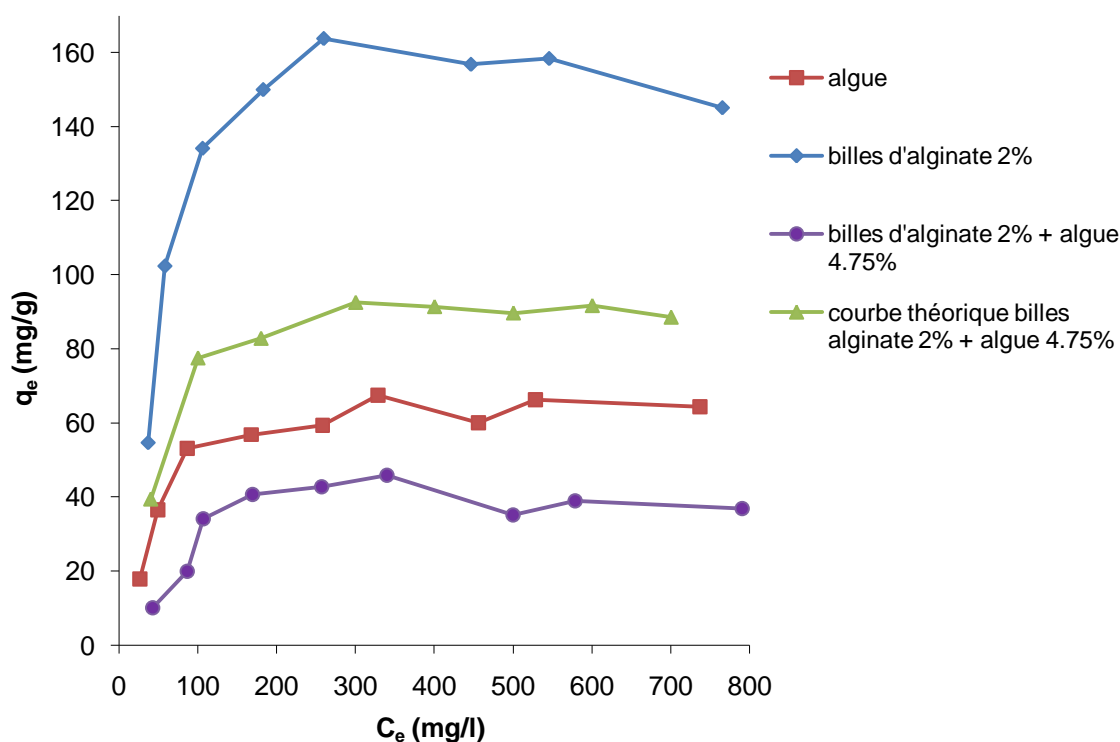


Figure 26 : isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes d'alginate 2%, des billes d'alginate 2% + 4.75% d'algue et de la courbe théorique des billes d'alginate 2% + algue 4.75%. Conditions : pH 5, T 25°C

La courbe de calibration pour l'AAS se trouve en annexe 8.1 pour l'algue et en annexe 8.4 pour les billes d'alginate 2% et les billes d'alginate 2% + algue 4.75%.

L'isotherme d'adsorption de la figure 26 représente C_e [mg/l], la concentration de cuivre à l'équilibre, par rapport à q_e , la quantité de cuivre [mg] adsorbé par la quantité d'adsorbant [g].

Les isothermes d'adsorption du cuivre par de l'algue, par des billes d'alginate 2% ainsi que par des billes d'alginate 2% + algue 4.75% atteignent un plateau.

Les billes d'alginate 2% ont une capacité d'adsorption plus élevée que l'algue qui a à son tour une capacité d'adsorption plus élevée que les billes d'alginate 2% + algue 4.75%.

Une isotherme d'adsorption du cuivre théorique par des billes d'alginate 2% + algue 4.75% a été calculée depuis l'isotherme d'adsorption du cuivre par l'algue et celui des billes d'alginate 2%. L'isotherme d'adsorption théorique du cuivre ainsi que celui par des billes d'alginate 2% + algue 4.75% ne se superpose pas. L'isotherme d'adsorption théorique a une capacité d'adsorption supérieure à l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 2% + algue 4.75%.

9.4.5. Influence de la porosité de la matrice

La porosité et la concentration d'agents liants composant la matrice sont étroitement liées. En modifiant la concentration de la matrice, la porosité des billes varie. La figure 27 permet de comparer la capacité d'adsorption de billes d'alginate 2%, des billes d'alginate 2% + algue 4.75%, des billes d'alginate 3% et des billes d'alginate 3% + algue 4.75%.

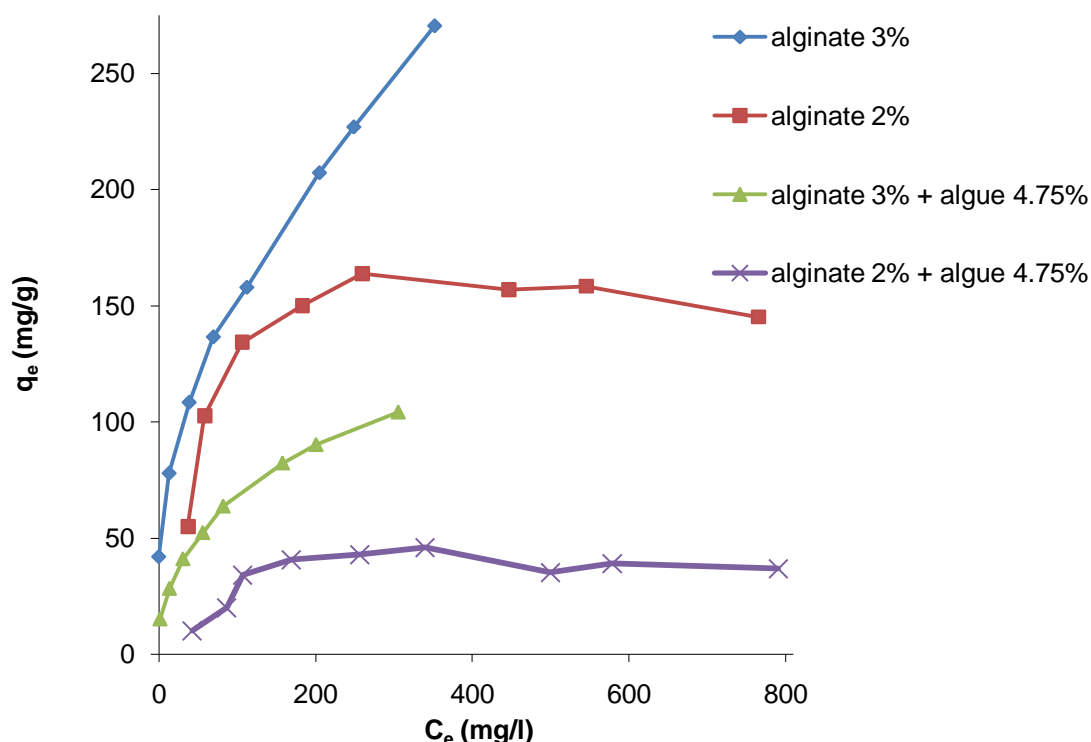


Figure 27 : isotherme d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 2%, des billes d'alginate 2% + algue 4.75%, des billes d'alginate 3% et des billes d'alginate 3% + algue 4.75%. Conditions : pH 5, T 25°C

La courbe de calibration pour l'AAS se trouve en annexe 8.1 pour l'algue, en annexe 8.4 pour les billes d'alginate 2% et les billes d'alginate 2% + algue 4.75% et en annexe 8.6 pour les billes d'alginate 3% et les billes d'alginate 3% + algue 4.75%.

L'isotherme d'adsorption de la figure 27 représente C_e [mg/l], la concentration de cuivre à l'équilibre, par rapport à q_e , la quantité de cuivre [mg] adsorbé par la quantité d'adsorbant [g].

Dans la figure 27, la courbe des billes d'alginate 2% atteint un plateau à partir d'une concentration à l'équilibre de 300 mg/l alors que la courbe mesurée pour l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 3% n'atteint aucun plateau. Au point de vue de la capacité d'adsorption, les billes d'alginate 3% ont un pouvoir d'adsorption en mg de cuivre par gramme d'adsorbant plus élevé que celui des billes d'alginate 2%.

La courbe des billes d'alginate 2% + algue 4.75% atteint un plateau à partir d'une concentration à l'équilibre de 200 mg/l alors que la courbe mesurée pour l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 3% + algue 4.75% n'atteint aucun plateau. Au point de vue de la capacité d'adsorption, les billes d'alginate 3% + algue 4.75% ont un pouvoir d'adsorption en mg de cuivre par gramme d'adsorbant plus élevé que celui des billes d'alginate 2% + algue 4.75%. Il est possible de remarquer que les billes comportant de l'algue ont une capacité d'adsorption moindre par rapport aux billes composées uniquement de la matrice et ceci même avec des teneurs différentes en alginate.

Il est également intéressant de voir l'effet de la porosité des billes de chitosan sur l'isotherme d'adsorption. La figure 28 permet d'apprécier l'isotherme du cuivre par des billes de chitosan 2% et des billes de chitosan 3%.

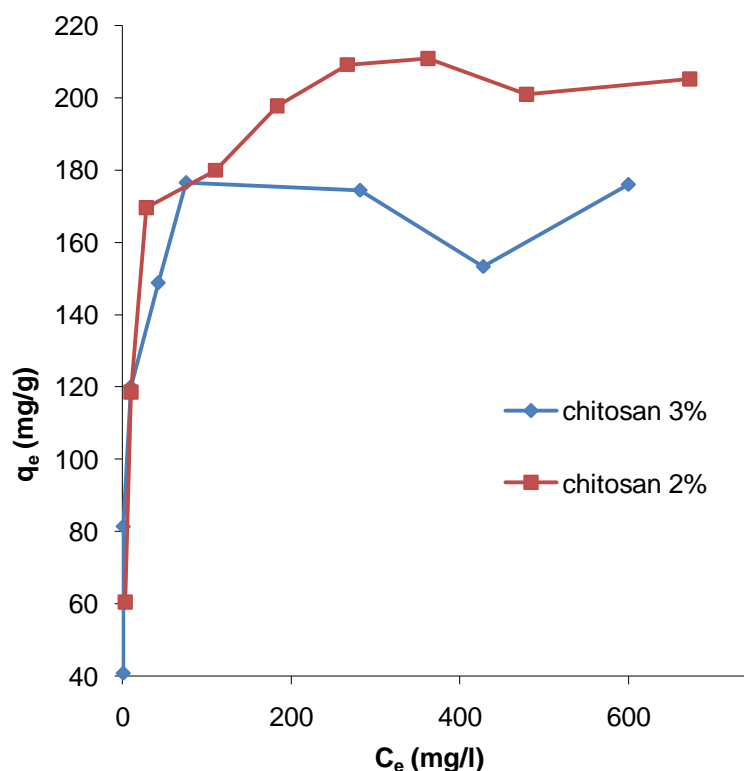


Figure 28 : isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan 2% et des billes de chitosan 3%.
Conditions : pH 5, T 25°C

La courbe de calibration pour l'AAS se trouve en annexe 8.9 pour les billes de chitosan 2% et en annexe 8.6 pour les billes de chitosan 3%.

L'isotherme d'adsorption de la figure 28 représente C_e [mg/l], la concentration de cuivre à l'équilibre, par rapport à q_e , la quantité de cuivre [mg] adsorbé par la quantité d'adsorbant [g].

La figure 28 permet d'apprécier l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan 2% et celui des billes de chitosan 3%. Jusqu'à une concentration à l'équilibre de 10mg/L, la courbe initiale des deux isothermes d'adsorption est très similaire et très raide. Par la suite, l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan 3% atteint un plateau avec une concentration à l'équilibre de 75mg/L et l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan 2% a une concentration à l'équilibre de 260mg/L. Les billes de chitosan 2% ont une capacité d'adsorption supérieure aux billes de chitosan 3%.

Afin de compléter l'étude sur l'effet de la porosité au niveau de la matrice, l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de K-carrageenan 2%, des billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75%, des billes de K-carrageenan 4% et des billes de K-carrageenan 4% + algue 4.75% a été fait dans la figure 29.

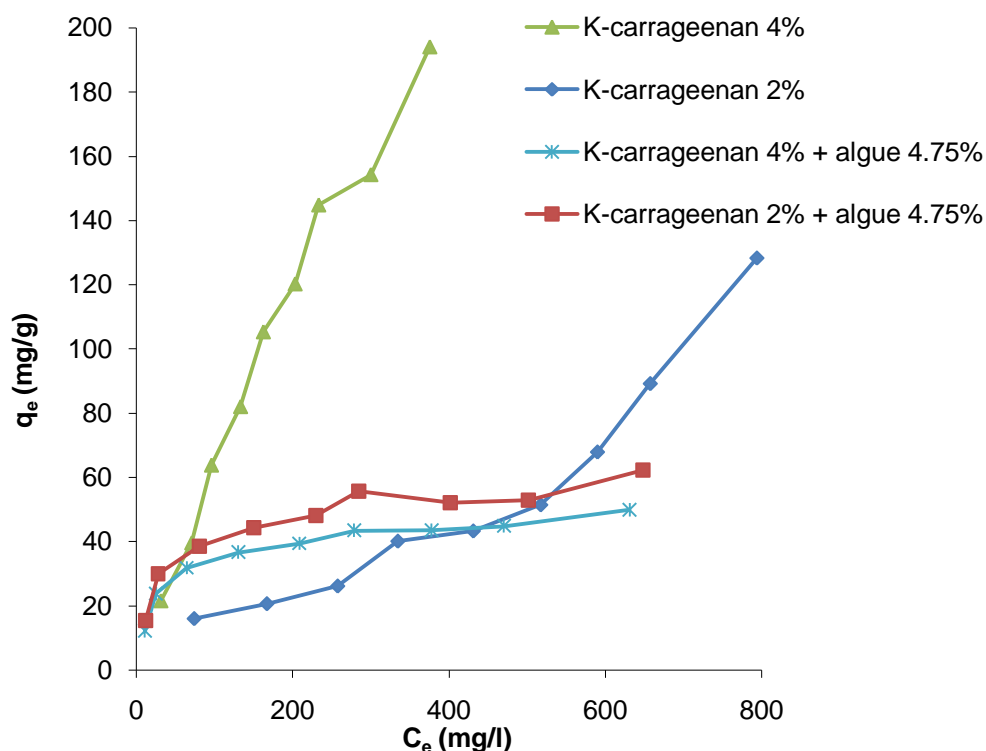


Figure 29 : isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de K-carrageenan 2% et 4% et des billes de K-carrageenan 2% et 4% + algue 4.75%. Conditions : pH 5, T 25°C

La courbe de calibration pour l'AAS se trouve en annexe 8.2 pour les billes de K-carrageenan 2% et les billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% et en annexe 8.7 pour les billes de K-carrageenan 4% et les billes de K-carrageenan 4% + algue 4.75.

L'isotherme d'adsorption du cuivre de la figure 29 représente C_e [mg/l], la concentration de cuivre à l'équilibre, par rapport à q_e , la quantité de cuivre [mg] adsorbé par la quantité d'adsorbant [g].

Dans la figure 29, la courbe mesurée pour l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de K-carrageenan 2% et des billes de K-carrageenan 4% n'atteint pas de plateau. La capacité d'adsorption est supérieure pour les billes de K-carrageenan 4% par rapport aux billes de K-carrageenan 2%.

La courbe mesurée pour l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% et des billes de K-carrageenan 4% + algue 4.75% atteint un plateau à une

concentration à l'équilibre de 300mg/L. La capacité d'adsorption est supérieure pour les billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% par rapport aux billes de K-carrageenan 4% + algue 4.75%.

Le K-carrageenan 2% a une capacité d'adsorption inférieure à celui du K-carrageenan 2% + algue 4.75% jusqu'à une concentration à l'équilibre de 500 mg/L où les rôles s'inversent.

Le K-carrageenan 4% a une capacité d'adsorption supérieure à celui du K-carrageenan 4% + algue 4.75%.

9.4.6. Influence de la quantité de biomasse dans les billes d'alginate

La concentration de biomasse à l'intérieur des billes a une certaine influence sur l'adsorption. La figure 30 permet de comparer l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 2% avec une teneur différente en algue à savoir 4.75% et 9.1%.

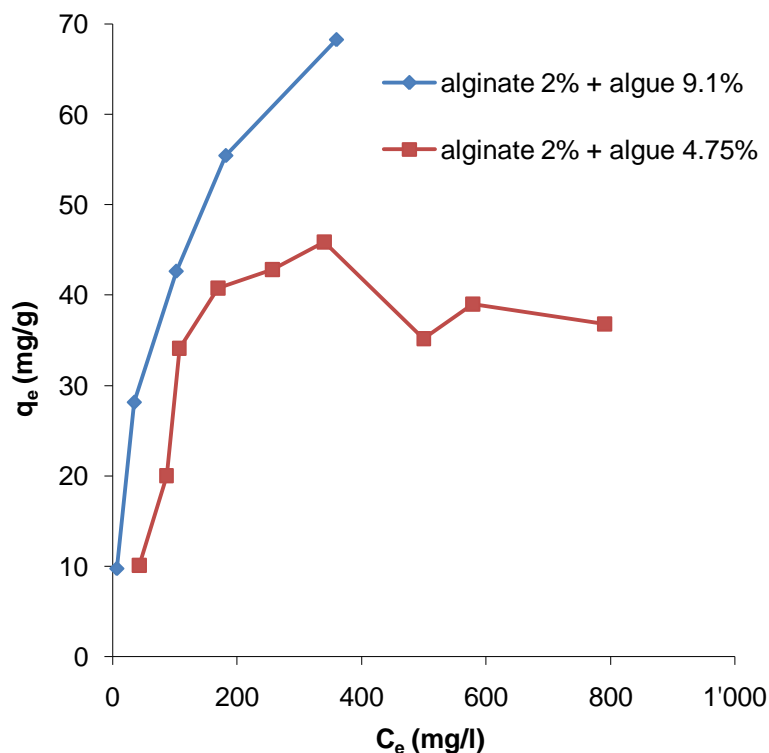


Figure 30 : isotherme d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 2% + algue 4.75% et des billes d'alginate 2% + algue 9.1%. Conditions : pH 5, T 25°C

La courbe de calibration pour l'AAS se trouve en annexe 8.4 pour les billes d'alginate 2% + algue 4.75% et en annexe 8.8 pour les billes d'alginate 2% + algue 9.1%.

L'isotherme d'adsorption du cuivre de la figure 30 représente C_e [mg/l], la concentration de cuivre à l'équilibre, par rapport à q_e , la quantité de cuivre [mg] adsorbé par la quantité d'adsorbant [g].

La figure 30 permet de comparer l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 2% + algue 4.75% et des billes d'alginate 2% + algue 9.1%. La courbe de l'isotherme mesurée pour les billes d'alginate 2% + algue 4.75% atteint un plateau après une concentration à l'équilibre de 170mg/L alors que l'isotherme mesurée pour les billes d'alginate 2% + algue 9.1% n'atteint pas de plateau. La capacité d'adsorption de ces dernières est supérieure à celle des billes d'alginate 2% + algue 4.75%.

9.4.7. Isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de K-carrageenan

La figure 31 permet d'apprécier l'isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes de K-carrageenan 2% et des billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75%. La courbe théorique de l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de K-carrageenan 2% + 4.75% d'algue a également été calculée.

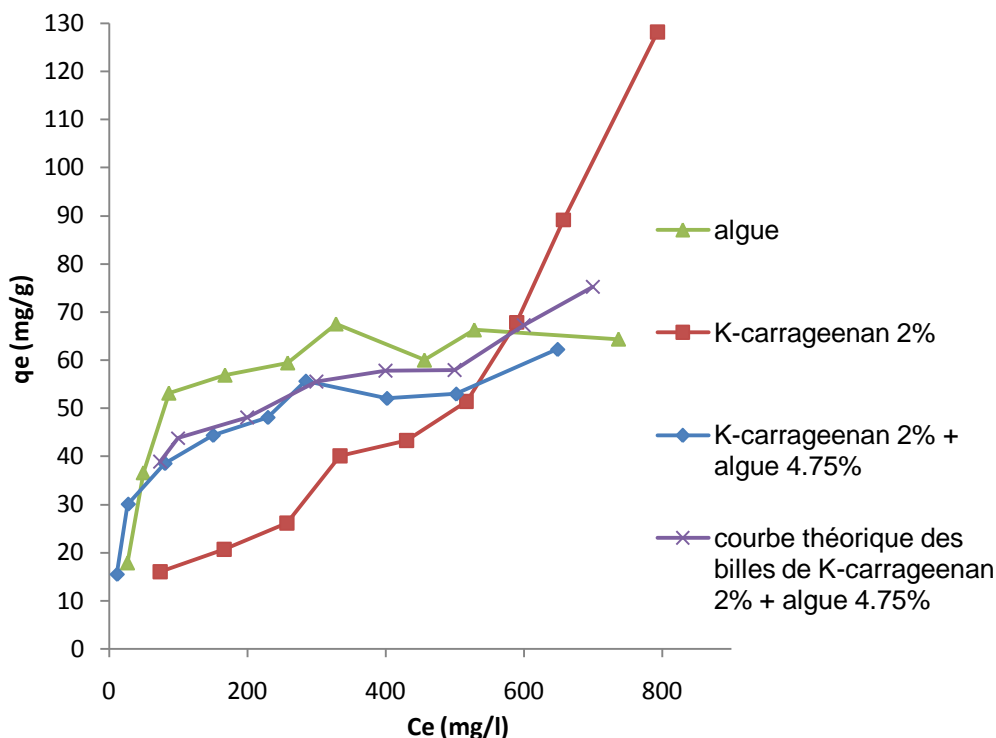


Figure 31 : isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes de K-carrageenan 2% et des billes de K-carrageenan 2% + 4.75% d'algue. Conditions : pH 5, T 25°C

La courbe de calibration pour l'AAS se trouve en annexe 8.1 pour l'algue et en annexe 8.2 pour les billes de K-carrageenan 2% et les billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75%.

L'isotherme d'adsorption du cuivre de la figure 31 représente C_e [mg/l], la concentration de cuivre à l'équilibre, par rapport à q_e , la quantité de cuivre [mg] adsorbé par la quantité d'adsorbant [g].

L'isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue ainsi que celui des billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% atteignent un plateau alors que l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de K-carrageenan 2% augmente d'une manière continue sans atteindre de plateau.

En ce qui concerne la capacité d'adsorption, jusqu'à une concentration d'équilibre de 600 [mg/l], l'algue a une capacité plus élevée que les billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% qui ont à leur tour une capacité d'adsorption plus élevée que les billes de K-carrageenan 2%.

Au-delà d'une concentration à l'équilibre de 600 [mg/l], les billes de K-carrageenan 2% ont une capacité d'adsorption plus élevée que l'algue et les billes de K-carrageenan 2%.

Une isotherme d'adsorption théorique du cuivre par des billes de K-carrageenan 2% + 4.75% d'algue a été calculée depuis l'isotherme d'adsorption du cuivre par l'algue et celle par des billes de K-carrageenan 2%. La courbe de l'isotherme d'adsorption théorique et la courbe de l'isotherme mesurée pour les billes de K-carrageenan + 4.75% d'algue se superposent.

9.4.8. Isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan

La figure 32 permet d'apprécier l'isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes de chitosan 2% et des billes de chitosan 2% + algue 4.75%. La courbe théorique de l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan 2% + algue 4.75% a également été calculée.

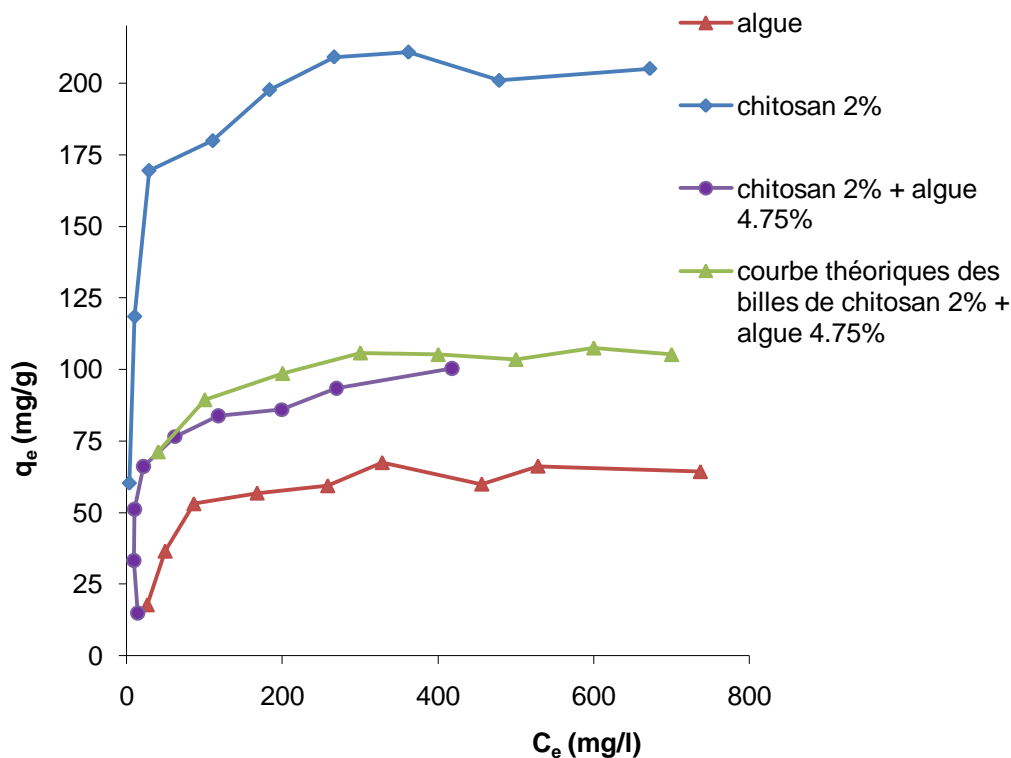


Figure 32 : isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes de chitosan 2% et des billes chitosan 2% + 4.75% d'algue. Conditions : pH 5, T 25°C

La courbe de calibration pour l'AAS se trouve en annexe 8.1 pour l'algue, et en annexe 8.9 pour les billes de chitosan 2% et les billes de chitosan 2% + algue 4.75%.

L'isotherme d'adsorption du cuivre de la figure 32 représente C_e , la concentration de cuivre à l'équilibre [mg/l], par rapport à q_e , la quantité de cuivre [mg] adsorbé par la quantité d'adsorbant [g].

L'isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue, celui des billes de chitosan 2% et des billes de chitosan 2% + algue 4.75% atteignent un plateau.

En ce qui concerne la capacité d'adsorption, les billes de chitosan 2% ont une capacité plus élevée que les billes de chitosan 2% + algue 4.75% qui ont à leur tour une capacité d'adsorption plus élevée que l'algue. De plus, la courbe initiale des billes de chitosan 2% est très raide.

Une isotherme d'adsorption théorique du cuivre par des billes de chitosan 2% + algue 4.75% a été calculée depuis l'isotherme d'adsorption du cuivre par l'algue et l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan 2%. L'isotherme d'adsorption théorique ainsi que l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan 2% + algue 4.75% se superposent.

9.4.9. Isotherme d'adsorption du cuivre par du Chitosan industriel et du chitosan de qualité analytique

Étant donné les coûts relativement élevés du chitosan de qualité analytique provenant de chez sigma, un chitosan industriel bon marché provenant de chez primex a été testé. La figure 33 permet d'apprécier les isothermes d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan 2% de qualité analytique et industrielle.

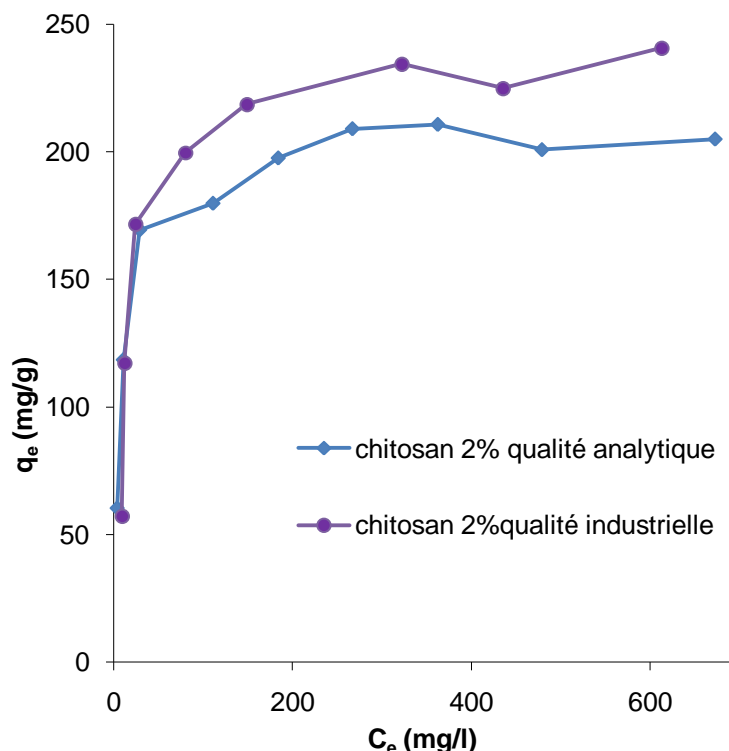


Figure 33 : isothermes d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan 2% de qualité analytique et des billes de chitosan 2% de qualité industriel. Conditions : pH 5, T 25°C

La courbe de calibration pour l'AAS se trouve en annexe 8.3 pour les billes de chitosan 2% de qualité industrielle et en annexe 8.9 pour celles de qualité analytique.

L'isotherme d'adsorption du cuivre de la figure 33 représente C_e , la concentration de cuivre à l'équilibre [mg/l], par rapport à q_e , la quantité de cuivre [mg] adsorbé par la quantité d'adsorbant [g].

Dans la figure 33, la courbe des deux adsorbants suit une même tendance jusqu'à une concentration à l'équilibre de 40 mg/l. À partir de cette concentration, les deux courbes se séparent pour atteindre un plateau. La capacité d'adsorption maximale pour les billes de chitosan 2% de qualité analytique est de 210 mg de cuivre par gramme d'adsorbant alors que la capacité d'adsorption maximale pour les billes de chitosan 2% de qualité industrielle est de 240 mg de cuivre par gramme d'adsorbant. La courbe initiale des deux isothermes d'adsorption du cuivre est très raide.

D'un point de vue économique, 500g de chitosan analytique coûte 881CHF alors que 1000g de chitosan industriel coûte 150CHF. En recalculant le prix par gramme, le chitosan analytique coûte 1.76 CHF alors que l'industriel 0.15 CHF. Afin d'adsorber 1g de cuivre, il faudrait utiliser 4.76g de chitosan analytique et 4.16 g de chitosan industriel. Économiquement, ceci représente un coût de 8.37 CHF pour adsorber 1g de cuivre avec le chitosan analytique et 0.62 CHF pour adsorber 1g de cuivre avec le chitosan de chez primex. Le chitosan industriel est donc plus rentable.

9.4.10. Résumé des isothermes d'adsorption du cuivre par des différentes billes

Pour l'adsorption en lit fixe, il est important de choisir une matrice parmi les trois testées, à savoir l'alginate, le K-carrageenan et le chitosan. Il faut également décider si l'algue sera encapsulée ou non. Le critère de sélection est la capacité d'adsorption.

La figure 34 permet de comparer les billes composées de matrices différentes et ne comportant pas d'algue. La figure 35 permet de comparer les billes composées de matrices différentes comportant de l'algue.

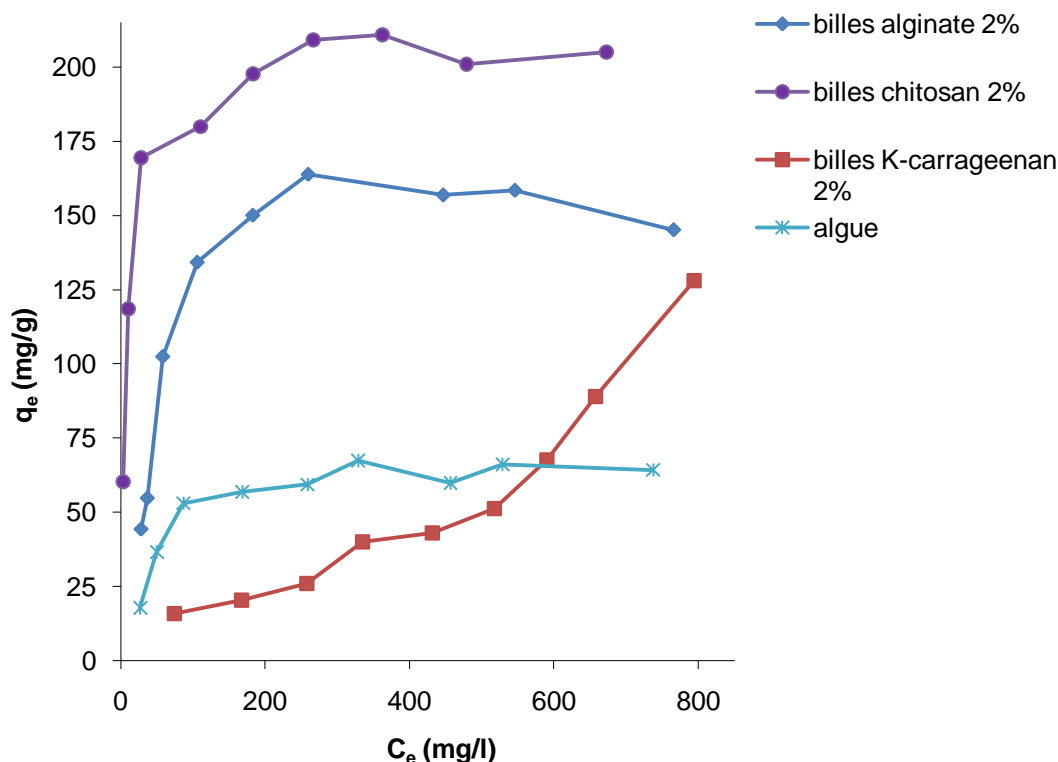


Figure 34 : isotherme d'adsorption du cuivre par l'algue, des billes d'alginate 2%, des billes de K-carrageenan 2% et des billes de chitosan 2%. Conditions : pH 5, T 25°C

La courbe de calibration pour l'AAS se trouve en annexe 8.1 pour l'algue, en annexe 8.9 pour les billes de chitosan 2%, en annexe 8.4 pour les billes d'alginate 2% et en annexe 8.2 pour les billes de K-carrageenan 2%.

L'isotherme d'adsorption du cuivre de la figure 34 représente C_e , la concentration de cuivre à l'équilibre [mg/l], par rapport à q_e , la quantité de cuivre [mg] adsorbé par la quantité d'adsorbant [g].

Dans la figure 34, les billes de chitosan 2% ont la capacité d'adsorption maximale parmi les différents billes. La courbe des billes de K-carrageenan 2% monte sans interruption mais ont une capacité d'adsorption inférieure aux billes de chitosan 2% et aux billes d'alginate 2%. Jusqu'à une concentration à l'équilibre de 600mg/L, les billes de K-carrageenan 2% ont une capacité d'adsorption inférieure à l'algue. En ce qui concerne l'algue, elle a une capacité d'adsorption bien inférieure aux autres adsorbants.

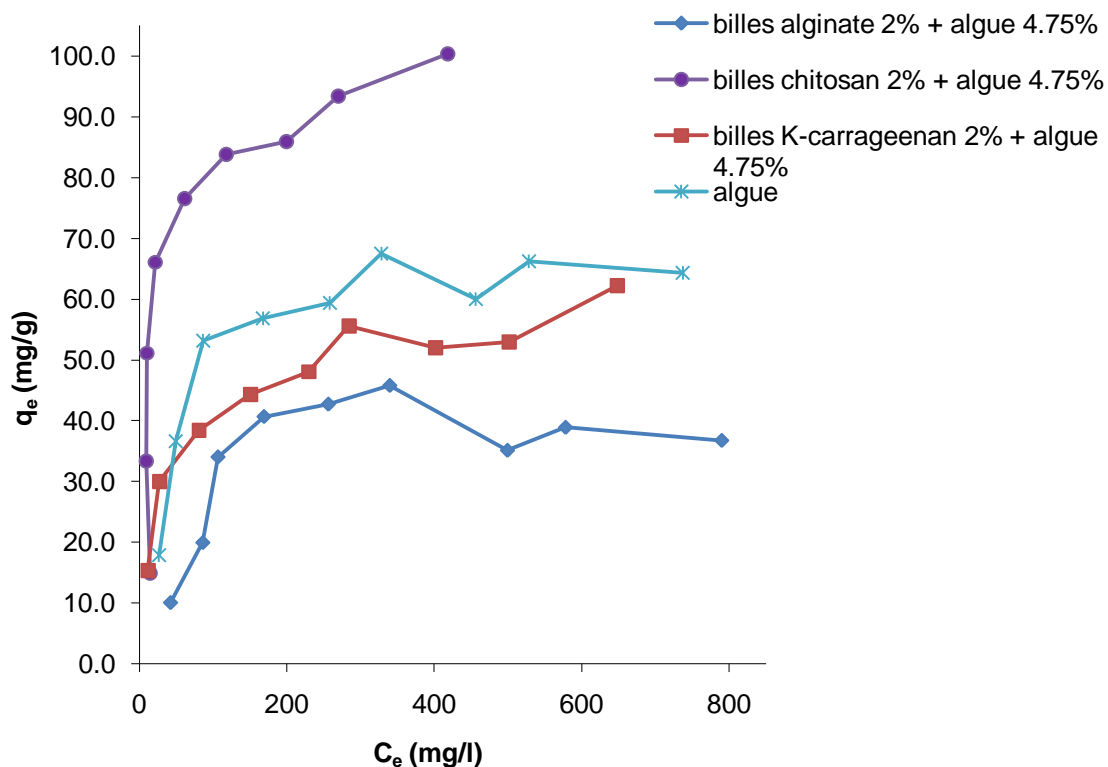


Figure 35 : isotherme d'adsorption du cuivre par l'algue, des billes d'alginate 2% + algue 4.75%, des billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% et des billes de chitosan 2% + algue 4.75%. Conditions : pH 5, T 25°C

La courbe de calibration pour l'AAS se trouve en annexe 8.1 pour l'algue, en annexe 8.9 pour les billes de chitosan 2% + algue 4.75%, en annexe 8.4 pour les billes d'alginate 2% + algue 4.75% et en annexe 8.2 pour les billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75%.

L'isotherme d'adsorption du cuivre de la figure 35 représente C_e , la concentration de cuivre à l'équilibre [mg/l], par rapport à q_e , la quantité de cuivre [mg] adsorbé par la quantité d'adsorbant [g].

Dans la figure 35, les billes de chitosan 2% + algue 4.75% ont une capacité d'adsorption supérieure aux autres adsorbants testés. Les billes d'alginate 2% + algue 4.75% ont la capacité d'adsorption la plus faible. Il est également intéressant de relever que l'algue a une capacité d'adsorption plus élevée que les billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% et que les billes d'alginate 2% + algue 4.75%. Tous les adsorbants atteignent un plateau.

9.4.11. Comparaison des paramètres de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir donne des paramètres essentiels à la caractérisation de l'adsorption et s'applique mieux que le model de Freundlich. Une comparaison des 2 modèles est disponible en annexe 5. Le tableau 12 expose les différents paramètres de Langmuir calculés pour les isothermes d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes d'alginate 2%, des billes d'alginate 2% + algue 4.75%, des billes de K-carrageenan 2%, des billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75%, des billes de chitosan 2% et des billes de chitosan 2% + algue 4.75%. Les droites linéarisées se trouvent en annexe 10.

Tableau 12 : paramètres du model de Langmuir

| | q _{max} [mg/g _{ads}] | K [l/mg] | R ² |
|--|--|----------|----------------|
| algue | 67.57 | 0.03 | 0.99 |
| billes alginate 2% | 169.49 | 0.02 | 0.96 |
| billes alginate 2% + 4.75% algue | 29.41 | 0.19 | 0.96 |
| billes de K-carrageenan 2% | 1428.57 | 0.00 | 0.01 |
| billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% | 62.11 | 0.02 | 0.98 |
| billes de K-carrageenan 4% | 833.33 | 0.00 | 0.56 |
| billes de K-carrageenan 4% + algue 4.75% | 50.76 | 0.02 | 0.99 |
| billes de chitosan 2% | 208.33 | 0.13 | 1.00 |
| billes de chitosan 2% + algue 4.75% | 102.04 | 0.05 | 1.00 |

Dans le tableau 12, le paramètre q_{max} est différent d'une matrice à l'autre. Le q_{max} varie également si l'algue est encapsulée ou non. Par exemple, les billes d'alginate 2% ont un q_{max} de 169.49 [mg/g_{ads}] alors que les billes de K-carrageenan 2% ont un q_{max} de 1428.57 [mg/g_{ads}] et les billes de chitosan 2% un q_{max} de 208.33 [mg/g_{ads}]. Le q_{max} des billes encapsulant l'algue est inférieur au q_{max} des billes composées uniquement de la matrice. À elle seule, l'algue a un q_{max} de 67.57 [mg/g_{ads}]. Lorsqu'elle est encapsulée, le q_{max} est de 29.41 [mg/g_{ads}] pour les billes d'alginate 2% + algue 4.75% et 102.04 [mg/g_{ads}] pour les billes de chitosan 2% + algue 4.75%.

En ce qui concerne le paramètre K [l/mg], il varie fortement d'une matrice à l'autre. Par exemple, les billes d'alginate 2% ont un K de 0.02 [l/mg] alors que les billes de chitosan 2% ont un K de 0.13 [l/mg]. La valeur la plus basse concerne les billes de K-carrageenan 2% avec un K de 0.00 [l/mg]. Les valeurs les plus élevées concernent les billes d'alginate 2% + algue 4.75% qui ont un K de 0.19 [l/mg] et les billes de chitosan 2% qui ont un K de 0.13 [l/mg]. Les billes encapsulant l'algue ont un paramètre K supérieur aux billes composées uniquement de la matrice sauf pour les billes de chitosan. Par exemple, les billes d'alginate 2% ont un K de 0.02 [l/mg] inférieur au K des billes d'alginate 2% + algue 4.75% valant 0.19 [l/mg]. Par contre, les billes de chitosan 2% ont un K de 0.13 [l/mg] supérieur au K des billes de chitosan 2% + algue 4.75% qui est de 0.05 [l/mg].

Le coefficient de corrélation R^2 est relativement proche de 1 dans la plupart des cas sauf pour les billes de K-carrageenan 2% qui vaut 0.01.

9.4.12. Isotherme d'adsorption d'adsorption pour des concentrations faibles en cuivre

La concentration en cuivre dans les cours d'eau Suisse et dans le lac Léman se situe aux alentours de 3 à 4mg/L. Il est donc judicieux d'établir des isothermes d'adsorption à faible concentration en cuivre. La figure 36 présente l'isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue et des billes de chitosan 2% à des concentrations faibles en cuivre.

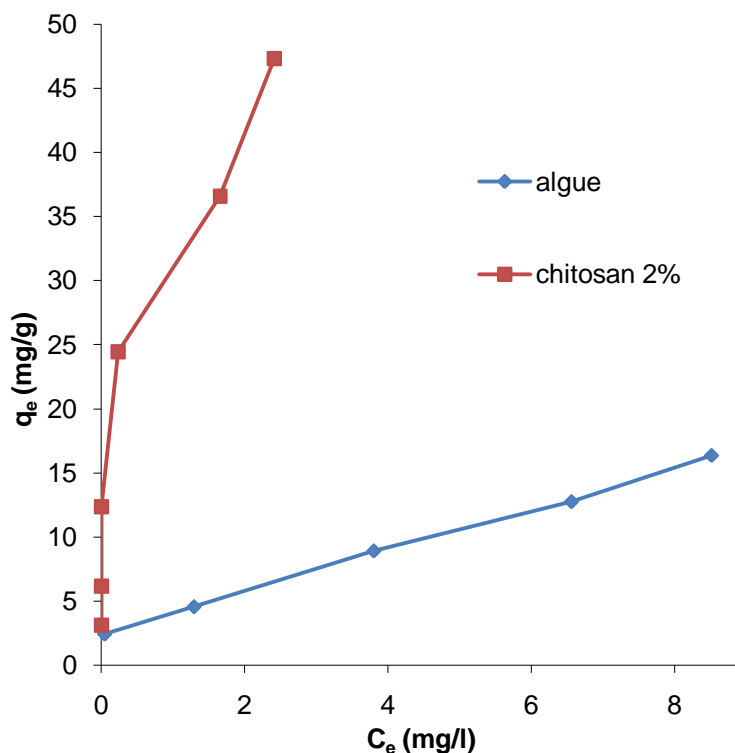


Figure 36 : isothermes d'adsorption du cuivre par de l'algue et des billes de chitosan 2% à des faibles concentrations en cuivre. Conditions : pH 5, T 25°C

La courbe de calibration pour l'AAS de l'algue et des billes de chitosan 2% se trouve en annexe 8.10.

L'isotherme d'adsorption du cuivre de la figure 36 représente C_e , la concentration de cuivre à l'équilibre [mg/l], par rapport à q_e , la quantité de cuivre [mg] adsorbé par la quantité d'adsorbant [g].

Dans la figure 36, l'isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue est linéaire. L'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan 2% est linéaire jusqu'à une capacité d'adsorption de 25mg de cuivre par gramme d'adsorbant. À ce point, il y a présence d'une cassure donnant une droite à nouveau linéaire. La capacité d'adsorption des billes de chitosan 2% est supérieure à celle de l'algue. La courbe initiale de l'isotherme mesurée pour les billes de chitosan 2% est très raide.

9.5. Nombre d'utilisation des billes pour des cycles d'adsorption/désorption

La durée de vie des billes est un paramètre essentiel. Elle permet d'apprécier le nombre de cycle durant lesquels le biosorbant va adsorber les métaux lourds. La diminution de capacité d'adsorption est également visible au fur et à mesure des cycles d'adsorption/désorption.

9.5.1. Nombre de cycles d'utilisation des billes de chitosan 2%

La figure 37 permet d'apprécier la durée de vie des billes de chitosan 2% avec quatre différents éluants à savoir du CaCl_2 , un traitement composé de NaOH , HCl et NaCl , de l'EDTA ou du NaCl .

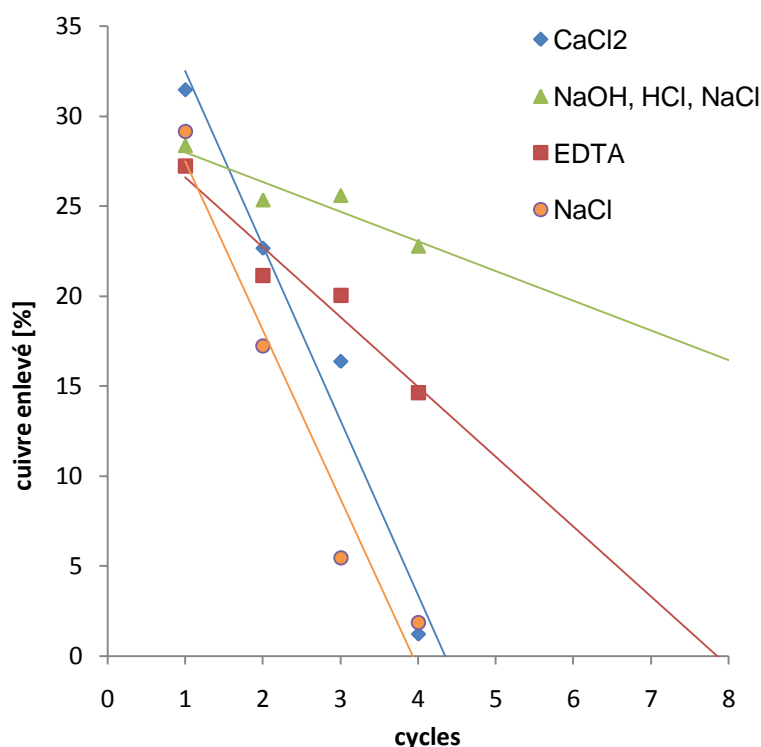


Figure 37: durée de vie des billes de chitosan 2% avec pour éluant soit du CaCl_2 , soit un traitement au NaOH , HCl puis NaCl , soit de l'EDTA, soit du NaCl . . Conditions : $T\ 25^\circ\text{C}$

La courbe de calibration pour l'AAS se trouve en annexe 8.11 pour la désorption au CaCl_2 , pour le traitement au NaOH , HCl et NaCl et pour l'EDTA. La courbe de calibration pour la désorption au NaCl se trouve en annexe 8.3.

Dans la figure 37, l'axe des ordonnées correspond au cuivre extrait en pourcent. L'axe des abscisses correspond aux cycles d'adsorption/désorption.

Les billes de chitosan 2% avec comme éluant du CaCl_2 ou du NaCl ont une durée de vie de 4 cycles ce qui est la durée de vie la plus basse de nos éluant testés. Avec 8 cycles d'utilisation, les billes de chitosan 2% traitées à l'EDTA ont une durée de vie deux fois plus longues que les billes traitées au CaCl_2 . En ce qui concerne les billes traitées avec du NaOH , du HCl puis du NaCl , la durée de vie est de 18 cycles correspondant à la plus longue durée d'utilisation.

Le diamètre des billes a évolué différemment en fonction de l'éluant.

Les billes de chitosan 2% ont un diamètre de 2.49mm avant la désorption.

Lors de la désorption avec l'EDTA à pH 8, les billes perdent leurs couleurs bleues obtenues lors de l'adsorption pour redevenir blanches. Leurs diamètres ne varient pas. La désorption avec un EDTA acide dissout les billes.

Lors du traitement au NaOH , HCl et NaCl , les billes ont une modification au niveau de leurs tailles. Les billes au contact du NaOH deviennent bleues foncées et se contractent pour atteindre un diamètre de 2.32mm. Le HCl à des concentrations de 0.001M ne modifie pas la structure des billes. Cependant, à des concentrations supérieures de 0.001M, les billes se décomposent en cristaux. Le NaCl ne modifie pas le diamètre des billes. Après ce traitement, les billes sont bleues foncées et ont un diamètre inférieur à celui du départ.

Lors du traitement au CaCl_2 , le diamètre des billes ne varie pas. Les billes gardent cependant la couleur bleu obtenue lors de l'adsorption.

Lors du traitement au NaCl, les billes ne perdent pas la couleur bleue obtenue lors de l'adsorption. Par contre, lors du lavage à l'eau, les billes gonflent et ont un diamètre de 3.09mm.

9.5.2. Nombre de cycles d'utilisation des billes d'alginate

La figure 38 permet d'apprécier la durée de vie des billes d'alginate 2% avec comme éluant un traitement au NaCl puis un lavage rapide à l'eau, un traitement au NaCl puis un lavage de 1 heure à l'eau et un traitement au HCl.

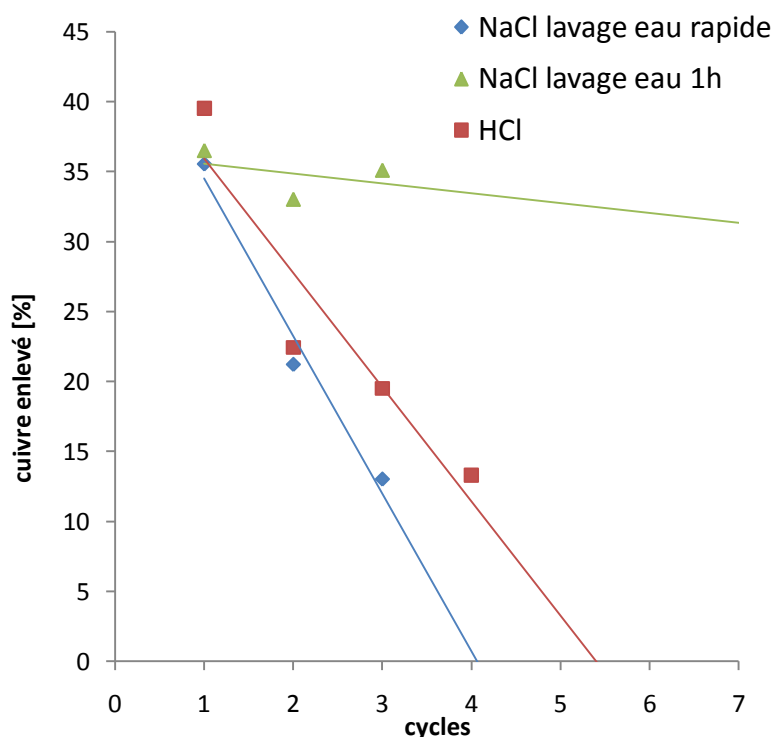


Figure 38 : durée de vie des billes d'alginate 2% avec comme éluant du NaCl ou du HCl. Conditions : T 25°C

En annexe 8.3 se trouve la courbe de calibration de l'AAS pour un traitement au NaCl puis lavage rapide à l'eau, un traitement au NaCl puis un lavage durant 1 heure à l'eau ou un traitement au HCl.

Dans la figure 38, l'axe des ordonnées correspond au cuivre extrait en pourcent. L'axe des abscisses correspond aux cycles d'adsorption/désorption.

Le diamètre des billes d'alginate avant la désorption vaut 2.20mm.

Dans la figure 38, une désorption des billes d'alginate 2% avec un traitement au NaCl puis lavage à l'eau durant 1 heure permet de conserver les billes pour 51 cycles d'adsorption/désorption. Après le contact avec l'eau, les billes d'alginate 2% ont un diamètre qui a augmenté et qui vaut 2.52mm.

Avec un traitement au NaCl puis un lavage rapide à l'eau, les billes d'alginate sont réutilisables pour 4 cycles d'adsorption/désorption. Le diamètre des billes d'alginate 2% ne varie pas.

Avec un traitement au HCl, il est possible d'utiliser les billes pour 5 cycles d'adsorption/désorption. Le diamètre des billes ne varie pas. Les billes perdent la couleur bleue obtenue lors de l'adsorption.

La figures 39 permet d'apprécier la durée de vie des billes d'alginate 2% avec comme éluant un traitement au NaCl puis un lavage rapide à l'eau et un traitement au HCl.

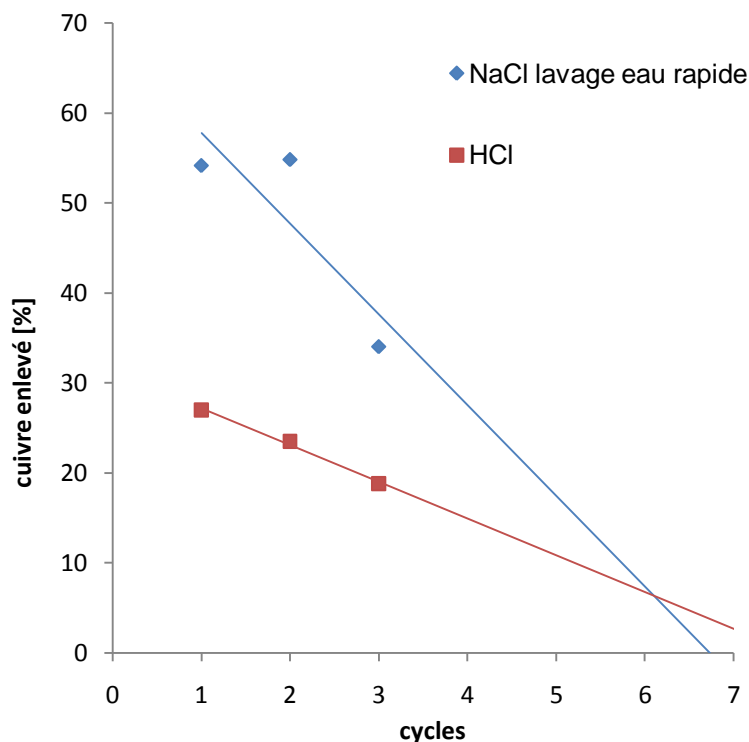


Figure 39 : durée de vie des billes d'alginate 2% + algue 4.75% avec comme éluant du NaCl ou du HCl.

Conditions : T 25°C

La courbe de calibration de l'AAS pour un traitement au NaCl puis lavage rapide à l'eau ou un traitement au HCl se trouve en annexe 8.3.

Dans la figure 39, l'axe des ordonnées correspond au cuivre extrait en pourcent. L'axe des abscisses correspond aux cycles d'adsorption/désorption.

Les billes d'alginate 2% + algue 4.75% avec un traitement au NaCl puis un lavage rapide à l'eau sont réutilisables pour 6 cycles d'adsorption/désorption. Le diamètre des billes ne varie pas.

Dans la figure 39, avec un traitement au HCl, les billes d'alginate 2% + algue 4.75% sont réutilisables pour 7 cycles d'adsorption/désorption. Le diamètre des billes ne varie pas. Les billes perdent la couleur bleue obtenue lors de l'adsorption.

Pour les billes d'alginate 2% et les billes d'alginate 2% + algue, certains désorbants ont dissout les billes.

Lors de la désorption avec l'EDTA, les billes d'alginate 2% ainsi que les billes d'alginate 2% + algue 4.75% se dissolvent.

Un traitement au NaOH, HCl, NaCl dissout également les billes. Ce phénomène est dû au contact du NaOH avec les billes d'alginate 2% et les billes d'alginate 2% + algue 4.75%.

Lors du traitement au NaCl avec un lavage de 1 heure à l'eau, les billes d'alginate 2% + algue 4.75% se dissolvent.

9.6. Cinétique d'adsorption du cuivre

Bien que les mesures d'isothermes d'adsorption du cuivre fournissent une information extrêmement utile sur la capacité d'adsorption des résines et la sélection de l'adsorbant le plus adapté, tout dimensionnement d'installation sérieux doit tenir compte de la cinétique du processus d'adsorption. La vitesse à laquelle l'équilibre d'adsorption est atteint peut être très variable selon le système étudié ou les conditions opératoires.

9.6.1. Cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue en poudre avec suivi du pH

Il est très intéressant de suivre le pH au cours d'une cinétique d'adsorption car il peut varier d'une manière significative, modifiant ainsi la capacité d'adsorption. La figure 40 permet de comparer la cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue en partant d'un pH initial de 5 et de 4.2.

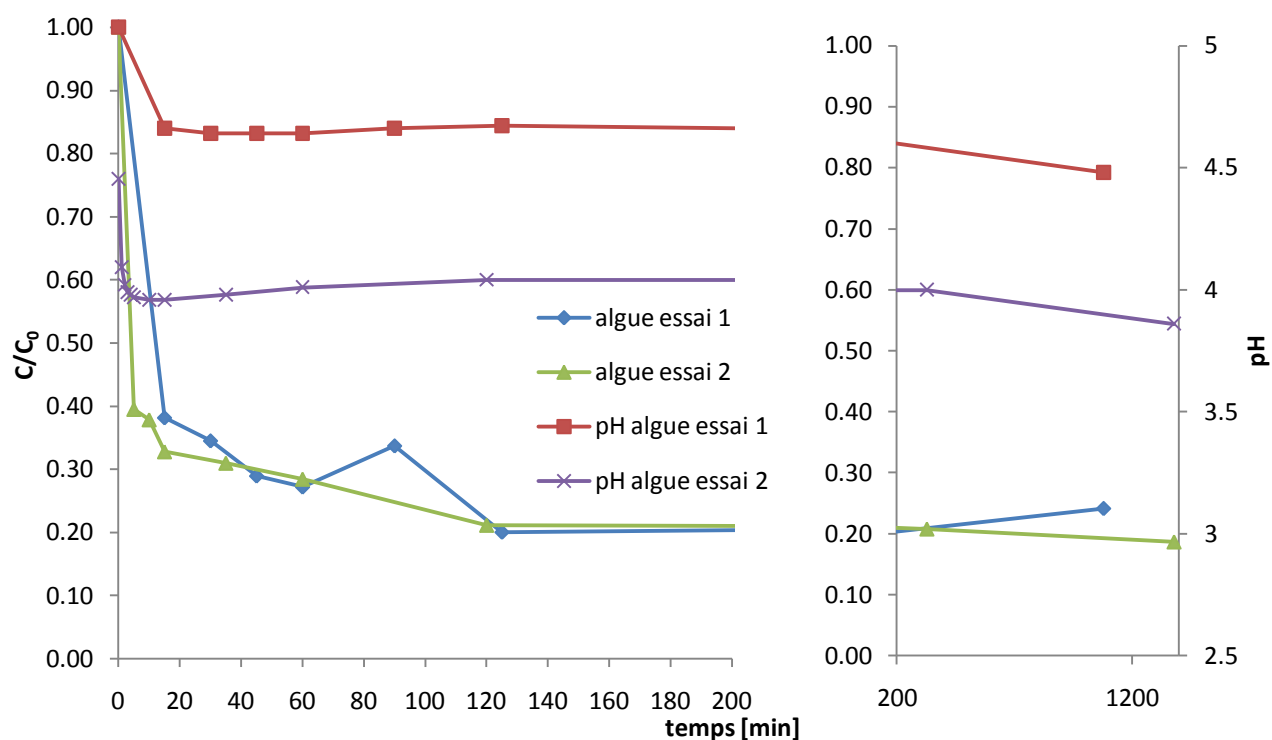


Figure 40 : cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue avec suivi de la variation du pH au cours du temps.
Conditions : T 25°C, C0 :1g/l

La courbe de calibration de l'AAS pour les cinétiques mesurée pour l'algue en poudre se trouve en annexe 8.12.

La figure 40 représente le pourcentage de cuivre résiduel dans la solution et la variation du pH en fonction du temps.

Dans la figure 40, durant les 10 premières minutes, le pH diminue avant d'atteindre un plateau. La cinétique d'adsorption du cuivre par l'algue en poudre suit une même tendance avant d'atteindre un plateau mais sur un laps de temps plus élevé, à savoir 125 minutes.

9.6.2. Cinétique d'adsorption du cuivre par de l'alginate

La figure 41 permet d'apprécier la cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue en poudre, des billes d'alginate 2% et des billes d'alginate 2% + algue 4.75%.

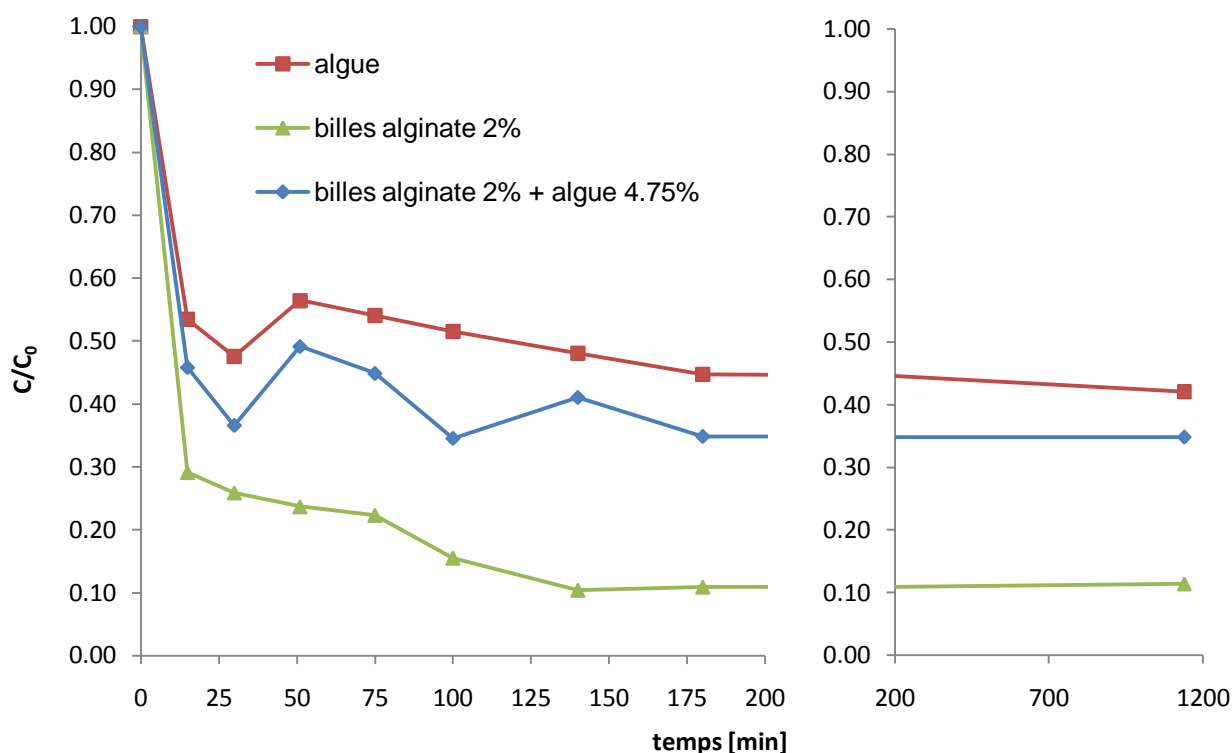


Figure 41 : cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes d'alginate 2% et des billes d'alginate 2% + algue 4.75%. Conditions : pH 5, T 25°C, C0 :1g/l

La courbe de calibration de l'AAS pour la cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes d'alginate 2% et des billes d'alginate 2% + algue 4.75% se trouve en annexe 8.12.

La figure 41 représente le pourcentage de cuivre résiduel dans la solution en fonction du temps.

Tout d'abord, la courbe des trois adsorbants est très similaire durant les 20 premières minutes. Ensuite, pour l'algue et les billes d'alginate 2% + algue 4.75%, le pourcentage de cuivre dans la solution remonte avant d'atteindre un plateau. La courbe des billes d'alginate 2% atteint un plateau avec un pourcentage résiduel de cuivre dans la solution plus bas que

pour les deux autres adsorbants. Le temps pour atteindre le plateau et donc l'équilibre est quasi identique pour les trois adsorbants, à savoir après environ 200 minutes. L'étude de la cinétique a été faite durant 1140 minutes.

9.6.3. Cinétique d'adsorption du cuivre par du K-carrageenan

La figure 42 permet d'apprécier la cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes de K-carrageenan 2% et des billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75%.

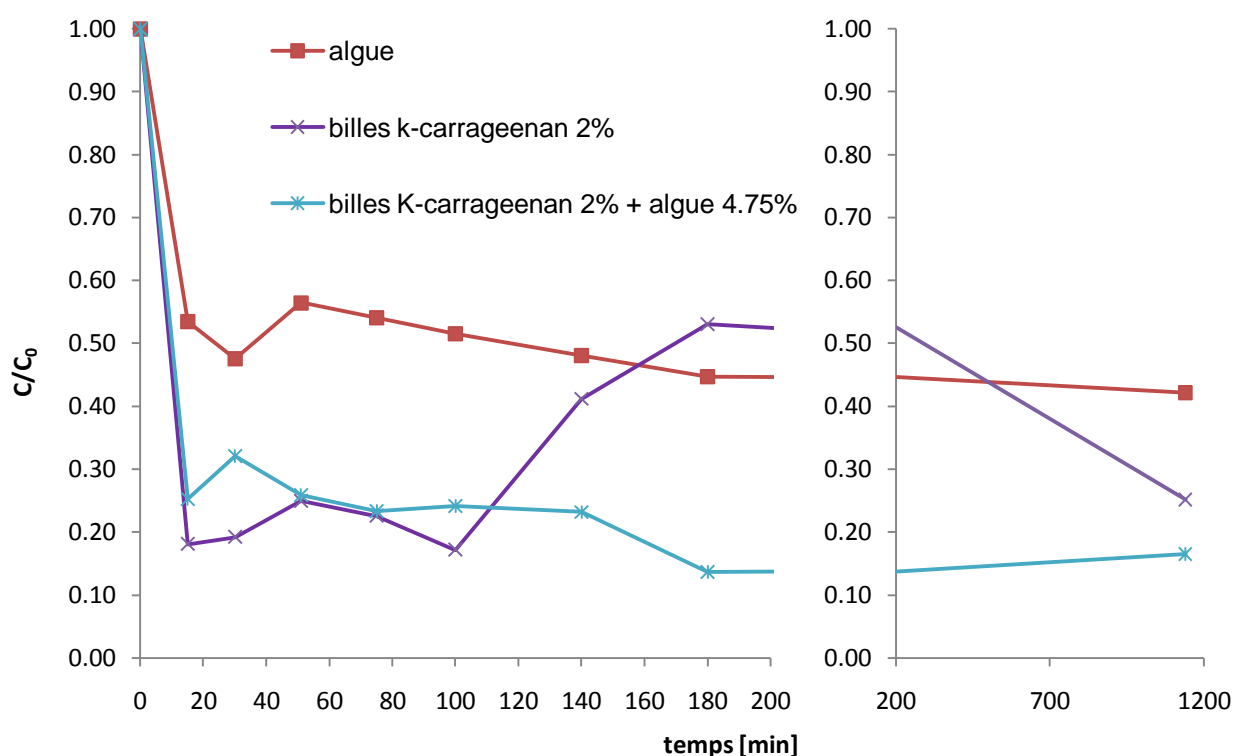


Figure 42 : cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes de K-carrageenan 2% et des billes de K-carrageenan 2% + 4.75% d'algue. Conditions : pH 5, T 25°C, C0 :1g/l

La courbe de calibration de l'AAS pour la cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes de K-carrageenan 2% et des billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% se trouve en annexe 8.12.

Tout d'abord, la courbe des billes de K-carrageenan 2% et des billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% est très similaire durant les 20 premières minutes. Pour l'algue, le pourcentage

de cuivre dans la solution remonte légèrement avant d'atteindre un plateau. La courbe des billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% suit une même tendance mais à un pourcentage résiduel de cuivre en solution plus bas. La courbe des billes de K-carrageenan 2% remonte après 100 minutes pour atteindre un pic après 180 minutes puis redescend plus ou moins aux valeurs obtenues avant ce pic. Le temps pour arriver au plateau et donc à l'équilibre est quasi identique pour les trois adsorbants, à savoir après plus ou moins 30 minutes. L'étude de la cinétique a été faite durant 1140 minutes.

9.6.4. Cinétique d'adsorption du cuivre par du chitosan

La figure 43 permet d'apprécier la cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes de chitosan 2% et des billes de chitosan 2% + algue 4.75%.

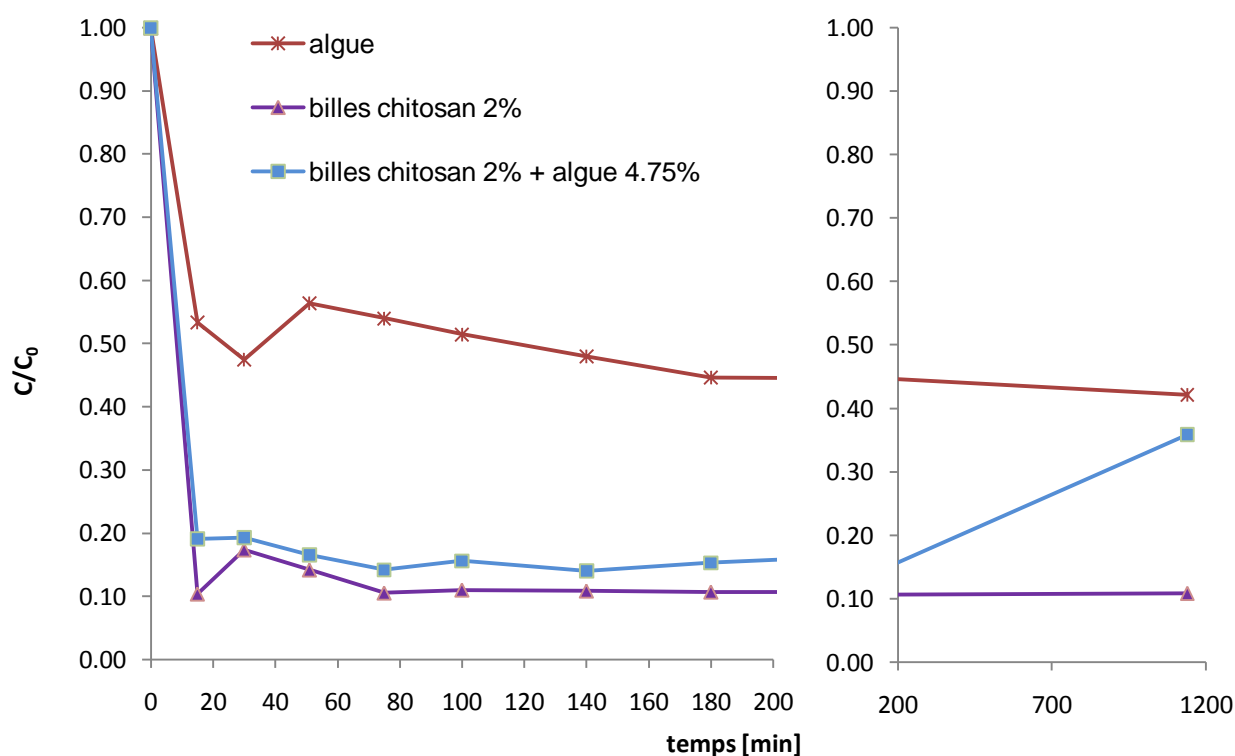


Figure 43 : cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes de chitosan 2% et des billes de chitosan 2% + 4.75% d'algue. Conditions : pH 5, T 25°C, C0 :1g/l

La courbe de calibration de l'AAS pour la cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue, des billes de chitosan 2% et des billes de chitosan 2% + algue 4.75% se trouve en annexe 8.12.

La figure 43 représente le pourcentage de cuivre résiduel dans la solution en fonction du temps.

Tout d'abord, la courbe des billes de chitosan 2% et des billes de chitosan 2% + algue 4.75% est très similaire durant les 20 premières minutes. Les deux courbes atteignent un plateau rapidement à savoir après 20 minutes. Cependant après 180 minutes, la courbe de billes de chitosan 2% + algue 4.75% monte alors que la courbe des billes de chitosan 2% suit le plateau. En ce qui concerne l'algue, le pourcentage de cuivre dans la solution remonte légèrement avant d'atteindre un plateau après 30 minutes. L'étude de la cinétique a été faite durant 1140 minutes.

Les billes de chitosan 2% + algue 4.75% ont une capacité d'adsorption légèrement inférieure aux billes de chitosan 2%. La capacité d'adsorption de l'algue est bien inférieure aux deux autres adsorbants.

9.6.5. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation peut influencer la cinétique d'adsorption et ainsi révéler le transfert limitant. La figure 44 présente la cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue à deux vitesses de rotation soit 20 et 5 rpm.

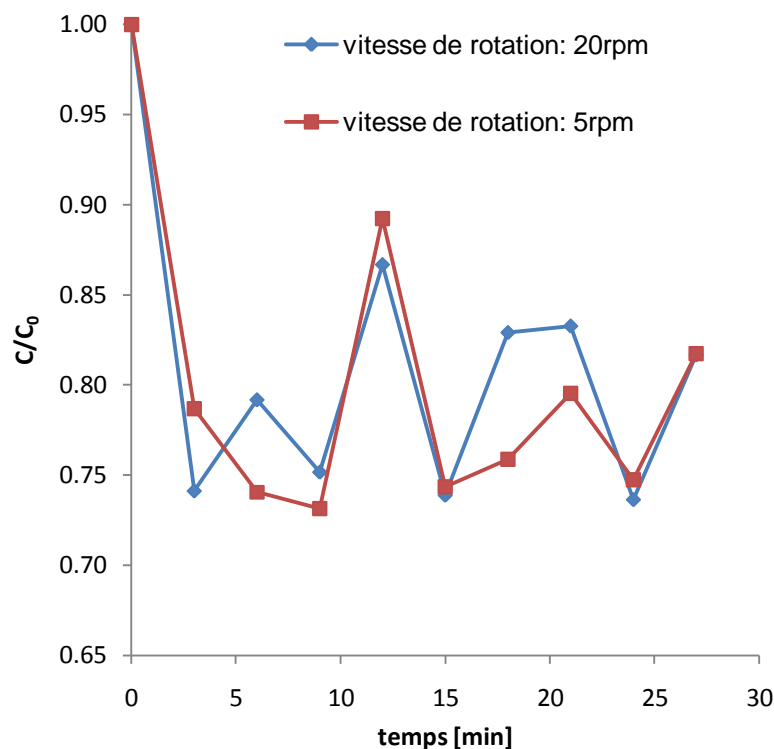


Figure 44 : cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue à 2 vitesses de rotation : 20 et 5rpm. Conditions : pH 5, T 25°C, C₀ :1g/l

La courbe de calibration de l'AAS pour la cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue à 20 et 5rpm se trouve en annexe 8.10.

La figure 44 représente le pourcentage de cuivre résiduel dans la solution en fonction du temps.

Dans la figure 44, la cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue en poudre à deux vitesses de rotation suit une même tendance. Il y a présence de deux étapes. La première dure de 0 à 3 minutes et la deuxième de 3 à 27 minutes.

La figure 45 permet d'apprécier la cinétique d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan 2% à deux vitesses de rotation soit 20 et 5rpm.

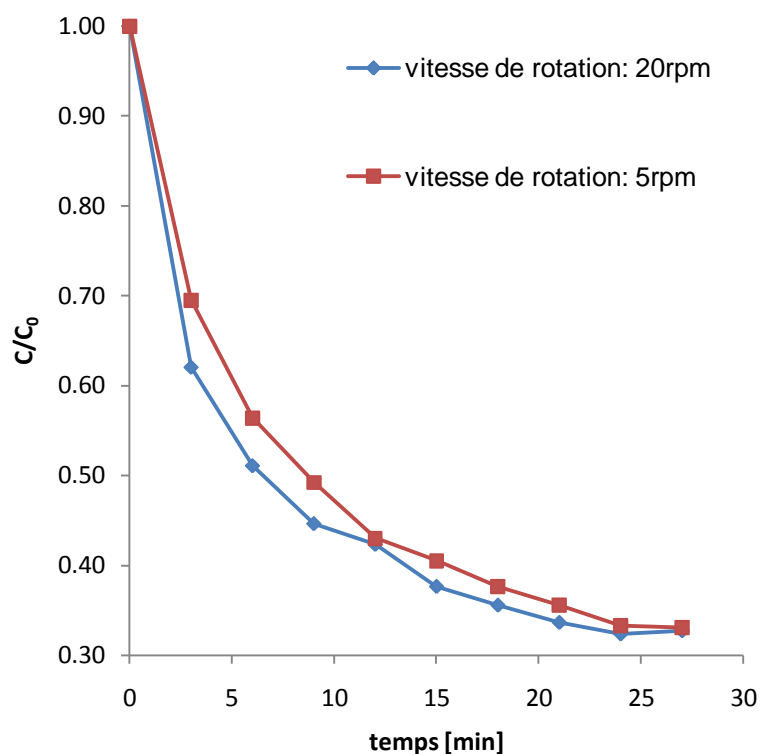


Figure 45 : cinétique d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan 2% à 2 vitesses de rotation : 20 et 5rpm. Conditions : pH 5, T 25°C, C0 :1g/l

La courbe de calibration de l'AAS pour la cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue à 20 et 5rpm se trouve en annexe 8.10.

La figure 45 représente le pourcentage de cuivre résiduel dans la solution en fonction du temps.

Dans la figure 45 il y a présence de deux étapes. La première dure de 0 à 6 minutes et la deuxième de 6 à 27 minutes. La cinétique mesurée pour les billes de chitosan 2% à une vitesse de 20rpm est très similaire à celle mesurée à une vitesse de 5rpm. Au niveau de la vitesse d'adsorption du cuivre, l'isotherme d'adsorption du cuivre par les billes de chitosan 2% à une vitesse de 20rpm est légèrement plus rapide que celui à une vitesse de 5rpm. Après 24 minutes, le début du plateau est atteint.

9.6.6. Comparaison des modèles empiriques pour une cinétique d'adsorption

Il existe plusieurs modèles permettant de caractériser une cinétique d'adsorption. Afin de déterminer le modèle s'appliquant le mieux aux cinétiques, les paramètres du pseudo 1^{er} ordre, du pseudo 2^e ordre et de la diffusion intra particulaire vont être appliqués à la figure 45. Le tableau 13 permet de comparer les résultats. La linéarisation du pseudo 1^{er} ordre, du pseudo 2^e ordre et de la diffusion intra particulaire se trouve en annexe 11.

Tableau 13 : R^2 des différents modèles testés

| | R^2 |
|--|-------|
| pseudo 1 ^{er} ordre (Lagergren) | 0.96 |
| pseudo 2 ^e ordre (Ho) | 0.99 |
| diffusion intra particulaire | 0.97 |

En vue des résultats présentés dans le tableau 13, le R^2 s'approchant le plus de 1 concerne le pseudo deuxième ordre avec une valeur de 0.99. Les trois modèles ont des valeurs R^2 proches de 1 à savoir 0.96 pour le pseudo premier ordre et 0.97 pour la diffusion intra particulaire. Le pseudo deuxième ordre va donc être appliqué pour traiter les cinétiques.

9.6.7. Paramètres du pseudo 2^e ordre (Ho et al.)

Dans l'équation du 2^e ordre de Ho et al., les paramètres K [g/mg*min] et q_{equ} [mg/g] sont comparés et analysés. Le tableau 14 permet de comparer les résultats de ces paramètres. Les linéarisations se trouvent en annexe 12.

Tableau 14 : paramètres K [$g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$] et q_{equ} [mg/g] de l'équation du pseudo 2^e ordre (H0 et al.)

| | K [$g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$] | q_{equ} [$mg \cdot g^{-1}$] | R^2 |
|--|--|---------------------------------|-------|
| algue | 6.38E-04 | 153.85 | 1.00 |
| billes alginate 2% | 9.88E-04 | 227.27 | 1.00 |
| billes alginate 2% + 4.75% algue | 9.48E-04 | 172.41 | 1.00 |
| billes de K-carrageenan 2% | 3.31E-04 | 192.31 | 0.99 |
| billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% | 9.56E-04 | 212.77 | 1.00 |
| billes de chitosan 2% | 3.65E-03 | 227.27 | 1.00 |
| billes de chitosan 2% + algue 4.75% | 5.29E-03 | 217.39 | 1.00 |

Dans le tableau 14, q_{equ} représente la quantité de métal adsorbé à l'équilibre. Le paramètre q_{equ} est identique pour les billes de chitosan 2% et pour les billes d'alginate 2% avec une valeur de 227.3 [mg/g]. Avec un paramètre q_{equ} de 192.3 [mg/g], les billes de K-carrageenan 2% ont la valeur la plus basse des billes composées uniquement de la matrice. Les billes encapsulant de l'algue ont un q_{equ} inférieur aux billes composées uniquement de la matrice sauf pour les billes de K-carrageenan. Ces dernières ont un q_{equ} de 192.3 [mg/g] inférieur au q_{equ} des billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% valant 212.8 [mg/g]. L'algue a un paramètre q_{equ} inférieur au paramètre q_{equ} des billes composées de la matrice et de la matrice + algue.

Dans le tableau 14, le paramètre K varie d'une matrice à l'autre. Par exemple, les billes d'alginate 2% ont un paramètre K de 9.88E-04 [$g/mg \cdot min$] alors que les billes de chitosan 2% ont un K de 3.65E-03 [$g/mg \cdot min$]. Cependant, les billes de chitosan 2% et les billes de K-carrageenan 2% ont un K proche, respectivement de 3.65E-03 [$g/mg \cdot min$] et de 3.31E-04 [$g/mg \cdot min$]. Les billes encapsulant de l'algue ont un K supérieur aux billes composées uniquement de la matrice sauf pour les billes d'alginate. Par exemple, les billes de chitosan 2% ont un paramètre K de 3.65E-03 [$g/mg \cdot min$] supérieur au paramètre K des billes de chitosan 2% + algue 4.75% qui vaut 5.29E-03 [$g/mg \cdot min$]. Les billes d'alginate 2% ont un K de 9.88E-04 [$g/mg \cdot min$] légèrement supérieur aux K des billes d'alginate 2% + algue 4.75% valant 9.48E-04 [$g/mg \cdot min$]. L'algue a un paramètre K inférieur au paramètre K des billes composées de la matrice et de la matrice + algue. Le K de l'algue vaut 6.38E-04 [$g/mg \cdot min$],

ce qui est inférieur au K des billes d'alginate valant $9.88E-04$ [g/mg*min] et des billes d'alginate + algue valant $9.48E-04$ [g/mg*min].

Du point de vue du R^2 , les résultats sont proches de 1 ce qui montre que le modèle du pseudo 2^e ordre s'applique bien aux cinétiques d'adsorption du cuivre.

9.6.8. Influence de la taille des billes sur la cinétique d'adsorption

Afin de comparer l'influence de la taille des billes sur la cinétique d'adsorption du cuivre, des billes d'alginate 2% ainsi que des billes d'alginate 2% + algue 4.75% ont été faites avec une seringue munie d'une aiguille pour obtenir des billes de petit diamètre et d'une seringue sans aiguille dans le but d'avoir des billes d'un diamètre plus élevé. Le tableau 15 permet d'apprécier la taille des billes. Les valeurs permettant d'obtenir les diamètres moyens par le nombre se trouvent en annexe 14.

Tableau 15 : diamètre moyen par le nombre des billes d'alginate faites avec ou sans aiguille de seringue

| | diamètre par le nombre [mm] | R^2 |
|--|-----------------------------|-------|
| billes alginate 2% avec aiguille | 2.32 | 0.14 |
| billes alginate 2% + algue 4.75% avec aiguille | 3.20 | 0.26 |
| billes alginate 2% sans aiguille | 3.67 | 0.2 |
| billes alginate 2% + algue 4.75% sans aiguille | 4.62 | 0.29 |

Dans le tableau 15, les billes faites avec l'aiguille de seringue ont un diamètre inférieur aux billes faites sans aiguille de seringue. Par exemple, les billes d'alginate 2% faites avec l'aiguille ont un diamètre de 2.32 alors que les billes faites sans l'aiguille ont un diamètre de 3.67mm. Les billes composées uniquement de la matrice ont un diamètre inférieur aux billes comportant de l'algue que ce soit avec ou sans l'aiguille. La différence de diamètre entre les billes d'alginate 2% faites avec et sans la seringue vaut 1.35mm alors que celle des billes d'alginate 2% + algue 4.75% vaut 1.42mm.

La figure 46 permet d'apprécier la cinétique d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 2% d'un diamètre moyen de 2.32mm et des billes d'alginate 2% d'un diamètre moyen de 3.67mm.

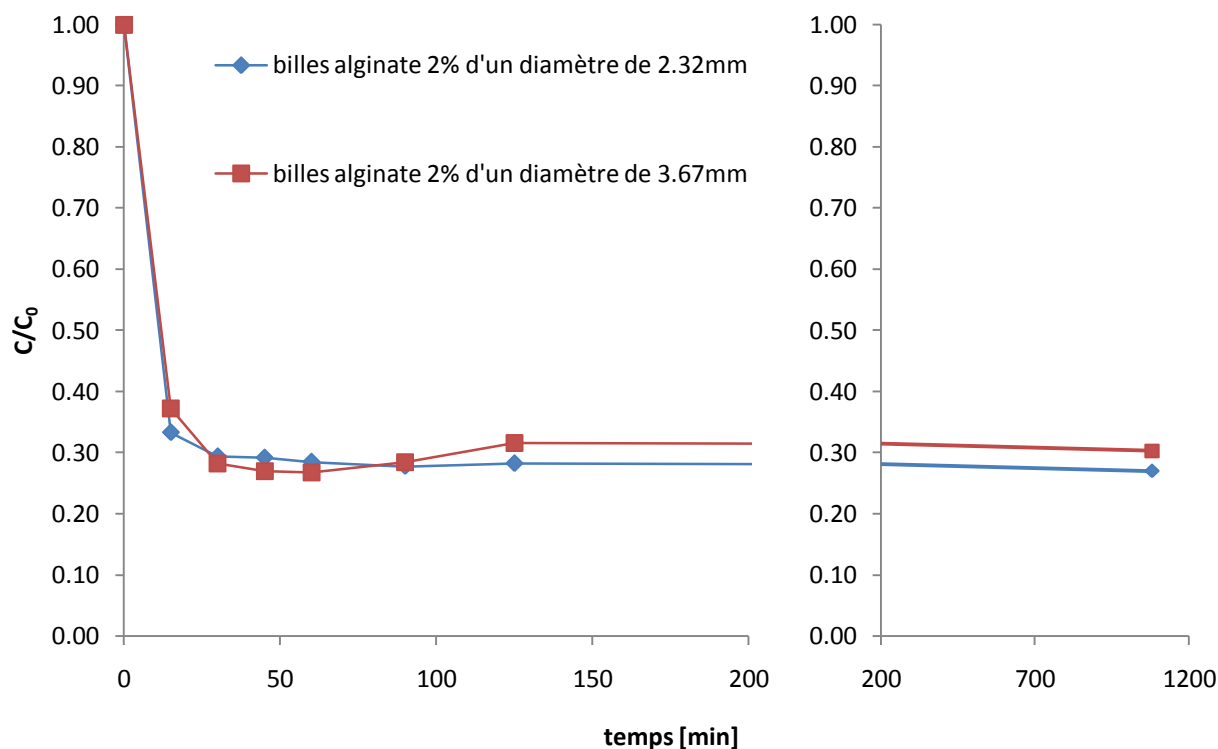


Figure 46: cinétique d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 2% de 2.32mm et de 3.67mm. Conditions : pH 5, T 25°C, C0 :1g/l

La courbe de calibration de l'AAS pour la cinétique d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 2% d'un diamètre de 2.32mm et de 3.67mm se trouve en annexe 8.7.

La figure 46 représente le pourcentage de cuivre résiduel dans la solution en fonction du temps.

Il est intéressant de relever dans la figure 46 que les deux cinétiques d'adsorption du cuivre suivent une même tendance. Les deux courbes se superposent pendant presque toute l'expérience. La capacité d'adsorption est quasi identique dans les deux cas. Les courbes atteignent un plateau après une durée de 30 minutes environ.

La figure 47 permet d'apprécier la cinétique d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 2% + algue 4.75% d'un diamètre moyen de 3.20mm et des billes d'alginate 2% + algue 4.75% d'un diamètre moyen de 4.62mm.

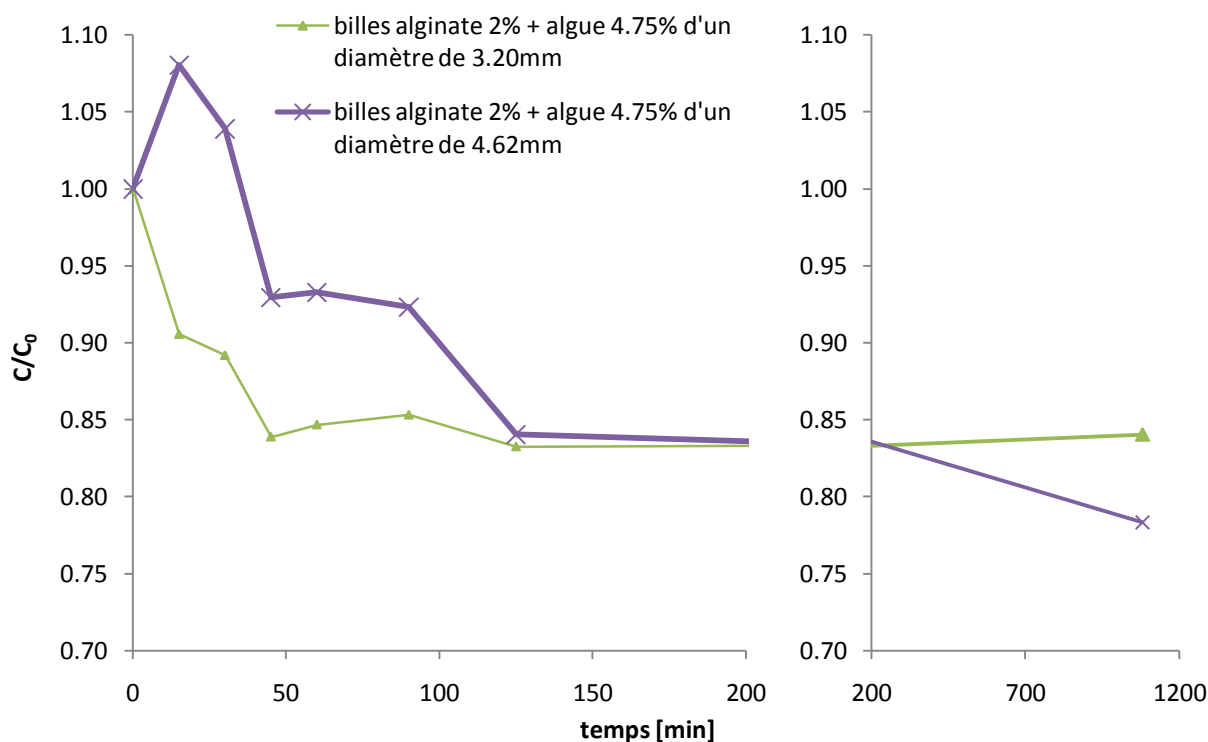


Figure 47 : cinétique d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 2% + algue 4.75% de 3.18mm et de 4.62mm. Conditions : pH 5, T 25°C, C0 :1g/l

La courbe de calibration de l'AAS pour la cinétique d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 2% + algue 4.75% d'un diamètre de 3.20mm et de 4.62mm se trouve en annexe 8.7.

La figure 47 représente le pourcentage de cuivre résiduel dans la solution en fonction du temps.

Dans la figure 47, les billes d'alginate 2% + algue 4.75% d'un diamètre de 3.20mm adsorbent plus rapidement le cuivre que les billes d'un diamètre de 4.62mm. La courbe de la cinétique d'adsorption mesurée pour les billes d'un diamètre de 4.62mm monte durant les 15 premières minutes avant de descendre sans atteindre un réel plateau. En ce qui concerne les billes d'un

diamètre de 3.20mm, elles atteignent un plateau après 40 minutes d'adsorption. Il est également intéressant de noter que les deux courbes ne se superposent pas.

9.7. Adsorption en lit fixe

L'objectif final de ce travail de diplôme est d'utiliser des billes de chitosan 2% dans une colonne en lit fixe et d'adsorber une solution de cuivre. Le chitosan utilisé est de qualité industrielle. Les billes ont été faites avec une aiguille de seringue reliée à une pompe péristaltique. Ce système est expliqué dans le point 8.3.26. La figure 48 permet d'apprécier la colonne en lit fixe avec des billes de chitosan 2% après adsorption du cuivre leur donnant cette couleur bleue. Une découpe transversale des billes du lit fixe est visible dans la figure 49. Des fissures dans le lit fixe apparaissent dans la figure 50.

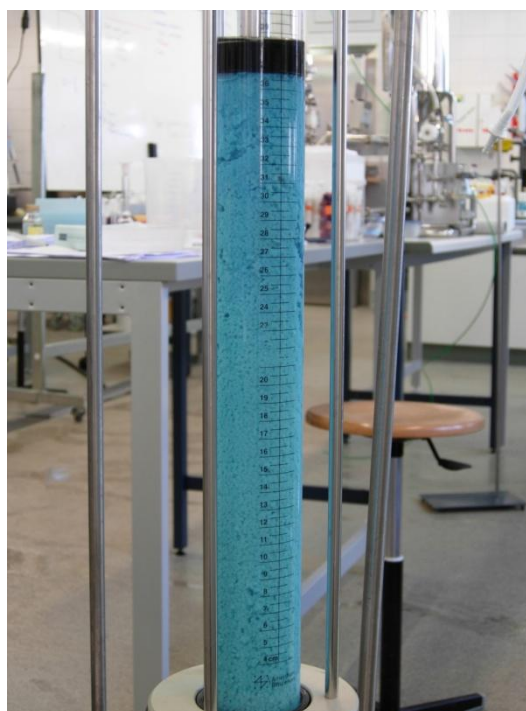


Figure 48 : colonne d'adsorption en lit fixe avec des billes de chitosan 2%

Dans la figure 48, les billes de chitosan 2% deviennent bleues ce qui montre l'adsorption du cuivre. Dans le haut de la colonne, des fissures survenues lors de l'adsorption sont visibles.



Figure 49 : fissures dans le lit fixe

Dans la figure 49, des fissures présentes dans le lit d'adsorption des billes de chitosan 2% sont bien visibles. Ces fissures ont une taille de quelques centimètres. Ce phénomène est dû à une contraction des billes de chitosan 2% lors de l'adsorption. Cette contraction des billes avec le chitosan industriel est moindre par rapport au chitosan analytique où de larges fissures se forment. Le diamètre moyen par le nombre des billes de chitosan 2% de qualité industrielle avant adsorption est de 2.63mm et de 2.49mm après adsorption.



Figure 50 : découpe transversale des billes de chitosan 2%

Dans la figure 50, la découpe transversale montre que la résine adsorbe jusqu'au centre du lit. Il est clair que durant l'adsorption, des canaux préférentiels sont choisis par la solution et ceci d'une manière visible.

9.7.1. Courbes de percée

Lors de l'adsorption en lit fixe, la solution appauvrie en cuivre est récoltée puis analysée avec l'AAS. Ces mesures permettent d'établir des courbes de percée afin d'obtenir la capacité d'adsorption en mg de cuivre par gramme d'adsorbant et de déterminer les paramètres de l'équation de Bohart-Adams. La figure 51, essai 5, est un exemple des courbes de percée obtenues. L'intégralité des courbes de percée se trouve en annexe 15. Leur capacité d'adsorption statique, dynamique et les paramètres de Bohart Adams sont résumés dans le tableau 16. Les linéarisations de Bohart-Adams se trouvent en annexe 16.

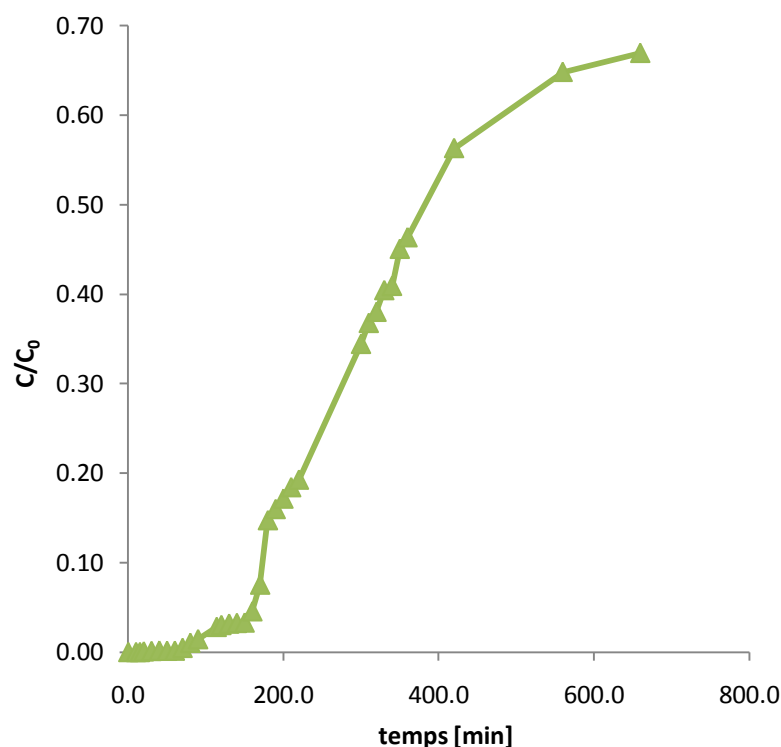


Figure 51 : courbe de percée avec des billes de chitosan 2%, essai 5. Conditions : pH 5, T 25°C, C0 :1g/l

La courbe de calibration de l'AAS pour la courbe de percée par des billes de chitosan 2% de qualité industrielle se trouve en annexe 8.5.

La figure 46 représente le pourcentage de cuivre résiduel dans la solution en fonction du temps.

Dans la figure 51, la courbe de percée de 0 jusqu'à 160 minutes suit un plateau puis monte linéairement jusqu'à 420 minutes avant d'atteindre un nouveau plateau. Il faudrait plusieurs jours pour arriver à une concentration de cuivre égale à la sortie comme à l'entrée.

En calculant l'air au-dessus de la courbe, il est possible d'obtenir la capacité d'adsorption statique en mg de cuivre adsorbé par gramme d'adsorbant. La capacité d'adsorption statique correspond à la capacité d'adsorption totale des billes. La capacité d'adsorption dynamique représente l'aire au-dessus de la courbe de percée jusqu'à ce que du cuivre soit détecté à la sortie de la colonne d'adsorption correspondant au début de la montée de la courbe de percée.

Tableau 16 : capacité d'adsorption statique [mg/g], capacité d'adsorption dynamique [mg/g], paramètres K [$L/(min \cdot g)$] et q_{max} [g/gads] pour les courbes de percée

| | essai 1 | essai 2 | essai 3 | essai 4 | essai 5 |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| capacité statique [mg/g] | 250.32 | 99.81 | 109.28 | 105.39 | 287.69 |
| capacité dynamique [mg/g] | - | - | - | - | 34.44 |
| K [$L/(min \cdot g)$] | 0.05 | 0.00 | 0.03 | 0.02 | 0.01 |
| q_{max} [mg/gads] | 241.60 | 31.00 | 60.00 | 61.00 | 279.00 |
| R^2 | 0.98 | 1.00 | 0.99 | 0.98 | 1.00 |

Dans le tableau 16, la capacité d'adsorption statique d'adsorption des essais 1 et 5 est comparable. Ceci est également visible pour les essais 2, 3 et 4. La capacité d'adsorption statique des essais 1 et 5 correspondent à la capacité d'adsorption obtenue lors de l'isotherme d'adsorption du cuivre par les billes de chitosan 2% de qualité industrielle de la figure 33. Les essais 2, 3 et 4 ont une capacité d'adsorption 2,5 fois moindre par rapport aux essais 1 et 5.

La capacité d'adsorption dynamique a pu être calculée seulement pour l'essai 5. Elle est inférieure à la capacité d'adsorption statique.

Le paramètre K est très variable d'un essai à l'autre. Il désigne la constante de vitesse de transfert de matière. La valeur maximale concerne l'essai 1 avec un K de 0.046 et la valeur minimale pour l'essai 2 avec un K de 0.004.

Le paramètre q_{\max} des essais 1 et 5 est proche, à savoir respectivement un q_{\max} de 0.242 et 0.279. En ce qui concerne les essais 2, 3 et 4, le paramètre q_{\max} est semblable mais inférieur au q_{\max} de l'essai 1 et 5. Le q_{\max} de l'essai 2 vaut 0.031, celui de l'essai 3, 0.060 et celui de l'essai 4, 0.061. Seulement les essais 1 et 5 ont un q_{\max} proche de la capacité d'adsorption statique.

Les R^2 sont très proches de 1 ce qui signifie que le modèle de Bohart-Adams s'applique bien aux courbes de percée avec des billes de chitosan 2%.

10. Discussion

10.1. Microscopie électronique des billes

Avant d'être mises au microscope, les billes ont dû être séchées à 85°C. Elles ont donc perdu une grande quantité d'eau, ce qui a diminué leur diamètre de 2 à 3 fois dans certains cas. Cette contraction a pu former les stries visibles sur un grand nombre de billes comme démontré dans la figure 9. Des surfaces plates sur les billes de la figure 9 proviennent du support sur lequel elles se trouvent. Dans les figures 9, 12 et 16, il y a présence de fissures sur le support que l'on retrouve également sur les billes d'alginate 2% de la figure 9. Ces fissures sont dues au craquèlement du platine recouvrant le support et les billes et ne sont que superficielles.

Les billes d'alginate 2% de la figure 10 semblent avoir deux structures : la plus lisse recouvre la striée. En manipulant les billes, il se peut que la surface externe de la bille ait été écorchée permettant d'apercevoir la couche intérieure de la bille d'alginate 2%.

Les billes composées d'algue dans les figures 12 et 18 sont bosselées en raison de la présence d'algue. Les billes d'alginate 2% + algue 4.75% ont également plus de matières sèches que les billes composées de la matrice. Lors du séchage à 85°C, il ne reste que de l'alginate et des algues. Etant donné la teneur supérieure en algue par rapport à l'alginate, des cavités vont se former lors du séchage.

Dans les cavités des figures 13, 14 et 15, il y a présence de NaCl et de CaCl₂. Il est clair que les billes d'alginate 2% + algue 4.75% ont été faites dans du CaCl₂ pouvant laisser des résidus sur la bille. Cependant ces billes ont été lavées plusieurs fois et conservées dans de l'eau déminéralisée. Il se peut qu'elles n'aient pas été lavées assez de fois. Le NaCl présent peut provenir de deux sources à savoir de l'algue qui provient du Mékong, un fleuve salé ou du sodium présent dans l'alginate qui aurait complexé avec le chlore. Ces traces de NaCl n'ont pas été observées dans les billes d'alginate 2% de la figure 9, ce qui montre qu'il n'y a

pas de complexation du sodium avec le chlore mais que l'algue apporte une certaine source de NaCl. Cependant, si l'algue contenait du NaCl, il serait également présent sur la surface des billes de chitosan 2% + algue 4.75% de la figure 18. Les zones des billes n'ont néanmoins pas toutes été analysées.

Les billes de chitosan 2% de la figure 16 ont une surface lisse mais une partie de la bille est retournée à l'intérieur comme un coquillage. Ceci peut être dû à la force engendrée lors de la formation des billes entre la solution et le liquide gélifiant. Il se peut également que la distance entre la solution et le liquide ne soit pas assez longue, ce qui ne permettrait pas à la solution de former une goutte parfaitement sphérique.

Les billes de chitosan 2% + algue 4.75% de la figure 18 ne sont pas sphériques ce qui est dû à la grande viscosité du mélange ne permettant pas de former des gouttes à la sortie de la seringue totalement rondes mais allongées. La solution chitosan 2% + algue 4.75% n'étant pas totalement homogène, les billes formées contenaient des parties uniquement de chitosan 2% et d'autres uniquement d'algue ce qui est visible à la figure 19. Par conséquent, il faudrait mieux homogénéiser la solution en utilisant un ultraturax et diminuer la viscosité en chauffant afin de faire des billes sphériques.

10.2. Diamètres des billes

Le diamètre des billes est un paramètre important. En effet, lorsque les billes ont un diamètre supérieur, la surface d'échange spécifique est de même supérieure, ce qui améliore le pouvoir adsorbant.

Tout d'abord dans le tableau 9, la forme des billes n'est pas totalement sphérique ce qui peut poser problème pour la détermination du diamètre. Il a donc fallu automatiser la mesure du diamètre en mesurant horizontalement par rapport au support.

Le diamètre des billes est principalement tributaire de la viscosité de la solution. Un mélange avec une teneur plus élevée en liant ou algue donne une viscosité plus élevée. Ainsi la

solution s'attachera plus longtemps à la seringue avant de se détacher formant ainsi des plus grosses billes.

Les billes comportant des algues ont naturellement un diamètre supérieur que les billes composées uniquement de la matrice car les algues prennent de la place dans les billes. Ceci est également dû à la teneur plus élevée en matière sèche des billes d'algue et à la viscosité de la solution plus élevée.

D'une matrice à l'autre, le diamètre des billes diffère car la viscosité des solutions est dissemblable. D'une manière optimale, plus la viscosité est faible, plus les gouttes se détacheront rapidement et facilement de l'embout de la seringue et plus les billes auront un diamètre petit. Afin de comparer idéalement le diamètre des billes, il faudrait former ces dernières avec des solutions de même viscosité. Un moyen de diminuer cette viscosité est de chauffer la solution.

L'écart type est satisfaisant. D'une manière générale, les billes encapsulant l'algue ont un écart type plus grand. Quand l'opérateur fait des billes d'algue, il doit exercer une force supérieure sur la seringue car la solution composée de liant et d'algue est très visqueuse. La solution sort de la seringue par à-coups ce qui engendre des billes allongées et des diamètres plus grands. L'écart type des billes de chitosan 2% + algue 4.75% est élevée car la solution était très difficile à extruder et demandait donc beaucoup de force ce qui faisait sortir la solution par à-coups.

Concernant la méthode par photographie, elle est relativement simple mais encore faut-il que les billes soient bien au centre de la photo ce qui, dans le cas contraire, pourrait les agrandir du fait de la perspective et influencer l'écart type.

Les figures 21 et 22 permettent d'apprécier la répartition du diamètre des billes. La répartition de la figure 21 suit la loi de Gauss donnant un pic. Il est appréciable de remarquer pour les billes de chitosan 2% que 34% des billes ont un diamètre de 6.08 mm. La majorité des billes ont un même diamètre, ce qui est important pour la caractérisation d'un système

modèle. Il y a quand-même des valeurs limites telles que des billes avec un diamètre de 7.28mm.

Les billes d'alginate 2% + algue 4.75% sont réparties d'une manière plus homogène. Les diamètres sont donc mieux distribués ce qui ne facilite pas la tâche pour la caractérisation d'un système modèle. Les algues ont une influence sur la répartition non homogène des billes. Le mieux serait d'automatiser la production des billes par l'utilisation d'un hachoir à viande ou d'une pompe à vis excentrée.

10.3. Densité des billes

Dans le tableau 10, la densité de toutes les billes est supérieure à celle de l'eau (0.998g/cm³), ce qui permet de dire que les billes ne flottent pas mais coulent.

Les billes contenant des algues ont une densité supérieure aux billes composées uniquement de la matrice. Dans une bille d'algue, la teneur en matière sèche est supérieure aux billes composée uniquement de la matrice. Le réseau liant-algue est plus dense.

La densité des billes d'alginate 2% et 3% est quasi identique. Ceci est également visible pour les billes de K-carrageenan 2% et 4% + algue 4.75%. Afin de déterminer la densité des billes, celles-ci ont été mises sur du papier afin de pomper le surplus d'eau présent. Il est possible que le temps de contact des billes avec le papier n'a pas été le même pour tous les essais. Il est ainsi possible que les billes égouttées n'avaient pas la même teneur en eau et ceci a pu influencer la mesure de la densité.

10.4. Isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue et influence d'un prétraitement

Dans la figure 23, l'algue non traitée a une capacité d'adsorption bien plus élevée que celle de l'algue traitée au NaOH, HCl et NaCl. Un traitement conventionnel de désorption, régénération ne permet pas d'augmenter la capacité de l'adsorbant brut. La courbe de l'isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue non traitée est bien plus raide que celle de l'algue traitée. Une adsorption forte se produit pour l'algue traitée même à des concentrations faibles en cuivre. Il est donc judicieux d'utiliser l'algue brute sans traitement pour la suite des essais.

L'algue utilisée a une capacité d'adsorption moyenne en comparaison avec les autres algues présentes dans le tableau 5. Une recherche théorique de la capacité d'adsorption des algues disponibles sur le marché aurait dû être faite avant cette étude afin de commander l'algue ayant le pouvoir adsorbant maximal.

Les mesures de l'annexe 17 ont une très bonne reproductibilité ce qui est important pour caractériser une méthode afin qu'elle soit fiable.

10.5. Influence du NaCl présent sur l'algue

En regardant le tableau 11, il est évident qu'une dialyse permet d'éliminer en grande partie le NaCl présent sur l'algue, ce qui peut être bénéfique pour l'adsorption. Il se pourrait que la faible capacité d'adsorption de l'algue soit due à la présence même du NaCl. Afin d'affirmer cette hypothèse, une isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue et de l'algue dessalée a été faite. Dans la figure 24, l'isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue dessalée a une capacité d'adsorption inférieure à celle de l'algue salée. La présence de NaCl sur l'algue ou sur les billes composées d'algue n'a donc pas d'influence sur la capacité d'adsorption.

L'algue salée a même une capacité d'adsorption légèrement supérieure. Pour la suite du travail, il faut donc mieux utiliser l'algue salée brute.

10.6. Influence du pH sur l'isotherme d'adsorption du cuivre par de l'algue

L'assimilation spécifique des métaux augmente généralement avec le pH. Cette hypothèse est totalement vérifiée dans la figure 25. La capacité d'adsorption maximale est à des valeurs pH de 6 et 7. Les sites actifs déprotonés du biosorbant sont plus disponibles pour l'adsorption des métaux lourds quand la concentration des ions H^+ diminue dans la solution. Le pH affecte la solubilité des métaux et l'état d'ionisation des groupes fonctionnels (carboxylate, phosphate et des groupes amines) de la paroi cellulaire des algues. Le carboxylate et les groupes phosphate portent les charges négatives qui permettent aux algues d'être de puissants biosorbants de cations. Par exemple, un pH optimal pour l'adsorption de cuivre d'une algue marine *E.maxima* est de 5.8–8.5 ce qui correspond aux valeurs obtenues avec notre algue. (Esposito et al. 2002)

Le pH est le facteur le plus important dans le procédé de biosorption des métaux. Il faut donc l'optimiser pour chaque biosorbant et pour chaque métal afin d'avoir une adsorption maximale. Cependant, il est clair que ces paramètres ne peuvent pas être appliqués dans toutes les situations de traitement d'eau industrielle ou de lac.

10.7. Isotherme d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate

Dans la figure 26, les billes d'alginate 2% ont une capacité d'adsorption supérieure à l'algue ce qui est surprenant. Les algues sont connues comme étant de puissants biosorbants mais il est évident que cette capacité d'adsorption varie fortement d'une espèce d'algue à l'autre tel qu'il est possible de le voir dans le tableau 5. Le problème est que l'algue utilisée dans cette étude provient du Vietnam mais ni le genre ni l'espèce ne sont connus. Dès lors il est

impossible de trouver des valeurs théoriques de référence pour cette algue et donc de vérifier sa faible capacité d'adsorption. L'algue est donc l'adsorbant limitant dans les billes d'alginate 2% + algue 4.75% par exemple.

Une courbe d'adsorption théorique des billes d'alginate 2% + algue 4.75% a été réalisée et ne correspond pas du tout à la courbe obtenue lors des essais. Il est clair que cette droite théorique dépend des courbes de l'algue et des billes d'alginate 2%.

La courbe théorique est construite à partir de la courbe de l'algue et des billes d'alginate 2%. Si une de ces courbes est fautive ou favorisée, la courbe théorique l'est également. La capacité d'adsorption inférieure des billes d'alginate 2% + algue 4.75% par rapport à la courbe théorique pourrait provenir du diamètre des billes. En effet, dans le tableau 9, les billes d'alginate 2% ont un diamètre moyen par microscopie de 3.67 mm et les billes d'alginate 2% + algue 4.75% un diamètre moyen de 4.62 mm. La différence entre les deux diamètres moyens est de 0.95 mm. Les billes d'alginate 2% ont donc une plus grande surface spécifique d'échange ce qui améliore leur capacité d'adsorption et influence la courbe théorique vers le haut. Les billes d'alginate 2% + algue 4.75% ont une surface d'échange inférieure ce qui diminue leur capacité d'adsorption. Il faudrait avoir des billes de même diamètre pour une comparaison optimale entre la courbe des billes d'alginate 2% + algue 4.75% et la courbe théorique.

La durée de l'expérience de l'isotherme a duré 16 heures. Le temps pour arriver à l'équilibre est de 3 heures pour la cinétique. L'isotherme est donc à l'équilibre.

Il faut également mentionner que la courbe initiale des billes d'alginate 2% est raide. Il y a une forte adsorption même à des concentrations faibles en cuivre.

10.8. Influence de la porosité de la matrice

La porosité et la concentration du liant (alginate, K-carrageenan, chitosan) sont étroitement corrélées. En modifiant la concentration de la matrice, la porosité des billes varie.

Dans la figure 27, les isothermes d'adsorption du cuivre ont une capacité d'adsorption en mg de cuivre adsorbé par gramme d'adsorbant. En ne considérant aucun effet de la porosité, les courbes des billes d'alginate 2% et des billes d'alginate 3% devraient se superposer, or ce n'est pas le cas. Le même phénomène se passe pour tous les autres types de billes que ce soit avec le chitosan dans la figure 28 ou le K-carrageenan dans la figure 29. Le pourcentage de liant a donc une influence sur la capacité d'adsorption.

Dans la figure 28, l'augmentation de la concentration de chitosan a pour conséquence de diminuer la capacité d'adsorption. Ceci correspond tout à fait aux études faites par Zaho et al. en 2006 portant sur l'influence de la porosité des billes de chitosan sur l'adsorption de cuivre. L'augmentation de la concentration de chitosan diminue la porosité des billes. La capacité d'adsorption est fortement corrélée aux sites de liaisons des groupes amines en ce qui concerne les billes de chitosan. Ainsi quand la porosité est importante, une grande quantité de groupes amines sont exposés ce qui permet d'augmenter la capacité d'adsorber les ions métalliques.

Dans les figures 27 et 29, l'augmentation de la concentration d'alginate ou de K-carrageenan a pour conséquence une augmentation de la capacité d'adsorption. Il se peut qu'une faible augmentation d'alginate ou de K-carrageenan dans les billes n'ait que très peu d'effet sur la porosité. Dès lors, une concentration plus élevée en liant permet d'obtenir une capacité d'adsorption supérieure. Il serait intéressant de pousser l'étude à des concentrations supérieures afin de voir si la capacité d'adsorption diminue à cause d'un réseau d'alginate ou de K-carrageenan plus dense et d'une porosité de plus en plus minime. Cependant, des contraintes physiques empêchent la formation de billes à teneur élevée en liant à cause de la forte viscosité de la solution. Ceci est également applicable pour les billes d'alginate + algue

dont la faible diminution de porosité engendrée par une augmentation de liant n'a pas d'effet majeur sur la capacité d'adsorption.

Au contraire, les billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% ont une capacité d'adsorption supérieure aux billes de K-carrageenan 4% + algue 4.75%. Quand la porosité est grande, une importante quantité des groupes du K-carrageenan et de l'algue sont exposés ce qui permet d'augmenter la capacité d'adsorber les ions métalliques. Il faut également signaler une plus grande différence dans la teneur en K-carrageenan entre les deux essais.

10.9. Influence de la biomasse dans les billes d'alginate

Dans la figure 30, la capacité d'adsorption des billes d'alginate 2% + algue 9.1% est supérieure aux billes d'alginate 2% + algue 4.75%. Une plus grande teneur en algue au sein de la bille amène un plus grand nombre de sites actifs permettant d'adsorber plus de cuivre. Il existe cependant une contrainte d'ordre physique car il est très compliqué de concevoir des billes avec une teneur élevée en algue. Il faut que la mécanique soit assez robuste pour permettre de faire des billes depuis une solution très visqueuse et que les billes se forment au contact du CaCl_2 . Il est évident qu'il faut une certaine teneur en liant pour enrober un pourcentage élevé d'algue ce qui pourrait diminuer la porosité à terme et donc l'adsorption.

Au niveau des contraintes mécaniques, deux systèmes ont été mis en évidence dans les figures 3 et 4. La pompe mono à vis excentrée pourrait être un moyen très utile avec une utilisation à faibles débits et sans grande quantité de solution. Par contre, le coût est élevé et la conception bien plus longue et hasardeuse surtout au niveau du double manteau et de l'hélice. Le hachoir à viande avec une sortie verticale et adaptable au niveau du diamètre est un système bon marché avec un débit manuel et une charge de solution faible au départ. Par contre, il est impossible de produire une quantité industrielle par rapport à la non-automatisation du système. Le hachoir à viande est un système en cours d'élaboration avec une collaboration du système industriel de la Hes-So de Sion.

10.10. Isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de K-carrageenan

Dans la figure 31, l'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de K-carrageenan 2% n'atteint pas de plateau mais monte d'une manière continue. Il serait donc judicieux de faire des essais avec des concentrations initiales en cuivre supérieures à 1000mg/L afin de voir l'évolution de la courbe au-delà des points testés.

La courbe des billes de K-carrageenan 2% est concave, dite non favorable, ce qui permet de dire que les billes de K-carrageenan 2% ont une capacité d'adsorption très limitée à faibles concentrations en cuivre. Elles seraient donc moins propices à des utilisations d'adsorption pour des eaux de lacs à faibles concentrations en cuivre (voir tableaux 3 et 4).

L'algue a une capacité d'adsorption supérieure à celle des billes de K-carrageenan 2%. Il existe différents types de carrageenan en fonction du nombre et de la position du groupe sulfate, le principal site de liaison aux métaux lourds. La capacité d'adsorption des métaux lourds par le carrageenan est donc corrélée au degré de sulfatation. La liaison provient d'une attraction électrostatique entre le groupe de sulfate d'ester et le métal (Veroy 1970). Le K-carrageenan utilisé a peut-être un nombre réduit de groupes sulfates, ce qui diminue la capacité d'adsorption. Il se peut également que l'affinité entre le K-carrageenan et le cuivre ne soit pas optimale, ce qui limite grandement l'adsorption.

La courbe des billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% et la courbe théorique des billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% se superposent bien. Il y a donc un très bon accès du cuivre aux algues encapsulées par le K-carrageenan.

10.11. Isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan

Dans la figure 32, les billes de chitosan 2% ont une capacité d'adsorption maximale de 210mg de cuivre par gramme d'adsorbant ce qui est bien plus que les billes de chitosan 2% + algue 4.75% et que l'algue. Le chitosan utilisé est de qualité analytique. Il se peut donc qu'une grande quantité de sites actifs (groupes amines) soient présents, traduisant une capacité d'adsorption élevée.

La courbe des billes de chitosan 2% est très raide et le plateau très vite atteint avec une concentration à l'équilibre de 200mg/L. Une adsorption forte et importante se produit même avec des solutions de cuivre diluées. Le cuivre a très certainement une grande affinité pour le chitosan ce qui améliore l'adsorption.

La courbe théorique et la courbe expérimentale des billes de chitosan 2% + algue 4.75% se superposent bien. Il y a donc une très bonne accessibilité du cuivre aux adsorbants que ce soit pour l'algue ou le chitosan.

10.12. Isotherme d'adsorption du cuivre par du Chitosan industriel et du chitosan de qualité analytique

Dans la figure 33, les courbes du chitosan analytique et industriel suivent une même tendance. Les isothermes d'adsorption du cuivre par les billes de chitosan 2% de qualité analytique et industrielle se superposent au début jusqu'à une concentration à l'équilibre de 28mg/L ce qui montre une même affinité à des faibles concentrations cuivre. Par la suite, les deux isothermes d'adsorption du cuivre par les billes de chitosan 2% de qualité analytique et industrielle se séparent et atteignent un plateau avec une capacité d'adsorption de 210mg/g pour l'analytique et de 240mg/g pour l'industriel. La capacité d'adsorption supérieure du chitosan industriel provient du degré de déacétylation. En effet, le chitosan analytique a un taux de déacétylation de 75% alors que celui du chitosan industriel approche les 93%. Lors de

la déacétylation de la chitine pour former du chitosan, les groupes acétyles sont enlevés permettant de libérer les groupes amines, les sites actifs liant le cuivre.

En résumé, plus le degré de déacétylation est élevé, plus le chitosan est capable d'adsorber du cuivre. Les valeurs du degré de déacétylation pour le chitosan industriel sont visibles en annexe 18.

La courbe initiale des deux isothermes d'adsorption du cuivre est très raide ce qui traduit une grande affinité entre le chitosan et le cuivre. Une adsorption forte et importante se produit même avec des solutions de cuivre diluées.

Economiquement, le chitosan industriel est beaucoup plus rentable que le chitosan analytique. Pour un coût modique, le chitosan industriel a une capacité d'adsorption élevée.

10.13. Résumé des isothermes d'adsorption du cuivre par des différentes billes

Dans la figure 34, les billes de chitosan 2% ont une capacité d'adsorption supérieure par rapport aux billes d'alginate 2% et aux billes de k-carrageenan 2%. La courbe initiale des billes de chitosan 2% est très raide ce qui signifie une bonne adsorption à des concentrations faibles en cuivre ce qui n'est pas le cas pour les autres adsorbants testés. L'algue, d'une manière générale, n'a pas rempli nos attentes car elle a une capacité d'adsorption très faible par rapport aux autres billes.

Dans la figure 35, les billes de chitosan 2% + algue 4.75% ont la capacité d'adsorption la plus élevée. La courbe initiale est également raide.

La capacité d'adsorption des billes de chitosan 2% est de 210mg/g alors que celle des billes de chitosan 2% + algue 4.75% de 93mg/g. En vue de ces résultats, l'adsorbant de choix reste le chitosan. L'algue limite la capacité d'adsorption. Pour les essais d'adsorption en lit fixe, seulement des billes de chitosan 2% seront utilisées.

10.14. Comparaison des paramètres de Langmuir

Les paramètres de l'isotherme d'adsorption de Langmuir sont présentés dans le tableau 12. Un seul des isothermes d'adsorption du cuivre ne suit pas du tout le modèle de Langmuir. Il s'agit du K-carrageenan 2% avec une valeur R^2 de 0.008, un q_{\max} de 1428 [mg/gads] et un K de 0 [mg/L].

En ce qui concerne q_{\max} [mg/gads] pour les billes composées de la matrice, celui des billes de d'alginate 2% est inférieur aux q_{\max} des billes de chitosan 2%. Le chitosan est donc un adsorbant de choix ce qui confirme son utilisation pour l'adsorption en lit fixe. Il peut adsorber au maximum 208mg de cuivre par gramme d'adsorbant.

Dans le tableau 12, les billes encapsulant l'algue ont un q_{\max} inférieur aux billes composées uniquement de la matrice. Ceci confirme la faible capacité d'adsorption des billes encapsulant l'algue par rapport aux billes composées de la matrice, observée dans les isothermes d'adsorption du cuivre des figures 34 et 35. Il est clair que l'algue limite la capacité d'adsorption des billes encapsulant l'algue. Par contre, les billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% ont une valeur q_{\max} proche de celle de l'algue. L'algue et le K-carrageenan ont une capacité d'adsorption proche. Dans ce cas, il n'y a pas d'agent limitant l'adsorption.

En ce qui concerne le paramètre K [mg/L], plus il est petit, plus grande sera l'affinité entre l'adsorbant et le cuivre. Les billes de chitosan 2% ont le paramètre K le plus bas. Il est donc possible de dire que les billes de chitosan 2% ont une affinité supérieure avec le cuivre par rapport aux billes d'alginate 2% et aux billes de K-carrageenan 2%. Les billes encapsulant des algues ont une affinité avec le cuivre supérieure par rapport aux billes composées uniquement de la matrice sauf dans le cas du chitosan. Les billes de chitosan 2% ont quant à elles une affinité avec le cuivre supérieure lorsqu'elles n'encapsulent pas d'algue. Les billes de chitosan 2% ont la meilleur affinité avec le cuivre ce qui confirme son utilisation dans l'adsorption en lit fixe.

10.15. Isotherme d'adsorption du cuivre par pour des concentrations faibles en cuivre

Il est très important d'étudier le comportement des adsorbants avec des concentrations faibles en cuivre tel qu'il est possible de trouver dans l'environnement. Dans la figure 36, la courbe des billes de chitosan 2% a une courbe initiale très raide. A de très faibles concentrations de cuivre, la totalité du cuivre est adsorbée aisément. La courbe de l'algue est certes moins raide que celle du chitosan 2% mais est linéaire.

10.16. Nombre de cycles d'utilisation des billes de chitosan 2%

Une fois l'adsorption finie, il est nécessaire de désorber l'adsorbant afin de le réutiliser. Cependant, un adsorbant a une certaine durée de vie et peut supporter un nombre de cycle d'adsorption/désorption avant de ne plus adsorber du tout. Dans la figure 37, l'éluant permettant de préserver au mieux l'adsorption des billes de chitosan 2% est un traitement au NaOH, HCl et NaCl. Ces éluants permettent de traiter les billes une fois avec une solution basique, une fois avec une solution acide et de régénérer le tout avec du NaCl ce qui paraît être la solution adéquate par rapport aux autres traitements. Il est clair qu'un grand nombre d'éluants n'a pas été testé et mériterait de l'être tel que du citrate de sodium ou du carbonate de sodium. Il serait également intéressant d'étudier l'efficacité de désorption à des pH différents et des concentrations différentes en éluant.

Les billes ont eu des comportements très différents en fonction des éluants testés. Des changements se sont produits au niveau de leur diamètre.

Lors de la désorption avec l'EDTA à pH 8, le diamètre des billes ne varie pas ce qui est positif pour l'adsorption en lit fixe. Le chitosan se dissout dans des solutions à pH acide c'est pourquoi il faut que l'éluant aie un pH basique.

Lors du traitement au NaOH, HCl et NaCl, les billes au contact du NaOH deviennent bleues foncées et se contractent. Cette couleur bleue foncée provient de l'oxydation du cuivre en présence de NaOH. Les billes de chitosan 2% sont faites dans une solution de NaOH 3% permettant de gélifier le chitosan. Lors de la désorption, du NaOH 0.1M est utilisé. Cette concentration de 0.1M est probablement trop importante ce qui a comme effet de contracter les billes. La concentration du HCl 0.001M est trop faible pour interférer sur le diamètre des billes. Après ce traitement, les billes ont un diamètre inférieur à celui du départ, ce qui est négatif pour l'adsorption en lit fixe. La différence de diamètre par le nombre entre les billes avant et après traitement vaut 0.17mm.

Lors du traitement au CaCl_2 , le diamètre des billes ne varie pas, ce qui est positif pour l'adsorption en lit fixe.

Lors du traitement au NaCl et un lavage à l'eau durant 1 heure, les billes de chitosan 2% ont leur diamètre qui augmente avec l'osmose, ce qui est négatif pour l'adsorption en lit fixe. La différence de diamètre par le nombre entre les billes avant et après traitement vaut 0.6mm ce qui est considérable. Peut-être faudrait-il seulement rincer les billes à l'eau déminéralisée et non les laver durant 1 heure.

Il est donc difficile de choisir un éluant pour l'adsorption en lit fixe car le traitement au NaOH, HCl et NaCl permet de préserver au mieux la capacité d'adsorption des billes mais le diamètre de ces dernières diminue et cela est problématique.

10.17. Nombre de cycles d'utilisation des billes d'alginate

Dans la figure 38, la durée de vie des billes d'alginate 2% est la plus longue avec un traitement au NaCl puis un lavage à l'eau durant 1 heure. Cependant le diamètre des billes

augmente, ce qui est dû à l'osmose. La différence de diamètre par le nombre entre les billes avant et après traitement vaut 0.32mm. Afin de supprimer cette augmentation de taille, il est préférable de rincer les billes d'alginate 2% et les billes d'alginate 2% + algue 4.75% que de les laver durant 1 heure. Un lavage rapide à l'eau n'a pas d'effet d'osmose.

Lors de la désorption avec l'EDTA, les billes d'alginate 2% ainsi que les billes d'alginate 2% + algue 4.75% se dissolvent. L'EDTA avec les ions calcium donne un complexe très stable. Lors de la désorption, l'EDTA va donc prendre les ions calcium présents dans les billes d'alginate et ainsi dissoudre la matrice.

Un traitement au NaOH, HCl, NaCl dissout également les billes. Ce phénomène provient du contact du NaOH avec les billes d'alginate 2% et les billes d'alginate 2% + algue 4.75%.

Lors du traitement au NaCl avec un lavage durant 1 heure à l'eau, les billes d'alginate 2% + algue 4.75% se dissolvent car la matrice + algue n'est pas élastique mais rigide. L'augmentation du diamètre des billes détruit la structure de la matrice.

Un traitement au HCl reste une méthode de choix pour les billes d'alginate 2% et les billes d'alginate 2% + algue car il ne modifie pas le diamètre des billes, ce qui est positif pour l'adsorption en lit fixe. Par contre, la durée de vie est minime par rapport à un traitement au NaCl avec un lavage durant 1 heure pour les billes d'alginate 2%.

10.18. Cinétique d'adsorption du cuivre par de l'algue en poudre avec suivi du pH

Le pH est un paramètre essentiel de l'adsorption et peut varier au cours de celle-ci. Dans la figure 40, le pH descend légèrement les premières minutes avant de se stabiliser. Lors de l'adsorption, le cuivre par interaction ionique vient se fixer à l'algue libérant ainsi des molécules d'hydrogène ce qui acidifie la solution (HATIRA et al, 2002). Lorsque la cinétique d'adsorption du cuivre atteint un plateau et qu'il y a équilibre, le pH ne varie quasiment plus car de nouvelles molécules d'hydrogène ne sont pas libérées.

10.19. Cinétique d'adsorption du cuivre par de l'alginate

Dans la figure 41, la courbe initiale de l'algue, des billes d'alginate 2% et des billes d'alginate 2% + algue 4.75% est raide. La vitesse d'adsorption est donc forte et quasi identique entre l'algue à l'état libre et lorsqu'elle est encapsulée.

Après 200 minutes, les trois adsorbants ont atteint un plateau et sont à l'équilibre. Lors des isothermes d'adsorption du cuivre par l'algue, les billes d'alginate 2% et les billes d'alginate 2% + algue 4.75%, le temps des expériences a duré 1200 minutes, c'est-à-dire bien plus que les 200 minutes nécessaires pour atteindre l'équilibre. Les isothermes d'adsorption du cuivre par l'algue, les billes d'alginate 2% et les billes d'alginate 2% + algue 4.75% sont donc dans un état d'équilibre.

10.20. Cinétique d'adsorption du cuivre par du K-carrageenan

Dans la figure 42, la courbe des billes de K-carrageenan 2% et des billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% est identique et raide. La vitesse d'adsorption est donc semblable et forte. La courbe de l'algue est légèrement moins raide. Par rapport au K-carrageenan, les sites actifs de l'algue sont peut être moins disponibles ralentissant la vitesse d'adsorption.

Un plateau est atteint après 20 minutes pour les billes de K-carrageenan 2% et les billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75%. Le temps d'expérience des isothermes d'adsorption du cuivre par les billes de K-carrageenan 2% et les billes de K-carrageenan 2% + algue 4.75% est de 1140 minutes ce qui est largement suffisant pour atteindre l'équilibre.

Pour les billes de K-carrageenan 2% et les billes de K-carrageenan 2% + algue, l'état d'équilibre entre le cuivre en solution et le cuivre adsorbé s'installe très rapidement. Ceci est

visible par un plateau très vite atteint. Il se peut que la diffusion au sein de ces billes soit limitée et qu'il y ait seulement un transfert de masse externe.

Dans la figure 42, les valeurs des billes de K-carrageenan 2% remontent à 140 et 180 minutes. Une erreur de manipulation ou de dilution de la part de l'opérateur doit en être la cause.

10.21. Cinétique d'adsorption du cuivre par du chitosan

Dans la figure 43, les billes de chitosan 2% et les billes de chitosan 2% + algue 4.75% ont une courbe initiale raide et proche. La vitesse d'adsorption est donc semblable ce qui montre une bonne accessibilité à l'adsorbant et même pour les billes encapsulant l'algue. Il y a également une forte affinité entre le chitosan et le cuivre.

Un plateau est atteint après 20 minutes pour les billes de chitosan 2% et les billes chitosan 2% + algue 4.75%. Le temps d'expérience des isothermes d'adsorption du cuivre par les billes de chitosan 2% et les billes chitosan 2% + algue 4.75% est de 1140 minutes. L'équilibre est donc bien atteint.

La mesure effectuée pour les billes de chitosan 2% + algue après 1140 minutes est une valeur aberrante à ne pas prendre en compte.

10.22. Influence de la vitesse d'agitation

Au vu des résultats des figures 44 et 45, il est possible de constater que les cinétiques d'adsorption du cuivre présentent deux étapes. La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne).

Une couche bleue se forme autour des billes de chitosan 2% juste après leur contact avec le cuivre. Au fur et à mesure de l'adsorption, l'intérieur de la bille devient de plus en plus bleu.

Il y a limitation par le transfert externe lorsque la vitesse d'adsorption augmente avec la vitesse d'agitation (Crelie, 2008). Dans les figures 44 et 45, les cinétiques d'adsorption du cuivre sont similaires avec des vitesses d'agitation différentes. Les cinétiques d'adsorption du cuivre par de l'algue ou des billes de chitosan 2% sont donc limitées par le transfert interne, la diffusion. Néanmoins, des agitations plus conséquentes devraient être testées afin de vérifier le transfert limitant. Une cinétique d'adsorption avec des températures différentes aurait pu être mise en œuvre : si la vitesse d'adsorption augmente avec la température, il s'agit d'une limitation par le transfert interne.

10.23. Paramètre du 2e ordre (Ho et al.)

Dans le tableau 14, l'équation du pseudo 2^e ordre s'applique bien aux cinétiques d'adsorption du cuivre car les R^2 sont très proches de 1 sans exception. Le paramètre K est la constante d'adsorption du pseudo 2^e ordre et q_{equ} représente la quantité de métal adsorbé à l'équilibre.

Avec une même valeur pour le q_{equ} , les billes de chitosan 2% peuvent adsorber à l'équilibre autant de cuivre que les billes d'alginate 2%. Cette hypothèse ne se vérifie pas dans l'isotherme d'adsorption du cuivre par les billes de chitosan 2% et les billes d'alginate 2% de la figure 34.

Le q_{equ} le plus faible vaut 153.85 [mg/g] et concerne l'algue qui malheureusement a une capacité d'adsorption faible et ne peut pas adsorber une grande quantité de cuivre à l'équilibre.

Les billes de chitosan 2% + algue 4.75% et d'alginate 2% + algue 4.75% ont une capacité d'adsorption à l'équilibre inférieure aux billes composées uniquement de la matrice. L'isotherme d'adsorption du cuivre par des billes de chitosan 2% et des billes de chitosan 2% + algue 4.75% de la figure 32 et celui par des billes d'alginate 2% et des billes d'alginate 2% + algue 4.75% de la figure 26 confirment la capacité d'adsorption supérieure des billes composées uniquement de la matrice.

10.24. Influence de la taille des billes sur la cinétique d'adsorption du cuivre

Dans le tableau 15, les billes faites avec l'aiguille de seringue ont un diamètre moyen par le nombre inférieur aux billes faites sans aiguilles. Il est clair que plus le diamètre de l'aiguille est fin, plus le diamètre des billes l'est également.

Dans la figure 46, les cinétiques d'adsorption du cuivre mesurées pour les billes d'alginate 2% d'un diamètre de 2.32mm et les billes d'alginate 2% d'un diamètre de 3.67mm suivent une même tendance. Ceci indique que la biosorption est indépendante du diamètre du biosorbant. Ces affirmations semblent être contradictoires par rapport aux différentes recherches effectuées dans lesquelles la diffusion intra particulaire contrôle le processus de sorption (Volesky, 1999). Normalement, la distance de diffusion que les ions métalliques doivent traverser est reliée à la taille des particules dans le cas d'une particule biosorbante sphérique. Une diminution du diamètre des particules devrait réduire la distance de diffusion et donc accélérer le taux général d'adsorption. Cependant, une étude a été menée pour l'adsorption du cadmium et de l'uranium par une algue brune *Sargassum*. Le diamètre des particules variait de 0.5 à 1.4mm et n'avait aucune incidence sur la cinétique d'adsorption (Yang, 2000). Un diamètre de billes plus petit devrait augmenter la surface d'échange spécifique et donc améliorer la vitesse d'adsorption. Dans la figure 46, il se peut qu'une quantité trop faible de billes ait été mise en contact avec la solution de cuivre minimisant l'effet de la surface d'échange. Des essais avec une masse de billes plus importante devraient être faits afin d'amplifier l'effet de la différence de diamètre.

Dans la figure 47, les cinétiques d'adsorption du cuivre par des billes d'alginate 2% + algue 4.75% d'un diamètre de 3.20 et de 4.62 ne suivent pas une même tendance. En effet les billes d'algue d'un diamètre de 3.20mm adsorbent plus rapidement le cuivre que les billes d'algue d'un diamètre de 4.62mm. Les billes d'un diamètre de 3.20mm ont une surface spécifique d'échange supérieure, ce qui améliore la vitesse d'adsorption.

La diffusion est un effet limitant plus important sur l'adsorption des billes d'alginate 2% + algue 4.75% par rapport aux billes d'alginate 2%. En effet, dans le tableau 10, les billes encapsulant de l'algue ont une densité plus élevée ce qui peut freiner la diffusion. La diffusion est donc un facteur limitant qui peut influencer grandement l'adsorption au sein des billes d'algue. La distance de diffusion est également moindre dans les billes d'alginate 2% + algue 4.75% d'un diamètre de 3.20mm, ce qui améliore la vitesse d'adsorption. En 2001, Mehta et al. ont étudié l'influence du diamètre des billes d'alginate + algue (*Chlorella vulgaris*) sur l'adsorption du nickel et du cuivre. Ils ont remarqué que la vitesse d'adsorption était beaucoup plus rapide avec des billes d'alginate + algue de petit diamètre.

10.25. Adsorption en lit fixe

Dans les figures 48 et 49, des fissures sont présentes dans le lit de billes de chitosan 2% de qualité industrielle. Au cours de l'adsorption, les billes de chitosan 2% se contractent lorsqu'elles entrent en contact avec le cuivre formant des fissures au sein du lit de billes. Lors de l'adsorption avec des billes de chitosan 2% de qualité analytique, des fissures bien plus larges se forment. Ce phénomène est problématique du point de vue de la hauteur du lit qui diminue légèrement. De plus, avec des fissures, la solution de cuivre prend des chemins préférentiels. Le transfert de matière ne se fait donc pas d'une manière homogène. La zone de transfert de matière ne se déplace pas graduellement vers la sortie de la colonne. Afin de vérifier que l'ensemble du lit a adsorbé le cuivre, une découpe transversale du lit a été réalisée dans la figure 50. La couleur bleue est répartie d'une manière homogène.

10.26. Courbes de percée

La direction de la solution de cuivre joue un facteur. En effet, dans le tableau 16, les essais 1 et 5 ont été faits de bas en haut dans la colonne et ont des capacités d'adsorption statiques proches. Il en est de même pour les essais 2, 3 et 4 qui ont été faits de haut en bas. Lorsque la solution passe dans la colonne de chromatographie de bas en haut, la migration du cuivre se fait plus ou moins graduellement. Au contraire, lorsque la solution va de haut en bas, il n'y a

pas de front de migration et le cuivre sort rapidement, voir instantanément de la colonne. Il n'y a donc pas une adsorption optimale lorsque le cuivre va de haut en bas à travers la colonne.

La capacité d'adsorption statique a pu être calculée et correspond pour les essais 1 et 5 à la capacité d'adsorption obtenue lors des isothermes d'adsorption du cuivre par les billes de chitosan 2% de la figure 33. Afin de récupérer une eau appauvrie en cuivre à la sortie de la colonne, il est nécessaire d'arrêter à un certain moment l'adsorption en lit fixe. Celui-ci correspond au début de la montée de la courbe de percée où une concentration minime en cuivre commence à sortir de la colonne. Dès lors, la capacité d'adsorption des billes de chitosan 2% correspond à la capacité d'adsorption dynamique, la quantité de cuivre adsorbé par gramme d'adsorbant jusqu'à ce que du cuivre soit détectable à la sortie. Pour l'essai 5, la capacité d'adsorption dynamique est de 34mg de cuivre adsorbé par gramme d'adsorbant ce qui est inférieur à la capacité d'adsorption statique valant 287mg/g. La capacité d'adsorption dynamique des essais 1 à 4 n'a pas pu être calculée étant donné que la courbe de percée début dès le début de l'expérience d'adsorption.

Dans le tableau 16, les essais 1 et 3 ont le paramètre K le plus élevé désignant une bonne vitesse de transfert de matière. Ces deux essais ont été réalisés à partir de billes fraîches ce qui peut expliquer la rapidité de transfert de matière. L'essai 2 a été réalisé à partir de billes désorbées de l'essai 1. L'essai 4 a été réalisé à partir de billes désorbées de l'essai 3. Il est clair que l'adsorption et la désorption au NaOH, HCl et NaCl a réduit de moitié la hauteur de lit ce qui est problématique. De plus, les billes sont déjà usées car elles ont subi un cycle adsorption/désorption. La vitesse de transfert de matière en est de ce fait tout autant réduite. La vitesse de transfert de matière de l'essai 5 est faible étant donné la hauteur du lit plus conséquente.

Le paramètre q_{max} représente la concentration maximale de cuivre. En comparant la capacité d'adsorption statique au paramètre q_{max} , seuls les essais 1 et 5 sont compatibles. Par contre,

le paramètre q_{\max} ne correspond pas du tout à la capacité d'adsorption statique pour les essais 2, 3 et 4. Pour les essais 2, 3 et 4, il se peut que l'adsorption ne soit pas achevée et que les billes de chitosan 2% puissent encore adsorber une certaine quantité de cuivre. Il est donc nécessaire de laisser l'adsorption en lit fixe se poursuivre.

Le R^2 est proche de 1. Le model de Bohart-Adams suit bien l'adsorption en lit fixe.

11. Conclusion et perspective

Cette étude a permis de caractériser et d'évaluer le pouvoir adsorbant de l'algue. Afin de l'utiliser en lit fixe, elle a dû être encapsulée par différentes matrices telles que l'alginate, le chitosan ou le K-carrageenan. Les billes ainsi obtenues sont sphériques et comportent des cavités. La présence de NaCl et de CaCl_2 à la surface des billes ne limite pas l'adsorption. Le diamètre des billes se situe entre 3.67 et 6.32mm en fonction de la présence d'algue et du liant utilisé. Pour les billes composées de la matrice, le diamètre n'a pas d'influence sur la cinétique d'adsorption. La densité des billes est supérieure à 1. De plus, les billes d'algue ont une densité plus élevée que les billes composées de la matrice.

La capacité de l'algue est largement inférieure à celle des billes de chitosan 2% ou d'alginate 2%. Elle est comparable à d'autres algues ayant une capacité faible telle qu'*Ecklonia radiata*. La capacité d'adsorption des billes composées uniquement d'agent liant est supérieure à celle des billes encapsulant des algues. L'algue joue un rôle limitant dans les billes d'algue. Il est donc judicieux d'utiliser des billes composées uniquement de la matrice. Différents traitements ont été appliqués à l'algue telle qu'un traitement au NaOH, HCl et NaCl ou un dessalement. Les résultats n'ont guère été meilleurs. Le pH adéquat pour l'adsorption de l'algue se situe aux alentours de 7. Il serait intéressant d'étudier la capacité d'adsorption à pH 8 et 9. La porosité et la masse d'algue encapsulée ont des influences majeures. Une porosité élevée et une masse d'algue supérieure permettent une plus forte adsorption. Dans le cas des billes de chitosan 2%, une adsorption forte se produit même à des concentrations très faibles en cuivre, ce qui est très positif pour les traitements d'eau de lac par exemple. Les billes de chitosan 2% ont été utilisées pour l'adsorption en lit fixe.

En ce qui concerne la désorption des billes d'alginate 2%, un traitement au NaOH, HCl et NaCl est le plus adéquat. Par contre, la structure et le diamètre des billes va diminuer de moitié, ce qui est problématique dans un lit fixe.

La cinétique révèle que le pH ne fluctue quasiment pas au cours de l'adsorption. La vitesse de rotation n'a aucune influence.

Au terme de ce travail et à partir des résultats obtenus, il est désormais possible de relever quelques points qui permettraient d'améliorer la biosorption du cuivre à l'échelle pilote.

Tout d'abord, l'adsorption en lit fixe a été peu convaincante à cause de la contraction des billes de chitosan 2% de qualité analytique. Avec les billes de chitosan 2% de qualité industrielle, un seul essai réussi a permis de calculer la capacité dynamique des billes. Par conséquent, des essais supplémentaires seraient nécessaires afin de vérifier les résultats.

De plus, l'algue utilisée n'est peut-être pas l'adsorbant qui possède la capacité la plus élevée. De ce fait, il serait intéressant d'utiliser des noyaux d'abricot ou de cerise afin de comparer l'adsorption. Du reste, ces matériaux sont locaux, pas chers et disponibles en grande quantité.

Une autre perspective envisageable pourrait être l'utilisation d'alcool polyvinylique afin de faire des particules et d'encapsuler l'adsorbant. Il serait également intéressant de caractériser la viscosité des différentes solutions utilisées dans cette étude. De manière à optimiser la désorption, tester d'autres éluants pourrait de même être concevable. En effet, un problème soulevé avec les traitements testés réside dans le fait que la taille des billes se modifie. Il serait utile de tester les billes avec d'autres métaux que le cuivre par exemple avec du cadmium, du chrome afin d'observer le comportement et la capacité d'adsorption des adsorbants.

Le hachoir à viande est un système bon marché dont la conception va se poursuivre au sein de la Hes-SO de Sion en collaboration avec le système industriel. Des essais pourront être faits tout prochainement.

En résumé, l'adsorption par des matériaux inertes est un procédé d'avenir. Il s'agit d'un moyen écologique et économique pour traiter des solutions de métaux lourds. Même à des concentrations faibles en cuivre, l'adsorption est forte et rapide. Couplé à un lit fixe, ce système devient efficace et simple à mettre en place. Dans le monde scientifique, les recherches avancent avec des résultats concluants. Cependant, aucun système d'adsorption en lit fixe par des algues est utilisé que ce soit en industrie ou dans les stations de traitement d'eau.

12. Bibliographie

Antunes W.A. et al., 2003. An evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions, *Electronic journal of Biotechnology* ISSN, vol 6, no 3, 174-184

Bayramoğlu Gülay a, İlhami Tuzun b, Gökçe Celik a,b, Meltem Yılmaz b, M. Yakup Arica, Biosorption of mercury(II), cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads, 2006. *Int. J. Miner. Process.* 81, 35–43

Bayramoğlu, G., Bektas, S., Arica, M.Y., 2003. Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*. *J. Hazard. Mater.* 101, 285–300.

Chang J.S et al., 1997. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21, *Water Research*, vol. 31, no. 7, 1651-1658

Comte Sophie, 2005. Interactions entre des exopolymères extraits de biomasses épuratoires et les métaux. Université de Limoges, Thèses N° 2005-53

Crelier Simon, 2008, cours de génie biotechnologique, Hes-SO, Sion, Suisse

Esposito A, Veglio F, Reverberi A.P, 2002. Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models, *Hydrometallurgy* 65, 43–57

Gadd, 1986. Copper adsorption by *Rhizopus arrhizus*, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*, Springer Berlin / Heidelberg, 84-90

Hatira et Gallali, 2002, Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management, Tunis (EPCOWM'2002), p.168-171.

Haug A, 1961. The affinity of some divalent metals to different types of alginates. Acta Chem Scand, 15, 1794–5

Kratochvil, D., Volesky, B., 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. Trends in Biotechnology 16 (7), 291.

Ledin, M., 2000. Accumulation of metals by microorganisms- processes and importance for soil, systems. Earth-Sci. Rev. 51,1-31

Liu H., Fang HHP, 2002. Characterization of electrostatic binding sites of extracellular polymers by linear programming analysis of titration data. Biotechnology and Bioengineering, 80, 806-11

Lopez, A., Lazaro, N., Priego, J.M., Marques, A.M., 2000. Effect of pH on the biosorption of nickel and other heavy metals by *Pseudomonas fluorescens* 4F39. J. Ind. Microbiol. Biotl. 24, 146-51

Matheickal J.T. and YU Q., 1999. Biosorption of lead (II) and copper(II) from aqueous solution by pre-treated biomass of Australian marine algae, Bioresource Technology, vol. 69, no. 3, 223-229

Mehta Surya Kant and Jai Prakash Gaur, 2001. Removal of Ni and Cu from single and binary metal solutions by free and immobilized *Chlorella vulgaris*, Europ. J. Protistol. 37, 261–271

Mehta S.K. and GAUR J.P., 2001. Characterization and optimization of Ni and Cu sorption from aqueous solution by *Chlorella vulgaris*, Ecological Engineering, vol, 18, 1-13

Michalak, Agnieszka Zielinska, Katarzyna Chojnacka and Jan Matula, 2007. Biosorption of Cr(III) by Microalgae and Macroalgae: Equilibrium of the Process, American Journal of Agricultural and Biological Sciences 2 (4): 284-290

Muraleedharan, et al., 1995. Screening of tropical wood-rotting mushrooms for copper Biosorption, Applied Environmental microbiology, volume 61, n°9, 3507-3508

Nuhoglu, Y. et al., 2002. The removal of Cu(II) from aqueous solution by *Ulothrix zonata*. Bioresource Technology, vol. 85, no. 3, 331-333

R.H. Crist, J.R. Martin, J. Chanko, D.R. Crist, 1996. Uptake of metals on peat moss: an ion-exchange process, Environ. Sci. Technol. 30, 2456–2461

Sag Y. et al., 1998. The simultaneous biosorption of Cd(II) and Zn(II) on *Rhizopus arrhizus* : application of the adsorption models, Hydrometallurgy, vol. 50, no. 3, 297-314

Sag Y. and AKTAY Y., 2002. Kinetics studies of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and Rhizopus arrhizus, Biochemical Engineering Journal, vol. 12, 143-153

T.N.C. Dantas, A.A.D. Neto, M.C.P.A. Moura, E.L.B. Neto, E.P. Telemaco, 2001. Chromium adsorption by chitosan impregnated with microemulsion, Langmuir 17, 4256–4260

Veglio`, F., Beolchini, F., 1997. Removal of metals by biosorption. Hydrometallurgy 44, 301

Veroy, R.L., Montano, N.,Guzman, M.L.B., Laserna, E.C. and Cajipe, G.J.B. 1980. Studies of the binding of heavy metals to algal polysaccharides from Philippine seaweeds. I. Carrageenan and the binding of lead and cadmium. Bot. Marina 23, 59-62

Volesky, B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. Hydrometallurgy 59 (2–3), 203-216

Volesky B, 1999, Cadmium biosorption rate in protonated Sargassum biomass. Envir. Sci. Technol. 33, 751-757

Volesky B., 1990. Biosorption of heavy metals. Boca Raton, CRC Press, ISBN 0849349176, 408

Wild, J., 1987, Liquid wastes from metal finishing industry, Longman Scientific and Technical, Harlow, 3, 21-64

Yan, G., Viraraghavan, T., 2001. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. Bioresource Technology 78, 243– 249

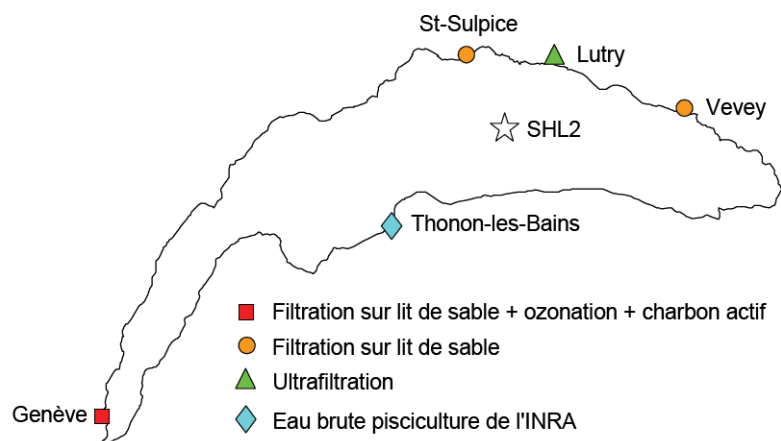
Yang, 2000, Biosorption of uranium and cadmium on Sargassum Seaweed Biomass. PhD, McGill University, Montreal, Canada, 116

Zhao Fan, Binyu Yu, Zhengrong Yue, Ting Wang, Xian Wen, Zongbin Liu, Changsheng Zhao, 2006. Preparation of porous chitosan gel beads for copper(II) ion adsorption. Journal of Hazardous Materials 147 67–73

Zulfadhly Z., M.D. Mashitah, S. Bhatia, 2001. Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*, Environmental Pollution 112 463-470

13 Annexe

Annexe 1 : Situation des points de prélèvement pour les eaux de station de production d'eau potable et de la station SHL2



Annexe 2 : Référence pour l'eau potable

| | Plomb (µg/L) | Cadmium (µg/L) | Chrome (µg/L) | Cuivre (µg/L) | Mercure (µg/L) |
|-------------------|--------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| OMS ¹ | 10 | 3 | 50 ² | 2'000 | 6 ³ |
| CE ⁴ | 10 | 5 | 50 | 2'000 | 1 |
| OSEC ⁵ | T | - | - | - | - |
| | L | 10 | 5 | 20 ⁶ | 1 |

¹ = Organisation Mondiale de la Santé, "Guidelines for Drinking-water Quality", 3rd edition Geneva 2006.

² = Teneurs totales.

³ = Mercure inorganique.

⁴ = Directive 98/83/CE DU CONSEIL du 3 novembre 1998 - Journal officiel des Communautés européennes du 05.12.1998.

⁵ = Ordonnance sur les Substances Etrangères et les Composants (1995) (Office central fédéral des imprimés et du matériel, 3003 Berne).

T = Valeur de tolérance (concentration maximale au-delà de laquelle l'eau est considérée comme souillée ou diminuée d'une autre façon dans sa valeur intrinsèque).

L = Valeur limite (concentration maximale au-delà de laquelle l'eau est jugée impropre à la consommation).

⁶ = Chrome hexavalent.

Annexe 3 : Exigences relatives à la qualité des eaux pour les cours d'eau

(Ordonnance suisse sur la protection des eaux - OEaux du 28 octobre 1998, annexe 2, paragraphe 12, chiffre 5):

| | Plomb (µg/L) | Cadmium (µg/L) | Chrome (µg/L) | Cuivre (µg/L) | Mercure (µg/L) |
|--------------------|--------------|----------------|----------------|---------------|----------------|
| total ⁷ | 10 | 0.2 | 5 | 5 | 0.03 |
| dissous | 1 | 0.05 | 2 ⁸ | 2 | 0.01 |

⁷ = La valeur indiquée pour la concentration dissoute est déterminante.

Si la valeur indiquée pour la concentration totale est respectée, on partira du principe que celle qui est fixée pour la concentration dissoute l'est également.

⁸ = Chrome trivalent et hexavalent.

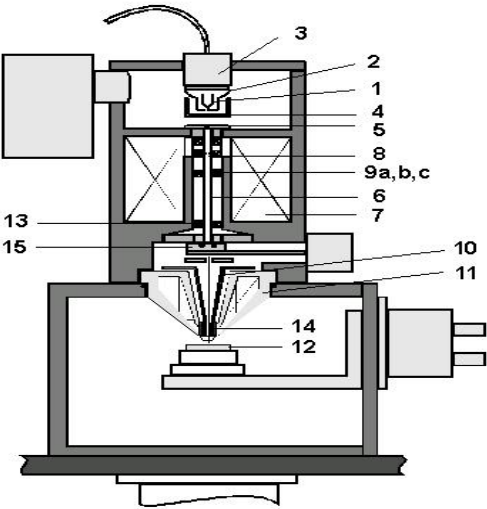
Annexe 4 : caractéristiques et contraintes des pompes

| pompe | débit | pression | viscosité | contrainte |
|-----------------------|----------------------------------|---|-----------------------|---|
| Pompe à piston | quelques L/h à 200m3/h | jusqu'à 1500 bars | 1000cPo | liquide avec une viscosité faible, pompage de particule solide impossible |
| pompe à membrane | quelques L/h à 50m3/h | jusqu'à 1200 bars | jusqu'à 50000 cPo | liquide avec viscosité faible à moyenne, admet des particules solides |
| pompe à engrenage | 0 à 300m3/h | jusqu'à 20 à 30 bars | de 1 à 20000 cPo | pas de particules solides sous peine de destruction de la pompe |
| pompe à vis | < 1000m3/h | < 100 bars | maximum de 100000 cPo | fluide avec visquosité moyenne, admet des particules solides |
| pompe à vis excentrée | de 0.2L/h à 500 m3/h | maximum de 60 bars, utilisation courante de 4 à 16 bars | | liquide avec viscostié petite à élevée, fluide avec ou sans particules solides. Exemple: boue, colle, paraffine |
| pompe péristaltique | quelques litres à 50 m3/h | jusqu'à 16 bars | jusqu'à 60000 cPo | viscosité moyenne du liquide, admet des particules solides |
| pompe centrifuge | quelques L/h à plus de 1000 m3/h | | y 400 cPo | pas de liquide visqueux car la pompe centrifuge nécessaire serait énorme par rapport au débit possible |

Annexe 5 : comparaison des paramètres de Freundlich et de Langmuir

| | Freundlich | | | Langmuir | | |
|----------------------------------|------------|---|----------------|---|-------------------------|----------------|
| | n [-] | K [g ⁽¹⁻ⁿ⁾ l ⁿ g _{ads} ⁻¹] | R ² | qmax [mg g _{ads} ⁻¹] | K [mg l ⁻¹] | R ² |
| algue | 0.51 | 1.66 | 0.92 | 98.04 | 28.85 | 0.92 |
| billes alginate 2% | 0.48 | 1.62 | 0.92 | 50.76 | 15.30 | 0.98 |
| billes alginate 2% + 4.75% algue | 0.46 | 1.58 | 0.89 | 26.39 | 15.90 | 0.98 |

Annexe 6 : Microscope électronique



Microscope Zeiss

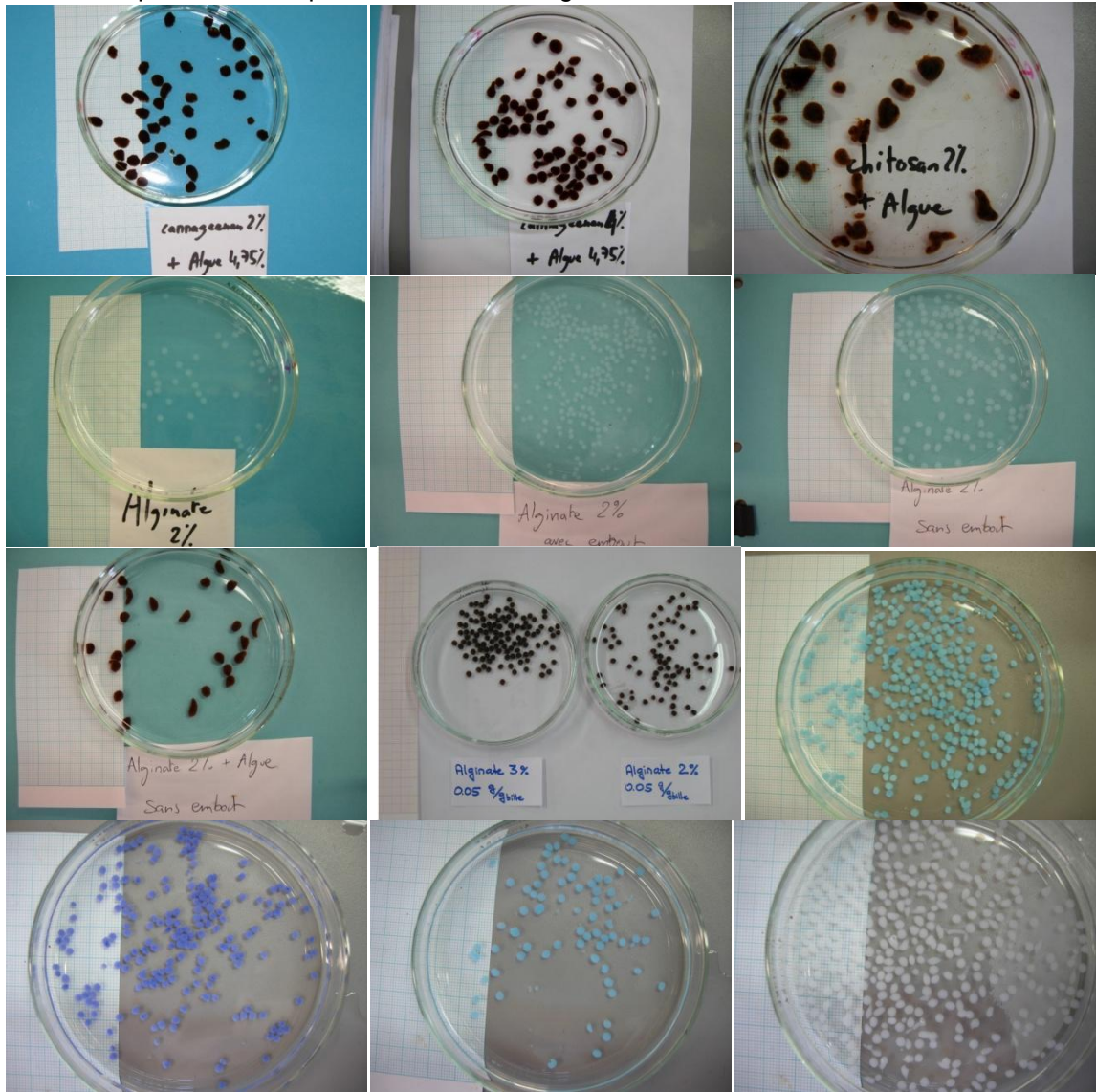
Type LEO 1525 FEM

Colonne GEMINI
Détecteur-SE, In-Lens
Résolution : 3 - 1.5 nm
Accélération : 0.1 – 30 KV

Détecteurs :

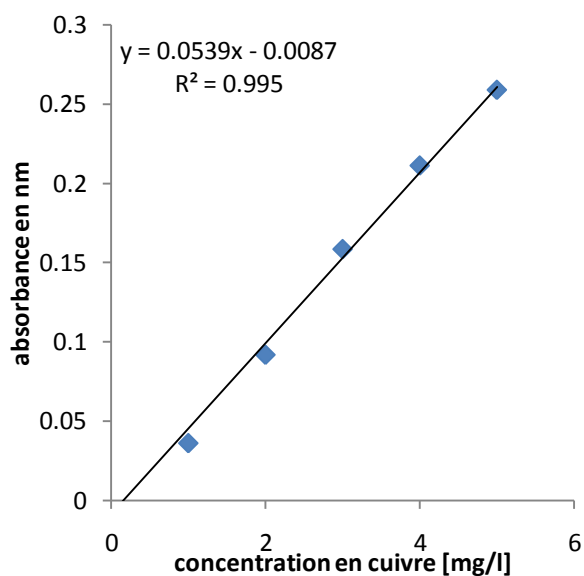
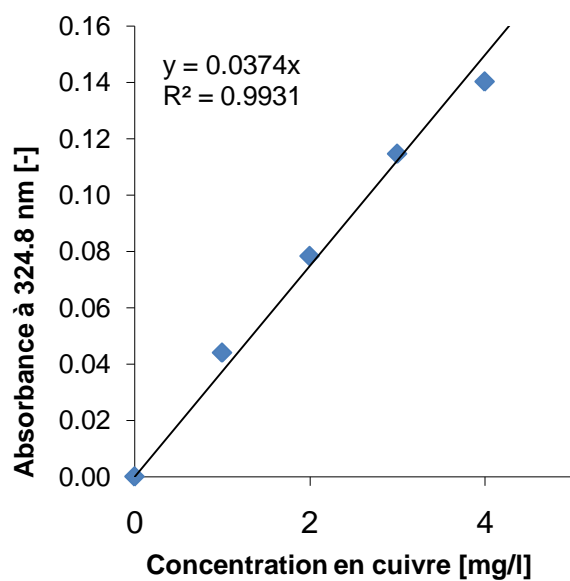
- Oxford Instruments
- EDX-Link-ISIS Pentafet Super ATW
- WDX – WAVE 700
- BSD - TETRA

Annexe 7 : photos numériques des billes avant agrandissement

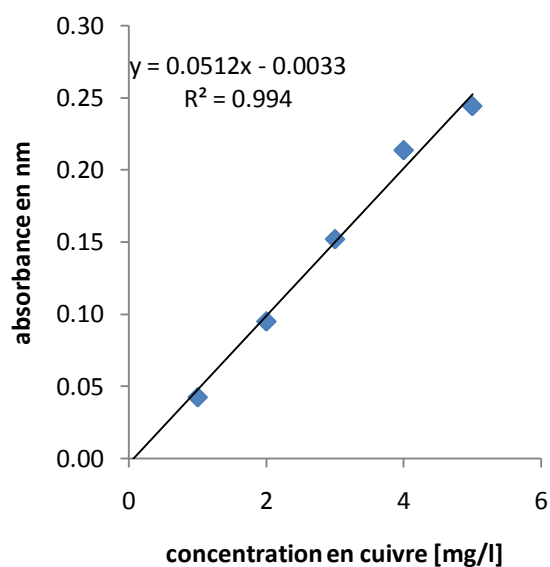


Annexe 8 : courbes de calibration pour l'AAS
Annexe 8.1

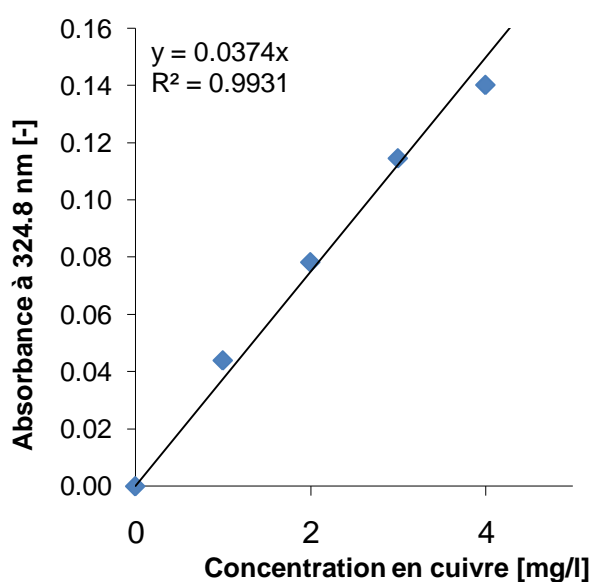
Annexe 8.2



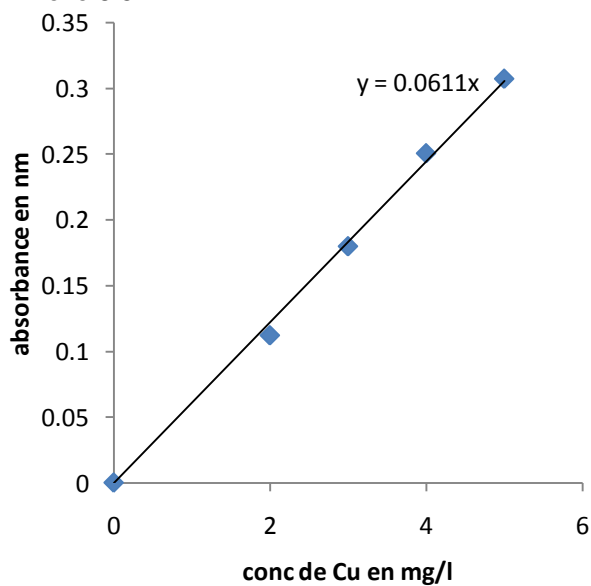
Annexe 8.3



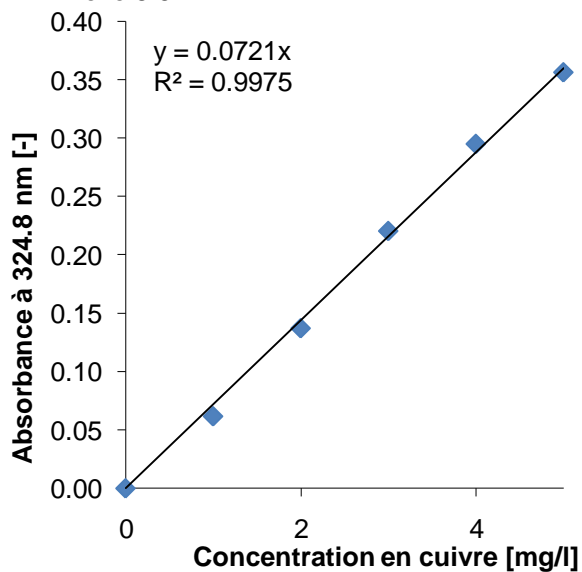
Annexe 8.4



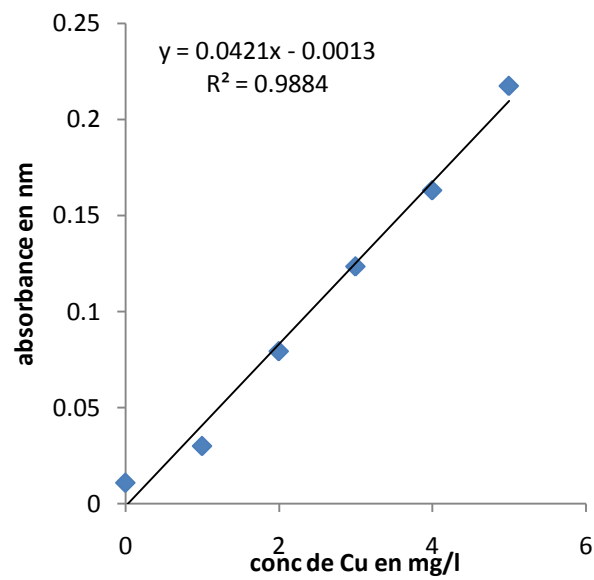
Annexe 8.5



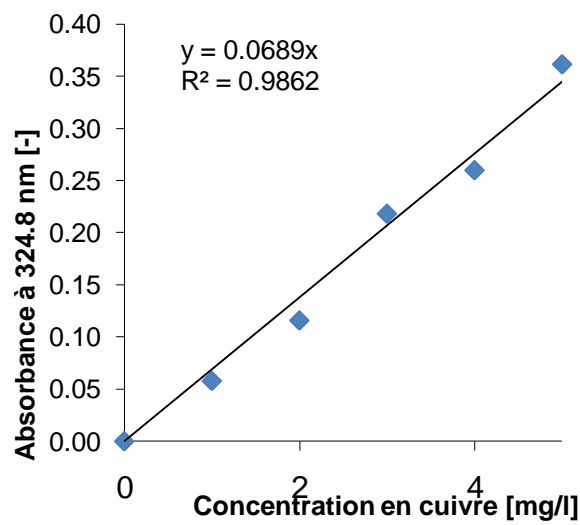
Annexe 8.6



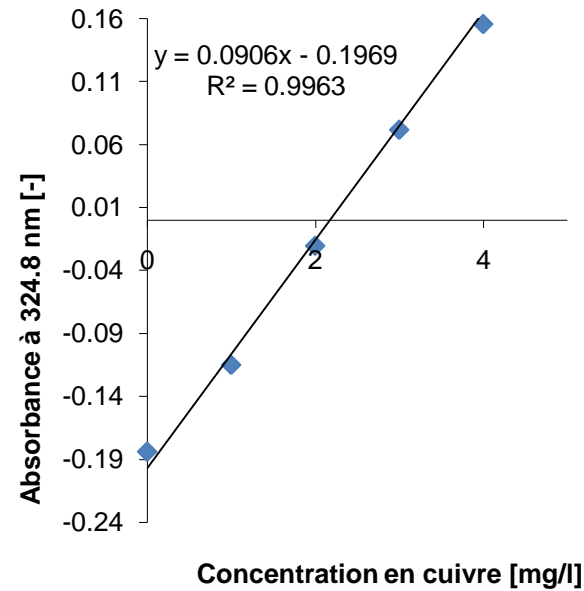
Annexe 8.7



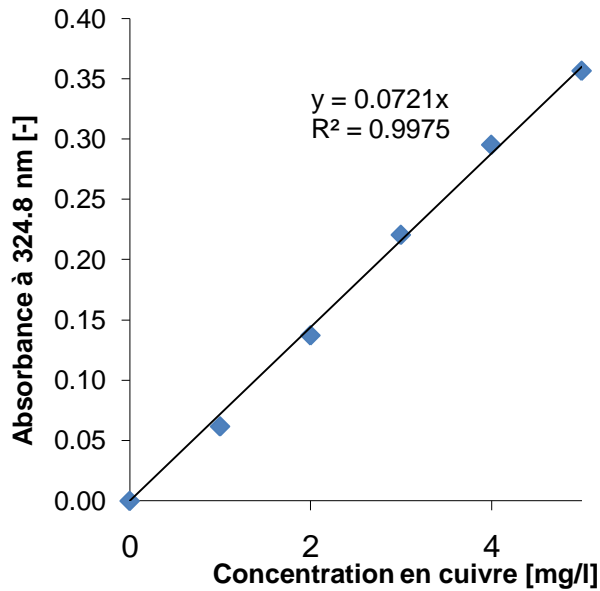
Annexe 8.8



Annexe 8.9

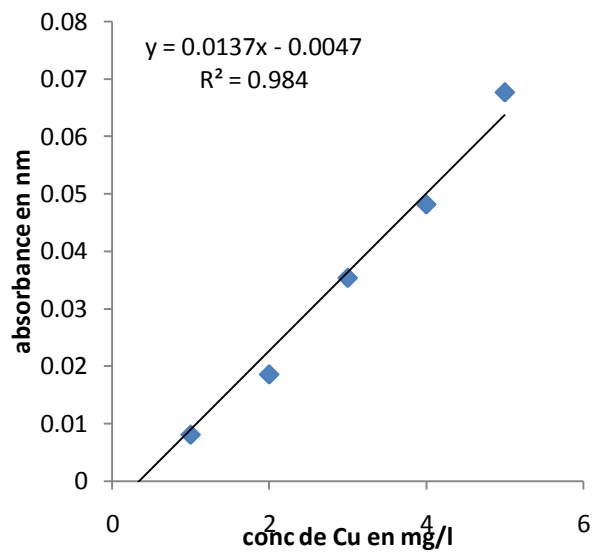
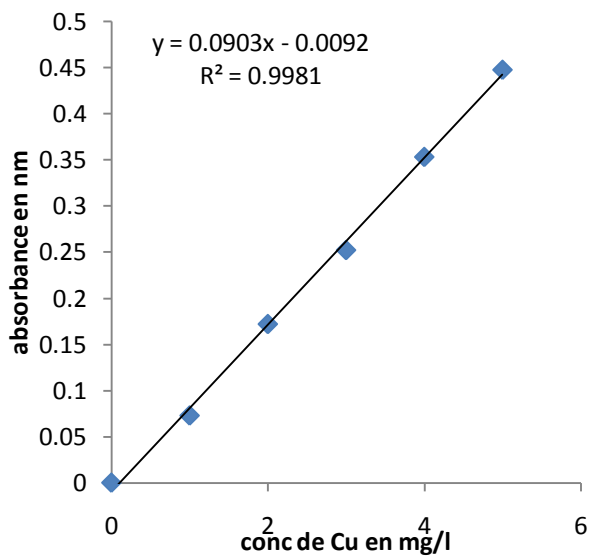


Annexe 8.10

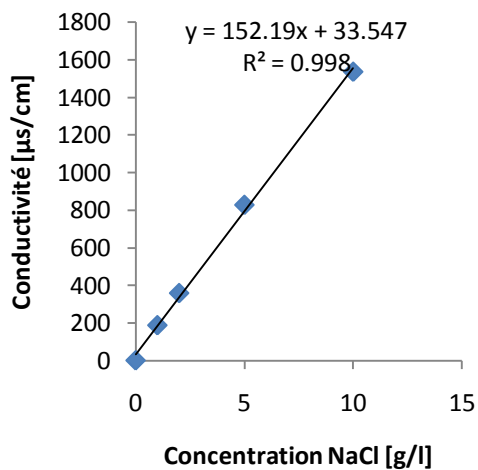


Annexe 8.11

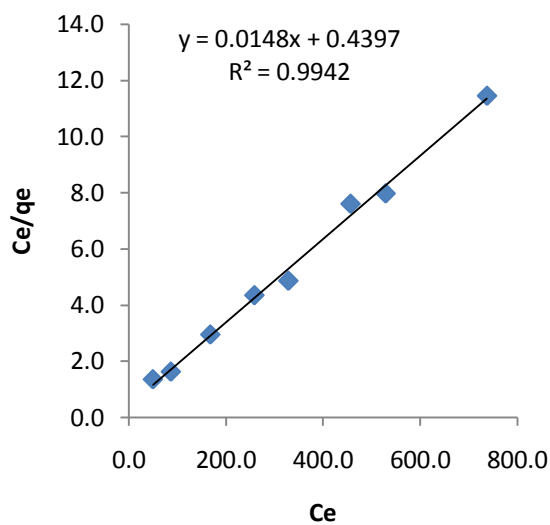
Annexe 8.12



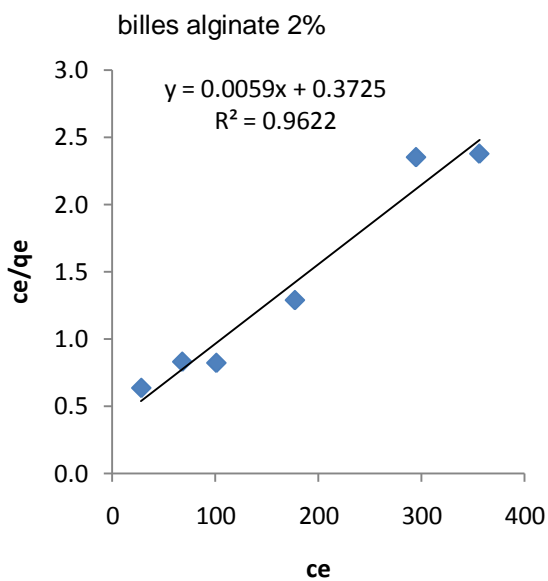
Annexe 9 : Courbe calibration NaCl par conductimétrie



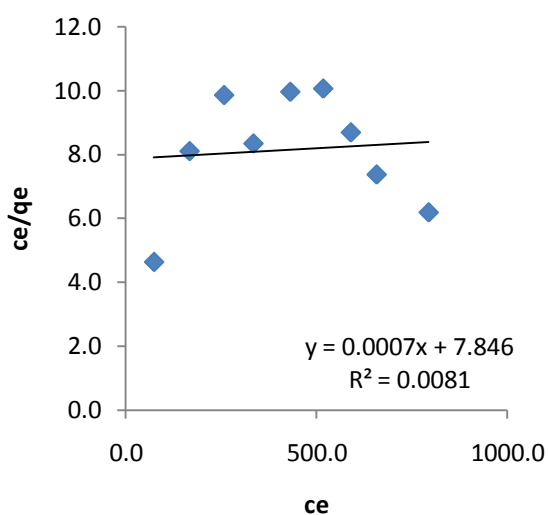
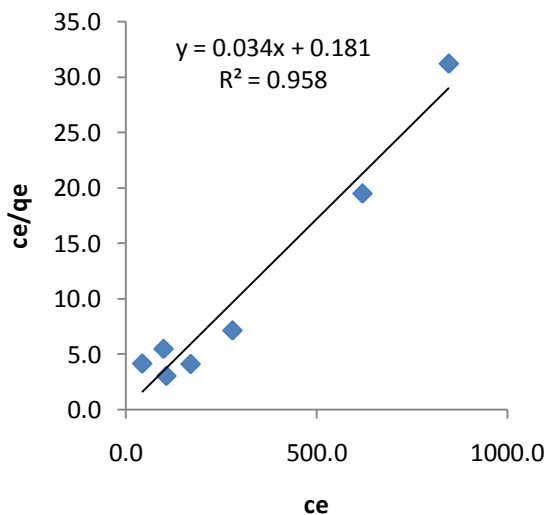
Annexe 10 : Linéarisation de Langmuir
Algue



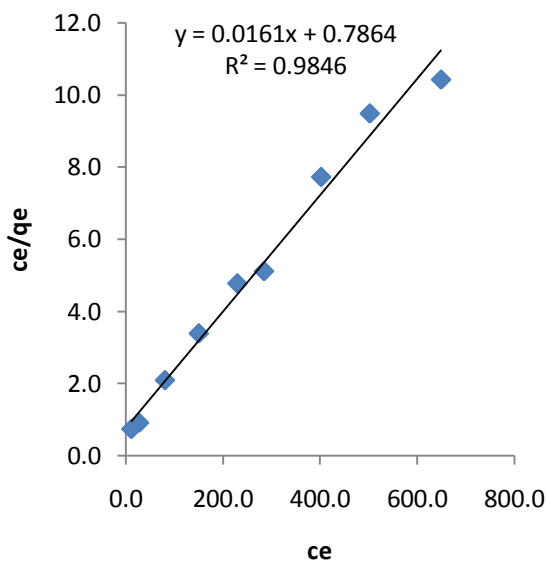
Billes aglinate 2% + algue 4.75%



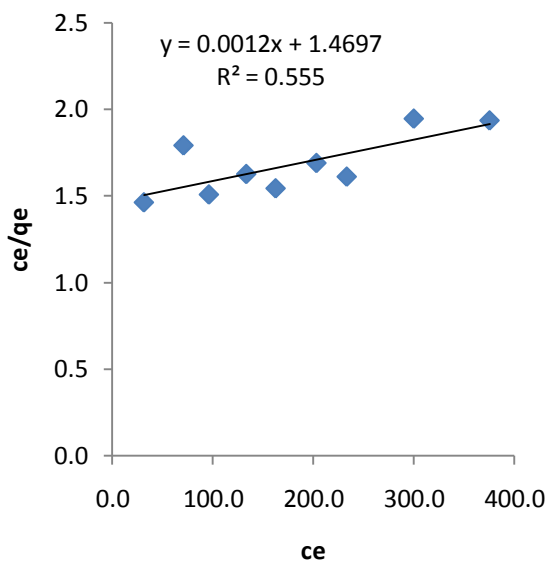
billes K-carrageenan 2%



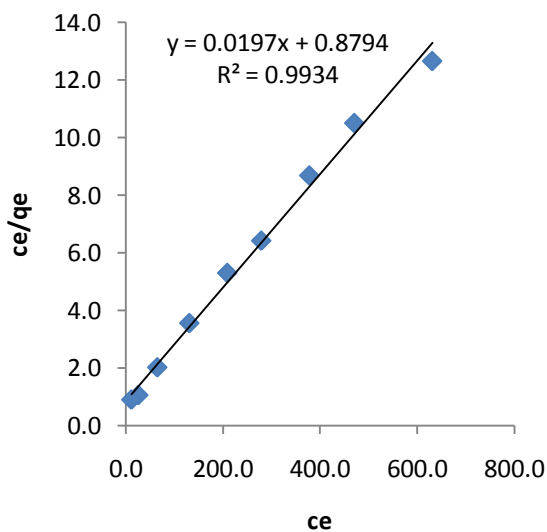
Billes K-carrageenan 2% + algue 4.75%



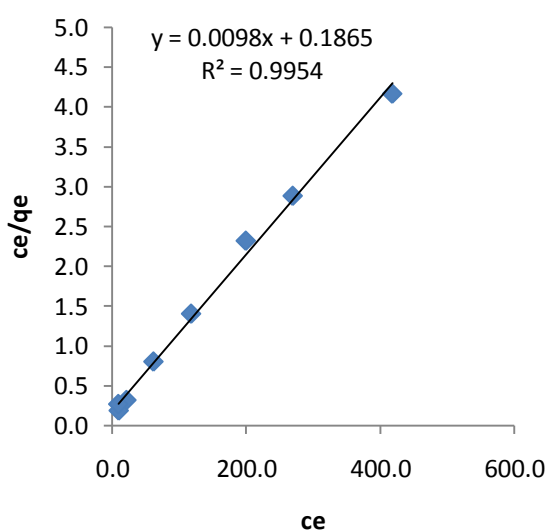
billes K-carrageenan 4%



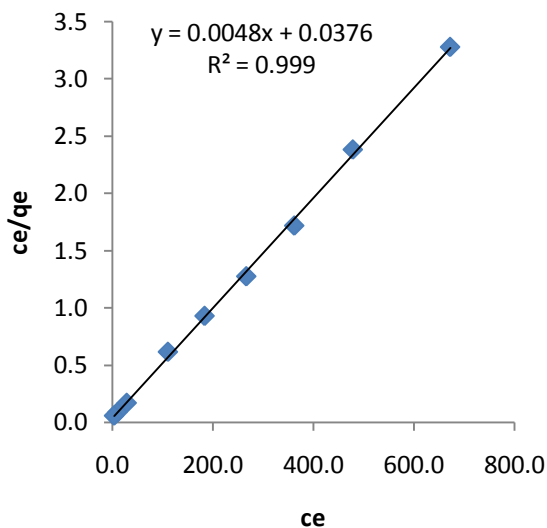
Billes K-carrageenan 4% + algue 4.75%



billes chitosan 2% + algue 4.75%

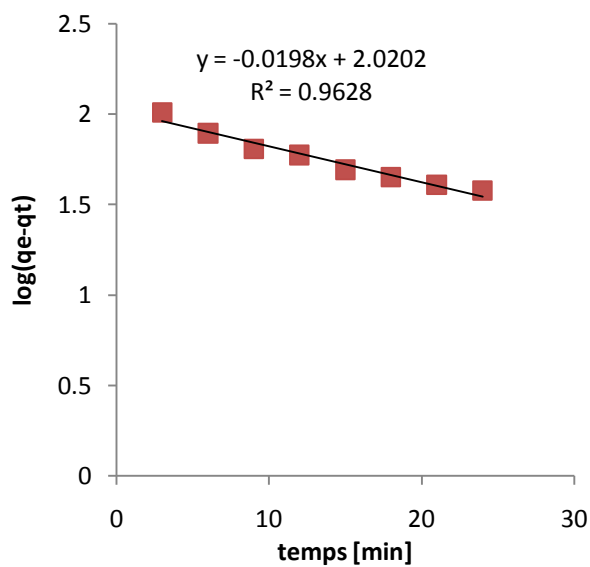


Billes chitosan 2%

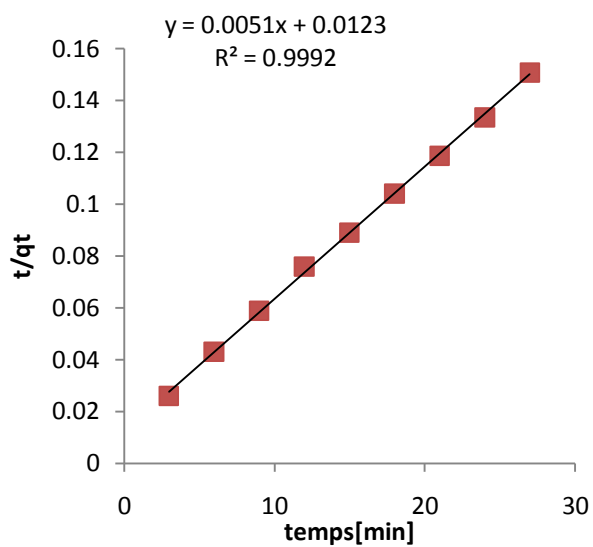


Annexe 11

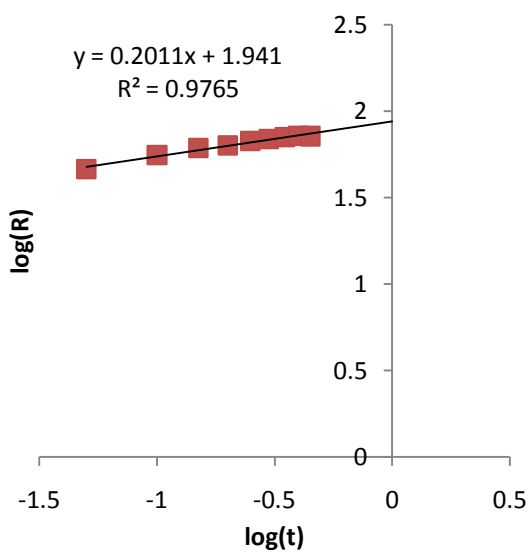
Pseudo 1^{er} ordre



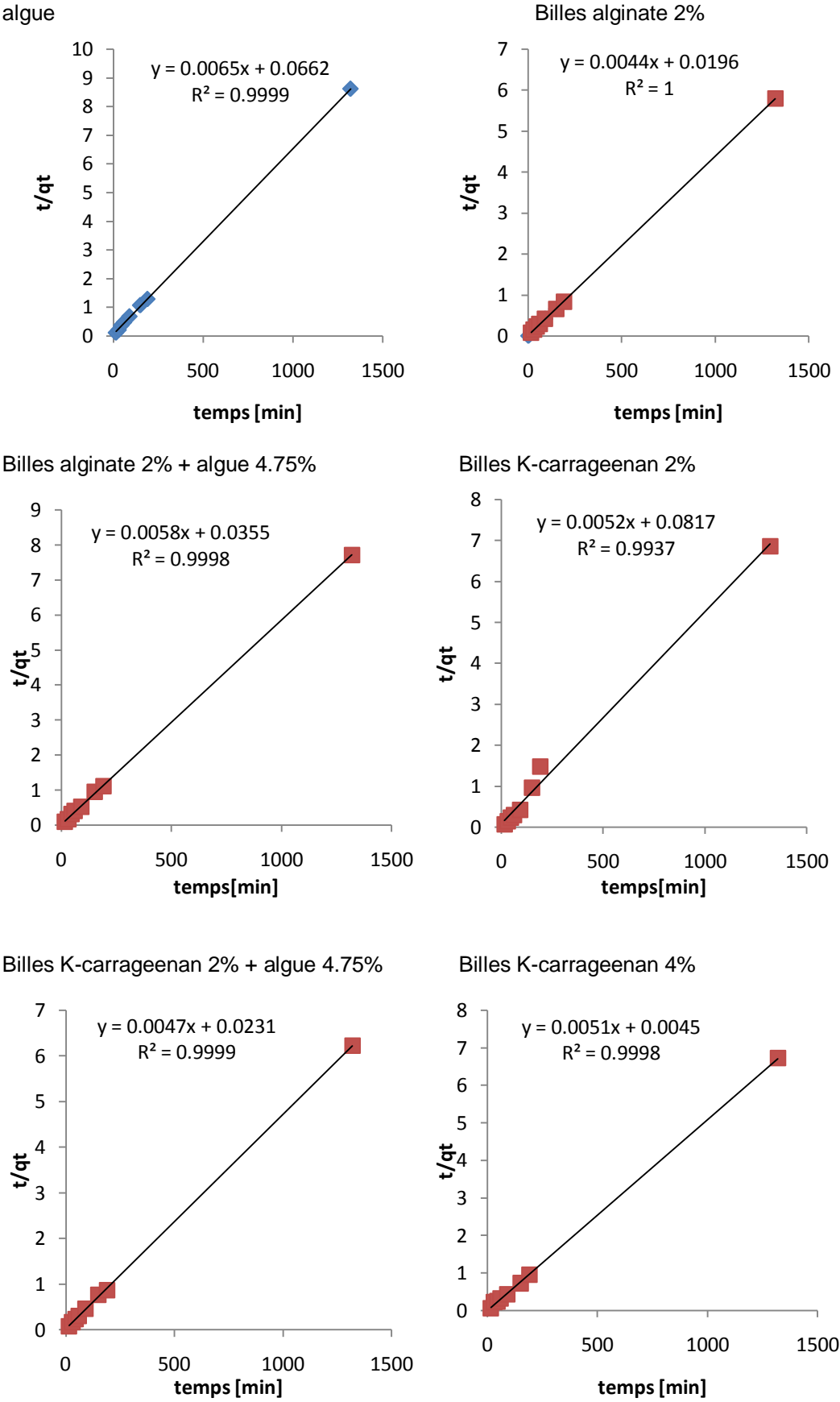
Pseudo 2e ordre



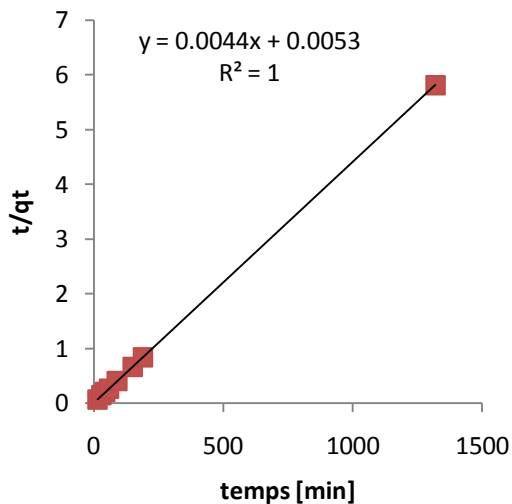
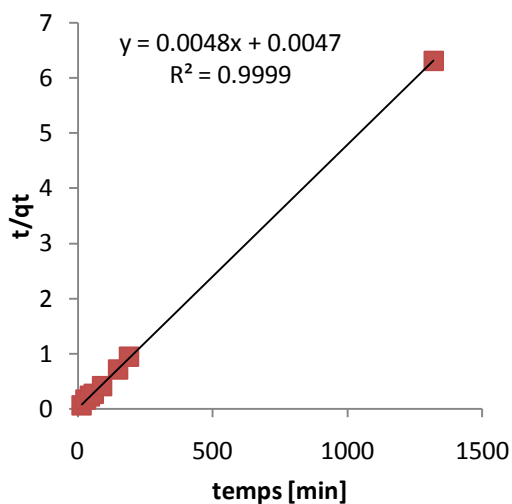
Diffusion intra particulaire



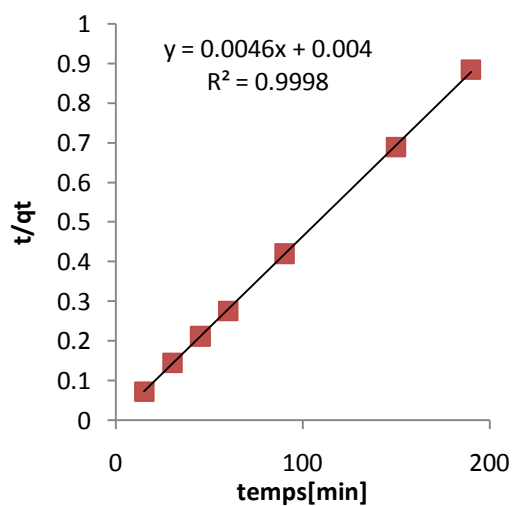
Annexe 12 : linéarisation pseudo 2^e ordre algue



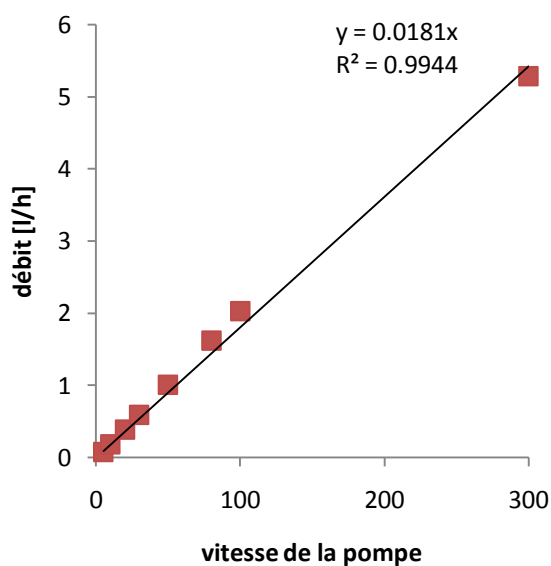
Billes K-carrageenan 4% + algue 4.75% Billes chitosan 2%



Billes chitosan 2% + algue 4.75%



Annexe13 : Courbe calibration pompe péristaltique



Annexe 14 : Diamètre moyen par le nombre des billes

| Billes K-carrageenan 2% + algue | Billes K-carrageenan 4% + algue | Billes Chitosan 2% + algue | Billes chitosan 2% | Billes alginate 2% | Billes alginate 2% + algue 4.75% | Billes chitosan 2% après adsorption lit fixe |
|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|--|
| diamètre [mm] | diamètre [mm] | diamètre [mm] | diamètre [mm] | diamètre [mm] | diamètre [mm] | diamètre [mm] |
| 4.00 | 2.75 | 2.94 | 5.00 | 3.23 | 4.00 | 2.00 |
| 4.80 | 3.38 | 2.94 | 5.20 | 3.23 | 4.00 | 2.00 |
| 5.00 | 3.50 | 3.38 | 5.20 | 3.39 | 4.00 | 2.15 |
| 5.00 | 3.50 | 3.53 | 5.20 | 3.39 | 4.31 | 2.15 |
| 5.20 | 3.63 | 4.26 | 5.40 | 3.39 | 4.31 | 2.15 |
| 5.20 | 3.63 | 4.41 | 5.40 | 3.39 | 4.31 | 2.15 |
| 5.20 | 3.75 | 4.41 | 5.40 | 3.39 | 4.31 | 2.15 |
| 5.20 | 3.75 | 4.41 | 5.40 | 3.39 | 4.31 | 2.15 |
| 5.40 | 3.75 | 4.71 | 5.40 | 3.39 | 4.31 | 2.15 |
| 5.60 | 3.75 | 5.00 | 5.40 | 3.39 | 4.31 | 2.15 |
| 5.60 | 3.88 | 5.59 | 5.40 | 3.39 | 4.31 | 2.15 |
| 5.60 | 3.88 | 5.59 | 5.60 | 3.39 | 4.31 | 2.31 |
| 5.60 | 4.00 | 5.74 | 5.60 | 3.39 | 4.31 | 2.31 |
| 5.60 | 4.00 | 5.88 | 5.60 | 3.39 | 4.31 | 2.31 |
| 5.60 | 4.00 | 5.88 | 5.60 | 3.39 | 4.31 | 2.31 |
| 5.60 | 4.13 | 6.62 | 5.60 | 3.39 | 4.46 | 2.31 |
| 5.80 | 4.13 | 6.62 | 5.60 | 3.39 | 4.46 | 2.31 |
| 5.80 | 4.13 | 7.06 | 5.60 | 3.39 | 4.46 | 2.31 |
| 5.80 | 4.13 | 7.35 | 5.60 | 3.55 | 4.46 | 2.31 |
| 5.80 | 4.25 | 7.35 | 5.60 | 3.55 | 4.46 | 2.31 |
| 5.80 | 4.25 | 7.65 | 5.60 | 3.55 | 4.46 | 2.31 |
| 6.00 | 4.25 | 8.09 | 5.60 | 3.55 | 4.62 | 2.46 |
| 6.00 | 4.25 | 8.09 | 5.80 | 3.55 | 4.62 | 2.46 |
| 6.00 | 4.38 | 8.09 | 5.80 | 3.55 | 4.62 | 2.46 |
| 6.00 | 4.38 | 9.12 | 5.80 | 3.55 | 4.62 | 2.46 |
| 6.00 | 4.38 | 10.29 | 5.80 | 3.55 | 4.62 | 2.46 |
| 6.00 | 4.38 | 11.03 | 5.80 | 3.55 | 4.62 | 2.46 |
| 6.00 | 4.38 | 11.03 | 5.80 | 3.55 | 4.62 | 2.46 |

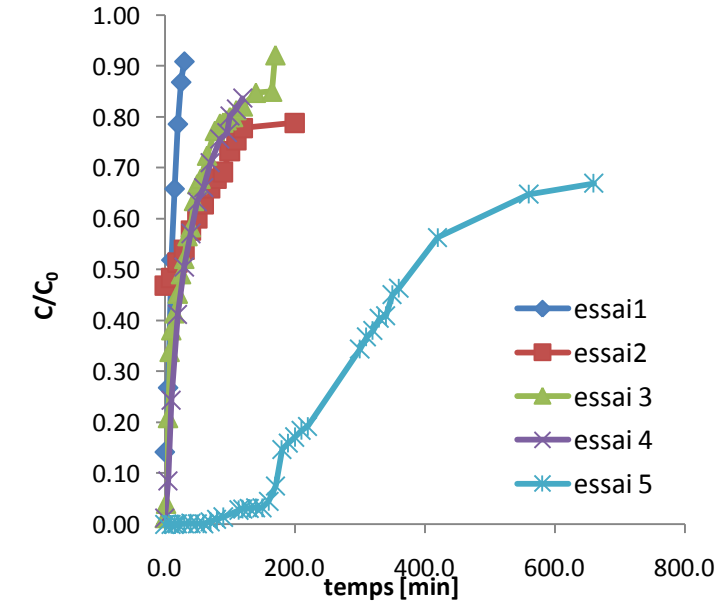
[illegible]

[illegible]

| Billes alginate 2% avec embout | Billes alginate 2% sans embout | Billes alginate 2% + algue 4.75% sans embout | billes alginate 2% + algue 4.75% avec aiguille | Billes chitosan2% après désorption NaOH | Billes chitosan2% avant lit fixe | Billes chitosan2% après désorption NaCl | Billes alginate2% après désorption NaCl |
|--------------------------------|--------------------------------|--|--|---|----------------------------------|---|---|
| diamètre [mm] | diamètre [mm] | diamètre [mm] | diamètre [mm] | diamètre [mm] | diamètre [mm] | diamètre [mm] | diamètre [mm] |
| 2.00 | 3.23 | 4.00 | 2.19 | 2.22 | 2.88 | 2.79 | 3.17 |
| 2.00 | 3.39 | 4.31 | 2.19 | 2.44 | 2.75 | 3.09 | 2.38 |
| 2.00 | 3.39 | 4.31 | 2.77 | 2.22 | 3.00 | 3.24 | 2.38 |
| 2.14 | 3.39 | 4.31 | 2.77 | 2.56 | 2.75 | 3.68 | 2.22 |
| 2.14 | 3.39 | 4.31 | 2.77 | 2.44 | 3.00 | 2.94 | 2.54 |
| 2.14 | 3.39 | 4.46 | 2.77 | 2.44 | 2.88 | 3.09 | 2.38 |
| 2.14 | 3.39 | 4.46 | 2.92 | 2.22 | 2.88 | 3.09 | 2.38 |
| 2.14 | 3.39 | 4.62 | 2.92 | 2.56 | 2.88 | 2.79 | 2.70 |
| 2.14 | 3.39 | 4.62 | 2.92 | 2.44 | 2.13 | 3.24 | 2.38 |
| 2.14 | 3.55 | 4.62 | 2.92 | 2.22 | 2.88 | 3.24 | 2.86 |
| 2.14 | 3.55 | 4.77 | 2.92 | 2.11 | 2.38 | 2.79 | 2.38 |
| 2.14 | 3.55 | 4.77 | 2.92 | 2.44 | 2.63 | 3.09 | 2.38 |
| 2.14 | 3.55 | 4.77 | 2.92 | 1.78 | 2.75 | 3.38 | 2.54 |
| 2.29 | 3.55 | 4.77 | 2.92 | 2.22 | 2.50 | 2.65 | 2.54 |
| 2.29 | 3.55 | 4.77 | 2.92 | 2.33 | 3.13 | 2.79 | 2.38 |
| 2.29 | 3.55 | 4.77 | 2.92 | 2.67 | 2.75 | 3.24 | 2.54 |
| 2.29 | 3.55 | 4.92 | 2.92 | 2.56 | 1.88 | 3.38 | 2.70 |
| 2.29 | 3.55 | 4.92 | 2.92 | 1.67 | 2.50 | 3.09 | 2.38 |
| 2.29 | 3.55 | 5.23 | 2.92 | 1.89 | 2.00 | 3.09 | 2.38 |
| 2.29 | 3.55 | | 3.07 | 2.67 | 1.75 | 3.24 | 2.38 |
| 2.29 | 3.55 | | 3.07 | 2.56 | 1.75 | 2.94 | 2.54 |
| 2.29 | 3.55 | | 3.07 | 2.00 | 2.38 | 3.09 | 2.54 |
| 2.29 | 3.55 | | 3.07 | 2.22 | 3.00 | 3.09 | 2.70 |
| 2.29 | 3.55 | | 3.07 | 2.56 | 3.00 | 2.94 | 2.70 |
| 2.29 | 3.55 | | 3.07 | 2.00 | 2.13 | 2.50 | 2.54 |
| 2.29 | 3.55 | | 3.07 | 2.11 | 3.13 | 2.94 | 2.38 |
| 2.29 | 3.55 | | 3.07 | 2.11 | 2.88 | 3.24 | 2.70 |
| 2.29 | 3.55 | | 3.07 | 2.33 | 2.63 | 3.53 | 2.54 |
| 2.29 | 3.55 | | 3.07 | 2.33 | 2.75 | 3.09 | 2.22 |
| 2.29 | 3.71 | | 3.07 | 2.00 | 2.50 | 3.24 | 2.38 |
| 2.29 | 3.71 | | 3.07 | 2.67 | 3.00 | 3.24 | 2.22 |
| 2.29 | 3.71 | | 3.07 | 2.67 | 2.63 | 3.09 | 2.86 |
| 2.29 | 3.71 | | 3.07 | 2.33 | 2.75 | 2.79 | 2.22 |
| 2.29 | 3.71 | | 3.21 | 2.44 | 3.00 | 3.09 | 2.70 |
| 2.29 | 3.71 | | 3.21 | 2.78 | 2.50 | 3.53 | 2.70 |
| 2.43 | 3.71 | | 3.21 | 2.56 | 2.63 | 3.09 | 2.70 |
| 2.43 | 3.71 | | 3.21 | 2.44 | 3.00 | 2.94 | 2.22 |
| 2.43 | 3.71 | | 3.21 | 2.33 | 2.25 | 3.24 | 2.54 |
| 2.43 | 3.71 | | 3.21 | 2.11 | 2.50 | 2.94 | 2.70 |
| 2.43 | 3.71 | | 3.21 | | | | |
| 2.43 | 3.71 | | 3.21 | | | | |
| 2.43 | 3.71 | | 3.21 | | | | |
| 2.43 | 3.71 | | 3.21 | | | | |
| 2.43 | 3.71 | | 3.21 | | | | |
| 2.43 | 3.87 | | 3.21 | | | | |
| 2.43 | 3.87 | | 3.21 | | | | |

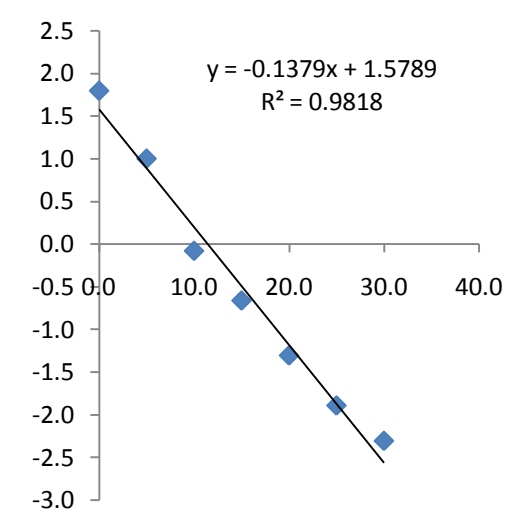
| | | | | | | |
|------|------|--|------|--|--|--|
| 2.43 | 3.87 | | 3.21 | | | |
| 2.43 | 3.87 | | 3.21 | | | |
| 2.43 | 3.87 | | 3.21 | | | |
| 2.43 | 3.87 | | 3.21 | | | |
| 2.43 | 3.87 | | 3.21 | | | |
| 2.43 | 3.87 | | 3.21 | | | |
| 2.43 | 3.87 | | 3.28 | | | |
| 2.43 | 3.87 | | 3.28 | | | |
| 2.43 | 3.87 | | 3.36 | | | |
| 2.43 | 3.87 | | 3.36 | | | |
| 2.43 | 3.87 | | 3.36 | | | |
| 2.43 | 4.03 | | 3.36 | | | |
| 2.57 | 4.03 | | 3.36 | | | |
| 2.57 | 4.03 | | 3.36 | | | |
| 2.57 | 4.03 | | 3.36 | | | |
| 2.71 | 4.03 | | 3.36 | | | |
| | | | 3.36 | | | |
| | | | 3.36 | | | |
| | | | 3.36 | | | |
| | | | 3.36 | | | |
| | | | 3.36 | | | |
| | | | 3.36 | | | |
| | | | 3.50 | | | |
| | | | 3.50 | | | |
| | | | 3.50 | | | |
| | | | 3.50 | | | |
| | | | 3.50 | | | |
| | | | 3.50 | | | |
| | | | 3.50 | | | |
| | | | 3.50 | | | |
| | | | 3.50 | | | |
| | | | 3.50 | | | |

Annexe 15 : courbe de percée

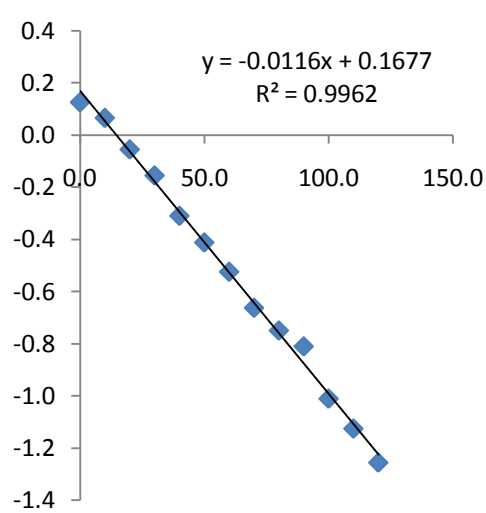


Annexe 16 : linéarisation de Bohart-Adams

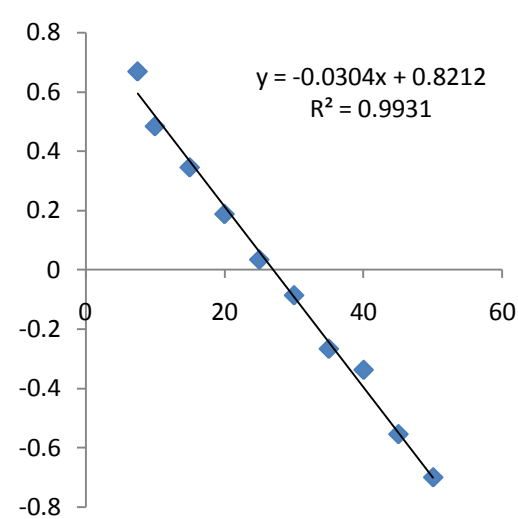
Essai 1



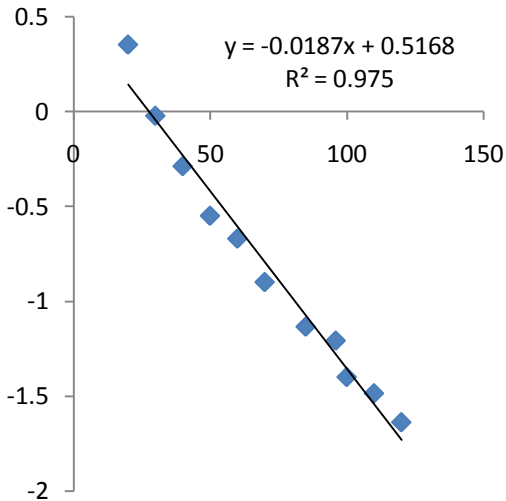
Essai 2



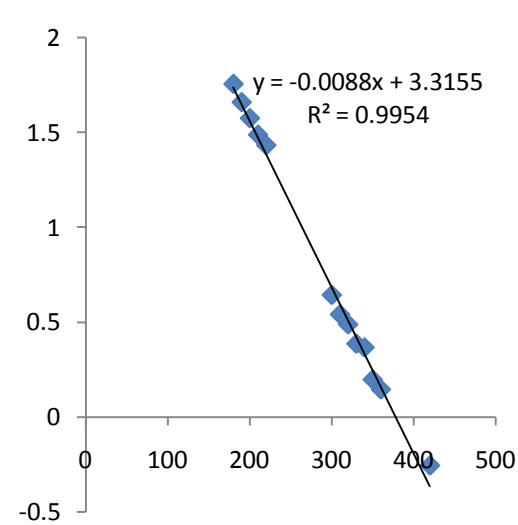
Essai3



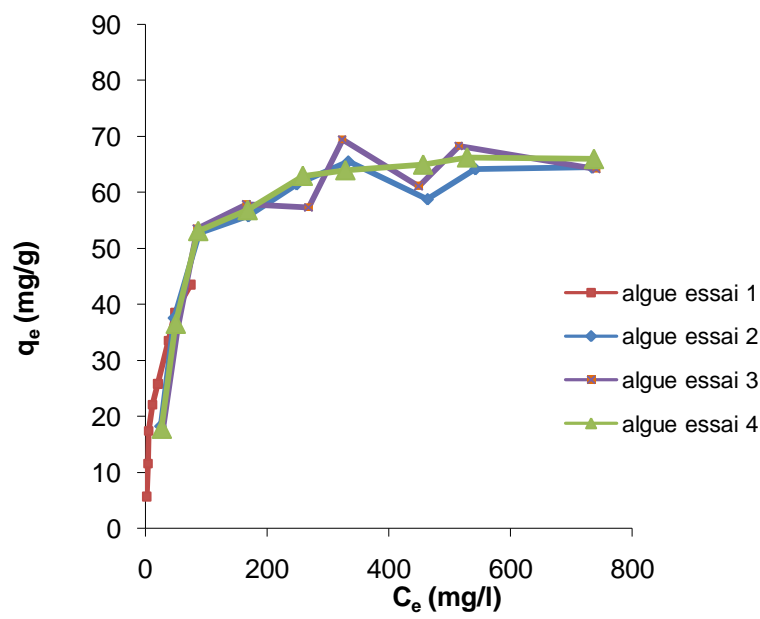
Essai4



Essai5



Annexe 17



Annexe 18

Certificate of analysis

PRODUCT

SOURCE

GENERIC NAME

BATCH NO.

: ChitoClear® (Chitosan)

: *Pandalus borealis*.

: β(1→4) D-glucosamine / N-acetyl-D-glucosamine.

: TM 3248

Prod.date : 31.3.2008

Exp.date : 31.3.2010

(Reanalysis required if used after this date)

| PARAMETER | | TEST PROCEDURE | |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------------|--|
| Dry Matter Content | : 95,7 % | CP-001 | |
| Ash | : 0,2 % | CP-002 | |
| Degree of Deacetylation | : 93 % | CP-010 (Colloidal titration) | |
| Turbidity | : 13 NTU | CP-003 | |
| Viscosity | : 201 cP (mPa·s) | CP-004 (1% chitosan solution) | |
| Solubility | : 99,8 % | CP-006 | |
| Sieve Analysis | : 100 % through 100 mesh | CP-008 | |
| Tap Density | : 0,53 g/cc | CP-009 | |
| Appearance | : White powder | CP-007 | |
| Taste and odor | : No taste or smell | CP-007 | |
| Total Plate Count | : <1000 cfu/g | MB-003 | |
| Yeast and Mould | : <100 cfu/g | MB-004 | |
| <i>Escherichia coli</i> | : absent | MB-005 | |
| Coliform bacteria | : absent | MB-006 | |
| <i>Salmonella</i> sp. | : absent | MB-007 | |
| <i>Staph. aureus</i> | : absent | MB-009 | |

Primex ehf.

Date: 14.2008

Vala Arnadóttir

Laboratory Manager