

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

*Mémoire de fin d'études pour
l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Génie Chimique*

Thème

*Biosorption Simultanée du Plomb et du
Fer sur une Biomasse Morte
« La Streptomyces rimosus »*

Dirigé par :

Pr. SELATNIA Ammar

Mme. HADDOUM Saliha

Réalisé par :

Mr. DAOUD Toufik

PROMOTION JUIN 2007

ENP, 10 AVENUE HASSAN BADI, EL-HARRACH, ALGER

Dédicaces

Je dédie le fruit de mes années d'études à :

Mes chers parents que je remercie énormément pour leurs sacrifices, leur soutien et leurs encouragements durant toutes ces années ; Que Dieu les gardes pour moi.

Mes grands-parents.

Mes chers frères Mohamed, sa femme Noura, sa famille,

Ali, Mounir et Mahdi.

Mes tantes et leurs maris, en particulier

CHOUFA Hanifa et CHOUFA Larbi.

Mes cousines et cousins.

« CHOUFA : Safia, Abdelwaheb, Aissa et Loqman »

Et DAOUD Aissa

Toute ma famille.

Mes chers amis,

LEMOUCHI. L, DJAFERA, FADEL.K, ZOUACHE.F

ZOUACHE.T et Ay.F

A tous mes amis de l'ENP.

Tous ceux qui me connaissent.

A Ma Ville Natale Sédrata.

DAOUD Toufik,

Remerciements

Nous remercions DIEU tout puissant de nous avoir donné la santé, le courage et la force pour finir ce travail.

Nous tenons à adresser nos remerciements à :

Notre promoteur, Monsieur le professeur SELATNIA Ammar, de nous avoir encadrées et appris le sens de la responsabilité et du travail toujours bien fait et surtout pour les connaissances qu'il nous a inculquées durant la période de notre formation.

J'adresse mes remerciement particulières et sincères à Madame HADDOUM Salîha, maître de conférence à l'E.N.P, de m'avoir prodigué ses connaissances, m'avoir consacré de son temps, son aide et ses précieux conseils et encouragements. Que soient ici remerciés pour leur appui constant, leur participation active, leur amitié ainsi que leur soutien et conseils, ma familles, collègues et amis.

Et en particulier, Mr GHERBIA Abdelali qui m'a beaucoup aidée dans la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier les membres du jury pour l'honneur qu'ils ont attribués de bien vouloir juger mon travail.

Tous les enseignants du département de Génie chimique.

Que tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, par leur encouragement et conseils à l'accomplissement de ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

ملخص

البيوتكنولوجيا تفتح اختيار جديدا من أجل معالجة المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة . المنهج المستعمل « الإدمصاص الحيوي » بهذه الطريقة يمكننا التقاط كل أنواع الشوارد المعدنية و ذلك باستعمال فضلات صيدلانية كعنصر « ماص حيوي ».

هذا الأخير هي بكتيريا تسمى « ستربتومييس ريموزيس » تستعمل من أجل صناعة المضادات الحيوية سواء كانت حية أو ميتة فهي تستطيع الإيقاع بالشوارد المعدنية على مستوى الجدار الخلوي. ومن هذا المنطلق فإن استعمال المواد الحيوية (البكتيريا) لها مستقبل واعد في ميدان معالجة وتطهير المياه المستعملة.

أخيرا الإدمصاص الحيوي يمثل وسيلة معالجة جد فعالة وجد اقتصادية بالنسبة للمحاليل الغير عالية التركيز.

الكلمات المفتاح : الإدمصاص الحيوي ، ماص حيوي ، ستربتومييس ريموزيس، البكتيريا.

Résumé

La biotechnologie ouvre une nouvelle alternative pour la décontamination des eaux polluées par les métaux lourds. Le procédé utilisé « **Biosorption** » permet de capter tous types d'ions métalliques en utilisant un déchet pharmaceutique comme élément « Biosorbant ».

Ce biosorbant n'est qu'une bactérie appelée « *Streptomyces rimosus* » utilisé pour fabriquer des antibiotiques. Quelle soit à l'état morte ou à l'état vivante, elle peut piéger les ions métalliques au niveau de sa paroi cellulaire. De ce fait, l'emploi de ces biomatériaux (bactéries) a un avenir prometteur dans le domaine des traitements des rejets. En fin, la biosorption présente un moyen de traitement très efficace et très économique pour des solutions peu concentrées.

Mots clés : Biosorption, Biosorbant, *Streptomyces rimosus*. Bactéries.

Abstract

The biotechnology opens a new alternative for the decontamination of waters polluted by the heavy metals. The process used « **Biosorption** » permits to capture all metallic ions types while using a pharmaceutical loss like element biosorbant. This biosorbant is only a named bacterium « *Streptomyces rimosus* » used to manufacture some antibiotics. What either to the dead state, she/it can trap the metallic ions to the level of its cellular partition. Of this fact, the use of these biomatériaux (bacteria) has a promising future in the domain of the treatments of the dismissals.

Finally, the biosorption presents a very efficient and very economic treatment means for little concentrated solution.

Key words: Biosorption, biosorbant, *Streptomyces rimosus*, Bacteria.

SOMMAIRE

	Page
Introduction	
I. Généralités sur la pollution et les modes classiques de traitement de eau..	03
I.1. Diverses sources de pollution	03
I.2. Différentes formes de pollution	04
I.3. Toxicité des ions étudiés	05
I.4. Aspect réglementaire de la gestion des eaux usées.....	07
I.5. Effluents issus des ateliers de traitements de surfaces	08
I.6. Techniques de traitement des eaux	10
I.7. Conclusion	15
II Les divers adsorbants et les phénomènes d'adsorption	16
II.1. Historique	16
II.2. Généralités sur les adsorbants	16
II.3. Phénomène d'adsorption	17
II.4. Types d'adsorptions	19
II.5. Isothermes d'adsorption	20
II.6. La Cinétique d'adsorption	24
II 7. Constante de vitesse d'adsorption	26
II.8. Modèles de transfert de matière externe	26
II.9. Modèle de transfert de matière intra particulaire	27
II.10. Facteurs influençant l'adsorption	28
II.11. Domaine d'application de l'adsorption	30
III. Application de la biotechnologie dans les procédés de traitement des eaux	31
III.1. Définition de la biotechnologie	32
III.2. Importance de la biotechnologie	32
III.3. Applications des bioprocédés	33
III.4. Avantages des bioprocédés	34
III.5. Les biosorbants	34
III.6. Phénomènes de la biosorption	36
III.7. Mécanismes de la biosorption	36
III.8. Perspectives des bioprocédés.....	38

IV. Description de la biomasse « Streptomyces rimosus »	39
IV.1. Structure générale d'une biomasse.....	39
IV.2. Les critères de classification des bactéries.....	40
IV.3. Description de la bactérie « Streptomyces rimosus ».....	40
IV.4. Structure de la paroi de la biomasse Streptomyces	41
V. Caractérisation de la biomasse « Streptomyces rimosus »	44
V.1. Origine de la biomasse	44
V.2. Caractérisation physico-chimique de la biomasse	44
V.2.1. Analyse Infra-Rouge	44
V.2.2. Analyse aux fluorescences	47
VI. Etude expérimentale de l'adsorption simultanée du plomb et du fer	49
VI.1. Introduction	49
VI.2. Mode opératoire	49
VI.3. Méthode d'analyse	50
VI.4. Métaux à adsorber	50
VI.5. Prétraitement de la biomasse	50
VI.6. Cinétique de la biosorption des ions Pb^{2+} et Fe^{2+}	51
VI.7. Effet du pH initial sur la biosorption des ions Pb^{+2} et Fe^{+2}	55
VI.8. Analyse de l'isotherme d'adsorption	57
VI.9. Détermination de l'ordre de la cinétique	65
VI.10. Détermination du coefficient de transfert de matière	68
VI.11. Conclusion	73
CONCLUSION GENERALE	74
BIBLIOGRAPHIE	75

Liste des figures

	Page
I.1 : Structure générale d'une chaîne de traitement de surfaces	9
II.1 : Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	22
II.2: Représentation des étapes de biosorption.....	25
VI .1 : Structure de la bactérie	39
IV.2 : Architecture du péptidoglycane.....	43
IV.3 : Architecture de l'acide téichoïque.....	43
V.1 : Spectre infrarouge de la biomasse « Streptomyces rimosus » brute et traitée.....	45
VI.1: Schéma du dispositif expérimental en mode « BATCH ».....	49
VI.2. Cinétique de fixation des ions Pb^{+2} sur la biomasse S. rimosus traitée avec NaOH (0.1N).....	53
VI.3. Cinétique de fixation des ions Fe^{+2} sur la biomasse S. rimosus traitée avec NaOH (0.1N).....	54
VI.4 : Evolution de la quantité adsorbée des ions Pb^{2+} par une biomasse morte la S.rimosus traitée avec NaOH en fonction du pH initial.....	56
VI.5 : Evolution de la quantité adsorbée des ions Fe^{2+} par une biomasse morte la S.rimosus traitée avec NaOH en fonction du pH initial	57
VI.6 : Isotherme d'adsorption des ions Pb^{+2} sur la biomasse morte la S.rimosus traitée avec NaOH.....	59
VI.7 : Isotherme d'adsorption des ions $Fe+2$ sur la biomasse morte la S.rimosus traitée avec NaOH.....	59
VI.8 : Application du modèle de LANGMUIR aux données d'équilibre d'adsorption des ions Pb^{2+}	61
VI.9 : Application du modèle de LANGMUIR aux données d'équilibre d'adsorption des ions Fe^{2+}	62
VI.10 : Application du modèle de FREUNDLICH aux données d'équilibre d'adsorption des ions Pb^{2+}	63
VI.11 : Application du modèle de FREUNDLICH aux données d'équilibre d'adsorption des ions Fe^{2+}	64
VI.12 : Représentation de la cinétique d'ordre 1 pour le Pb	66
VI.13 : Représentation de la cinétique d'ordre 1 pour le Fe	66
VI.14: Représentation de la cinétique d'ordre 2 pour le Pb	67
VI.15 : Représentation de la cinétique d'ordre 2 pour le Fe	68
VI.16 : Application du modèle de résistance de transfert de matière externe pour le plomb et le fer	69
VI.17 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire par le modèle de Weber et Morris pour le Pb et Fe	71
VI.18 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire par le deuxième modèle pour le Pb et Fe	73

Liste des tableaux

	Page
Tableau I.1 : Normes exigées dans l'eau potable.....	7
Tableau I. 2 : Valeurs limites des teneurs de rejets et des déversements industriels	8
Tableau I. 3 : Liste des polluants par type de traitement	10
Tableau II.1 : Etude comparative entre l'adsorption physique et chimique.....	19
Tableau V.1 : Caractérisation physico-chimique de la biomasse utilisée	44
Tableau V.2 : Fréquences de vibration des groupements fonctionnels de la biomasse « Streptomyces rimosus »	46
Tableau V.3 : Distribution de la matière organique de la biomasse	47
Tableau V.4 : Distribution de la matière minérale de la biomasse	48
Tableau VI.1 : Solutions utilisées pour la biosorption	50
Tableau VI. 2 : Caractéristiques des métaux à adsorber	50
Tableau VI. 3 : Caractéristiques physico-chimiques de la biomasse	51
Tableau VI.4 : Evolution de la Capacité de biosorption du Plomb et du Fer sur une biomasse traitée avec NaOH en fonction du temps.....	53
Tableau VI.5 : Conditions opératoires de l'étude de l'influence du pH sur la fixation des cations métalliques Pb ²⁺ et Fe ²⁺	55
Tableau VI.6 : Evolution de la capacité d'adsorption du plomb et du fer en fonction du pH initial	56
Tableau VI.7 : Influence de la concentration initiale du plomb et du fer sur la capacité é d'adsorption.....	58
Tableau VI.8 : Résultats représentatifs du modèle de Langmuir pour le plomb.....	60
Tableau VI.9 : Résultats représentatifs du modèle de Langmuir pour le fer.....	61
Tableau VI.10 : Constantes des isothermes de LANGMUIR et de FREUNDLICH.....	64
Tableau VI.11 : Valeurs représentatives de la cinétique d'ordre 1 pour le plomb et le fer.....	65
Tableau VI.12 : Valeurs représentatives de la cinétique d'ordre 2 pour le plomb et le fer.....	67
Tableau VI.13 : Résultats représentatifs du modèle de résistance externe pour le plomb et le fer...	69
Tableau VI.14 : Résultats représentatifs du modèle de Weber et Morris pour le plomb et le fer....	71
Tableau VI.15 : Résultats représentatifs du deuxième modèle pour le plomb et le fer.....	72

Liste des symboles

- b : constante de Langmuir (constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant),
 β_L : coefficient de transfert de matière externe ($m.s^{-1}$),
 C : concentration de soluté en solution au temps t (mg/l),
 C_0 : concentration initiale du métal en solution (mg/l),
 C_b : concentration en biomasse (g/l),
 C_e : concentration finale ou résiduelle du métal en solution (mg/l),
 C_L : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbât (mg/l),
 C_s : concentration du soluté à la surface de la particule (mg/l),
 d_p : diamètre moyen du grain de la biomasse (m),
 D_i ; coefficient de diffusion intraparticulaire (m^2/s),
 h : l'humidité en pourcentage % ,
 K_D : la constante de distribution,
 k_1 : constante de vitesse d'adsorption (s^{-1}), Si la cinétique et d'ordre 1,
 k_1 : constante de vitesse d'adsorption ($g \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1}$), Si la cinétique et d'ordre 2,
 K_i : coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire ($mg/gs^{1/2}$),
 K : constante de Freundlich, associée à la capacité d'adsorption (l/g),
 Na : représente le nombre de moles adsorbées,
 n : constante de Freundlich, associée a l'affinité de l'adsorption,
 P : la pression de la vapeur (Pa),
 q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g),
 q_e : capacité d'adsorption ultime (mg/g),
 q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g),
 S : surface volumique (m^{-1}),
 T : la température ($^{\circ}C$),
 t : temps (min),
 ρ_{app} : masse volumique apparente. (kg/m^3),
 $\rho_{réel}$: masse volumique réel (kg/m^3),
 ξ : potentiel zêta (volt),
DCO : Demande Chimique en Oxygène,
MES : Matière En Suspension.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

A notre époque où le développement de la démographie et la croissance industrielle conditionne notre environnement et notre manière de vivre. Il importe plus que jamais de nous inquiéter de tout ce qui peut nuire à notre bien-être et à nos conditions de vie.

Il est vrai que l'accroissement industriel comporte d'immenses bénéfices. Cependant, le revers de la médaille fait que cet essor industriel s'accompagne des nuisances qui se répercutent à court ou long terme, sur notre environnement à travers la chaîne alimentaire pour laquelle nous dépendons. D'autant plus que l'industrialisation s'étendant de plus en plus, les rejets augmentent sans cesse et s'accumulent dans l'air, l'eau et la terre. Les rejets classiques contiennent une grande variété de polluants dont les métaux lourds toxiques pour l'environnement et pour l'homme.

Il est donc nécessaire de traiter les rejets d'eaux usées susceptibles de contenir des métaux lourds afin d'obtenir une eau épurée qui répond aux normes de rejet édictées par la législation et pouvant par la suite être évacuées dans la nature ou bien recyclées.

Plusieurs techniques d'élimination des métaux des effluents sont disponibles et visent à abaisser la concentration en métal sous les normes en vigueur. Les méthodes les plus courantes sont les méthodes classiques telles que : la précipitation, l'adsorption etc.

Par ailleurs, les établissements industriels qui produisent des composés par voie biochimique tels que les antibiotiques, rejettent des boues de mycélium et il est judicieux de mettre au point un procédé économique qui utiliserait ces sous-produits pour effectuer la dépollution des eaux industrielles chargées en divers métaux lourds. Ce procédé est une solution envisageable qui fait intervenir les avantages naturels que nous offre la nature, par l'intermédiaire des micro-organismes.

L'objectif de notre étude est de valoriser une biomasse morte « *Streptomyces rimosus* » par la mise en œuvre d'un procédé d'épuration d'eau contenant des ions métalliques en mettant en évidence l'influence de plusieurs paramètres physiques et chimiques sur les performances de la biosorption simultanée du fer et du plomb.

SOMMAIRE

Chapitre I

Généralités sur la pollution

Et les modes classiques de traitement des eaux

	Page
I.1. Diverses sources de pollution	03
I.2. Différentes formes de pollution	04
I.3. Toxicité des ions étudiés	05
I.3.1. Toxicité du plomb	05
I.3.2. Toxicité du Fer	06
I.4. Aspect réglementaire de la gestion des eaux usées.....	07
I.5. Effluents issus des ateliers de traitements de surfaces	08
I.5.1. Présentation générale d'un atelier de traitements de surfaces	08
I.5.2. Bains de rinçage et de traitement de surfaces	09
I.5.3. Déchets et espèces polluantes	09
I.6. Techniques de traitement des eaux	10
I.6.1. Les prétraitements	11
I.6.2. Traitements primaires.....	12
I.6.3. Traitement secondaire	13
I.6.4. Traitement tertiaire	14
I.6.4.1. Traitements chimiques spécifiques	14
I.6.4.2. L'échange d'ions.....	14
I.6.4.3. L'adsorption	14
I.6.4.4. Les techniques membranaires	15
Conclusion	15

Chapitre I

Généralités sur la pollution

et les modes classiques de traitement des eaux

Un milieu aquatique est dit polluer lorsque son équilibre a été modifié par l'apport en quantités importantes de substances toxiques, d'origine naturelle ou issues d'activités humaines. Ces pollutions peuvent agir directement et d'une manière irréversible, sur la faune et la flore qui sont indispensables à la vie et à l'équilibre du milieu aquatique.

Les divers polluants peuvent altérer aussi les capacités physiologiques de certaines espèces animales ou végétales jusqu'à les faire expirer en accélérant le rythme de leur disparition. Cette situation provoque généralement la détérioration de la qualité de l'eau au point de la rendre impropre à la consommation humaine et à certains usages dont elle est destinée.

On entend par substances polluantes pour l'eau, celles qui provoquent des modifications négatives de ces propriétés ou changent l'une de ses principales caractéristiques. Parmi ces composés, à côté des substances biologiquement décomposables ou dégradables, on compte également de nombreux polluants difficilement dégradables comme les huiles, les détergents, les résidus de pesticides, les métaux lourds ou certains hydrocarbures [1].

I.1. Diverses sources de pollution :

Il n'est pas toujours facile d'identifier ou d'énumérer les diverses sources de pollution ni d'estimer leurs conséquences respectives sur l'environnement car, les phénomènes mis en jeu sont très complexes et difficiles à cerner. Cependant, il a été établi que dans la plupart des cas, les effets d'une pollution dépendent à la fois de la nature et de la concentration des polluants ainsi que de l'écosystème considéré [1].

Les différents polluants de l'environnement peuvent provenir :

- ❖ Des eaux usées domestiques et urbaines des effluents industriels,
- ❖ D'utilisations intensives d'engrais et de pesticides,
- ❖ De déversements accidentels et évacuations non contrôlées,
- ❖ Des catastrophes naturelles,
- ❖ Des déchets induits des décharges publiques,
- ❖ Des rejets des centrales nucléaires.

I.2. Différentes formes de pollution :

Toute activité humaine, qu'elle soit industrielle, agricole ou urbaine, est souvent accompagnée d'évacuations et de rejets de grandes quantités de substances nocives qui sont à l'origine de différents types de pollutions.

On distingue deux grandes formes de pollutions :

- ❖ Les pollutions ponctuelles, souvent relativement immédiates, provenant de sources bien identifiées comme les rejets domestiques, industriels ou les effluents d'élevage persistants. Ces rejets sont souvent traités directement dans les stations d'épuration,
- ❖ Les pollutions diffuses, comme celles dues aux épandages de pesticides et d'engrais sur les terres agricoles. Ce type de pollution mettent plus de temps pour atteindre les milieux aquatiques et ne peut être traité qu'à la source en diminuant l'usage des substances nocives.

Les pollutions d'origines industrielles sont divisées généralement en quatre catégories:

- ❖ La pollution chimique engendrée par la quasi-totalité des industries utilisant des réactifs ou des produits souvent toxiques et nuisibles, pouvant causer des préjudices importants à tout l'environnement. Cette pollution englobe deux grandes catégories:
 1. Les polluants minéraux : métaux lourds, phosphates, nitrates, sulfates...
 2. Les polluants organiques : additifs, colorants, détergents, huiles, solvants....
- ❖ La pollution thermique provoquée par le rejet d'eaux chaudes qui peuvent déclencher une série de modifications affectant les caractéristiques des eaux et les équilibres biologiques. Elle est particulièrement due aux activités des centrales nucléaires et thermiques.
- ❖ La pollution mécanique qui provient essentiellement des rejets importants de déchets solides provenant des activités des ateliers et des démolitions, elle peut provoquer l'obturation des canalisations et des dégâts considérables sur le fonctionnement des stations de traitement.

La pollution radioactive est liée aux déchets radioactifs instables provenant des centrales nucléaires et des explosions atomiques. Les déchets radioactifs s'accumulent

particulièrement dans les cellules de certains organismes vivants et peuvent affecter tous des constituants de l'environnement, en contaminant l'ensemble du milieu naturel. Les isotopes radioactifs ont des conséquences considérables à long terme et des retombées génétiques sur les différents êtres vivants et les plantes, pouvant se transmettre d'une génération à une autre et affecter ainsi une large population.

1.3. Toxicité des ions étudiés :

Tout facteur physique, chimique ou biologique engendré par une pollution potentielle peut entraîner des risques graves, aigus ou chroniques sur les organismes vivants. Les métaux lourds possèdent une large gamme de toxicité dont certains sont considérablement toxiques même à de très faibles doses à cause de leur effet cumulatif [2].

I.3.1. Toxicité du plomb :

L'homme ne fixe que 10% du plomb qu'il ingère, la FAO (Food and Agriculture Organisation) et l'OMS (l'Organisation Mondiale de la Santé) ont défini une absorption journalière tolérable de 1 µg/ kg de poids corporel, au delà de laquelle il y aurait accumulation [3].

Le plomb est donc un poison cumulatif, même à faibles doses, il présente un danger.

I.3.1.1. Chez l'homme : inhalation

L'inhalation ou l'ingestion du plomb posent un danger d'effet cumulatif, les symptômes peuvent comprendre :

Les maux de tête, de la fatigue extrême, des nausées, des crampes abdominales, des douleurs articulaires, un goût métallique dans la bouche, des vomissements et de la constipation ou des diarrhées sanglantes [4].

- ❖ Le plomb est aussi mutagène il peut causer des dommages génétiques.
- ❖ Effets nocifs sur le bébé avant sa naissance,
- ❖ Effets néfastes sur l'appareil reproducteur chez l'homme et la femme [5].

À forte dose, ce métal provoque le saturnisme.

Deux formes de saturnisme sont connues : la première se manifeste par un dérèglement léger ou sérieux de l'appareil digestif, perte de l'appétit, faiblesse, générale et fatigue.

La deuxième est un syndrome neuromusculaire qui se manifeste par une faiblesse et une certaine atrophie des muscles ou leur paralysie. [6].

Personnes à risques de saturnisme :

Les premiers touchés aujourd'hui sont ceux dont le travail les expose continuellement à ce métal [7].

Le saturnisme touche principalement les enfants habitant des logements anciens et dégradés, ce sont en général des enfants jeunes car ils ont :

- ❖ Une ingestion importante,
- ❖ Une absorption digestive élevée,
- ❖ Une élimination rénale faible,
- ❖ Un cerveau en croissance plus sensible aux composés toxiques [8].

Chez les poissons :

Il provoque des troubles métaboliques importants capables de mettre en danger de façon sérieuse la faune piscicole [9].

I.3.2. Toxicité du Fer :**L'effet biologique du Fer sur la santé de l'homme :**

C'est le métal le plus abondant dans l'organisme. Il est considéré comme un élément vital, jouant un rôle clé dans de multiples phénomènes biologiques [10]

La plus grande partie est présente dans l'hémoglobine et la myoglobine. Les autres formes importantes que l'on trouve dans l'organisme sont la Ferritine et l'hémosidérine, qui sont stockées principalement dans la rate, le foie, la moelle osseuse et les muscles striés [11].

Les besoins quotidiens minimums sont évalués entre 10 et 15 mg selon l'âge, le sexe et l'état physiologique [11].

Les doses toxiques de Fer provoquent les effets suivants :

- ❖ Une dépression.
- ❖ Une respiration rapide et superficielle.
- ❖ Un coma.
- ❖ Des convulsions,
- ❖ Une insuffisance respiratoire et un arrêt cardiaque [11].
- ❖ La carence en Fer peut provoquer :
- ❖ Une anémie qui entraîne de fréquents problèmes musculaires,
- ❖ Des ongles bombés [10].

L'effet biologique sur la Flore aquatique :

Le Fer se trouve dans les plantes au sein de catalyseurs biochimiques. Il semble avoir un effet de stimulation sur la croissance algale [12].

L'effet biologique sur la Faune aquatique :

Vis-à-vis des poissons, la toxicité du Fer dépend du pH et est liée au dépôt d'hydroxyde ferrique sur les branchies. Le seuil est de 0.9 mg de Fer à pH > 6.5.

Vis-à-vis des organismes inférieurs et microorganismes, la limite de toxicité est considérablement plus élevée et dans le plus défavorable des cas, elle est de l'ordre de 80 mg/l [12].

Les normes exigées dans l'eau de boisson :

Le tableau suivant donne une idée sur les normes à respecter dans le cas de l'eau potable.

Tableau I.1 : Normes exigées dans l'eau potable [13.14].

Métal	Dose limite (ppm)	Commentaire
Arsenic	0,01	Toxique si la concentration dépasse 0,5 ppm
Cadmium	0,01	Au-delà de 0,01. l'eau n'est plus potable
Plomb	0,05	Au-delà de 0,05(50µg/l). l'eau n'est plus potable
Argent	0,05	-
Cuivre	1	Une eau contenant plus de 5 ppm de cuivre a un goût
Zinc	5	-
Fer	0,3	Au-delà de 0.3 ppm, l'eau peut être incrustante. Certaines industries ne tolèrent pas plus de 0.01 ppm, dans le sol, les eaux souterraines ont souvent de 1 à 5 ppm de Fer, mais dès qu'elles arrivent en surface, la concentration tombe souvent à 0,1 ppm. Une eau contenant 50 ppm de sel ferreux est claire et incolore, laissée au repos, en contact avec l'oxygène de l'air, elle

I.4. Aspect réglementaire de la gestion des eaux usées :

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux, ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller

l'environnement, ou certaines organisations, tirent la sonnette d'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes. Les normes et règles législatives et réglementaires appliquées en France [15] et en Algérie par le décret exécutif de la République Algérienne Démocratique et Populaire N°93-160 [16], réglemente les rejets d'effluents liquides industriels ; un extrait est représenté dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : Valeurs limites des teneurs de rejets et des déversements industrielles, (mg/l)

Les éléments	Algérie	France
Cr(VI)	0.1	0.1
Cr(III)	3	3
Cd	0.2	0.2
Ni	5	5
Cu	3	2
Zn	5	5
Fe	5	5
Al	5	5
Pb	0.5	1
Mn	1	-
Hg	0.01	-

I.5. Effluents issus des ateliers de traitements de surfaces :

I .5.1. Présentation générale d'un atelier de traitements de surfaces :

Le traitement de surfaces a pour but de modifier, transformer la surface de la pièce dans l'optique de lui conférer de nouvelles propriétés telles que la résistance à la corrosion, à l'usure ou à la modification de l'aspect externe du matériau. Cette activité ayant des applications très diversifiées, de nombreux industriels l'utilisent dans leurs procédés de fabrication. Le traitement de surfaces intervient principalement dans les secteurs de l'automobile, des télécommunications, de l'électronique, de l'aérospatiale, de la bijouterie ou de la quincaillerie.

Les ateliers de traitement de surfaces sont composés de plusieurs bacs formant la chaîne de production. Ces cuves correspondent soit, à des bains de

traitement ou de rinçage de pièces qui subissent une succession de trempages dans ces bacs, pour subir le traitement désiré [17].

La figure I-1 donne la structure générale d'une chaîne de traitement de surfaces

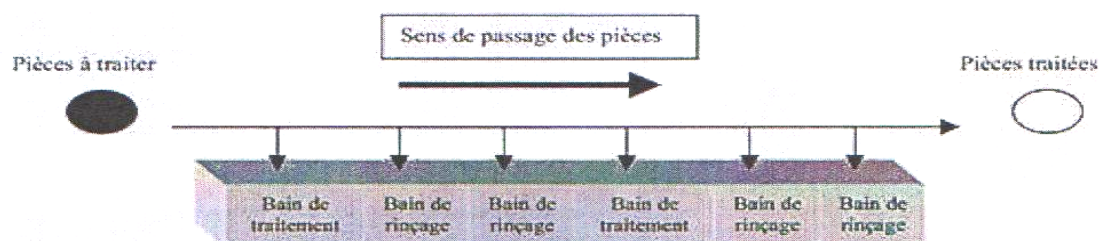


Figure I-1. Structure générale d'une chaîne de traitement de surfaces

I.5.2. Bains de rinçage et de traitement de surfaces :

Les bains de traitement permettent de modifier l'état de surface de la pièce par action de différents réactifs en phase aqueuse. Un atelier de traitement de surfaces est souvent composé de plusieurs types de bains qui permettent une transformation complète de la pièce [18].

Les bains de rinçage permettent :

- ❖ de rendre la surface de la pièce propre et apte à être traitée lors de l'opération suivante,
- ❖ d'éliminer ou diluer le film liquide entourant la pièce pour limiter la pollution du bain suivant, par les produits incompatibles en provenance du bain précédent,
- ❖ arrêter l'effet des réactifs et des produits chimiques agressifs collés à la surface de la pièce traitée [19].

I.5.3. Déchets et espèces polluantes :

Les ateliers de traitement de surfaces sont consommateurs de grandes quantités de réactifs et de produits chimiques divers souvent toxiques pour l'homme et pour le milieu naturel. Malgré les moyens de dépollution mis en jeu, ils sont à l'origine d'une pollution industrielle dangereuse sous forme liquide, solide ou gazeuse.

Le déchet est défini comme « **tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon** ». Une distinction toute particulière est faite concernant les rejets liquides et

gazeux que l'on définit comme **effluents** lorsqu'ils sont plus ou moins pollués en sortie d'un processus industriel [18, 19].

Le transfert de pollution s'effectue par le biais des phénomènes suivants:

- ❖ l'entraînement et l'évaporation,
- ❖ les projections et les égouttures,
- ❖ la vidange des baignoires de traitement et de rinçage.

Les différents polluants sont de natures très diverses suivant le type de traitement. En effet, chaque procédé de production est lié à un substrat à traiter et aux constituants des baignoires de traitements. Chaque bain possède sa propre composition, les baignoires de dégraissage peuvent être composés de solvants ou d'acides, la composition des baignoires de placage est d'autant plus variée que le nombre de métaux déposables est important et qu'ils nécessitent la présence d'autres produits tels que des additifs, des cyanures ou des fluorures. Le tableau I-3 nous montre bien que la nature des espèces chimiques est très diverse et que leurs associations forment des solutions complexes [17].

Tableau I-3 : Liste des polluants par type de traitement

Préparations			Traitements	
Dégraissage	Décapage	Polissage	Durant	Après
Alcalinité	Acidité	Acidité	Métaux lourds	Acidité
Cyanures	Alcalinité	Métaux lourds	Cyanures	Métaux lourds
Métaux lourds	Métaux lourds	DCO	Acidité	Alcalinité
Hydrocarbures	MES		Alcalinité	Cyanures
DCO			DCO	
MES				

I.6. Techniques de traitement des eaux :

Les activités industrielles génèrent selon le ou les types de fabrication, des rejets polluants d'une extrême diversité. On a affaire à des mélanges de composition hétérogène, renfermant des matières organiques et/ou minérales à l'état insoluble ou en solution, dont certaines peuvent avoir éventuellement un caractère toxique.

La dépollution des effluents industriels, compte tenu de leur hétérogénéité de la composition, conduit toujours à la conception de stations de traitements bien dimensionnées assurant par des étapes successives, l'élimination des différents polluants que renferment ces eaux, en fonction des objectifs visés pour la qualité de l'eau traitée selon les normes actuelles, avant de l'évacuer dans le milieu récepteur.

En général, les effluents industriels subissent quelques opérations de prétraitements suivies de traitements appropriés appelés primaires, secondaires et tertiaires, pour réaliser une épuration complète des eaux ou une valorisation de ses constituants.

I.6.1. Les prétraitements :

Ce sont des opérations souvent mécaniques ou physiques destinées à extraire de l'eau, les éléments dont la nature et les dimensions pouvant constituer une gêne pour les étapes ultérieures de traitement des eaux.

Le prétraitement est effectué en amont d'un traitement primaire pour garantir son efficacité, il est réalisé par des opérations de:

- ❖ dégrillage qui permet de retenir les matières volumineuses à travers une série de barrières dont les barreaux sont espacés convenablement,
- ❖ tamisage qui utilise des grilles avec des espacements plus réduits, afin de compléter le dégrillage [20].
- ❖ dessablage qui débarrasse les eaux usées des sables et des graviers par simple sédimentation. L'écoulement de l'eau à une vitesse réduite dans le bassin entraîne un dépôt au fond du dessableur.
- ❖ déshuilage-dégraissage, qui visent à éliminer les huiles et les graisses pouvant gêner l'efficacité des traitements ultérieurs.

Le prétraitement de certains polluants en suspension nécessite encore des traitements dont l'objectif est de diminuer la charge polluante et de clarifier les rejets. Cette étape est suivie généralement d'une neutralisation ayant pour but la rectification du pH, ces opérations peuvent s'avérer indispensables pour certains procédés de traitements [20].

I.6.2. Traitements primaires :

- ❖ Ces traitements assurent la séparation physique des substances insolubles de l'eau dans le but d'assurer une bonne clarification des effluents rejetés. Ils font appel à des procédés chimiques ou physico-chimiques suivis d'une décantation, d'une centrifugation ou d'une flottation [20].
- ❖ L'oxydation est une étape préalable pour les eaux contenant des matières organiques, de l'ammoniaque, du fer ou du manganèse. Elle permet d'éliminer les substances susceptibles de transmettre à l'eau une turbidité ou une couleur indésirable.
- ❖ La neutralisation par suite d'une très forte action toxique exercée par les eaux acides sur tous les organismes vivants, il est généralement recommandé de neutraliser ces eaux ou les ramener à un pH compris entre 7.5 et 8.5 avant de les rejeter dans l'émissaire.
- ❖ Cette neutralisation des eaux résiduaires contenant des métaux, provoque souvent une précipitation de ces derniers sous forme d'hydroxydes, séparables par une décantation.
- ❖ La clarification permet une élimination totale ou partielle des matières en suspension sous forme colloïdale et des macromoléculaires. Elle se subdivise en plusieurs étapes telles la coagulation, la floculation, la centrifugation ou la flottation [21].
- ❖ La décantation consiste à faire traverser un bassin par l'effluent à faible vitesse, de façon à ce que les matières en suspension puissent sédimenter. Le profil du fond du bassin permet le
- ❖ rassemblement et la reprise de la suspension obtenue, les boues sont récupérées par pompage et par raclage permanent [20].
- ❖ La décantation est plus performante lorsqu'elle est précédée d'une opération de floculation préalable. La coagulation – floculation permet d'éliminer presque totalement les matières en suspension en diminuant aussi la DBO.
- ❖ La coagulation consiste à éliminer les charges électriques présentes sur les colloïdes pour former de grosses particules, facilement sédimentables par floculation [22].
- ❖ La flottation est un procédé de séparation solide-liquide qui s'applique à des particules dont la masse volumique est inférieure à celle du liquide qui les contient [23].
- ❖ La centrifugation est un procédé de séparation qui utilise l'action d'une force

centrifuge pour provoquer la décantation accélérée des particules solides d'un mélange [23].

Ces techniques de traitement possèdent plusieurs inconvénients tels :

- ❖ La lenteur des opérations,
- ❖ La mauvaise efficacité,
- ❖ Des ouvrages et des installations volumineuses,
- ❖ Des coûts d'entretien souvent élevés,
- ❖ Une consommation importante de réactifs et de produits chimiques [24].

I.6.3. Traitement secondaire :

Ces modes de traitements sont basés sur des réactions biologiques d'autoépuration à travers lesquelles les microorganismes agissent directement sur des effluents biodégradables.

Ces traitements sont consacrés presque exclusivement, aux eaux à forte concentration en matières organiques biodégradables telles les eaux usées domestiques et les eaux résiduaires d'industrie agro-alimentaire [25].

Ce traitement fait appel à deux types de fermentations biologiques qui se réalisent par voie aérobie, si l'oxygène de l'air est associé directement aux réactions. Ce mode ne peut être appliqué qu'aux eaux suffisamment oxygénées et aérées, autrement, la voie anaérobie est fortement recommandée pour les eaux pauvres en oxygène.

Ces modes de traitements possèdent plusieurs inconvénients tels :

- ❖ l'exigence de conditions strictes de température et du pH,
- ❖ l'absence de substances nocives ou toxiques,
- ❖ une prolifération d'odeurs et de germes pathogènes,
- ❖ un risque de contamination des sites avoisinants,
- ❖ une quantité énorme de boue [24].

Ces dernières années, plusieurs études sont menées pour réduire le volume de ces boues en les valorisant sous forme de compost, en les insérant dans la composition des briques ou dans d'autres matériaux de construction après l'incinération [22].

I.6.4. Traitement tertiaire :

Ces modes d'épuration ont pour but l'affinage des traitements antérieurs, ils désignent un ou plusieurs opérations complémentaires permettant d'obtenir un effluent traité d'une qualité nettement supérieure à celle obtenue par les procédés classiques [20].

Les traitements tertiaires font appel à des opérations unitaires ou à des techniques basées sur des réactions chimiques sélectives, sur l'échange d'ions, l'adsorption ou les procédés de séparation sur membranes poreuses.

I.6.4.1. Traitements chimiques spécifiques :

Appelés aussi techniques de déphosphatation, de dénitrification, de défertisation et de démagnétisation, dans le but d'élimination respectivement les phosphates, les nitrates, le fer et le manganèse récalcitrants lors des traitements précédents [23].

Ces traitements englobent également la désinfection des eaux pour éliminer tout risque de contamination par les microorganismes. La désinfection ne peut être réalisée que si l'eau est préalablement épurée et clarifiée.

I.6.4.2. L'échange d'ions :

Les résines échangeuses d'ions sont des substances minérales ou organiques, comportant dans leur structure, des fonctions acides ou basiques susceptibles d'échanger leurs ions mobiles, avec ceux du liquide à traiter. Cette technique permet d'éliminer presque tous les ions polluants de l'eau [21, 24].

I.6.4.3. L'adsorption :

Cette technique est basée sur la propriété que possèdent certains matériaux à fixer sur leurs surfaces, des composés gazeux ou liquides sous forme ionique ou moléculaire d'une manière plus ou moins réversible.

Lors de l'adsorption, il existe un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface du solide qui possède des propriétés hydrophiles ou hydrophobes, susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu à traiter [23].

L'adsorption des polluants peut être effectuée sur tout type de matériaux poreux naturels ou artificiels. En pratique, on utilise divers adsorbants tels le charbon actif, les géomatériaux ou les différentes biomasses animales ou végétales [2].

1.6.4.4. Les techniques membranaires :

Les techniques de filtration sur membrane sont basées sur la séparation d'un certain composant d'un fluide à des pressions relativement élevées, effectuées par une membrane polymérique ou inorganique (généralement synthétique). La pression exercée change inversement avec la taille des pores de la membrane. Il existe actuellement quatre catégories ou " classes" de membranes, classées de la plus petite à la plus grande selon la taille des pores, ce sont l'Osmose Inverse (OI), la Nano Filtration (NF), l'Ultrafiltration (UF) et la Micro-Filtration (MF) [26].

Conclusion :

La contamination des eaux par des métaux lourds conduit à de graves conséquences sur la santé de l'homme, sur la flore et sur la faune aquatiques. Pour certains, biens qu'ils soient à faibles doses indispensables à la vie, leur présence dans l'eau doit être réglée suivant les normes données par l'O.M.S (Organisation Mondiale de la Santé).

SOMMAIRE

Chapitre II

Les divers adsorbants et les phénomènes d'adsorption

	Page
II.1. Historique	16
II.2. Généralités sur les adsorbants	16
II.3. Phénomène d'adsorption	17
II.3.1. Définitions	17
II.3.2. Mécanisme d'adsorption	18
II.3.3. La désorption	18
II.4. Types d'adsorptions	19
II.5. Isothermes d'adsorption	20
II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption	20
II.5.1.1. Isotherme de type I	20
II.5.1.2. Isotherme de type II	20
II.5.1.3. Isotherme de type III	20
II.5.1.4. Isotherme de type IV	20
II.5.1.5. Isotherme de type V	21
II.5.2. Equations des différents types d'isothermes	23
II.5.2.1. Isotherme de Langmuir	23
II.5.2.2. Isotherme de Freundlich	24
II.6. La Cinétique d'adsorption	24
II.7. Constante de vitesse d'adsorption	26
II.8. Modèles de transfert de matière externe	26
II.9. Modèle de transfert de matière intra particulaire	27
II.10. Facteurs influençant l'adsorption	28
II.10.1. La nature de l'adsorbant	28
II.10.2. Le type d'adsorbant	28
II.10.3. La nature de l'adsorbât	29
II.10.4. Les concentrations des substances à adsorber	29
II.10.5. La nature du milieu	29
II.10.6. Les facteurs physiques	29
II.11. Domaine d'application de l'adsorption	30

Chapitre II

Les divers adsorbants et les phénomènes d'adsorption

II.1. Historique :

Les phénomènes d'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785. La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre, pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. C'est au début du 20^{ème} siècle que les techniques d'adsorption se sont développées, grâce aux connaissances scientifiques accumulées dans ce domaine.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [27].

II.2. Généralités sur les adsorbants :

La majorité des solides granulaires sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une grande surface active par unité de masse. Les adsorbants sont de diverses natures et peuvent être employés tels quels ou après des prétraitements d'activation réalisés dans le but d'augmenter leurs porosités [27].

Lors des opérations d'adsorption, on peut faire recours aux charbons actifs qu'ils soient d'origine végétale ou animale, aux biomatériaux issus de bactéries, d'algues et de levures, aux géomatériaux naturels ou artificiels et à d'autres adsorbants divers comme la sciure de bois, les cendres et les déchets agricoles. Des biomasses vivantes ou mortes peuvent être utilisées dans les opérations de biosorption, selon la technique sélectionnée.

Les divers adsorbants usuels ne présentent pas la même capacité d'adsorption, certains d'entre eux sont sélectifs et plus performants vis-à-vis des adsorbats gazeux et liquides. Les adsorbants sont caractérisés par :

- ❖ La surface spécifique,
- ❖ Le volume des pores et leurs distributions,
- ❖ Les dimensions et les formes des particules.

Vu les avantages qu'ils présentent, les divers adsorbants trouvent des applications intéressantes dans divers domaines de traitement des eaux et de l'air et dans les secteurs industriels de la chimie, de la pétrochimie, de la pharmacie et de l'agroalimentaire [28].

Comme la plupart des phénomènes de transfert de masse, l'adsorption est

influencée par des paramètres liés à l'adsorbant lui-même, à la solution à traiter et à certaines conditions opératoires.

Au temps d'équilibre, il s'établit une stabilité des concentrations de l'espèce adsorbée entre les deux phases en contact. Cet équilibre dépend principalement du type de l'adsorbant, de sa masse et de sa granulométrie, de la nature et de la concentration de l'adsorbat et des paramètres liés au fonctionnement de l'installation [29].

II.3. Phénomène d'adsorption :

Les constituants d'un liquide ou d'un gaz peuvent avoir une tendance naturelle à s'accumuler à la surface d'un matériau solide, sous forme d'une couche monomoléculaire ou de couches multiples.

Les processus d'adsorption comportent dans un premier temps un regroupement sélectif d'un ou de plusieurs constituants appelés communément « adsorbâts », sur la surface du solide microporeux appelée « adsorbant » [30].

II.3.1. Définitions :

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) ;
- ❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des Molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase ;
- ❖ L'adsorption est une séparation fondamentale dans le domaine de la chimie physique où interviennent de façon caractéristique les structures des corps d'une part et les processus énergétiques d'autre part [30].
- ❖ L'adsorption est donc le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (fluide-solide). Son origine se résume dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables des cohésions des phases condensées.

La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée

l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura donc adsorption [31].

Le support qui est le siège de cette adsorption est la *Streptomyces rimosus* dans notre cas, les composés à fixés sont le fer et le plomb.

II.3.2. Mécanisme d'adsorption :

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur le phénomène d'adsorption ; elle permet de connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à une adsorption la plus rapide possible.

Il est admis, en général que le processus dynamique de l'adsorption tant en phase liquide que gazeuse peut être divisé en 3 étapes :

1. Le transfert de masse externe :

Cette étape implique le transfert de l'adsorbât de la phase liquide à la surface de la particule d'adsorbant.

2. L'adsorption :

Cette étape est considérée comme extrêmement rapide. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption faisant ainsi intervenir les paramètres classiques du transfert de masse (diffusivité moléculaire, nombre de Reynolds...) aux quels s'ajoute éventuellement la contribution tourbillonnaire en cas de passage turbulent de l'adsorbât sur l'adsorbant [31].

3. Le transfert de masse interne :

Cette étape impliquant la pénétration de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant.

II.3.3. La désorption :

Elle constitue généralement l'étape la plus coûteuse et la moins bien connue par rapport à l'adsorption. On peut envisager les différents types de désorption suivant

- ❖ Désorption par élévation de température,
- ❖ Désorption par diminution de pression,
- ❖ Désorption par élution,
- ❖ Désorption par déplacement.

II.4. Types d'adsorptions :

Selon la nature des phases en contact, on peut rencontrer différents types d'interfaces (gaz-solide, liquide-solide ou gaz-liquide). Suivant la quantité d'énergie dégagée et la nature des forces mises en jeu, deux types d'adsorptions peuvent être mises en évidence:

- ❖ une adsorption physique ou physisorption due essentiellement aux forces de Van Der Waals. Cette adsorption ne modifie pas la nature de l'adsorbat et est caractérisée par une réversibilité très rapide.
- ❖ une adsorption chimique ou chimisorption qui est en général, un phénomène plus lent et exothermique. Elle est caractérisée par des forces plus intenses. Des liaisons covalentes et parfois ioniques apparaissent entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Ce type d'adsorption est en général irréversible [31].

L'énergie d'activation dans le processus de physisorption ne peut être mise en jeu, tandis que lors de la chimisorption, elle peut être déterminée avec une très grande précision.

Le tableau II.1 ci-après, nous montre les différences entre ces deux types d'adsorption.

Tableau II.1 : Etude comparative entre l'adsorption physique et chimique [31, 32, 33,34].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaison	Forces de VANDER WAALS	Forces chimiques
Température du processus	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat.	Plus élevée comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat.
Chaleur d'adsorption	Exothermique. (dc 1 à 10 kcal/mole)	Exothermique. (dc 15 à 25 kcal/mole)
Processus de désorption	Facile	Très difficile
Cinétique	Très rapide	Très lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche.
Réversibilité	Réversible.	Irréversible.

II.5. Isothermes d'adsorption :

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide analysé.

La quantité de gaz retenue par un échantillon donné, dépend de la nature du gaz et du solide, de la température T et de la pression de la vapeur P.

$$N_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (\text{II-1})$$

N_a représente le nombre de moles adsorbées.

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression [35].

$$N_a = f(P)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \quad (\text{II-2})$$

II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption :

L'examen du grand nombre de résultats publiés différents chercheurs a permis dès 1940, de proposer cinq types d'isothermes (figure (II .1)) [32].

II.5.1.1. Isotherme de type I :

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou à micro pores de diamètre inférieur à 25 °A.

II.5.1.2. Isotherme de type II :

C'est la plus fréquemment rencontré, elle s'obtient sur des solides peu poreux ou à macro pores supérieurs à 500A°. Les poly couches apparaissent une fois que la surface est pratiquement et entièrement recouverte d'une couche mono moléculaire.

II.5.1.3. Isotherme de type III :

Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche mono moléculaire.

II.5.1.4. Isotherme de type IV :

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètres compris

entre 15 et 1000Å°.

Par augmentation de la pression, il y a formation de couches poly moléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers. Il arrive un moment où à l'intérieur des pores, les épaisseurs de la couche se rejoignent pour former un ménisque.

II.5.1.5. Isotherme de type V :

Cette isotherme est similaire à l'isotherme du type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la poly couche démarre bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. C'est une isotherme très rare caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV.

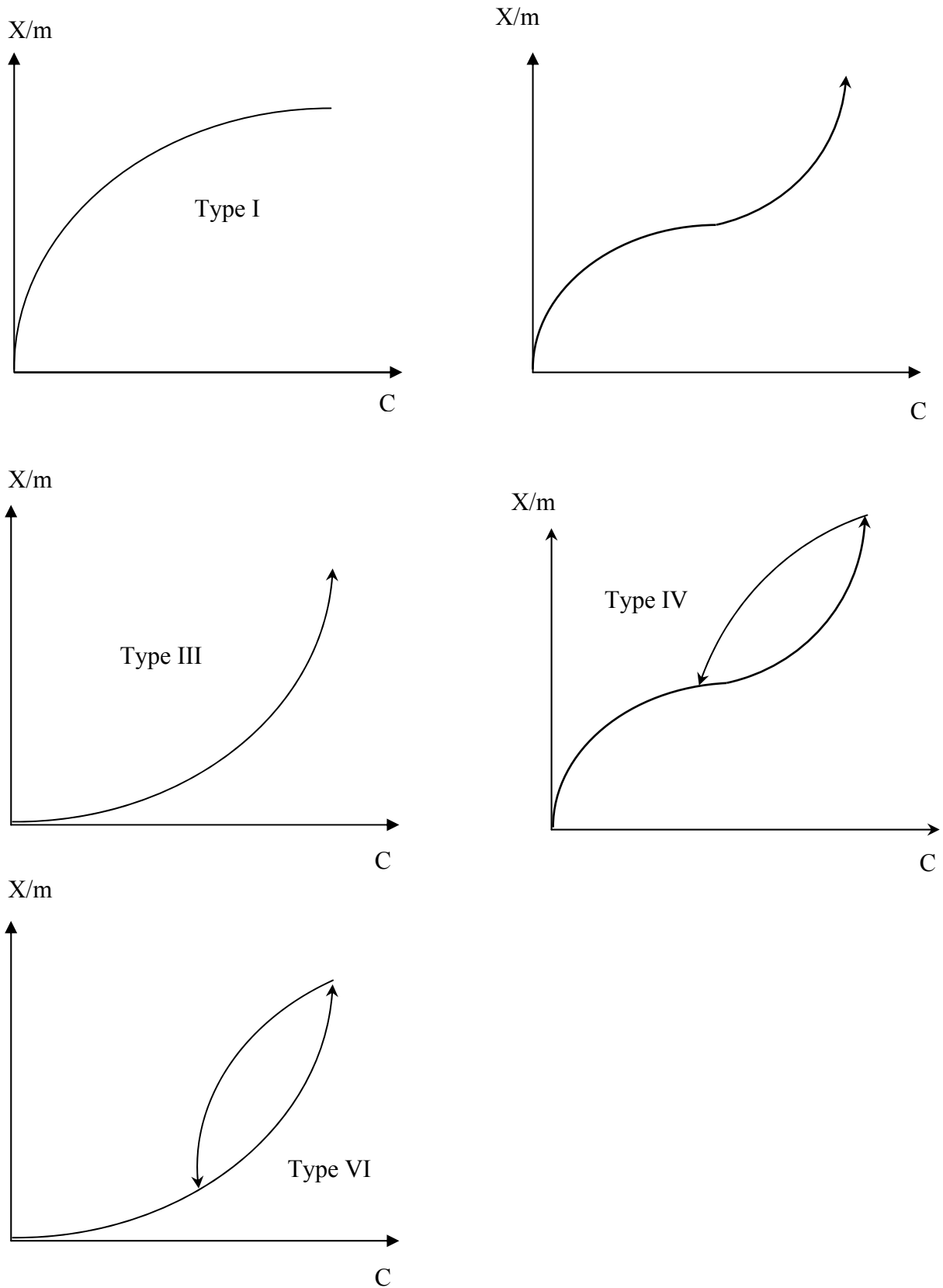


Figure II.1 Les différents types d'isothermes d'adsorption [32]

II.5.2. Equations des différents types d'isothermes :

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbé /adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse d'adsorbé fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante, il s'agit de l'isotherme d'adsorption [31].

Adsorption en monocouche :

Cette adsorption est caractérisée par la formation d'une couche mono moléculaire d'adsorbé. Elle est régie par les lois suivantes :

II.5.2.1. Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de *Langmuir* [31] est un modèle théorique d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes :

- ❖ Les molécules sont adsorbées sur des sites définis,
- ❖ Une seule molécule est adsorbée par site,
- ❖ Tous les sites sont énergétiquement équivalents,
- ❖ Absence d'interactions entre molécules des sites adjacents.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

Avec :

q : quantité d'adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g),

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l),

b : constante relative à l'énergie d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée par la relation (2) permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de distribution $K_D=1/b$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

II.5.2.2. Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de *Freundlich* [36] est une isotherme empirique, qui contrairement à celle de Langmuir tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents site.

Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = K.Ce^{1/n} \quad (3)$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g ou mole/g).

C_e : concentration des ions à l'équilibre (mg /l ou mole /l).

K, n : constantes de Freundlich (dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant).

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K + (1/n) \ln C_e \quad (4)$$

II.6. La Cinétique d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption dépend surtout de la vitesse de transfert. Cette vitesse d'échange dépend des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposées au transfert). On admet que ce sont les étapes de transfert de matière externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption [34].

Cette vitesse globale est régie par :

- ❖ Les conditions de transfert de matière liée à la turbulence.
- ❖ La concentration du soluté,
- ❖ La surface offerte et qui est liée à la quantité d'adsorbant et à sa surface spécifique.

L'étude cinétique a donc une grande importance pour définir l'efficacité d'un procédé. Lors de réaction fluide-solide, plusieurs étapes déterminent séquentiellement la vitesse de la réaction. Quatre étapes peuvent être citées et appliquées à la récupération du fer et du plomb comme le montre la figure II.1.

- ❖ Etape 1. Transfert du métal de la masse du fluide vers le film entourant la surface de la particule de biomasse,
- ❖ Etape 2. Transfert du métal du film vers la surface de la particule,
- ❖ Etape 3. Transfert du métal de la surface de la particule vers les sites à l'intérieur de la particule,
- ❖ Etape 4. Fixation de l'ion métallique sur les sites activés par des mécanismes de complexation, d'adsorption et de précipitation.

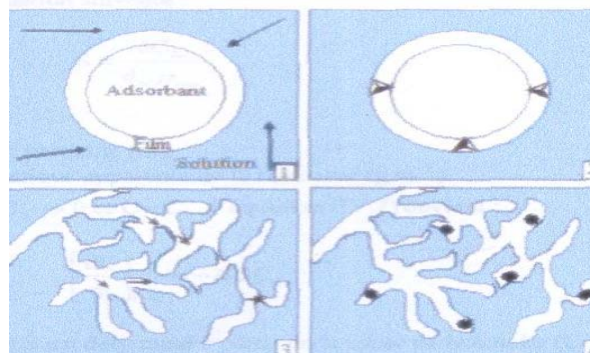


Figure II.2: Représentation des étapes de biosorption

Généralement, la deuxième étape décrit la résistance de transfert de matière à travers le film. La troisième étape est relative au modèle de la diffusion intraparticulaire. La première et la quatrième étape sont des étapes généralement rapides

L'équilibre d'adsorption d'un mélange liquide dépend surtout de la vitesse de transfert, cette dernière dépend des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposée au transfert) donc ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption qui est régie par

- ❖ Les conditions de transfert de matière liées à la turbulence ;
- ❖ La concentration du soluté adsorbable ;
- ❖ La surface offerte et qui est liée à la quantité d'adsorption et à sa surface spécifique.

II.7. Constante de vitesse d'adsorption :

La constante de vitesse d'adsorption k , est donnée par la relation de **Lagergreen** [37].

Si la cinétique est d'ordre 1, nous utilisons la relation suivante :

$$\log \frac{q_e}{(q_e - q)} = \frac{k_1}{2.3} t \quad (6)$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q : quantité du soluté adsorbé au temps t (mg/g).

t : temps (s).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption (s^{-1}).

Si la cinétique est d'ordre 2, nous utilisons la relation suivante :

$$\frac{1}{(q_e - q)} = k_1 t + \frac{1}{q_e} \quad (7)$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q : quantité du soluté adsorbé au temps t (mg/g).

t : temps (s).

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption ($g \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1}$).

II.8. Modèles de transfert de matière externe :

Le premier modèle de transfert de matière externe proposé repose sur l'application de la loi de Fick [37], en considérant les hypothèses simplificatrices suivantes :

- ❖ La concentration de soluté à la surface de la particule est négligeable à $t = 0$,
- ❖ La concentration de la solution tend vers la concentration initiale C_0 ,
- ❖ La diffusion intra particulaire est négligeable, ce qui nous amène à négliger le transfert de matière dans la particule.

$$\frac{dC}{dt} = -\beta_L \cdot S \cdot (C - C_S) \quad (8) \quad \text{et} \quad S = \frac{6 \cdot C_b}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad (9)$$

Avec :

C : concentration de soluté en solution au temps t (mg/l),

C_s : concentration du soluté à la surface de la particule (mg/l),

β_L : coefficient de transfert de matière externe (m/s),

S : surface volumique (m^{-1}),

C_b : concentration en biomasse (g/l),

d_p : diamètre moyen du grain de la biomasse (m),

ρ_{app} : masse volumique apparente. (kg/m^3).

Le coefficient global de transfert de matière β_L est déterminé par la pente de la courbe d'équation suivante à $t = 0$.

Donc à $t \rightarrow 0$ on a : $C_s \rightarrow 0$ et $C \rightarrow C_0$; l'équation (8) est écrite comme suite :

$$\left(\frac{d(C/C_0)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = -\beta_L \cdot S. \quad (10)$$

La représentation graphique de la fonction $C/C_0 = f(t)$ permet de déterminer le coefficient de transfert de matière externe β_L .

II.9. Modèle de transfert de matière intra particulaire :

Le modèle de transfert de matière intraparticulaire repose sur la deuxième loi de Fick. **WEBER** et **MORRIS** [38] ont établi un modèle pour décrire la diffusion intraparticulaire pour un temps court en considérant les hypothèses suivantes :

- ❖ La distribution initiale dans la sphère est constante,
- ❖ La concentration à la surface est égale à la concentration initiale pour $t > 0$.
- ❖ La concentration du soluté à l'intérieur de la particule est nulle à $t = 0$.

$$q = K_i \cdot t^{1/2} \quad (11)$$

$$K_i = \frac{12 \cdot q_e}{d_p} (D_i / \pi)^{0.5} \quad (12)$$

Avec :

q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

t : temps (s),

D_i : coefficient de diffusion intraparticulaire (m^2/s),

d_p : diamètre de la particule adsorbante (m),

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

K_i : coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire (mg/g $s^{1/2}$),

Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse d'agitation et la diffusion externe négligeable par rapport à la vitesse globale d'adsorption.

URANO et TACHIKAWA [39] ont proposé un autre modèle pour le calcul du coefficient de diffusion intraparticulaire pour un temps long, dans ce modèle la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse globale de sorption.

Ce coefficient est calculé en passant à la forme linéaire de la deuxième loi de Fick. Il est donné par l'équation ci-dessous :

$$-\log \left[1 - (q / q_e)^2 \right] = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot D_i}{2,3 \cdot d_p^2} \cdot t \quad (13)$$

Avec :

q : quantité du soluté adsorbé au temps t (mg/g).

q_e : capacité d'adsorption ultime « à l'équilibre » (mg/g).

d_p : diamètre de la particule adsorbante (m).

D_i : coefficient de diffusion intraparticulaire (m 2 / s).

II.10. Facteurs influençant l'adsorption :

Les principaux paramètres qui influencent le phénomène d'adsorption sont :

II.10.1. La nature de l'adsorbant :

❖ Les adsorbants polaires :

Ce sont des adsorbants énergétiques de l'eau et des alcools, tels que le gel de silices, l'alumine..., ils adsorbent préférentiellement des corps polaires [32].

❖ Les adsorbants non polaires :

Tels que le charbon actif qui adsorbe de préférence des substances non polaires [32].

II.10.2. Le type d'adsorbant :

Les caractéristiques de l'adsorbant jouent un rôle important dans le processus d'adsorption, ces caractéristiques sont :

❖ la surface spécifique : elle s'étend de 1 m 2 /g à plus de 1500 m 2 /g, c'est à dire

L'aptitude de fixer une certaine quantité de substance à sa surface ;

- ❖ Le volume des pores et leurs distributions ;
- ❖ les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant [31].

II.10.3. La nature de l'adsorbât :

Elle est caractérisé par :

- ❖ Sa polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant,
- ❖ Le plus polaire,
- ❖ Son poids moléculaire : la solubilité d'un polluant diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire,
- ❖ Sa structure moléculaire [29].

II.10.4. Les concentrations des substances à adsorber :

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration de la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables, plus la solubilité d'adsorbât est grande, plus difficile sera sa capture à la surface de l'adsorbant [31].

II.10.5. La nature du milieu :

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante [33].

II.10.6. Les facteurs physiques :

❖ L'agitation :

L'utilisation de l'agitation mécanique diminue la résistance au transfert de matière externe, par conséquent le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption [34].

❖ La température :

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu.

Ceci veut dire que les adsorptions sont dans leurs grandes majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [29,33].

II.11. Domaine d'application de l'adsorption :

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants :

- ❖ Séchage,
- ❖ Traitement des huiles,
- ❖ Traitement des gaz,
- ❖ Industrie textile,
- ❖ Décoloration et traitement des eaux.

SOMMAIRE

Chapitre III

Application de la biotechnologie dans les procédés de traitement des eaux

	Page
III.1. Définition de la biotechnologie	32
III.2. Importance de la biotechnologie	32
III.3. Applications des bioprocédés	33
III.4. Avantages des bioprocédés	34
III.5. Les biosorbants	34
III.5.1. Sources et provenances des biosorbants	35
III.5.2. Avantages de l'utilisation des biosorbants	35
III.5.3. Domaines d'application des biosorbants	35
III.6. Phénomènes de la biosorption	36
III.7. Mécanismes de la biosorption	36
III.8. Perspectives des bioprocédés	38

Chapitre III

Application de la biotechnologie dans les procédés de traitement des eaux

L'optimisation de chaque étape d'un mode de traitement des effluents industriels, le dimensionnement et les couplages optimaux des anciennes techniques, parfois même leur adaptation aux infrastructures existantes, est indispensable afin de d'augmenter les capacités de n'importe quel procédé et d'en minimiser les frais d'exploitation.

Le prix des matières premières et des consommables, les coûts inhérents aux différentes phases de traitements ainsi que la qualité des eaux à traiter, sont des facteurs importants dont il faudra toujours tenir compte pour évaluer et optimiser les principaux paramètres de fonctionnement.

Au cours des quinze dernières années, de nouveaux procédés mixtes ont donc émergé, assurant ainsi des traitements plus fiables et plus efficaces des effluents les plus complexes.

Ces technologies hybrides de substitution ont pour vocation de réduire significativement la charge polluante, elles se sont avérées donc, encore plus économiques et plus efficaces que toutes les techniques conventionnelles connues.

Parmi les technologies récemment convoitées, les biotechnologies sont de plus en plus privilégiées dans de nombreuses applications, en particulier dans la dépollution des rejets industriels et l'épuration des eaux usées. En examinant les perspectives qu'elles offrent au regard de nombreux autres problèmes d'environnement, la combinaison de la biotechnologie avec l'ensemble des techniques membranaires, présente une importance capitale dans le traitement des divers déchets issus des industries pharmaceutiques, agroalimentaires, minières, pétrochimiques, ou toute autre industrie polluante. Elles devraient même être le fondement d'une approche de production plus propre avec des rejets complètement débarrassés des polluants.

III.1. Définition de la biotechnologie :

La biotechnologie participe pour une part importante à la révolution technologique ; l'acquisition rapide des connaissances scientifiques en biologie et son couplage avec l'industrie, entraînent un bouleversement des anciennes traditions de traitement des eaux.

Les biotechnologies représentent l'ensemble des utilisations soit directement, soit après transformation d'organismes vivants dans et au travers des processus industriels.

Elles reposent sur plusieurs disciplines scientifiques comme la biochimie, la biologie, la microbiologie et l'ingénierie des procédés, pour aboutir, dans une approche multidisciplinaire concertée, à l'élaboration de produits pour les industries de la chimie, de la santé et de l'environnement.

Par biotechnologie, on entend « *l'intégration des sciences naturelles et du savoir faire de l'ingénieur dans l'utilisation d'organismes, de cellules, ou de leurs parties et analogues, en vue d'obtenir des produits ou des services* » [40].

L'Organisation de Coopération et de Développement Économiques décrit la biotechnologie comme étant une technologie qui consiste tout simplement à utiliser des microorganismes, ainsi que des cellules végétales et animales afin de produire des matières, notamment des aliments, des médicaments et des produits chimiques utiles à l'humanité [41].

III.2. Importance de la biotechnologie :

Les biotechnologies pourront apporter une contribution importante à la protection et à l'assainissement de l'environnement; elles sont en bonne position pour contribuer au développement d'une société durable, particulièrement dans la bioremédiation et dans l'écologie industrielle. La bioremédiation consiste à utiliser des systèmes biologiques (microorganismes) pour réduire le niveau de pollution de systèmes présents dans l'air, l'eau ou le sol.

On a de plus en plus tendance à utiliser des produits et des procédés moins nocifs, renonçant ainsi au traitement en phase finale des flux de déchets. Les méthodes de production utilisant des enzymes (catalyseurs biologiques non toxiques et biodégradables) sont en général non seulement plus propres et plus sûres, mais elles consomment en général moins d'énergie et de ressources.

Les biotechnologies sont de nouveaux outils pour la chimie, de plus en plus

utilisés dans ces procédés de fabrication industrielle ou de transformation des matières premières. Les biotechnologies représentent de nouveaux axes de recherches privilégiés pour de nombreuses sciences comme la chimie, la médecine et l'environnement. Ces nouveaux thèmes de recherche essayent soit d'intégrer du matériel vivant aux matériaux synthétiques, soit de trouver de nouvelles applications [40].

III.3. Applications des bioprocédés :

A l'heure actuelle, les biotechnologies sont utilisées principalement pour lutter contre la pollution organique. L'une des premières applications a été l'épuration des eaux usées, suivie par l'assainissement de l'air et des effluents gazeux. Le traitement des eaux usées fait déjà largement appel aux biotechnologies : le traitement biologique (aérobie et anaérobie) permet d'épurer toute une gamme d'effluents chargés en matières organiques bien plus efficacement que les méthodes physico-chimiques.

Dans les stations d'épuration, ce sont des micro-organismes qui débarrassent les eaux usées des polluants les plus courants avant qu'elles ne soient évacuées.

Les pollutions croissantes, dues à l'industrie et à l'agriculture, suscitent un plus grand besoin de procédés capables d'éliminer des polluants spécifiques [42].

Le traitement et le recyclage des déchets issus des industries pharmaceutiques, papetières, pétrochimiques, de peintures, de détergents et de cosmétiques par des biomasses spéciales, peuvent réduire considérablement les coûts du traitement de ces effluents et produire de nouvelles matières utiles comme les biogaz.

La valorisation des divers déchets agroalimentaires provenant des industries laitières, huilières, des sous-produits de la pêche et des conserveries, est envisageable par l'utilisation de la biomasse pour produire des aliments pour animaux et du compost.

Les microorganismes utilisant le soufre dans leur métabolisme ou accumulant des métaux lourds peuvent être sollicités aussi dans la dépollution des eaux contenant ces polluants comme celles rencontrées dans les diverses industries chimiques ou la galvanoplastie [43]. Ainsi, les différents polluants métalliques valorisables peuvent être retenus, extraits puis récupérés pour être réutilisés ultérieurement.

D'autres applications prometteuses de la biotechnologie dans le traitement et la réduction des volumes des déchets solides, sont envisageables dans les domaines suivants:

- ❖ L'enrichissement des minerais,
- ❖ la détoxification sélective des sols,
- ❖ la digestion des déchets contenant des matières organiques biodégradables [42],
- ❖ la conception d'enzymes puissants pour dégrader les déchets récalcitrants [43].

III.4. Avantages des bioprocédés :

Des études comparatives ont montré que les biotechnologies présentent de multiples avantages tant qu'économiques qu'environnementaux. Les aboutissements des résultats ont conclu que les procédés biotechnologiques pourraient être la voie la plus rentable et la plus efficace pour résoudre les problèmes de pollution des sols, de l'air et de l'eau. Les bioprocédés ne nécessitent souvent ni matières premières ni énergie, et ne génèrent pratiquement pas de déchets secondaires, contrairement aux autres technologies dites douces [44].

- ❖ évite l'emploi de produits chimiques,
- ❖ consommation faible d'énergie,
- ❖ s'intègre facilement aux autres techniques,
- ❖ techniques sélectives et renouvelables.

Les entreprises utilisent la biotechnologie industrielle pour :

- ❖ réduire leurs coûts et augmenter leurs bénéfices,
- ❖ améliorer la qualité de leurs produits,
- ❖ optimiser leurs procédés de fabrication et de traitement des déchets,
- ❖ préserver l'environnement et rénover leurs technologies selon la législation.

III.5. Les biosorbants :

Il existe un grand choix de biosorbants utilisables dans l'élimination des polluants. Ces matériaux sont classés selon l'origine ou le mode d'obtention [45].

Les algues, les bactéries, les champignons filamenteux et les diverses levures se sont avérés être des biosorbants puissants des divers métaux et d'autres polluants pouvant exister dans les effluents industriels et les diverses eaux polluées.

III.5.1. Sources et provenances des biosorbants :

La majorité des cellules vivantes ou mortes peuvent être utilisées comme des biosorbants, car elles offrent un arrangement et une structure commodes aux processus appropriés pouvant être adaptés aux phénomènes de biosorption.

Ces matériaux ont généralement :

- ❖ une structure macroscopique,
- ❖ des pores de très faibles diamètres,
- ❖ une bioaccumulation de polluants.

Les divers biosorbants sont :

- ❖ obtenues gratuitement à partir des déchets industriels,
- ❖ disponibles dans la nature en quantités importantes,
- ❖ cultivées car elles ont une croissance rapide,
- ❖ conçues à partir d'autres microorganismes [45].

III.5.2. Avantages de l'utilisation des biosorbants :

Les biosorbants offrent plusieurs avantages, car ils sont :

- ❖ un coût très bas (généralement récupérés à partir des déchets),
- ❖ des taux d'élimination élevés,
- ❖ une sélectivité remarquable,
- ❖ une possibilité de régénération et de valorisation des ions adsorbés,
- ❖ ne nécessitant pas de nouveaux équipements,
- ❖ ne produisant pas de déchets notables [46].

L'utilisation des biomasses mortes offre encore certains avantages par rapport aux vivantes :

- ❖ une meilleure capacité d'adsorption,
- ❖ une insensibilité à la toxicité des métaux lourds,
- ❖ stockables à l'état sec,
- ❖ ne nécessitant pas une culture délicate et souvent coûteuse,
- ❖ possibilité des recyclages multiples sans dégradation [47].

III.5.3. Domaines d'application des biosorbants :

L'utilisation des biosorbants semble intéressante dans les secteurs suivants :

- ❖ La détoxification des eaux riches en métaux lourds,
- ❖ La récupération des métaux dans les solutions de traitement des minerais,

- ❖ La récupération des métaux précieux en solution très diluée,
- ❖ La décontamination des eaux usées radioactives [47].

III.6. Phénomènes de la biosorption :

La biosorption peut être définie comme étant la capacité des matériaux biologiques d'accumuler les métaux lourds par des voies chimiques ou métaboliques.

L'évaluation de la capacité de certains types de biomatériaux dans l'élimination des métaux lourds s'est activée depuis 1985. Plusieurs travaux de recherche dans ce domaine ont été initiés et ont montré que les biomasses étudiées ont une bonne efficacité d'accumulation et de fixation des métaux étudiés [45, 46, 48].

La disponibilité est un facteur important à prendre en considération pour choisir les biomasses. Les algues, les levures, les bactéries et les champignons filamenteux génèrent des biomasses pour l'adsorption des métaux lourds ; elles ont été testées à plusieurs reprises et examinées de près dans la fixation des polluants métalliques, les résultats obtenus sont avérés très encourageants pour des applications dans le domaine de la dépollution.

Les résultats obtenus ont montré que la biosorption des divers polluants dépend fortement du type de la biomasse, de la nature et de la concentration de l'ion à éliminer et des conditions opératoires. En plus, ils ont mis en évidence que les biosorbants peuvent fixer d'une manière sélective, la majorité des ions métalliques. Néanmoins, il a été démontré qu'il existe une très grande variété de biosorbants :

- ❖ non sélectifs pouvant fixer plusieurs polluants,
- ❖ sélectifs pour certains types de métaux,
- ❖ spécifiques envers une certaines catégories de polluants.

III.7. Mécanismes de la biosorption :

La structure complexe des microorganismes implique qu'il existe plusieurs phénomènes de fixation des ions par le biosorbant. Les mécanismes de biosorption sont donc divers et ne sont pas actuellement entièrement compris [46].

1- Le transfert du métal à travers les parois de la cellule par

accumulation : ce genre de biosorption ne peut avoir lieu que sur les cellules vivantes. Il est souvent associé à un système actif de la défense du microorganisme, qui réagit en présence du métal toxique [48].

2- La fixation du métal est par interaction physico-chimique avec les groupements fonctionnels présents sur la cellule microbienne. Ceci est basé sur l'adsorption physique, l'échange ionique et la chimisorption, qui ne dépendent pas du métabolisme des cellules [49].

3- L'accumulation des polluants par précipitation sur la surface des cellules où, la fixation des métaux est liée à la fois aux métabolismes et aux processus de précipitation.

4- Par échange ionique, car les parois des cellules des microorganismes peuvent contenir des polysaccharides permettant cet échange avec les ions métalliques.

5- Par complexation où, l'élimination du métal peut également avoir lieu par formation de chélates suite à une interaction avec les groupements actifs.

Plusieurs études ont montré qu'une adsorption physique peut avoir lieu. Kuyucak et Volesky [48] ont supposé que la biosorption de l'uranium, du cadmium, du zinc, du cuivre et du cobalt par des algues et des levures, a lieu par des interactions électrostatiques entre les ions métalliques et les parois cellulaires. Ces mêmes interactions ont été établies par Z. Aksu et Coli [50] dans la fixation du cuivre par *Chlorella vulgaris*, ou la fixation du chrome par *aspergille niger*.

D'autres auteurs ont prouvé que la biosorption était liée également à l'échange ionique avec des polluants métalliques comme le Fe^{2+} , le Cu^{2+} , le Cd^{2+} et le Pb^{2+} , se substituant avec des ions tels K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} existants dans les cellules de certaines biomasses *Ganoderma lucidium* et *aspergille niger* [48, 46].

Par contre, Aksu et Coli ont supposé que la biosorption du Cu^{2+} est réalisée suite à la formation de liens de coordination entre les ions métalliques et les groupes aminés, carboxyliques ou polysaccharides de la *Chlorella vulgaris*.

La complexation s'est avérée le seul mécanisme responsable de l'accumulation du Ca^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et du Hg^{2+} par *Pseudomonas syringae* [46].

D'autres cas de précipitation peuvent être l'une des conséquences de l'interaction chimique des ions et de la surface des cellules, ce qui prouve encore une fois que l'ensemble des mécanismes mentionnés ci-dessus peuvent avoir lieu simultanément [47].

III.8. Perspectives des bioprocédés :

Si les biotechnologies sont déjà établies en tant que technologies propres et douces aux multiples applications, elles jouent un rôle important dans la résolution de divers problèmes de pollution et seront encore plus sollicitées à un plus bel avenir prometteur. Appelées à entrer en force dans plusieurs procédés de transformation et de fabrication, notamment dans la pétrochimie, les industries chimiques et biologiques et dans d'autres secteurs industriels.

D'autres applications sont également prévues dans la catalyse, les industries du textile, du cuir, de la cellulose, de l'amidon, la galvanoplastie, le ciment, l'extraction minière, le dégraissage et le revêtement de surfaces [40].

Les bioprocédés auront à utiliser de nouvelles souches de microorganismes hautement actifs pour le traitement des polluants particuliers.

En matière de traitement de l'eau potable, de nouvelles méthodes sont en cours de développement pour éliminer les composés organiques azotés, chlorés et phosphorés.

SOMMAIRE

Chapitre IV

Description de la biomasse « *Streptomyces rimosus* »

	Page
IV.1. Structure générale d'une biomasse.....	39
IV.2. Les critères de classification des bactéries.....	40
IV.3. Description de la bactérie « <i>Streptomyces rimosus</i> ».....	40
IV.4. Structure de la paroi de la biomasse <i>Streptomyces</i>	41
IV.4.1. Le péptidoglycane	41
IV.4.2. L'acide téchoïque	42

Chapitre IV

Description de la biomasse « Streptomyces rimosus »

Le terme biomasse désigne en principe uniquement la matière vivante. Cependant, on l'applique souvent aussi à la matière organique morte. Elle est définie comme étant la masse totale de la matière organique et des êtres vivants (sol, végétaux et animaux) subsistant en équilibre dans une surface donnée de sol ou dans un volume donné d'eau océanique ou douce. Cette matière est entièrement recyclable [52,53].

IV.1. Structure générale d'une biomasse :

Les bactéries sont des organismes minuscules que l'on trouve à peu près partout. Elles sont unicellulaires, autonomes et largement distribuées dans la nature et en particulier dans le sol qui en est le réservoir le plus riche. Leurs rôles, dans les environnements naturels, restent peu connus, bien que leur nombre, dans ces milieux, soit élevé. Elles manifestent par fois leur présence, blessures s'infectant, lait et viande se putréfiant. Mais habituellement, nous les ignorons parce que leurs activités sont moins évidentes et parce qu'elles sont de petite taille. Il a fallu attendre l'apparition du microscope au XVII^{ème} siècle pour que l'on découvre leur existence [54, 55,56].

Préférant un sol peu humide, elles ont une plage optimale de température qui se situe, en général entre 25 et 30 °C. Leur pH optimal de croissance varie de 6.5 à 8 [57].

On place les bactéries dans la catégorie des micro-organismes. Ces derniers comprennent, outre les bactéries, plusieurs types d'autres organismes tels que les algues, les champignons, les lichens, les protozoaires et les virus [54].

Les bactéries constituent des éléments isolés qui sont capables de se développer hors des tissus vivants. Leurs formes variables sont soit de type rond de diamètre compris entre 0.5 et 10 µm [11].

La structure de la bactérie peut être représentée par la figure suivante :

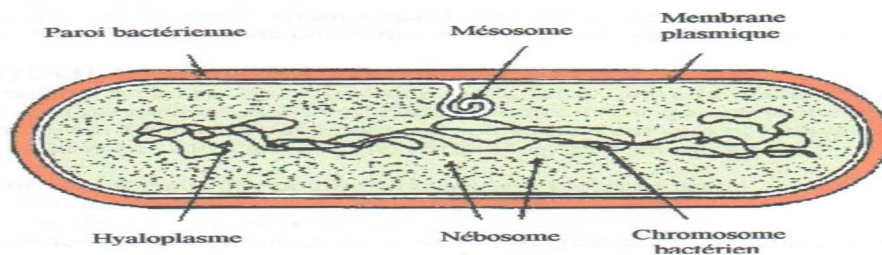


Figure VI.1 : Structure de la bactérie [58]

IV.2. Les critères de classification des bactéries:

Les critères de classification sont si nombreux qu'il existe plusieurs classifications, dans les quelles les bactéries sont réparties en classe, ordres, familles, etc. On peut les distinguer en fonction :

- ❖ De leur aptitude à sporuler (bactéries sporulées ou asporulées),
- ❖ De leur conditions de vie (bactéries aérobies et anaérobies),
- ❖ Des réactions chimiques qu'elles provoquent dans leur milieu (sulfobactéries, ferrobactéries),
- ❖ De leur réaction à la coloration de Gram (bactéries Gram positif et Gram négatif) [59].

La coloration de Gram, méthode mise au point par le Danois Hans Christian Gram en 1884, constitué la technique la plus fréquemment utilisée pour identifier les bactéries.

Suivant ce procédé, les bactéries sont tuées par chauffage puis traitées par un colorant, le violet de gentiane est un complexe iodé, qui tient les bactéries en rouge ou en violet. Soumises à un solvant organique (acétone ou éthanol), les bactéries se divisent en deux groupes : les germes Gram positif restent violets et les germes Gram négatif apparaissent plus clairs. Les bactéries Gram positif sont plus sensibles à la pénicilline, alors que les bactéries Gram négatif sont d'avantage atteintes par les antibiotiques tels que la streptomycine. Ces différences de coloration sont dues à la structure des parois cellulaires [53].

IV.3. Description de la bactérie « Streptomyces rimosus »:

Les termes « Streptomyces rimosus » se composent de :

- ❖ Strepto : pliant, incliné,
- ❖ myces : champignon,
- ❖ rimosus : plein de fissures [60].

Les bactéries du genre **Streptomyces** appartiennent à la famille des actinomycètes (Eubactéries mycéliennes). Ce sont des bactéries filamenteuses, à coloration Gram positif et qui ont pour habitat naturel le sol où elles jouent un rôle important dans la décomposition et la minéralisation des matières organiques. Ces phénomènes bon lieu grâce à la production de nombreuses enzymes extracellulaires comme les amylases, les chitinases, les cellulases et les protéases. Leur morphologies particulière résulte d'un cycle de développement qui débute par la germination d'une spore donnant naissance à

un mycélium primaire, ramifié et ancré dans le milieu solide. Sur ce mycélium primaire se développe ensuite un mycélium aérien [61].

Leur appartenance aux bactéries n'a pas toujours été reconnue du fait de leur morphologie caractéristique du champignon [54].

Environ 60% d'antibiotiques connus sont produits par les streptomycètes qui ont un rôle très important dans le secteur pharmaceutique. Ils peuvent produire non seulement des antibiotiques, mais aussi des agents antifongiques, antiviraux, antiparasitaires, antitumoraux, insecticides et herbicides et des inhibiteurs d'enzymes [24,62].

IV.4. Structure de la paroi de la biomasse *Streptomyces* :

La paroi cellulaire est une enveloppe qui donne à la cellule bactérienne sa forme caractéristique et sa rigidité en la protégeant des variations de pression osmotique. La structure de base de la paroi est souvent complétée par des constituants variables selon chaque espèce (ces différences apparaissent grâce à la coloration de Gram qui permet de distinguer les bactéries dites Gram positif, possédant une paroi épaisse et dense et contenant de l'acide téichoïque, de celles dites Gram négatif, dont la couche de peptidoglycane est doublée d'une membrane semblable à la membrane cytoplasmique). Outre son rôle de squelette, la paroi bactérienne constitue la zone d'échange entre la bactérie et le milieu extérieur [57].

Chez les ***Streptomyces rimosus*** qui sont à Gram-positif, la paroi est constituée d'une monocouche d'épaisseur de 30 à 300 nm, elle est constituée par

IV.4.1. Le péptidoglycane :

Un élément constant de la paroi bactérienne est le **Peptidoglycane**. C'est lui qui assure la rigidité de la paroi. C'est une énorme macromolécule réticulée faite de chaînes polysaccharidiques reliées entre elles par de courts peptides (figure IV.3).

Les chaînes polysaccharidiques sont faites de l'alternance d'acide N-acétyl-glucosamine et d'acide N-acétyl-muramique. Sur les résidus d'acide N-acétyl-glucosamine sont fixés des tétrapéptides issus de l'alternance d'acides aminés de la série D et de la série L. Les tétrapéptides sont reliés entre eux soit par une liaison directe, soit par des acides aminés supplémentaires constituant un pont interpeptidique [57].

IV.4.2. L'acide téchoïque

C'est un polymère fait de glycérol (Le poly-glycérol-phosphate, plus ou moins glucosylé) ou de ribitol-phosphate (Le poly-ribitol-phosphate est un polymère linéaire) substitués par différents composés. Il est localisé à l'extérieur de la paroi et il est lié de manière covalente au péptidoglycane. Il offre des sites actifs qui adsorbent les cations métalliques [63].

Dans la *Streptomyces rimosus*, l'acide téchoïque est constitué d'une chaîne de polyglycérol-phosphate.

Les schémas représentatifs du péptidoglycane et de l'acide téchoïque sont donnés respectivement sur les figures IV.3 et IV.4 comme suite :

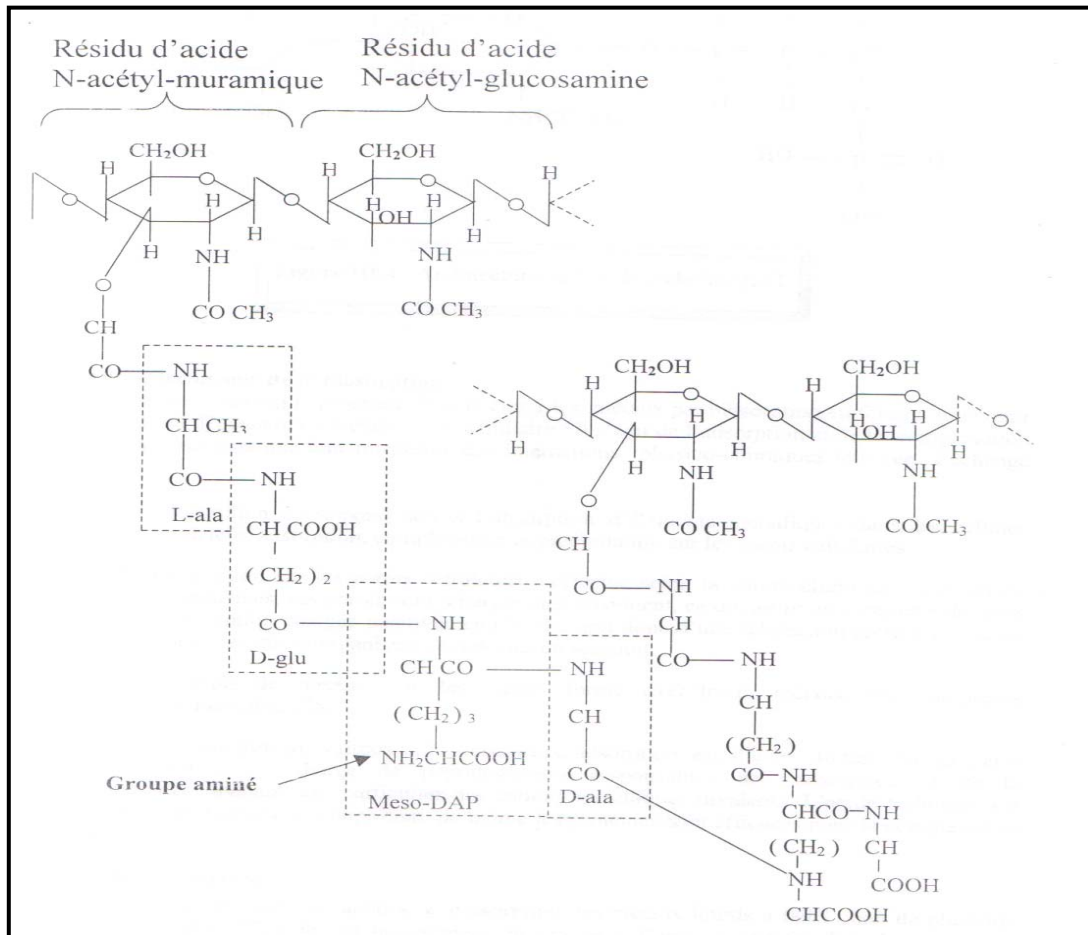


Figure IV.3 : Architecture du péptidoglycane [57].

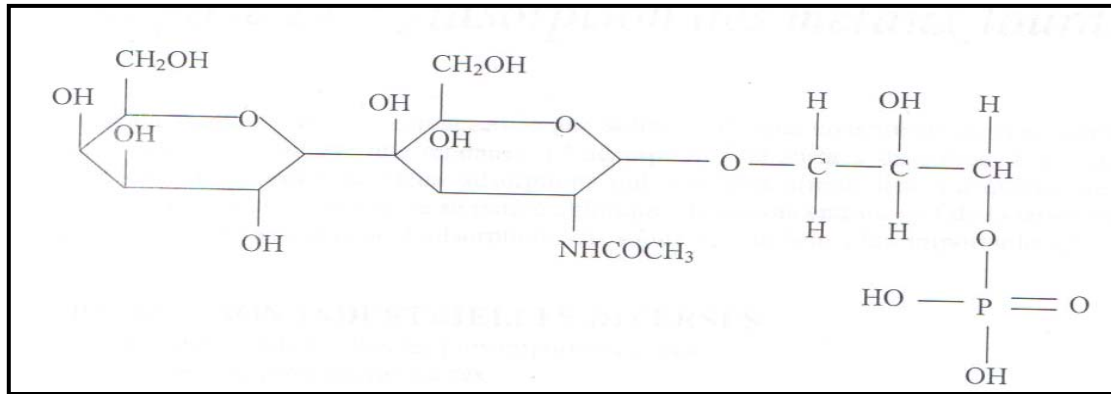


Figure IV.4 : Architecture de l'acide téchoïque [63].

SOMMAIRE

Chapitre V

Caractérisation de la biomasse « *Streptomyces rimosus* »

	Page
V.1. Origine de la biomasse	44
V.2. Caractérisation physico-chimique de la biomasse	44
V.2.1. Analyse Infra-Rouge	44
V.2.1.1. Groupement (-OH)	46
V.2.1.2. Groupement (-CH)	46
V.2.1.3. Groupement (-C=O)	46
V.2.1.4. Groupement (-NH)	46
V.2.1.5. Groupement (-C-O)	47
V.2.1.6. Groupement (-C-N)	47
V.2.2. Analyse aux fluorescences	47

Chapitre V

Caractérisation de la biomasse « Streptomyces rimosus »

Avant d'entamer l'étude du protocole expérimental, nous avons trouvé nécessaire de bien présenter notre biomasse et ses caractéristiques physico-chimiques et structurale.

V.1. Origine de la biomasse :

La biomasse **Streptomyces rimosus** est une biomasse mycélienne, elle nous a été fournie par l'unité de fabrication des antibiotiques « SAIDAL » de Médéa. Elle se présente à l'état brut sous la forme d'une boue assez humide de coloration marron foncé [64].

V.2. Caractérisation physico-chimique de la biomasse :

Les caractéristiques physico-chimiques de la streptomyces rimosus prétraitée, et de la streptomyces rimosus non traitée sont mises en évidence par le tableau V.I ci-après :

Tableau V.1 : Caractérisation physico-chimique de la biomasse utilisée [65].

Caractéristiques	Biomasse brute	Biomasse traitée par NaOH (0.1N)
Granulométrie (μm)	50-160	50-160
Humidité (%)	3.2217	4.3586
Densité réelle	1.054	1.034
Densité apparente	0.4337	0.4148
Potentiel zêta (volt)	-0.062	-0.082

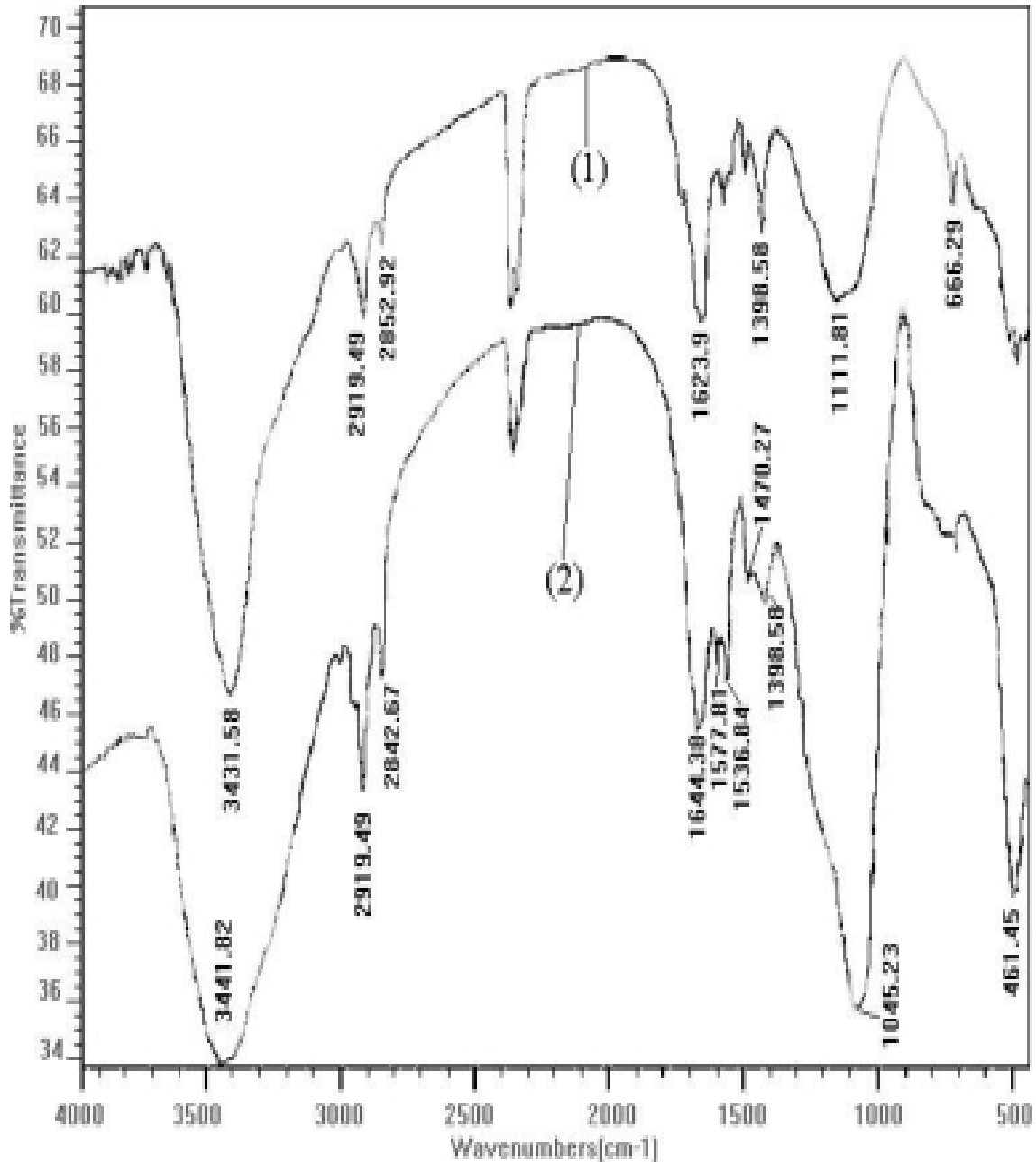
Les résultats obtenus montrent que le biosorbant est faiblement humide et est chargé négativement. Cette charge augmente avec le traitement chimique du biosorbant par NaOH.

V.2.1. Analyse Infra-Rouge :

La spectrométrie infrarouge fournit une solution rapide au problème de l'identification des composés organiques. Chaque bande d'adsorption lui correspond une intensité qui varie en générale d'un groupement à un autre. Il suffit donc de varier

l'identité de chacune des bandes de spectre de références et du spectre de la biomasse étudiée pour identifier les groupements fonctionnels. Pour ce fait, L'appareil de type Perkin-Elmer1650 FTIR a été utilisé.

Les résultats de cette analyse sont donnée par la figure suivante :



**Figure V.1 : (1) Spectre infrarouge de la biomasse brute « *Streptomyces rimosus* »
(2) Spectre infrarouge de la biomasse « *Streptomyces rimosus* » traité par NaOH**

L'ensemble des fréquences de vibration et leurs groupements fonctionnels correspondant sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau V.2 : Fréquences de vibration des groupements fonctionnels de la biomasse « *Streptomyces rimosus* »

Fréquence de vibration du spectre IR de la biomasse (cm ⁻¹)	Groupements fonctionnels
3431.58	-OH,-NH
2919.49	-CH
2852.92	-CH
1623.90	-COO,-C=O
1398.58	-COO-
1111.81	-C-O, -C-N
666.29	-CH

Pour la biomasse brute, les groupements suivant ont été enregistrés :

❖ **Groupement (-OH) :**

Deux vibrations de valence de liaison –OH ont été enregistrées, elles apparaissent à 3431.58 et à 1398.58 cm⁻¹ correspondant au groupement –OH, qui sont présents dans les molécules N-acetylglucosamine et N-acetylmuramique.

❖ **Groupement (-CH) :**

Les vibrations apparaissent à 2919.49, à 2852.92 et à 666.29 cm⁻¹ correspondant à la déformation de la liaison C-H respectivement dans les groupements –CH₃, –CH₂ et CH présents dans le peptidoglucane et l'acide téchoïque.

❖ **Groupement (-C=O) :**

Les vibrations apparaissent à 1623.90 et à 1398.58 cm⁻¹ correspondant respectivement aux groupements –C=O des amides primaires NH₂C=O et –COOH des acides carboxyliques.

❖ **Groupement (-NH) :**

L'apparition des groupements NH dans la biomasse était prévisible à cause des acides aminés constitutifs. La vibration de valence due au groupement –NH est

enregistrée à 3431.58 cm^{-1} , elle correspond à la fonction amine primaire. Cette vibration n'apparaît pas sur le spectre, elle doit d'être masquée par large bande d'adsorption des groupements -OH .

❖ **Groupement (-C-O) :**

Il apparaît à 1111.81 cm^{-1} correspondant à la fonction acide carboxylique ou alcool présent dans l'acide téchoïque ou dans le peptidoglucane. Cette fonction est déjà mise en évidence par les groupements -OH .

❖ **Groupement (-C-N) :**

Il apparaît à 1111.81 cm^{-1} correspondant à la fonction amine primaire (il est en superposition avec les groupements -C-O de l'acide carboxylique et de l'alcool).

Pour la biomasse traitée par $\text{NaOH } 0.1\text{N}$, il y a une augmentation des largeurs des spectres correspondants aux groupements -OH et -C=O suite à l'apparition de nouveaux groupements -OH et -COOH initialement masqués dans la paroi cellulaire. Nous pouvons donc par ce fait expliquer l'augmentation du potentiel zêta dans la biomasse traitée avec $\text{NaOH } 0.1\text{N}$.

L'analyse spectroscopique infrarouge a permis d'identifier les groupements fonctionnels constituant la biomasse. Ces groupements coïncident avec la composition chimique donnée dans la littérature (groupement hydroxydes -OH groupements -CH , groupement carboxyles -COO^- et les groupements amines- NH_2).

V.2.2. Analyse aux fluorescences :

La distribution des matières organiques et minérales se présente comme suite :

Tableau V.3 : Distribution de la matière organique de la biomasse.

Matière organique	Carbone	Azote	Soufre	Hydrogène	Oxygène
Distribution (%)	28.47	3.71	2.26	3.99	61.57

Tableau V.4 : Distribution de la matière minérale de la biomasse.

Matière minérale	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Distribution (%)	20.64	3.34	0.26	4.88	0.06
Matière minérale	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
Distribution (%)	0.016	0.89	1.024	0.025	0.002
Matière minérale	SO ₃	ZrO ₃	SrO	Rb ₂ O	PbO
Distribution (%)	1.76	0.0031	0.005	0.0066	<0.001
Matière minérale	ZnO	CuO	NiO	BaO	PAF
Distribution (%)	0.0099	<0.001	<0.001	0.0165	65.30

SOMMAIRE

Chapitre VI

Etude expérimentale de l'adsorption simultanée du plomb et du fer

	Page
VI.1. Introduction	49
VI.2. Mode opératoire	49
VI.3. Méthode d'analyse	50
VI.4. Métaux à adsorber	50
VI.5. Prétraitement de la biomasse	50
VI.6. Cinétique de la biosorption des ions Pb^{2+} et Fe^{2+}	51
VI.7. Effet du pH initial sur la biosorption des ions Pb^{+2} et Fe^{+2}	55
VI.8. Analyse de l'isotherme d'adsorption	57
VI.8.1 Application du modèle de LANGMUIR	60
VI.8.2 Application du modèle de FREUNDLICH	62
VI.9. Détermination de l'ordre de la cinétique	65
VI.9.1. Cinétique d'ordre 1	65
VI.9.2. Cinétique d'ordre 2	66
VI.10. Détermination du coefficient de transfert de matière	68
VI.10.1. Le modèle de résistance de transfert de matière global	68
VI.10.2. Modèle de résistance de transfert de matière interne	70
VI.10.2.1. Modèle de Weber et Morris	70
VI.10.2.2. Deuxième Modèle	72
VI.11. Conclusion	73

Chapitre VI

Etude expérimentale de l'adsorption simultanée du plomb et du fer

VI.1. Introduction :

Notre partie expérimentale porte sur l'étude de l'aptitude de la biomasse *Streptomyces rimosus* prétraitée à adsorber le fer et le plomb en milieu aqueux.

L'influence de quelques paramètres à savoir le temps de contact et la concentration initiale en ions métalliques sur le phénomène d'adsorption ont été étudiées.

VI.2. Mode opératoire :

Durant toutes les expériences effectuées en BATCH, figure (VI.1), le contact entre la biomasse et les ions métalliques a été réalisée sous agitation dans un bêcher.

L'agitation a pour but d'homogénéiser la solution métallifère.

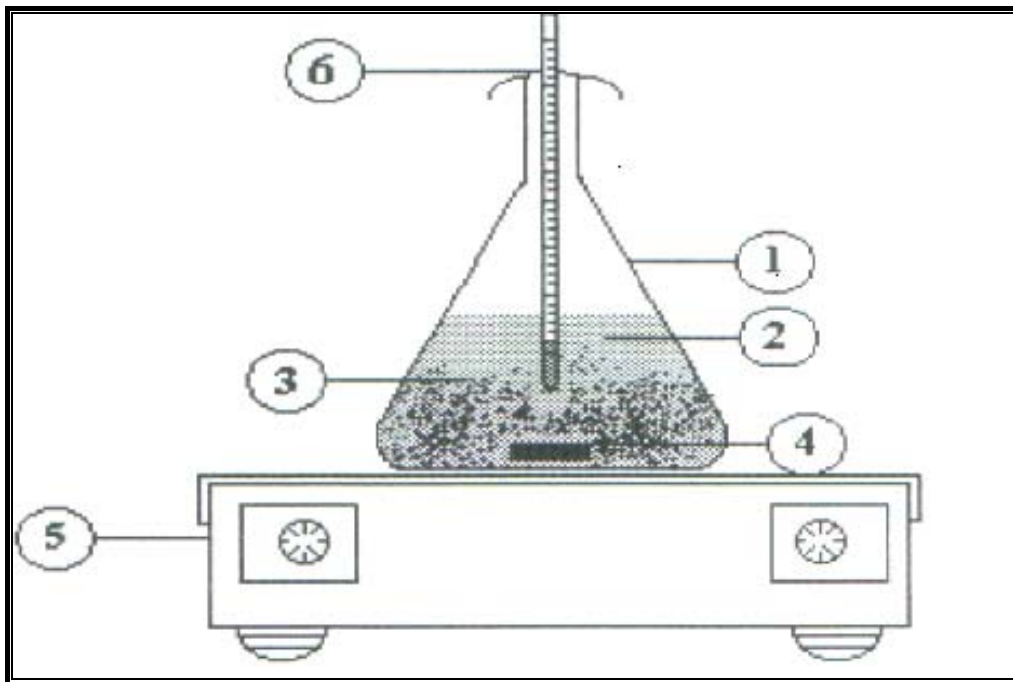


Figure VI.1 : Schéma du dispositif expérimental en mode « BATCH »

VI.3. Méthode d'analyse :

Dans la plupart des expériences, les concentrations initiales des ions Pb^{+2} , Fe^{+2} et de la biomasse ont été fixées à 100(mg/l) et 3 (g/l) respectivement.

Les échantillons sont acidifiés avec quelques gouttes d'acide nitrique (HNO_3) 50% avant d'être analysés afin de conserver et de solubiliser les métaux lourds en solution.

Les concentrations résiduelles des ions Pb^{+2} et Fe^{+2} en solution, ont été mesurées avec un spectrophotomètre d'absorption atomique **PYE Unicam SP9** à des longueurs d'ondes de 217 nm et 248.3 nm respectivement. Toutes les expériences ont été conduites à pH égal à 6.

VI.4. Métaux à adsorber :

Il s'agit d'un métal : le plomb Pb^{+2} combinés sous forme de sels $Pb(NO_3)_2$ et le fer Fe^{2+} combinés sous forme de sels ($FeSO_4$ et $7H_2O$) de pureté 98% .

Tableau VI.1 : Solutions utilisées pour la biosorption.

Nom moléculaire	Poids moléculaire (g)	Formule chimique	Pureté (%)
Nitrate du plomb	331.20	$Pb(NO_3)_2$	99
Sulfate de fer	181.91	$FeSO_4, 7H_2O$	98

Tableau VI.2 : Caractéristiques des métaux à adsorber.

Métal	Poids moléculaire (g/mol)	Formule chimique	Rayon ionique (nm)	Potentiel standard	Température d'ébullition
Plomb	207.21	Pb^{2+}	0,132	- 0,13 V (Pb^{2+} / Pb)	1755 °C
Fer	55,85	Fe^{2+}	0,076	- 0,44 V (Fe^{2+} / Fe)	2750 °C

VI.5. Prétraitement de la biomasse :

La biomasse *S.rimosus* produite lors de la fabrication de l'antibiotique l'oxytétracycline a été collectée après fermentation. Cette biomasse a été lavée avec de l'eau distillée et séchée à 50°C pendant 24h. Après ce traitement, la biomasse a été

réduite sous forme de grain ensuite tamisé pour obtenir des grains de biomasse brute de taille comprise entre 50 et 160 μm .

Cette biomasse brute a subi un autre traitement avec NaOH (0.1M) puis séchée à 50°C pendant 24 h et tamisé pour obtenir des grains de taille comprise entre 50 et 160 μm . Les caractéristiques du biosorbant ont été rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau VI.3 : Caractéristiques physico-chimiques de la biomasse.

Caractéristiques	Biomasse non traitée avec NaOH	Biomasse traitée avec NaOH
Taille des particules (μm)	50-160	50-160
Humidité (%)	3,2	4,4
Densité	0,43	0,41
Aire de surface par unité de volume de la solution (m^{-1})	398,7	418
Potentiel Zêta (Volt)	-0,062	-0,082

Les essais ont été réalisés en système fermé. Les sels ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) et ($\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sont rajoutés directement à la solution contenant la biomasse jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Les courbes d'équilibre et de cinétique ont été tracées en suivant la concentration résiduelle des ions Pb^{+2} et Fe^{+2} à des intervalles de temps déterminés. L'agitation a été assurée par un agitateur magnétique.

VI.6. Cinétique de la biosorption des ions Pb^{2+} et Fe^{2+} :

L'étude cinétique de la biosorption simultanée du plomb et du fer par la biomasse consiste à la mesure des concentrations résiduelles des ions Pb^{2+} et Fe^{2+} en fonction du temps pour une durée de 5 h.

❖ Dispositif expérimental :

L'expérience a été réalisée dans les conditions suivantes :

- ❖ Concentration initiale du plomb et du fer $C_0 = 100(\text{mg/l})$.
- ❖ pH initial de la solution du plomb et du fer égale à 6

- ❖ Concentration en biosorbant $C_b=3(\text{g/l})$.
- ❖ Température $T=20\text{ (}^\circ\text{C)}$.
- ❖ Volume de la solution $V=500(\text{ml})$.
- ❖ Vitesse d'agitation de 250 (tr/min).

Des prélèvements de 5 (ml) ont été effectués à des temps déterminés. Les différents échantillons ont été filtrés et dilués jusqu'à 15 (ml) et acidifiés au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique HNO_3 50 % avant d'être analysés.

La quantité de plomb et du fer adsorbé par gramme de biosorbant q (mg/g) est déterminée par la relation suivante :

$$q = (C_0 - C_i) / C_b \quad (\text{mg/g}) \quad (1)$$

Avec :

C_b : La concentration en biosorbant (g/l) ;

C_0 : Concentration initiale du métal en solution (mg/l) ;

C_i : Concentration de soluté en solution au temps t (mg/l).

Les données sur la cinétique de biosorption des ions Pb^{+2} et Fe^{+2} sur une biomasse traitée avec NaOH (0.1M) ont été représentés sur les deux Figures (VI 2 et VI.3).

Tableau VI.4 : Evolution de la Capacité de biosorption du Plomb et du Fer sur une biomasse traitée avec NaOH en fonction du temps.

T (min)	Ce (mg/l)	q (mgPb/g)	q (mgFe/g)
0	100	0	0
1	68.66	10.45	10.45
2	50.06	16.64	16.64
3	34.41	21.86	21.86
4	21.74	26.08	26.08
5	0.01	33,3	33,3
10	0.01	33,3	33,3
15	0.01	33,3	33,3
20	0.01	33,3	33,3
25	0.01	33,3	33,3
30	0.01	33,3	33,3
45	0.01	33,3	33,3
60	0.01	33,3	33,3
90	0.01	33,3	33,3
120	0.01	33,3	33,3
150	0.01	33,3	33,3
180	0.01	33,3	33,3
210	0.01	33,3	33,3
240	0.01	33,3	33,3
270	0.01	33,3	33,3
300	0.01	33,3	33,3

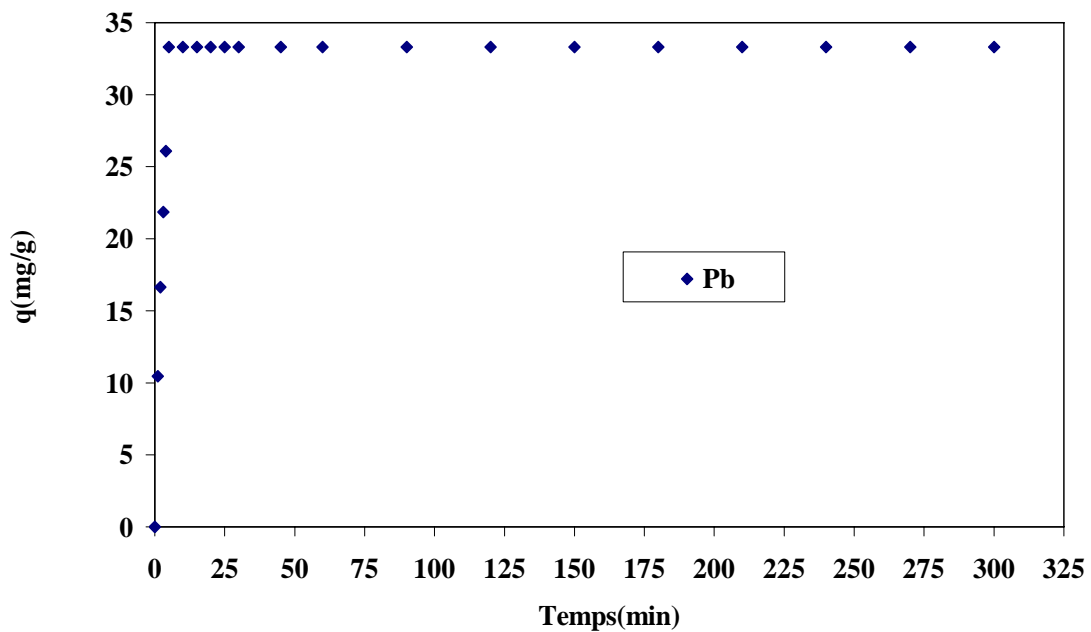


Figure VI.2 : Cinétique de fixation des ions Pb^{+2} sur la biomasse *S. rimosus* traitée avec NaOH (0.1N).

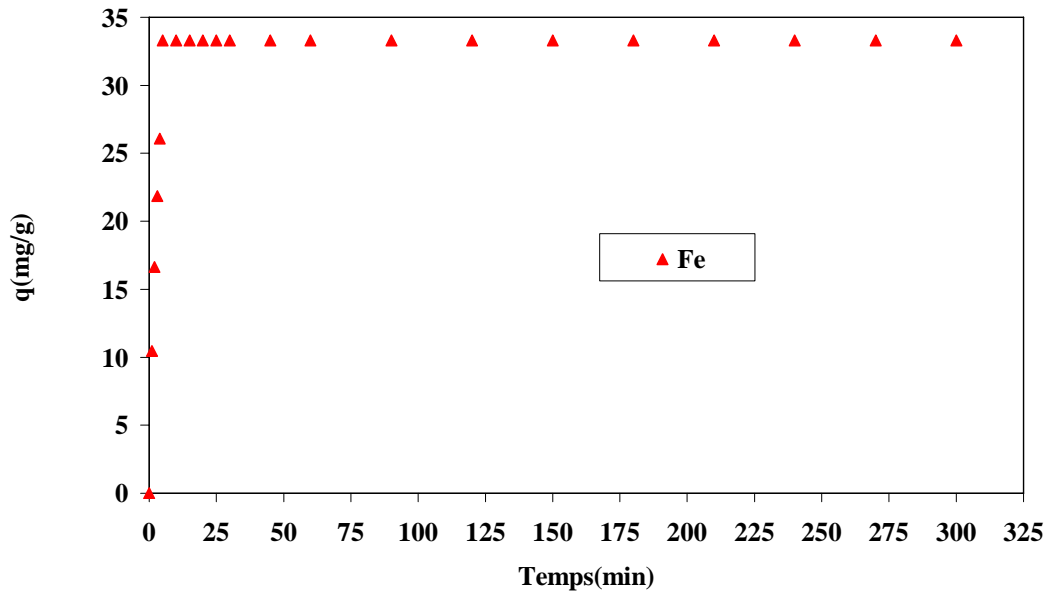


Figure VI.3 : Cinétique de fixation des ions Fe^{+2} sur la biomasse *S. rimosus* traitée avec NaOH (0.1N).

Les capacités d'adsorption à l'équilibre relative à la cinétique de biosorption des ions Pb^{+2} et Fe^{+2} sont respectivement de 33,33 mg Pb^{+2} / g de biomasse et de 33,33 mg Fe^{+2} / g de biomasse .

La biosorption des ions métalliques dépend fortement de la protonation ou de la déprotonation des groupement fonctionnels (groupes carboxyliques, phosphate, hydroxyle et amines) présents sur la paroi de la biomasse [66].

La forme ionique du métal en solution et la charge électrique de la biomasse dépendent du pH de la solution.

Le traitement chimique de la biomasse avec une solution de NaOH (0.1N) permet aux sites actifs d'échanger plus facilement les ions (Na^{+}) avec les ions métalliques.

Les Figures (VI.2 et VI.3), montrent que le mécanisme de biosorption peut être l'échange entre les ions Na^{+} et les ions Pb^{+2} et Fe^{+2} .

D'autres mécanismes de biosorption peuvent aussi prendre place. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer la complexation, attraction électrostatique.

D'autres essais sont à prévoir pour suivre l'évolution de la concentration en ion Na^+ au cours de l'adsorption des cations métalliques Pb^{+2} et Fe^{+2} de confirmer l'échange cationique entre les ions Na^+ et les ions Pb^{+2} et Fe^{+2} .

VI.7. Effet du pH initial sur la biosorption des ions Pb^{+2} et Fe^{+2} :

Le pH est un facteur important dont on doit tenir compte, dans le mécanisme d'adsorption. Il agit sur le comportement chimique de la paroi cellulaire, et donc sur le nombre de groupement fonctionnels disponibles pour la fixation des métaux.

Afin d'étudier l'effet du pH initial sur l'adsorption du plomb et du fer sur la biomasse *Streptomyces rimosus*, nous avons opté pour les conditions opératoires ci-après :

Tableau VI.5 : Conditions opératoires de l'étude de l'influence du pH sur la fixation des cations métalliques Pb^{2+} et Fe^{2+} .

Paramètre	Fixation du plomb	Fixation du fer
Granulométrie de la biomasse prétraitée avec NaOH 0.1 N	50-160 μm	
Concentration en biomasse	3g/l	
Concentration initiale en métal	100 mg/l	100 mg/l
Température de l'expérience	20 °C	
Vitesse d'agitation	250 tr/min	

La fixation du pH initial a été faite en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique HCl (1N) et la soude NaOH (0.5N).

Les résultats expérimentaux sont indiqués dans le tableau (VI.6) et représentés par les figures (VI.4 et VI.5).

Tableau VI.6 : Evolution de la capacité d'adsorption du plomb et du fer en fonction du pH initial

pH initial	qe(mgPb/g)	qe(mgFe/g)
1	1,57	0,67
2	2,53	1
3	28,5	9,23
4	32,8	15,87
5	33,1	24,87
6	33,3	33,3
7	33,3	33,3
8	33,3	33,3
9	33,3	33,3
10	33,3	33,3

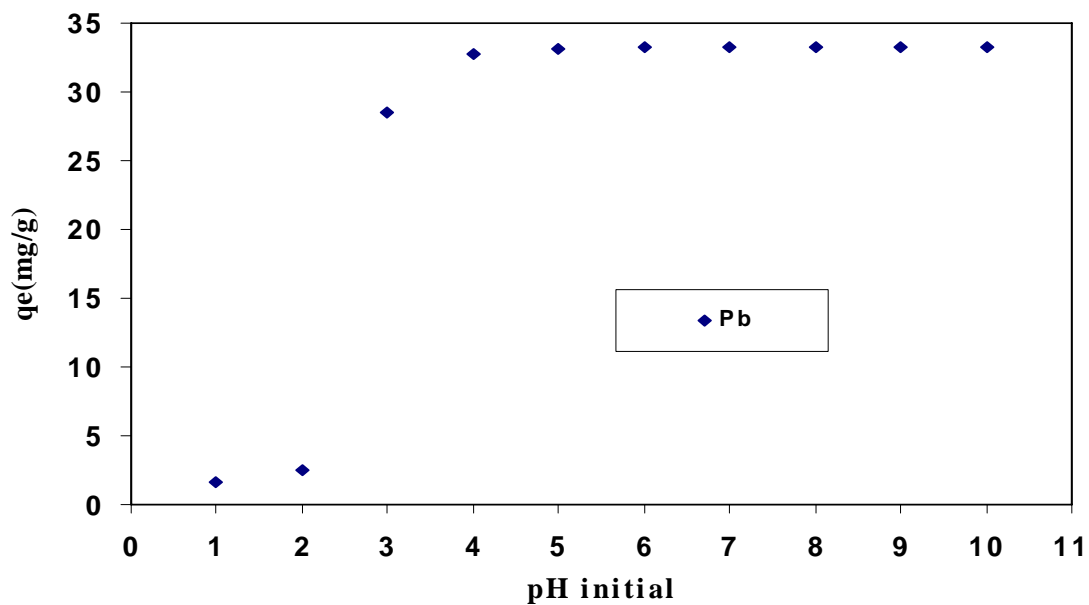


Figure VI.4 : Evolution de la quantité adsorbée des ions Pb^{2+} par une biomasse morte la *S.rimosus* traitée avec NaOH en fonction du pH initial.

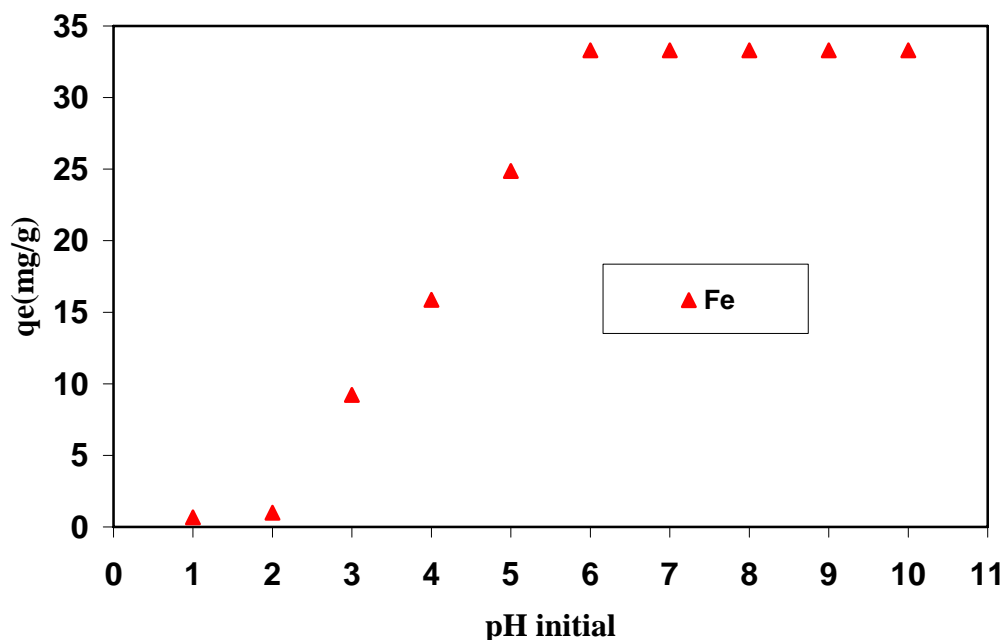


Figure VI.5 : Evolution de la quantité adsorbée des ions Fe^{2+} par une biomasse morte la *S.rimosus* traitée avec NaOH en fonction du pH initial

Les Figures (VI.4 et VI.5), montrent que la quantité adsorbée des ions Pb^{+2} et Fe^{+2} s'élève avec l'augmentation du pH initial de la solution.

Ceci peut s'expliquer par la forte relation entre la biosorption et le nombre de charges négatives à la surface de la biomasse liée aux groupements fonctionnels.

L'augmentation des quantités d'ions métalliques adsorbés a été observée pour des pH supérieurs à 3 et peut s'expliquer par la dissociation ou la déprotonation des groupes fonctionnels au-delà de $pH=3$.

La compétition entre les protons H^+ et les ions métalliques pour les mêmes sites peut être considérée particulièrement pour des valeurs de pH faibles (pH inférieurs à 3) comme, il a été proposé par plusieurs auteurs [67].

VI.8. Analyse de l'isotherme d'adsorption :

A fin de déterminer le type d'isotherme, nous allons représenter la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration finale du métal.

Les résultats expérimentaux sont indiqués dans le tableau (VI.7) et représentés par les figures (VI.6 et VI.7).

Tableau VI.7 : Influence de la concentration initiale du plomb et du fer sur la capacité d'adsorption.

Ce (mgPb/l)	qe(mgPb/g)	Ce (mgFe/l)	qe(mgFe/g)
0,00	03,33	0,20	1,6
0,60	04,80	0,20	3,27
0,70	06,43	0,40	4,87
0,80	09,73	0,50	6,5
0,95	13,02	0,60	9,8
1,30	16,23	0,80	13,07
1,35	19,55	1,00	16,33
1,40	22,87	1,20	19,6
1,48	26,17	1,40	22,87
1,53	29,49	1,70	26,1
1,60	32,80	1,90	29,37
5,30	38,23	2,10	32,63
9,60	43,47	15,30	34,9
13,20	48,93	22,30	39,23
14,50	55,17	29,40	43,53
19,60	60,13	40,50	46,5
26,20	74,60	45,00	51,67
37,20	87,60	65,00	61,67
86,30	104,57	87,00	71
171,60	109,47	146,60	84,47
275,00	108,33	244,50	85,17
374,40	108,53	343,00	85,67
		443,00	85,67

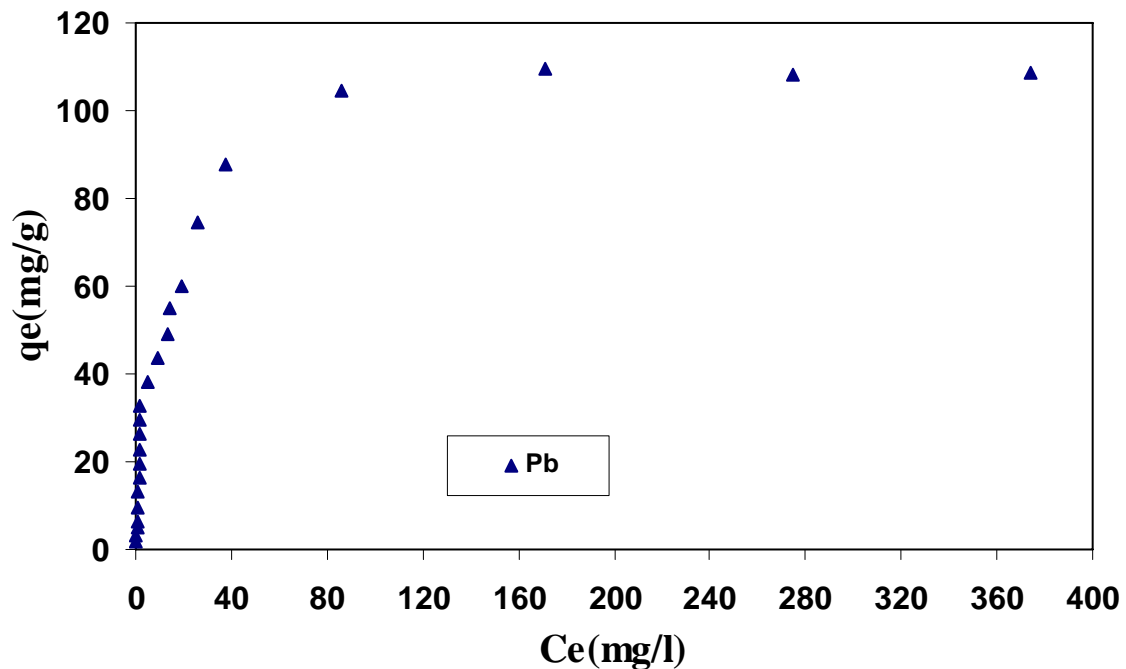


Figure VI.6 : Isotherme d'adsorption des ions Pb^{+2} sur la biomasse morte la *S. rimosus* traitée avec NaOH.

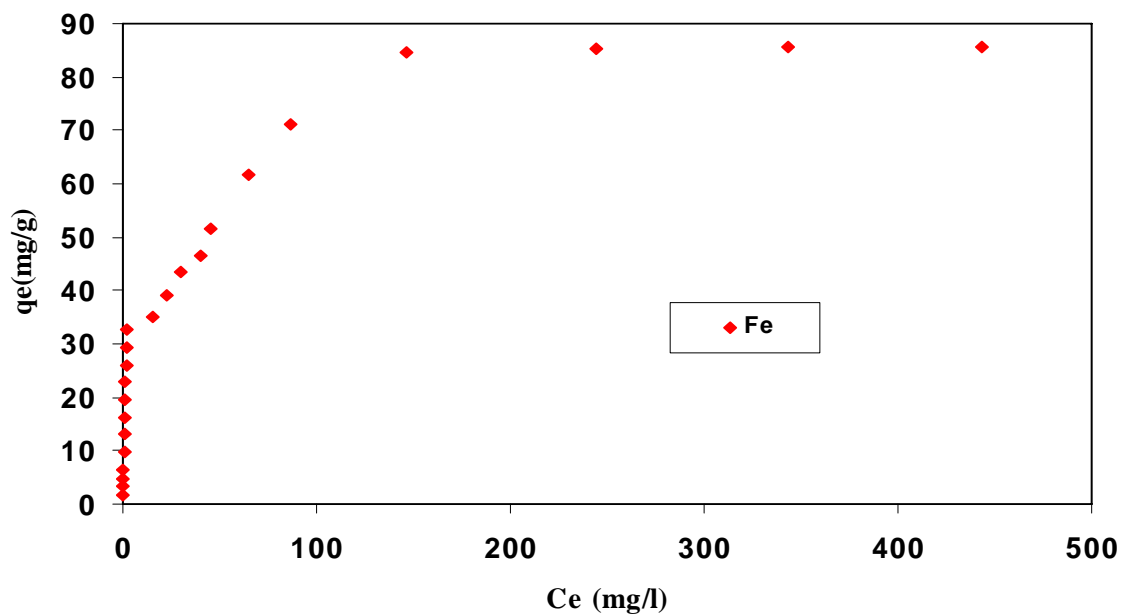


Figure VI.7 : Isotherme d'adsorption des ions Fe^{+2} sur la biomasse morte la *S. rimosus* traitée avec NaOH.

Les deux allures obtenues laisse présage à une isotherme de type I.

Dans le but d'optimiser la conception d'un système d'adsorption permettant d'extraire les ions métalliques, il est important d'établir les corrélations appropriées

décrivant la courbe d'équilibre (Figures VI.6 et VI.7). Deux équations d'isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été testées.

VI.8.1 Application du modèle de LANGMUIR :

La vérification de l'application du modèle de LANGMUIR peut être faite par la représentation graphique de la forme linéarisée du modèle exprimée par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : Constante relative à l'énergie d'adsorption .

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

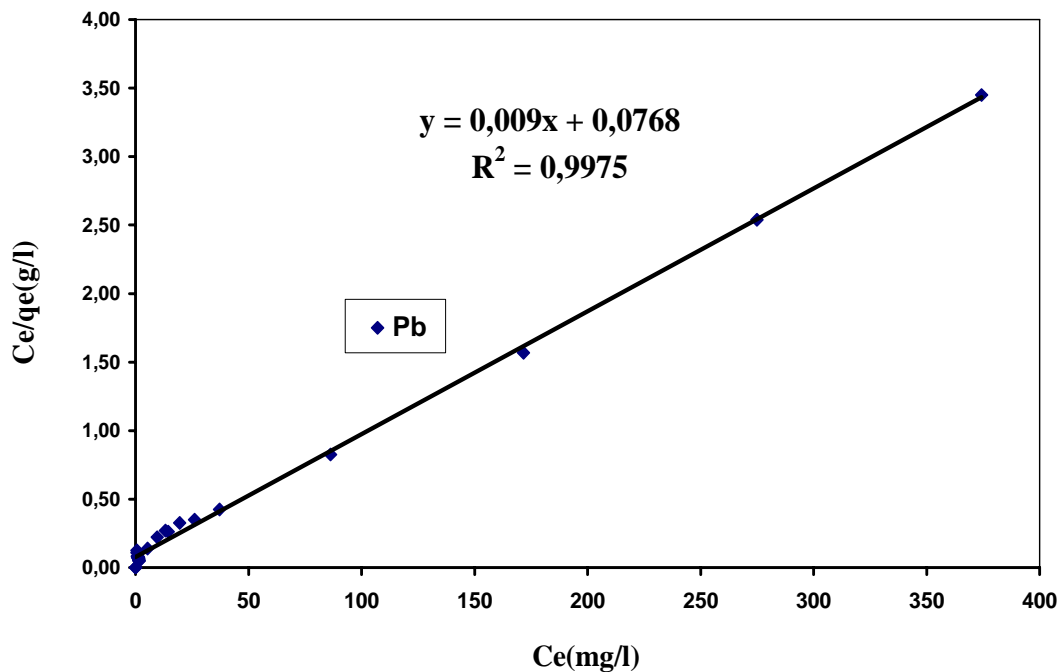
Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux (VI.8) et (VI.9) et représentés par les figures (VI.8et VI.9).

Tableau VI.8 : Résultats représentatifs du modèle de Langmuir pour le plomb :

Ce (mgPb/l)	qe(mgPb/g)	Ce/qe (g/l)	Ln Ce	Ln qe
0	1,67	0,00	-	0,51
0	3,33	0,00	-	1,20
0,6	4,8	0,13	-0,51	1,57
0,7	6,43	0,11	-0,36	1,86
0,8	9,73	0,08	-0,22	2,28
0,95	13,02	0,07	-0,05	2,57
1,3	16,23	0,08	0,26	2,79
1,35	19,55	0,07	0,30	2,97
1,4	22,87	0,06	0,34	3,13
1,48	26,17	0,06	0,39	3,26
1,53	29,49	0,05	0,43	3,38
1,6	32,8	0,05	0,47	3,49
5,3	38,23	0,14	1,67	3,64
9,6	43,47	0,22	2,26	3,77
13,2	48,93	0,27	2,58	3,89
14,5	55,17	0,26	2,67	4,01
19,6	60,13	0,33	2,98	4,10
26,2	74,6	0,35	3,27	4,31
37,2	87,6	0,42	3,62	4,47
86,3	104,57	0,83	4,46	4,65
171,6	109,47	1,57	5,15	4,70
275	108,33	2,54	5,62	4,69
374,4	108,53	3,45	5,93	4,69

Tableau VI.9 : Résultats représentatifs du modèle de Langmuir pour le fer :

Ce (mgFe/l)	qe(mgFe/g)	Ce/qe (g/l)	Ln Ce	Ln qe
0,2	1,6	0,13	-1,60	0,47
0,2	3,27	0,06	-1,60	1,18
0,4	4,87	0,08	-0,92	1,58
0,5	6,5	0,08	-0,69	1,87
0,6	9,8	0,06	-0,51	2,28
0,8	13,07	0,06	-0,22	2,57
1	16,33	0,06	0,00	2,79
1,2	19,6	0,06	0,18	2,98
1,4	22,87	0,06	0,34	3,13
1,7	26,1	0,07	0,53	3,26
1,9	29,37	0,06	0,64	3,38
2,1	32,63	0,06	0,74	3,49
15,3	34,9	0,44	2,73	3,55
22,3	39,23	0,57	3,10	3,67
29,4	43,53	0,68	3,38	3,77
40,5	46,5	0,87	3,70	3,84
45	51,67	0,87	3,81	3,94
65	61,67	1,05	4,17	4,12
87	71	1,23	4,47	4,26
146,6	84,47	1,74	4,99	4,44
244,5	85,17	2,87	5,50	4,44
343	85,67	4,00	5,84	4,45
443	85,67	5,17	6,09	4,45

Figure VI.8: Application du modèle de LANGMUIR aux données d'équilibre d'adsorption des ions Pb^{2+} .

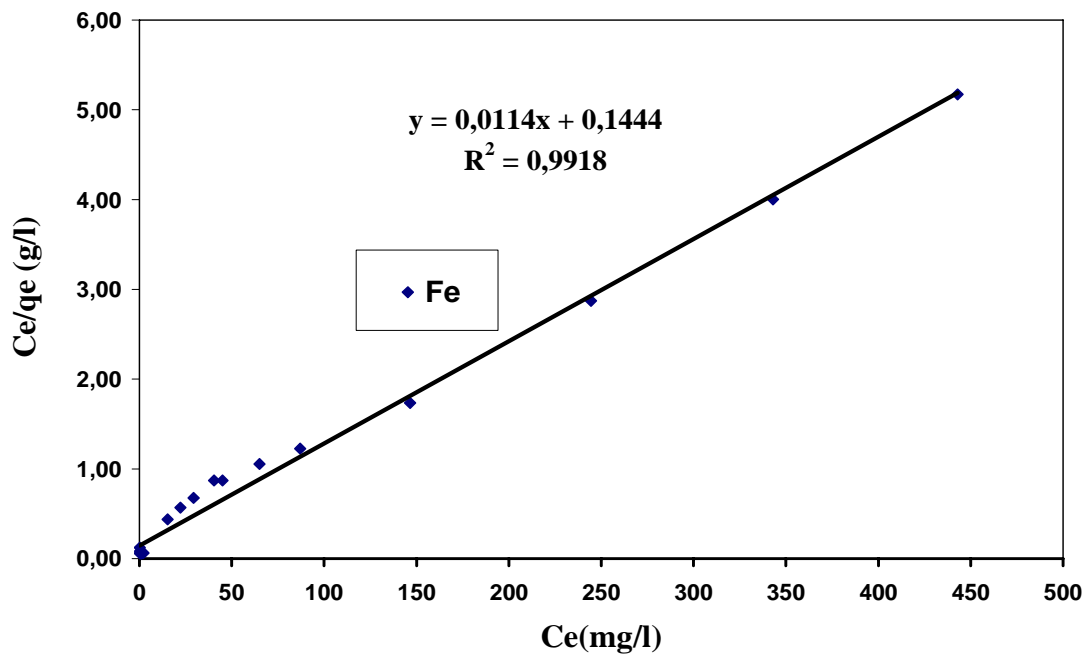


Figure VI.9 : Application du modèle de LANGMUIR aux données d'équilibre d'adsorption des ions Fe^{2+} .

Les courbes obtenues sont des droites qui ne passent pas par l'origine, les équations de ces droites sont :

Pour le plomb : $C_e/q_e = 0,009C_e + 0,0768$ avec $R^2 = 0,9975$.

Pour le fer : $C_e/q_e = 0,0114C_e + 0,1444$ avec $R^2 = 0,9918$.

Nous constatons que le modèle de LANGMUIR est applicable aux résultats expérimentaux.

La pente de la droite $1/q_m$ et l'ordonnée à l'origine $1/(q_m \cdot b)$ nous permettent de déduire respectivement la capacité d'adsorption maximale (q_m) et la constante de Langmuir (b). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau VI.5.

VI.8.2 Application du modèle de FREUNDLICH

Le modèle de FREUNDLICH est représenté par l'équation empirique suivante:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Avec :

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g),

K, n : Constantes caractéristiques,

C_e : Concentration des ions à l'équilibre (mg/l).

La représentation de l'isotherme par ce modèle peut être vérifiée en la forme linéarisée du modèle exprimé par la relation suivante :

$$\ln q_e = \ln K + (1/n) \ln C_e \quad (4)$$

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux (VI.8) et (VI.9) et représentés par les figures (VI.10 et VI.11).

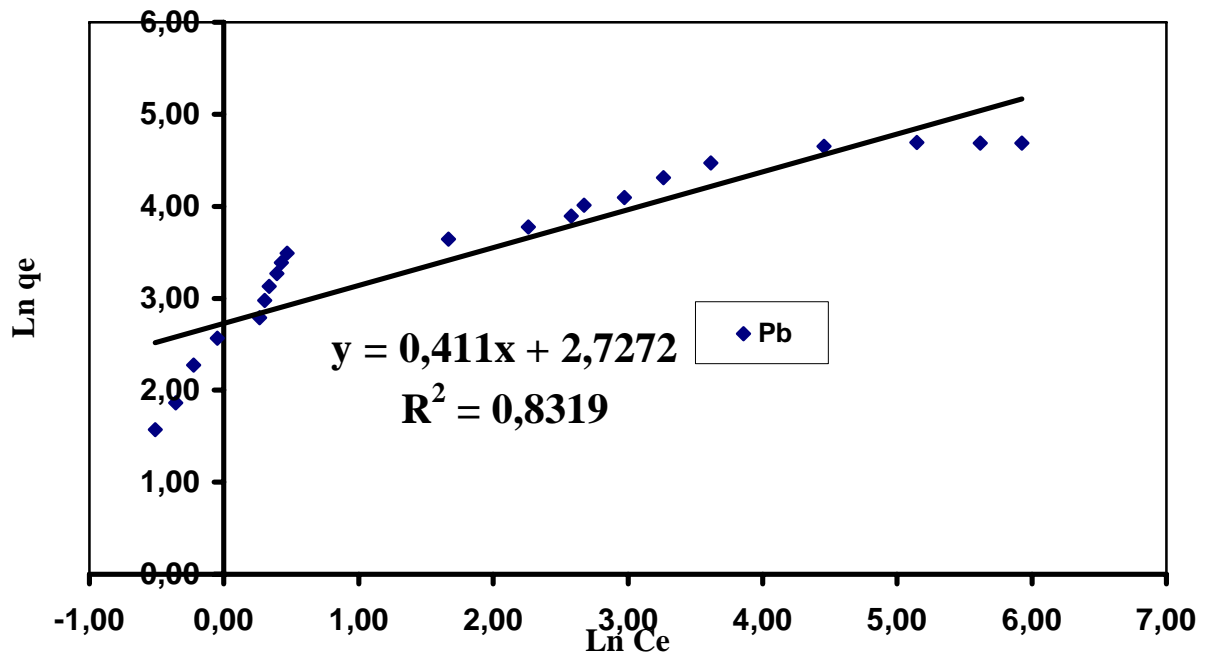


Figure VI.10 : Application du modèle de FREUNDLICH aux données d'équilibre d'adsorption des ions Pb^{2+} .

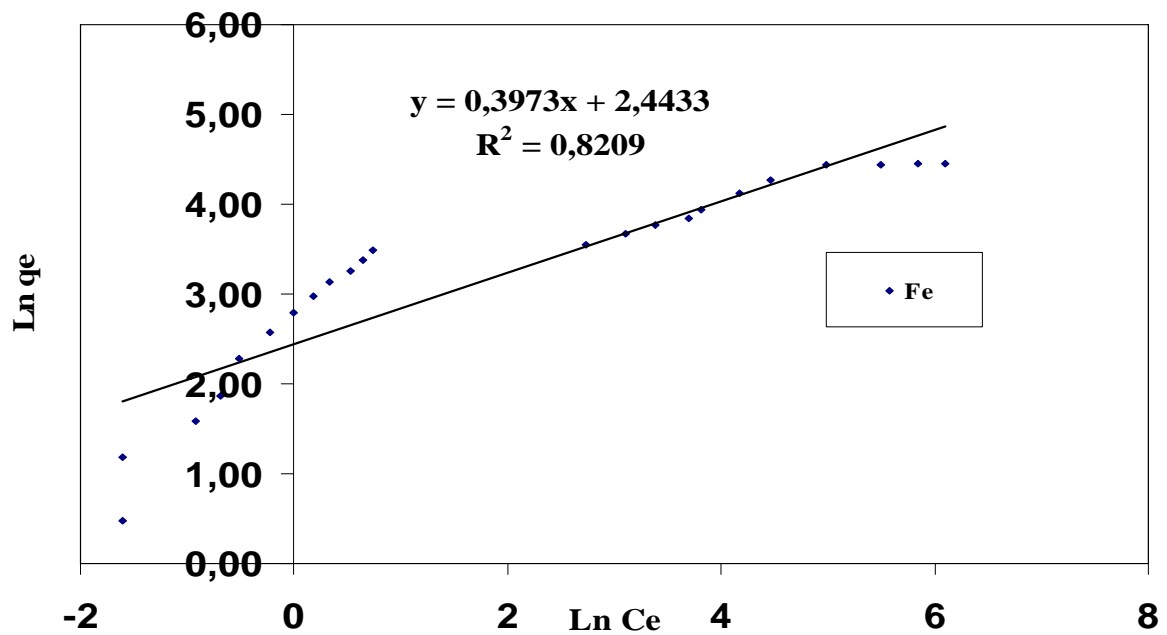


Figure VI.11 : Application du modèle de FREUNDLICH aux données d'équilibre d'adsorption des ions Fe^{2+} .

Les transformations linéaires des équations de LANGMUIR et de FREUNDLICH permettent de calculer les constantes de LANGMUIR (q_m et b) et de FREUNDLICH (K et n) ainsi que les coefficients de corrélations (R^2) correspondants.

L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le tableau VI.5.

Tableau VI.10 : Constantes des isothermes de LANGMUIR et de FREUNDLICH

LANGMUIR				FREUNDLICH			
Métal	q_m (mg/g)	b ($l \cdot mg^{-1}$)	R^2	Métal	K ($l \cdot g^{-1}$)	$1/n$	R^2
Fe	87,7	0,08	0,9918	Fe	11,5	0,40	0,8209
Pb	111,11	0,12	0,9975	Pb	15,3	0,41	0,8319

Compte tenu des points obtenus, il est clair que le modèle de FREUNDLICH n'est pas applicable pour les cas que nous étudions.

Le modèle de LANGMUIR semble être celui qui soit le plus plausible.

VI.9. Détermination de l'ordre de la cinétique :

Pour pouvoir déterminer l'ordre de la cinétique et la constante de vitesse de biosorption, nous allons utiliser la relation suivante :

$$V = \frac{dq_e}{dt} = kq_e^\alpha \quad (5)$$

Avec :

V : Vitesse de la biosorption,

k : Constante de vitesse,

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

α : L'ordre de la cinétique d'adsorption.

VI.9.1. Cinétique d'ordre 1 :

En supposant α=1

Alors l'équation (5) devient :

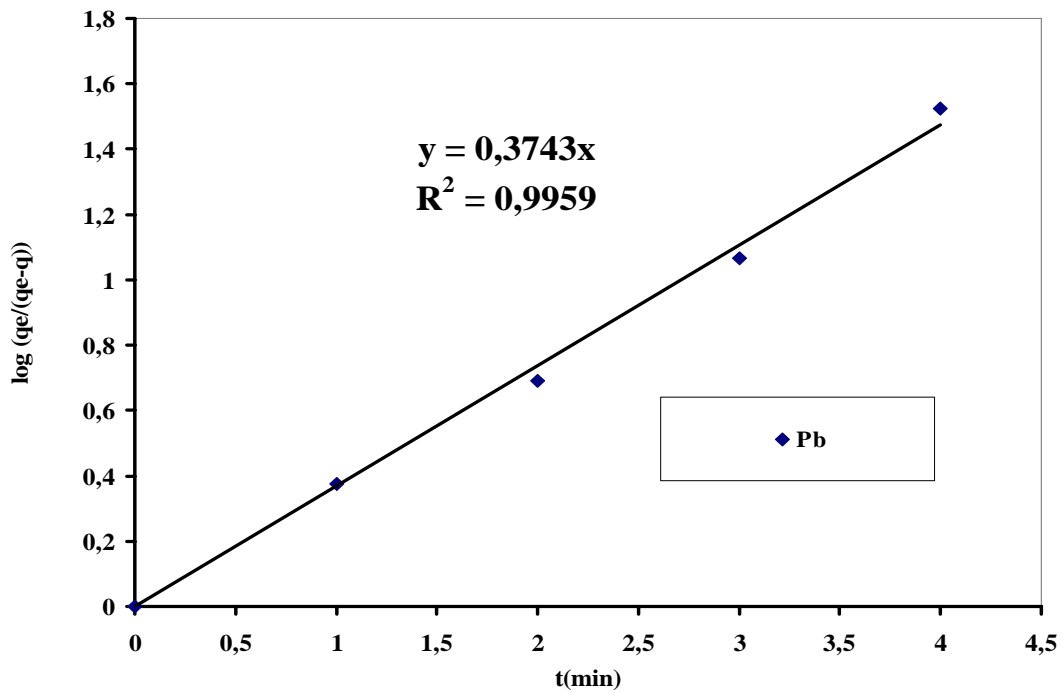
$$\log \frac{q_e}{(q_e - q)} = \frac{k_1}{2.3} t \quad (6)$$

Nous allons tracer alors : **log (q_e/(q_e-q))=f(t)** et vérifier sa linéarité.

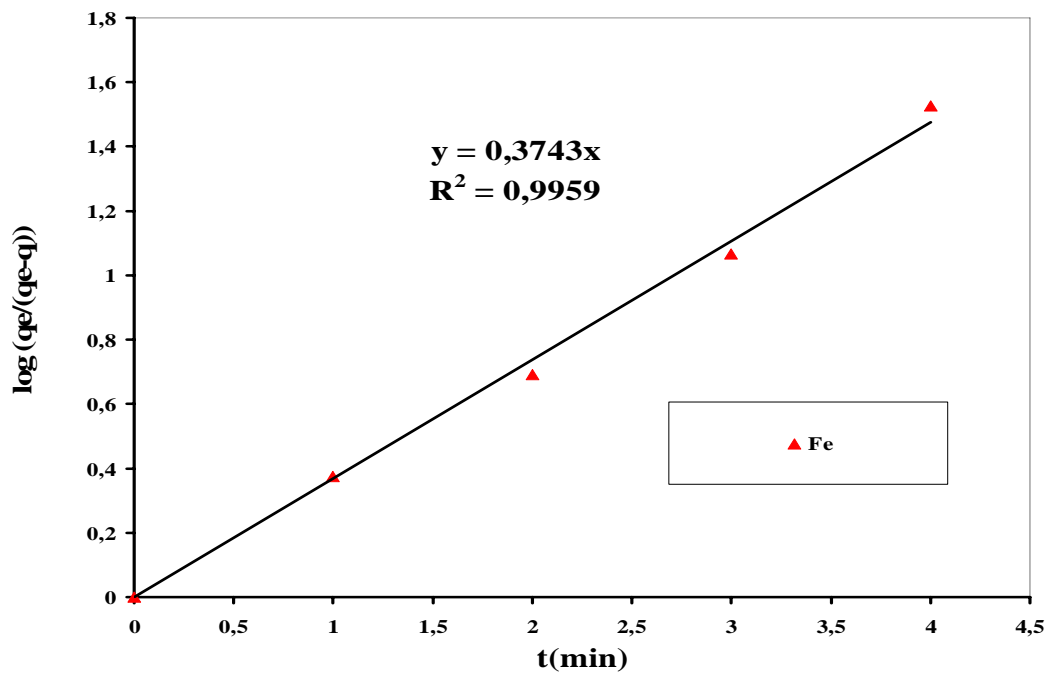
Nous obtenons les résultats représentés dans les tableaux (VI.11) et illustrés par les figures (VI.12 et VI.13).

Tableau VI.11 : Valeurs représentatives de la cinétique d'ordre 1 pour le plomb et le fer.

t(min)	q(mgPb/g)	log (q _e /(q _e -q))	q(mgFe/g)	log(q _e /q _e -q)
0	0.000	0.000	0.000	0.000
1	10.445	0.376	10.445	0.376
2	16.645	0.692	16.645	0.692
3	21.863	1.067	21.863	1.067
4	26.083	1.526	26.083	1.526
5	33.330	-	33.330	-



FigureVI.12 : Représentation de la cinétique d'ordre 1 pour le Pb.



FigureVI.13 : Représentation de la cinétique d'ordre 1 pour le Fe.

VI.9.2. Cinétique d'ordre 2 :

En supposant $\alpha=2$, l'équation (5) devient :

$$\frac{1}{(q_e - q)} = k_1 t + \frac{1}{q_e} \quad (7)$$

Nous allons tracer alors : $(1/(q_e - q)) = f(t)$ et vérifier sa linéarité.

Nous obtenons les résultats représentés dans le tableau (VI.12) et illustrés par les figures (VI.14 et VI.15).

Tableau VI.12 : Valeurs représentatives de la cinétique d'ordre 2 pour le plomb et le fer.

t (min)	q (mgPb/g)	1/(q _e -q)	q (mgFe/g)	1/(q _e -q)
0	0.000	0.0300	0.000	0.0300
1	10.445	0.0436	10.445	0.0436
2	16.645	0.0599	16.645	0.0599
3	21.863	0.0872	21.863	0.0872
4	26.083	0.1380	26.083	0.1380
5	33.330	-	33.330	-

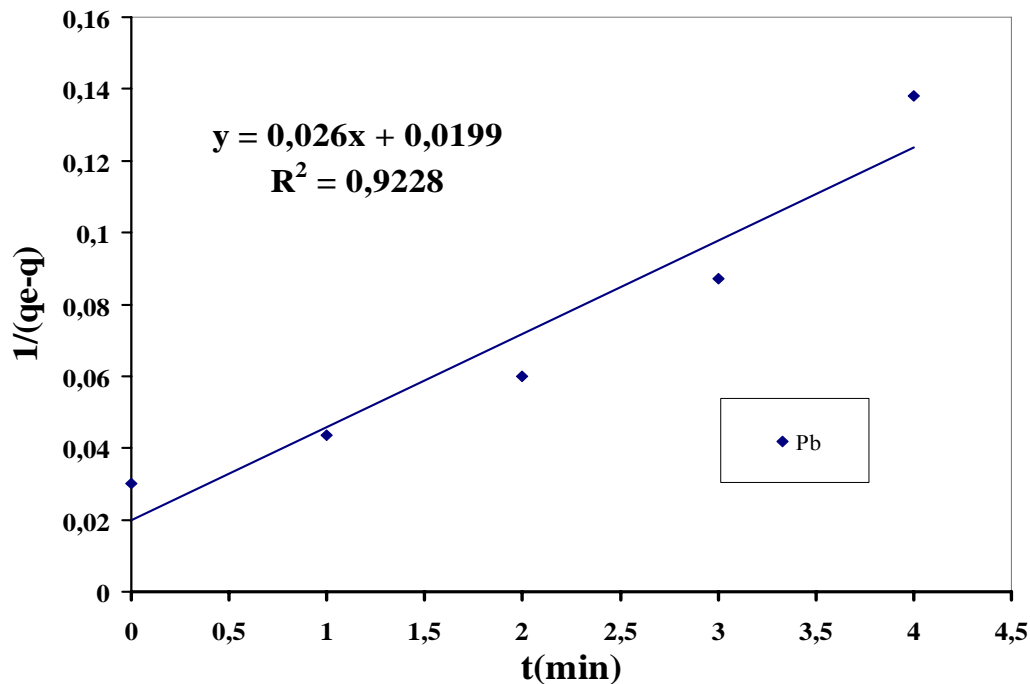


Figure VI 14: Représentation de la cinétique d'ordre 2 pour le Pb.

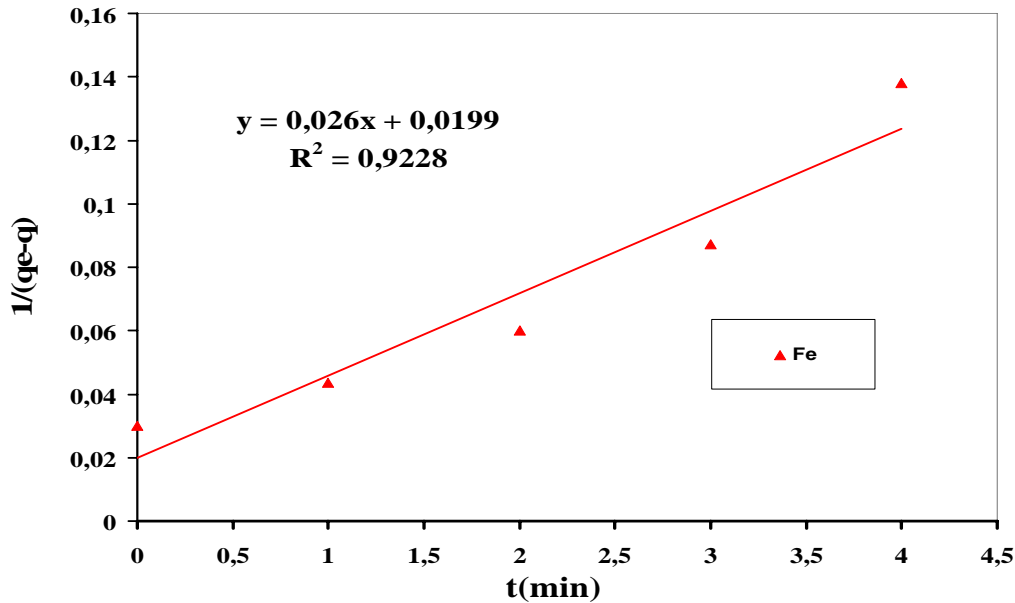


Figure VI.15 : Représentation de la cinétique d'ordre 2 pour le Fe

Les courbes obtenues pour la représentation de la cinétique d'ordre 2, (Figures VI 14 et VI 15) ; ne sont pas des droites ($R^2 = 0,9228$ pour le Pb et $R^2 = 0,9228$ pour le Fe).

Les tracés (VI 12 et VI 13) sont des droites qui passent par l'origine, leurs équations sont :

Pour le plomb : $\log (q_e / (q_e - q)) = 0,3743 t$ et $R^2 = 0,9959$.

Pour le fer : $\log (q_e / (q_e - q)) = 0,3743 t$ et $R^2 = 0,9959$.

Nous constatons que la cinétique d'adsorption est d'ordre 1.

La constante de vitesse k est déduite à partir de la pente de la droite.

Pour le plomb et le fer : la pente = $k = 0.860 \text{ (min}^{-1}\text{)}$.

VI.10. Détermination du coefficient de transfert de matière :

Nous allons, dans cette partie, étudier le transfert de matière selon les deux méthodes de résistance ; externe et interne.

VI.10.1. Le modèle de résistance de transfert de matière global :

Le coefficient global de transfert de matière β_L est déterminé à partir de la pente de la courbe d'équation suivante à $t \rightarrow 0$:

$$\left(\frac{d(C / C_0)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = -\beta_L \cdot S \quad (8)$$

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau (VI.13) et sont portés sur la figure (VI.16).

Tableau VI.13 : Résultats représentatifs du modèle de résistance externe pour le plomb et le fer.

t(min)	C(mgPb/l)	C/C ₀ (Pb)	t(min)	C(mgFe/l)	C/C ₀ (Fe)
0	100	1.0000	0	100	1.0000
1	68.6633	0.6866	1	68.6633	0.6866
2	50.062	0.5062	2	50.062	0.5062
3	39.4104	0.3941	3	39.4104	0.3941
4	20.448	0.2054	4	20.448	0.2054
5	0.010	0.0001	5	0.010	0.0001

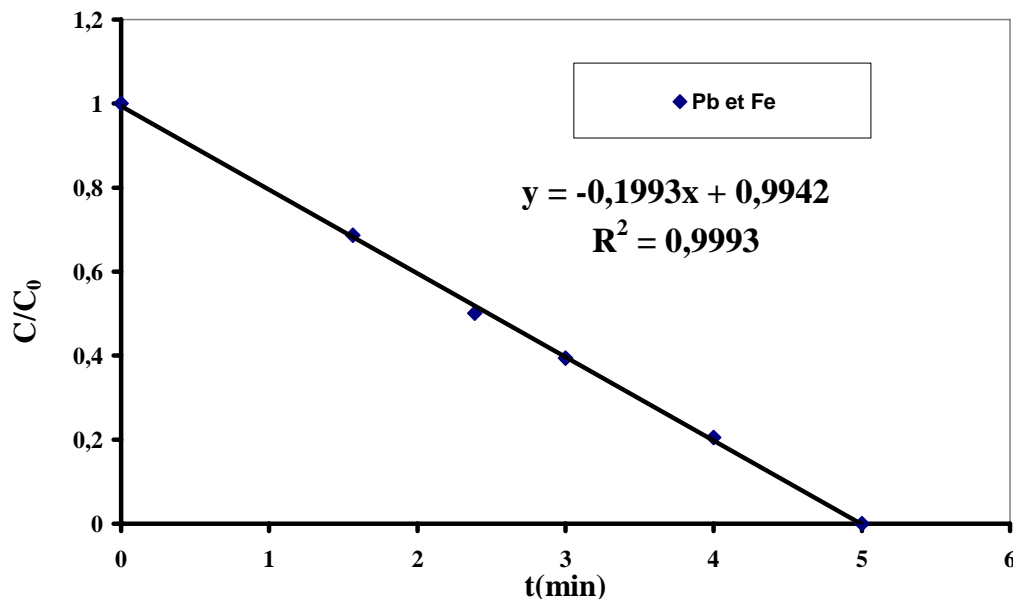


Figure VI.16 : Application du modèle de résistance de transfert de matière externe pour le plomb et le fer.

A partir de la pente de la première partie linéaire (de 0 à 5 min), nous pouvons déduire le coefficient global de transfert de matière externe β_L .

La connaissance de la surface volumique (S) du biosorbant permet de déduire la valeur du coefficient de transfert de matière β_L .

On donne la valeur de $S = 418 \text{ (m}^{-1}\text{)}$ pour la biomasse traitée avec NaOH (0.1N).

A partir de la courbe obtenue (figure VI.16.) nous accédons à β_L .

Pour le plomb et pour le fer :

$$-\beta_L \cdot S = -0.2 ; \text{ donc } \beta_L = 4.78 \cdot 10^{-4} \text{ (m/min), } \beta_L = 7.97 \cdot 10^{-6} \text{ (m/s).}$$

Le coefficient de transfert de matière externe est très important est de même ordre de grandeur pour les deux métaux.

VI.10.2. Modèle de résistance de transfert de matière interne :

Nous allons à présent étudier les deux modèles de transfert de masse intraparticulaire en tenant compte des deux modèles

VI.10.2.1. Modèle de Weber et Morris :

Pour l'application de ce modèle, on trace la capacité de fixation q (mg/g) en fonction de $t^{0.5}$, la pente de la droite à l'origine obtenue permet de déterminer la valeur du coefficient de diffusion intraparticulaire K_i

$$\text{Avec :} \quad q = K_i \cdot t^{0.5} \quad (9)$$

$$K_i = [12q_{ei} / d_p] \cdot [D_i / \pi]^{0.5} \quad (10)$$

Avec :

D_i coefficient de diffusion interne,

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau (VI.14) et sont portés sur la figure (VI.17).

Tableau (VI.14) : Résultats représentatifs du modèle de Weber et Morris pour le plomb et le fer

t (min)	$t^{0,5}(\text{min}^{0,5})$	q (mg/g)
0	0,0000	0.0000
1	1,0000	10,4455
2	1,4142	16,6458
3	1,7320	21,8631
4	2,0000	26,0839
5	2,2360	33,3300
10	3,1622	33,3300
15	3,8729	33,3300
20	4,4721	33,3300
25	5,0000	33,3300

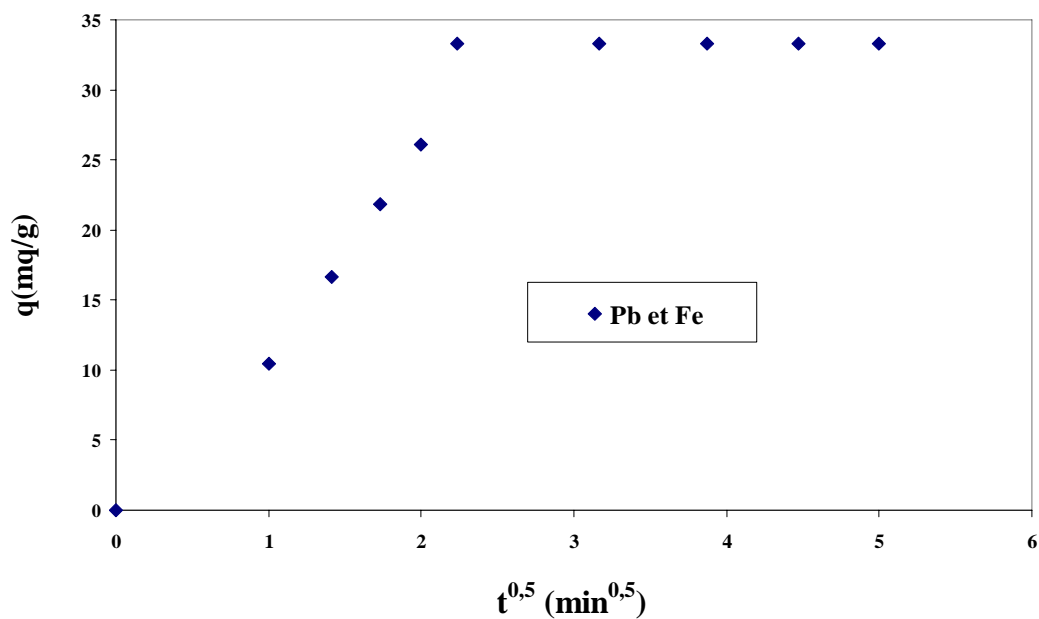


Figure VI 17 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire par le modèle de Weber et Morris pour le Pb et Fe.

A partir de la pente à l'origine K_i de la première partie linéaire (de 0 à 5 min), nous pouvons déduire le coefficient de diffusion interne D_i

Le plomb et le fer ont la même pente $K_1=K_2= 12.4 \text{ (mg/g}\cdot\text{min}^{-0.5})$.

Et le coefficient de diffusion interne

$$D_1 = (K^2 d_p^2 \pi) / (144 * q_{e1}^2) = D_2 = 2.683 * 10^{-12} \text{ (m}^2/\text{min)} = 4.472 * 10^{-14} \text{ (m}^2/\text{s)}.$$

D'après les résultats obtenus, nous constatons que le coefficient de diffusion interne D_i , pour un temps court (0 à 5min) pour les deux métaux sont égaux.

VI.10.2.2. Deuxième Modèle :

L'application de ce modèle, nous amènés à tracer la courbe $\ln [1-(q/q_e)]$ en fonction du temps.

$$\ln \left(1 - \frac{q}{q_e}\right) = -0.496 - \frac{4\pi^2 D_i t}{d_p^2} \quad (11)$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (VI.15) et sont portés sur la figure (VI.18).

Tableau (VI.15) : Résultats représentatifs du deuxième modèle pour le plomb et le fer.

t (min)	q(mg/g)	ln [1-(q/q _e)]
3	21.86	-0.69
4	26.08	-1.06
5	33.33	-1.53
10	33.33	--
15	33.33	--
20	33.33	--

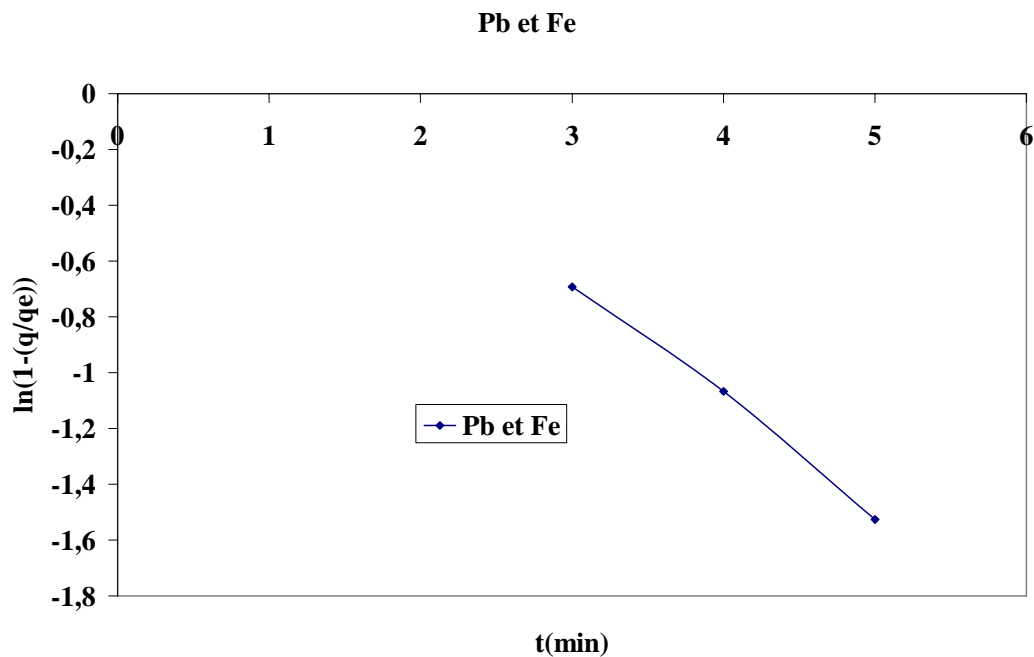


Figure VI 18 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire par le deuxième modèle pour le Pb et Fe.

L'équation de la droite obtenue est la suivante :

$$\ln [1-(q/q_e)] = -0.417 t + \text{constante} \quad \text{avec un coefficient de corrélation } R^2 = 0.9.$$

$$\text{La pente} = \frac{4\pi^2 D_i}{d_p^2} = 0.417 ; \text{ donc } D_1=D_2 = 1.165 \cdot 10^{-10} \text{ (m}^2/\text{s)}.$$

VI.11. Conclusion :

D'après les résultats obtenues, on arrive à conclure que ces transferts de matière externe et interne pour les deux métaux sont équivalents.

La diffusion intraparticulaire pour un temps court est de même ordre pour les deux métaux.

Les faibles valeurs de D_i que nous avons obtenu montrent que la diffusion intraparticulaire est faible.

L'adsorption à la surface du biosorbant étant trop rapide, le processus d'adsorption est donc contrôlé par le transfert de matière interne.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons réalisé dans cette étude un essai de biosorption du plomb et du fer par une biomasse morte *Streptomyces rimosus*.

L'analyse Infra-Rouge des biomasses a permis d'identifier les fonctions carboxyliques et amines présentes sur la surface de notre biomasse, l'analyse du potentiel zêta a permis aussi de déterminer la densité de la charge globale portée par la surface de la biomasse.

L'étude cinétique de la biosorption simultanée du plomb et du fer a permis de déterminer le temps d'équilibre et la capacité d'adsorption de la biomasse respectivement 5mn et $33.3 \text{ mgPb}^{2+}/\text{g}_{\text{biomasse}}$, $33.3 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{g}_{\text{biomasse}}$.

La biomasse morte la *Streptomyces rimosus* traitée avec NaOH (0.1N) est un adsorbant efficace des ions Pb^{+2} et Fe^{+2} en solution. Nous pouvons atteindre des concentrations de 108,53 mg de Pb^{+2} /g de biomasse traitée avec NaOH et 85,67 mg de Fe^{+2} /g de biomasse traitée avec NaOH. La paroi cellulaire de cette biomasse contient en effet des groupements anioniques ($-\text{COO}^-$, $-\text{OH}^-$, $-\text{NH}$) qui présentent un pouvoir adsorbant élevé vis-à-vis des ions Pb^{+2} et Fe^{+2} .

L'adsorption sur la biomasse traitée avec NaOH (0.1M) a été fortement influencée par le pH initial de la solution. Cependant, ces résultats sont prometteurs vis les applications pratiques de ces rejets solides en biomasse dans le traitement des effluents chargés en métaux lourds.

Cette étude préliminaire devrait être approfondie et suivie par des essais supplémentaires dans un système continu dans le but de confirmer l'intérêt technique et économique de cette solution par rapport aux procédés classiques tels que l'échange d'ions sur résine.

BIBLIOGRAPHIE

[1]:C.Bliefert, R.Perraud, « chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets », De Boeck Université, (2001).

[2]:A.Boukazoula, N.kechid, « valorisation d'une biomasse mycélienne prétraitée dans le traitement par bisorption des eaux chargées en plomb et en fer ».PFE, USTHB, Alger, (2002).

[3]:I.Bourdial, « Tous empoisonnés aux métaux lourds », sciences et vie, N°852, PP 25-30, septembre 1988.

[4]:[www. cchst.ca/responsesst/chemicals/chem_profiles/lead/basic_lead.html](http://www.cchst.ca/responsesst/chemicals/chem_profiles/lead/basic_lead.html).

[5]:A.Irmech, « L'influence de la concentration inhibitrice du Pb sur le traitement biologique des eaux de bourniers de HASSI MESSAOUD ».PFE.2000.

[6]:L.Levesque, « Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales zinc et le cadmium »Rapport N°4.AFEE.(1978).

[7]:[www. elevens.fr/home/cazola/tipe.htm](http://www.elevens.fr/home/cazola/tipe.htm).

[8]:[www. Caducee. Net/dossierspecialises/toxicology/saturnisme.asp](http://www.Caducee.Net/dossierspecialises/toxicology/saturnisme.asp).

[9]:S.Souag, « Dépollution des eaux chargées en métaux lourds par biosorption sur une biomasse mycélienne», PFE, ENP,1995.

[10]:P.Chappuis et A.Favier, « les oligoéléments en nutrition et en thérapeutique » Ed.Médicale internationale, Paris, (1955).

[11]:P.Simon et R.Meunier, « Microbiologie industrielle et génie biochimique » .Ed, Masson, Paris, (1970).

[12]:« Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales : Al, Fe, Mn, Mo, V, Ti »Rapport N°2, AFEE, Ed. Lavoisier, Paris, (1984).

[13]:« Directives de qualité pour l'eau de boisson »,2^{ème} Edition, volumeII (critère d'hygiène et documentation à l'appui), Organisation Mondiale de la Santé, Genève (2000).

[14]:H.Brandenberger, R.Rouillet et A.Zysset, « Formulaire Métal », Ed Delta et Spces, Suisse, (1983).

[15]:« Agence de l'eau, Rhône, Méditerranée Corse, SITS, Traitement de surfaces »

[16]:J.O.N° 46, « Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire »14 Juillet (1993).

- [17]:R.Weiner, « Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation urbaines des métaux », Eyrolles, France, (1983).
- [18]:M.Murat, « Valorisation des déchets et des sous produit industriels »Masson, France, (1981).
- [19]:A.Khyati,A.Messafi, « traitement des rejets liquides émanant des industries de traitement de surfaces »,Desalination167,(2004).
- [20]:J.Claude Boeglin, Technique de l'ingénieur,G1170,G1210,G1250,(2001).
- [21]:P.Mouchet.Technique de l'ingénieur,G1170,G1210,G1250,(2001).
- [22]:J.P.Bechac, « traitement des eaux usées »,Eyrolles,(1984).
- [23]:« Mémento technique de l'eau », Degrement, 9ème édition, (1989).
- [24]:R.Weiner, « Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux », Eyrolles, France, (1975).
- [25]:F.Meink,R.Kohlschutter, « les eaux résiduaires industrielles »,Masson, France,(1982).
- [26]:D.j.Paulson, « Introduction to crossflow Membrane Technology », Filtration News, (1995).
- [27]:M.Badu « etude des interactions soluté fibres de charbon actif: application et régénération pour le traitement de l'eau potable », Thèse de doctorat, RENNES, France, (1990).
- [28]: H.Iazourane, A.ouail, « Etude des phénomène d'adsorption par le charbon actif: Application à l'élimination des polluants », PFE, EMP , ALGER(2001).
- [29]: E.Koller « Génie Chimique ». DUNOD, Paris, (2001).
- [30]:L.Humphrey, E.Keller, « Procédés de séparations », DUNOD, Paris, (2001).
- [31]:C.Chitour, « Physico-chimie des surface », volume2, OPU, Alger (1992).
- [32]:Z.Berkani et A.khalifi, « Essais d'adsorption de l'uranium contenu dans H₃PO₄ industriel de Annaba par les bentonites Algériennes », PFE, USTHB, Alger, (1991).
- [33]:J.Fripiat, « Chimie physique des phénomène de surface, Application aux oxydes et aux silicates », Ed. Masson, Paris, (1971).
- [34]:C.Chitour, « Chimie des surface, introduction à la catalyse », Ed.OPU, Alger (1981).
- [35]:S.Madrau, « Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène, adsorption modulée en pression », Thèse de Doctorat .INPLorraine, France, (1999).

- [36]:D.MRuthven, « principales of adsorption and adsorption processes », Ed.Willey, NewYork, (1984).
- [37]:Lagergreen, « polymer », university of Texas, USA, (1973).
- [38]:W.J.Weber, J.C.Morris, « Advance in water pollution research England, » ,Intrnational.Conference of water pollution, England,(1975).
- [39]:K.Urano,H.Tachikawa, « Process development for removal and recovery of phosphorus from water by new adsorbant ».
- [40]:« biotechnology for non-specialists,a Handbook of information sources » EFB(1997).
- [41]:« Application de la biotechnologie dans l'industrie, Centre d'activités Régionales pour la production Propre (CAR/PP) » Espagne, (2003).
- [42]:« Biotechnologie environnementale »EFB,Task Group on Public Perceptions of biotechnology, mise en point № 4,(1999).
- [43]:« biotechnology for clean industriel product and processes : Towards industriel sustainability»,OECD,(1998).
- [44]:« Envirenmental Economic Comparison of biotechnology with traditional Alternatives » Institute for Applied Envirenmental Economic,Pays Bas,(1996).
- [45]:R.Vieira,B.volesky, « Biosorption :a solution to pollution ? » Intrenational Microbio 13. (2000).
- [46]:B.Volesky, « Detoxification of metal bearing effluants : biosorptionfort the next century »Hydrometallurgy59,(2001).
- [47]:N.Ahalya,T.V.Ramachandra,R.D.Kanamadi, « Biosorption of Heavy Metals » karnataka University,Dharwad,INDIA.(2006).
- [48]:N.Kuyucak,B.Volesky, « Biosorbents for recovery of metals from industriel solutions» Biotechnol Left,(1988).
- [49]:C.Ercole,Feglio,L.Toro,G.Ficara,A.Lepidi, « Immobilization of microbial cells for metal adsorption and desorption », Mineral Bioprocessing II. Snowboard, Utah, (1994).
- [50]:Z.Aksu, « Equilibrium and kinetic modeling of Cadmium (II) biosorption by C.Vulgaris in a batch system: effect of temperature», Separation and Purification Technology, (2001).

- [51]:A.Djenet, A.boukazoula, A.Fahima, B.Zerrouki, « Application d'un procédé combiné dans l'élimination des polluants métalliques des effluents de traitement de surfaces » Récents Progrès en génie des procédés, N° 93, (2002).
- [52]:S.Frontier,D.PichodVial, « Ecosystèmes : Structure, Fonctionnement, Evolution » 2^{ème} cycle.Ed.Dunod,paris, (1998).
- [53]:www.sympatico.ca/biologie534/objectif8.htm.
- [54]:H.Leclerc,D.Tizerd,M.O.Husson,P.Wattre et E.Jakubczak, « Microbiologie générale », Ed, Doin, Paris (1983).
- [55]:« L'Environnement des lieux, enjeux et perspectives », Ed, OPU, Alger, (1982).
- [56]:Dommergues et T.Z.Mangen, «Ecologie microbienne du sol», Ed, Masson et Cie, Paris,(1970).
- [57]:P. Singleton traduit par J. Dusard, « bactériologie 2ème cycle » Ed, Dunod, Paris, (1999).
- [58]:HSE.iut.u-bordeaux1.fr/lesbats/microbio/complethtml/A.htm. « Site web »
- [59]:N.Semsar, « Etude de la fixation du plomb dissous par une bentonite » PFE, USTHB, Alger. (1984).
- [60]:N.Sabaou,« Contribution à l'étude des actinomycètes des sols des palmerais Algériennes : systématique et écologique »,Thèse doctorat d'état, USTHB, Alger.(1988).
- [61]:Streptomyces.u-pcud.fr/spcmnet.oxyd.net/bactério/intro, « site web »
- [62]:Tiraby et Etienne, « L'avenir des streptomyces »,Ed Doin, Paris, (1983)
- [63]:T.H.Baig, A.EGarcia,K.J.Tiemann et J.L.Gardea Torrcedy, «Absorption of heavy metal ions by the biomasse(solanum elaeagnifolium) » proceedings of the conference on hazardous wste research.University of Texas,USA,(1999).
- [64]:Document SAIDAL Média, (2000).
- [65]:R.Touati et L.hadj Sedok, « Valorisation d'une biomasse mycélienne dans le traitement des eaux chargées en cadmium et en nickel ». PFE, USTHB, Alger (2002).
- [66]:(Guibal et al, 1992 ; Sautel et al, 1991 ; Fourest and Volesky, 1997 ; Fourest and Roux, 1992).
- [67]:(Guibal et al, 1992 ; Fourest and Roux, 1992 ; Huang et al, 1988 ; Benedetti et al, 1995 ; Fourest and Volesky, 1996).