

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie Chimique

Mémoire de Master

Spécialité : Génie Chimique

Thème

**ADSORPTION SUR DES SUPPORTS
BIOLOGIQUES : BIOSORPTION**

Proposé et dirigé par :

Mme S.HADDOUM

Mme F.MEZIANI

Etudié par :

M^{elle} Soumaya Tadjine

Soutenu le 14 Juin 2015, devant le jury composé de :

M. T.AHMED ZAID	Pr (ENP)	Président
M. A. SELATNIA	Pr (ENP)	Examineur
Mme Y. TCHOULAK	MAA (ENP)	Examinatrice
Mme S.HADDOUM	MAA (ENP)	Promotrice
Mme F.MEZIANI	MAA (ENP)	Promotrice

Promotion 2015

Dédicace

Je commence par remercier DIEU d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables, auxquels je dédie ce travail :

A mes deux chers et agréables parents

*A Mon frère RAOUF, mes sœurs NEDJLA et RYMA,
Ainsi que leurs petites familles*

A mon adorable et unique nièce ELENA

A tous ceux qui m'ont soutenu tout au long de ce travail

A mes amis et ma famille et tous ceux qui me sont chers

TADJINE SOUMAYA

Remerciement

En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donnée la force de mener à terme ce travail.

Ma gratitude à mes enseignantes et promotrices, Mme HADDOUM et Mme MEZIANI, pour leurs aides et leurs conseils utiles et fructueux et le grand souci dont elles ont montré pour la réalisation de ce travail.

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mon enseignant: Mr AHMED ZAID, pour le grand honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Toute ma gratitude et mes remerciements à Mme TCHOULAK et Mr SELATNIA pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner et de juger ce travail;

Je voudrais remercier également, Mr BAGHRICHE Oulide, Mr BELHAMDI Badreddine et Mr DAOUD Mounir pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je n'oublie pas de présenter mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

ملخص

تعد تقنية الادمصاص باستعمال المواد الحيوية إحدى أهم دعائم التكنولوجيا البيئية، سواء من خلال استغلالها لهذه البقايا من جهة، أو قضائها على مختلف الملوثات من جهة أخرى. لذا ارتأينا القيام بدراسة نظرية شاملة تطرقنا من خلالها إلى التعريف بهذه التقنية، نبذة تاريخية عنها، مختلف أنواع البقايا الحيوية المستعملة: مصادرها، تركيباتها، خصائصها الفيزيائية والكيميائية وكذا طرق تقييمها. ثم قمنا بتفصيل آلية الادمصاص، ذكر مختلف العوامل المؤثرة على فعاليتها، أهم طرق تنشيط المادة الحيوية وأيضاً نماذج التوازن وحركية التقنية. ثم قمنا بمناقشة إمكانية نقل النتائج المحصلة عليها مخبرياً وتطبيقها على المستوى الصناعي آخذين بعين الاعتبار جملة المعوقات كتجديد المادة الحيوية المستعملة. وفي الختام قمنا بطرح بعض التوجهات المستقبلية المتعلقة بهذه الظاهرة.

الكلمات المفتاحية: الملوثات، المادة الحيوية، الادمصاص، التثبيت، التنشيط.

Résumé

La biosorption est l'un des principaux éléments de la technologie de l'environnement, en termes de valorisation des déchets et aussi d'élimination de polluants. Dans notre travail, nous présentons une recherche bibliographique sur la biosorption. En premier lieu nous définirons le phénomène de biosorption, son historique, les différents types de biomasses utilisées, leurs compositions, propriétés physiques et chimiques et leurs méthodes d'évaluation. Ensuite nous détaillerons le mécanisme de la biosorption, les principales méthodes de modification de la biomasse, les différents paramètres influençant et évaluant l'efficacité de l'adsorption, sans oublier de citer les modèles mathématiques de l'équilibre ainsi que la cinétique d'adsorption. D'autre part nous discuterons de la biosorption à l'échelle laboratoire et la possibilité de passage à l'échelle industriel. Tout en donnant une vue globale sur les problèmes auxquels il faut faire face, tels que celui de la régénération. Enfin, nous clôturons par une discussion des orientations futures du phénomène.

Mots clés : Polluants, biomasse, biosorption, immobilisation, régénération.

Abstract

Biosorption is one of the main elements of the environmental technology, in terms of waste recovery and disposal from pollutants. In our work, we present a literature review on the biosorption. First we define the phenomenon of biosorption, its history, the different types of biomass used, their composition, physical and chemical properties and their evaluation methods. Then we will detail the biosorption mechanism, the main methods of changing the biomass, the various parameters influencing and assessing the effectiveness of adsorption, not forget to mention the mathematical models of equilibrium and adsorption kinetics. Furthermore we discuss the biosorption at the laboratory scale and the possibility of transition to the industrial scale. While giving an overall view of the problems that must be faced, such as regeneration. Finally, We conclude with discussing the future directions of the phenomenon.

Keywords: Polluting, biomass, biosorption, immobilization, regeneration.

Liste des tableaux

Chapitre I	Généralités sur les biosorbants	
Tableau I.1	Caractéristiques physiques des biosorbants	05
Tableau I.2	Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels	06
Tableau I.3	Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants	07
Tableau I.4	Capacité maximale d'adsorption du chitosane vis-à-vis des colorants	10
Chapitre II	Mécanisme, amélioration et modélisation de la biosorption	
Tableau II.1	Différences entre l'adsorption physique et chimique	16
Chapitre III	Développement de la technologie de biosorption	
Tableau III.5	Adsorption des métaux lourds sur les cellules bactériennes	30
Tableau III.6	Adsorption des métaux lourds sur les algues.	30
Tableau III.7	Adsorption des métaux lourds sur les déchets agricoles/industriels	31
Tableau III.8	Adsorption des colorants sur les cellules bactériennes	32
Tableau III.9	Adsorption des colorants sur les déchets agricoles/industriels	33

Liste des figures

Chapitre I	Généralités sur les biosorbants	
Figure I.1	Structure partielle de la lignine	08
Figure I.2	Structure de la chitine/chitosane	09
Chapitre II	Mécanisme, amélioration et modélisation de la biosorption	
Figure II.1	Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un solide	18
Figure II.2	Classification des isothermes d'adsorption	24
Chapitre III	Développement de la technologie de biosorption	
Figure III.1	Les techniques d'immobilisation	35
Figure III.2	Mousse de polyuréthane à cellules ouverte	36
Figure III.3	Alginate de calcium	36
Figure III.4	Motif de répétition d'un polysulfone	36
Figure III.5	Chaine linéaire de polyéthylèneimine	37

Liste des abréviations

- CAG** : charbon actif en grains
- CAP** : charbon actif en poudre
- CEC** : La capacité d'échange cationique
- COD** : la teneur en carbone organique dissous
- COT** : la concentration en carbone organique total
- CRE** : la capacité de rétention d'eau
- DMF** : diméthylformamide
- MEB** : microscope électronique à balayage
- pH_{PCZ}** : pH de charge nulle

Sommaire

Sommaire

Dédicace	I
Remerciement	II
Résumé	III
Liste des tableaux	IV
Liste des figures	V
Liste des symboles	VI
Introduction générale	01
Chapitre I : Généralités sur les biosorbants	
I.1. la biosorption	02
I.2. Aspect historique de la biosorption	02
I.3. Définition et origines des biosorbants	03
I.3.1. Algues et cellules bactériennes	03
I.3.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle	04
I.4. Propriétés des biosorbants	05
I.4.1. Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique	05
I.4.2. Propriétés chimiques des biosorbants	05
I.4.2.1. Composition élémentaire	05
I.4.2.2. Chimie de surface	06
I.4.2.3. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants	07
a) La cellulose	07
b) Les hémicelluloses	08
c) La lignine	08
d) Les tanins	09
e) La chitine et la chitosane	09
f) Les pectines	10
I.4.3. Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse	11
I.4.3.1. Fraction soluble	11
I.4.3.2. Gonflement	11
I.4.3.3. Capacité de rétention d'eau (CRE)	11
I.4.4. Mise en évidence de la biosorption	11
I.4.3. Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse	11
I.4.3.1. Fraction soluble	11
I.4.3.2. Gonflement	11
I.4.3.3. Capacité de rétention d'eau (CRE)	11

Sommaire

I.4.4. Mise en évidence de la biosorption	11
Références	13
Chapitre II : Mécanisme, amélioration et modélisation de la biosorption	
II.1 Type d'adsorption :	15
II.1.1 Adsorption physique	15
II.1.2 Adsorption chimique	15
II.2. Mécanismes d'adsorption	16
II.2.1. Mécanismes d'adsorption à l'échelle moléculaire	16
II.2.1.1. L'adsorption par liaison ionique ou échange d'ions	16
II.2.1.2 L'adsorption par liaison hydrogène	16
II.2.1.3 L'adsorption par les forces de Van der Waals	17
II.2.1.4 La rétention hydrophobe	17
II.2.2. Mécanisme de transport	17
II.3. Modification pour une meilleure adsorption	18
II.3.1. La carbonisation	18
II.3.2.L'activation	19
II.4. Paramètres affectant l'adsorption	19
II.4.1 Caractéristiques de la molécule	19
II.4.1.1. La taille des molécules adsorbées	19
II.4.1.2.La solubilité	20
II.4.1.3. Le pKa	20
II.4.1.4. La polarité et la polarisabilité de la molécule adsorbée	20
II.4.2. La structure de l'adsorbant	20
II.5. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants	21
II.5.1. La capacité d'adsorption	22
II.5.2. La cinétique d'adsorption	22
II.6. Modélisation de l'adsorption	22
II.6.1. cinétiques d'adsorption	22
II.6.1.1.Modélisation des cinétiques d'adsorption	22
II.6.1.1.1. Le modèle de pseudo premier ordre	23
II.6.1.1.2. Le modèle de pseudo second ordre	23
II.6.2. L'isotherme d'adsorption.	24
II.6.2.1. Représentation de l'isotherme d'adsorption.	24
II.6.2.2. Modélisation des équilibres d'adsorption des monocomposés	25

Sommaire

II.6.2.2.1. Le modèle de Freundlich	25
II.6.2.2.2. Le modèle Langmuir	26
Références	27
Chapitre III : Développement de la technologie de biosorption	
III.1. Performance des biosorbants pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds et en colorants	28
III.2. Biosorption - une nouvelle initiative de technologie : du laboratoire aux industries	34
III.3. L'immobilisation des biosorbants	34
III.3.1. Introduction	34
III.3.2. Les techniques d'immobilisation	34
III.3.2.1. Adsorption sur des supports inertes	35
III.3.2.2. Piégeage dans les matrices polymériques	36
III.3.2.3. Réticulation (Cross-Linking)	37
III.4. Désorption et régénération des biosorbants	37
III.5. Biosorbants commerciaux	38
Références	39
Conclusion générale	41

Introduction générale

Introduction générale

L'industrialisation et l'urbanisation rapides ont abouti à la production de grandes quantités d'effluents aqueux, dont beaucoup contiennent des niveaux élevés de polluants toxiques. Divers procédés physico-chimiques et biologiques sont habituellement utilisés pour éliminer ces polluants des eaux usées industrielles avant de les rejeter dans l'environnement.

Etant donné que tout type de matériau solide a la capacité d'adsorber des polluants, un certain nombre de déchets organiques, tels que les cendres, de matériaux inorganiques comme l'argile naturelle, de matériaux synthétiques comme la zéolite, ainsi que des biomatériaux vivants ou non, ont été étudiés comme adsorbants bon marché capables de remplacer les anciennes méthodes de dépollution (la précipitation ou coagulation chimique, les résines échangeuses d'ions et les carbones activés).

L'utilisation des biosorbants pour l'élimination des polluants toxiques ou pour la récupération des ressources précieuses à partir des eaux usées aqueuses, est l'un des développements les plus récents dans la technologie de l'environnement. Les principaux avantages de cette technologie par rapport aux méthodes classiques est non seulement son faible coût, mais aussi sa grande efficacité, la minimisation des boues chimiques ou biologiques, la capacité de régénérer, et la possibilité de récupération des métaux après l'adsorption². Bien que la biosorption des métaux lourds ou des colorants soient un sujet d'actualité de la recherche axée sur l'environnement, il ne représente qu'une application particulière du processus de sorption.

Depuis que Hecker a rapporté une étude quantitative sur l'absorption du cuivre par des spores fongiques de *Trilletiatriitici* et *Ustilagocrameri* en 1902^{1, 2}, plus de 3000 articles de recherche sur la biosorption ont été publiés dans de nombreuses revues internationales. Certains articles traitent des phénomènes de biosorption, de l'équilibre et de la modélisation cinétique, du fonctionnement du réacteur ainsi que de l'application dans l'industrie^{3, 4}.

Référence

¹McCallan, S. E. A. and L. P. Miller (1956) Innate toxicity of fungicides. pp. 107-134. In: R. L. Metcalf (ed.). *Advanced in Pest Control Research: Vol. II.* Interscience, NY, USA.

²Muraleedharan, T. R., L. Iyengar, and C. Venkobachar (1991) Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery. *Curr. Sci.* 61: 379-385

³John Wase, D. A. and C. F. Forster (1997) *Biosorbents for metal ions.* CRC Press, Florida, USA.

⁴Volesky, B. (2004) *Sorption and biosorption.* BV-Sorbex Inc., Quebec, Canada

Chapitre 1 Généralités sur les biosorbants

I.1. La biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants. En effet, nombre de travaux de recherche rapportés dans la littérature tendent à montrer que beaucoup de ces matériaux, largement disponibles à faible coût, en particulier dans les pays tropicaux et subtropicaux, possèdent d'excellentes propriétés d'adsorption vis-à-vis des colorants et des cations métalliques.

I.2. Aspect historique de la biosorption

Bien que la capacité des microorganismes vivants à relever les métaux des solutions aqueuses ait été étudiée dès le 18^{ème} et le 19^{ème} siècles, ce n'est seulement qu'au cours des trois dernières décades que les microorganismes vivants ou non-vivants ont été utilisés comme adsorbants pour l'élimination et la récupération des matériaux à partir des solutions aqueuses. Les premières applications de la technique de biosorption étaient dans l'épuration des eaux usées et le traitement des déchets¹. Elle a également été étudiée pour une utilisation dans la rénovation des eaux usées produites par l'industrie chimique². Le premier brevet pour un équipement de biosorption utilisé pour un traitement biologique des eaux usées a été enregistré par l'Ames Crosta Mills & Company Ltd. en 1973³. Les scientifiques en sciences de la vie se focalisaient principalement sur les effets toxicologiques et l'accumulation des métaux lourds dans les microorganismes, alors que les scientifiques et les ingénieurs de l'environnement utilisaient cette capacité comme un moyen de contrôler la pollution due aux métaux lourds, ainsi que, pour l'élimination / récupération des métaux à partir des eaux usées contenant des métaux.

Certains articles de synthèse ont rapporté que la première étude quantitative sur la biosorption d'un métal a été faite par L. Hecke, qui a porté sur l'absorption du cuivre par des spores fongiques de *T. tritici* et *U. crameri* en 1902⁴. Des études similaires ont également été rapportées par F. Pichler et A. Wobler en 1922, dans lequel l'absorption d'Ag, Cu, Ce, et Hg par le charbon de maïs ont été évalués⁵. Ruchloft a mentionné au début que les boues activées présentent une grande efficacité dans l'élimination des métaux, même radioactifs comme le plutonium-239 provenant des eaux usées domestiques contaminés en 1949⁵, et le premier brevet sur l'utilisation de la technologie de la biosorption pour l'élimination des ions

d'uranium ou de thorium en suspension aqueuse / solution a été accordée à B. Volesky et M. Tsezos en 1982⁶. Goodman et Roberts (1971)⁷ ont rapporté l'utilisation pratique de la technologie de la biosorption dans la surveillance des traces de métaux lourds dans l'environnement. Neufeld et Hermann (1975)⁸ ont étudié la cinétique de la biosorption par les boues activées et rapportés une adsorption rapide de Cd, Hg et Zn dans les quelques premières minutes, suivie d'une adsorption lente au cours des 3h prochaines. Friedmann et Dugan (1968)⁹ ont utilisé une culture pure de Zoogloea pour une étude de la liaison métal. Le criblage extensif de microorganismes pour l'absorption de métaux avait été réalisé par A. Naka-jima et ses collaborateurs (1978)¹⁰, qui ont indiqué que la capacité des microorganismes à accumuler les ions d'uranium était dans l'ordre: actinomycètes> bactéries> la levure> champignons.

Gould et Genetelli (1984)¹¹ ont étudié la compétition entre les ions métalliques à la fixation dans les sites de la boue anaérobie, et rapporté un ordre de l'affinité de la liaison de: Cu> Cd> Zn> Ni. Y. Chiu et ses collaborateurs (1976)¹² ont analysé la sorption biologique de l'uranium sur le mycélium de Penicillium C-1, tandis que M. Tsezos et B. Volesky (1981)¹³ se sont concentrés sur l'élimination biosorptive de l'uranium et du thorium par la biomasse fongique morte de Rhizopus arrizus. Steen et Karickhoff (1981)¹⁴ ont signalé l'adsorption des polluants organiques hydrophobes par des populations microbiennes mixtes.

I.3. Définition et origines des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides. De formule brute générale $C_x(H_2O)_y$, les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc... Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.

I.3.1. Algues et cellules bactériennes

Les algues constituent une biomasse abondante. Plus de deux millions de tonnes sont recueillies ou cultivées annuellement dans la Région Asie-Pacifique. Les algues sont d'une grande disponibilité sur la plupart des côtes maritimes mondiales et sont groupées en algues brunes, rouges et vertes. Les algues brunes et rouges sont presque exclusivement d'origine

marine, tandis que la majorité des algues vertes proviennent des rivières ou croissent sur certains sols. Ainsi, cette biomasse est largement disponible tant dans les pays développés que dans les pays en développement. Beaucoup de travaux ont traité de l'utilisation de diverses espèces d'algues pour le traitement d'effluents chargés en ions métalliques et en colorants. A titre d'exemple : Kaewsarn et Yu¹⁵ ont étudié l'adsorption du cadmium sur l'algue marine *Padina* sp., fournie par le Centre Thaïlandais de Biologie Marine. Le travail montre que les algues constituent de bons adsorbants, dont les capacités et vitesses d'adsorption peuvent rivaliser avec celles des charbons actifs commerciaux. Par ailleurs, les cellules bactériennes sont généralement cultivées ou recueillies au niveau des stations d'épuration ou des industries spécialisées dans la fabrication de produits fermentés¹⁶. A l'instar des algues, les cellules bactériennes ont également fait l'objet de nombreuses recherches. Parmi celles-ci, Pagnanelli et al.¹⁷ ont étudié la capacité d'*Anthrobacter* sp. pour la fixation du cadmium et du cuivre. En ce qui a trait à l'élimination des colorants, les travaux recensés sont surtout focalisés sur la biodégradation de ces composés par des microorganismes tels que des champignons ou des bactéries. Il convient de noter que le processus d'élimination des colorants par les organismes vivants comporte à la fois l'adsorption et la dégradation, comme l'ont montré Mahdavi-Talarposhti et al.¹⁸ pour des colorants cationiques.

I.3.2. Biosorbants d'origine agro-industrielle

Les déchets résultants de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé. En ce qui a trait à la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tels que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que la sciure de pin pour l'adsorption de colorants métalliques¹⁹. Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été expérimentés avec succès, en ce sens que leurs capacités et vitesses d'adsorption sont parfois très proches celles des charbons actifs commerciaux.

I.4. Propriétés des biosorbants

I.4.1. Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés respectivement en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. Le **tableau I.1** recense les principales caractéristiques physiques de dix échantillons de biosorbants. Ces données mettent en lumière le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présentent des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux ($1100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Tableau I.1 : Caractéristiques physiques des biosorbants²⁰.

Matériau	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{t pore}}$ ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micropore}}$ ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mésopore}}$ ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	ρ ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
Fibre de jute	1,73	0	0	0	-
Fibre de noix coco	1,33	0	0	0	-
Ecorce de pin	1,3-7,7	0,006	0,0015	-	559
Pulpe de betterave	0,2	-	-	-	1262
Son de riz	452	0,39	-	-	300
Carapace de crabe	13,35	-	-	-	-
Noyau d'olive	0,187	-	-	-	1,25
Coquille de lentille	0,19	-	-	-	0,049
Enveloppe de blé	0,67	-	-	-	0,036
Enveloppe de riz	0,83	-	-	-	0,038

La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, qui ont utilisé les résultats de l'adsorption du diazote (N_2) à 77 K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption du diazote à 77 K.

I.4.2. Propriétés chimiques des biosorbants

I.4.2.1. Composition élémentaire

Les principaux éléments constitutifs de quelques biosorbants sont listés dans le **Tableau I.2**. Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux

Chapitre I : Généralités sur les biosorbant

présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différents, soit environ deux fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées du côté des biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement sa chimie de surface. L'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grain au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Ainsi, la forte teneur en oxygène des biosorbants suggère une forte présence de groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux.

Tableau I.2 : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels²⁰

Matériau	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)
Fibre de jute	44,1	6,73	45,7	0,1
Fibre de noix coco	45,94	5,79	42,84	0,3
Pulpe de betterave	43	6	48	1
Vigne (sauvage)	49,01	6,17	42,77	1,93
Bagasse de canne (Cuba)	46,9	5,49	47,4	0,18
Bagasse de canne (Brésil)	47	5,98	46,8	0,21
Charbon actif	97,05	-	1,48	-
Charbon Actif Commercial	88,17	0,8	3,34	0,63
Charbon Actif Commercial	94,9	0,3	3,6	0,2
Charbon Actif Commercial	93,9	-	6,1	-

I.4.2.2. Chimie de surface

Le **Tableau I.3** montre que les biosorbants natifs et les charbons actifs commerciaux présentent des groupements fonctionnels de surface similaires. Les échantillons de biosorbant considérés ont toutefois un potentiel acide important, qui est égal ou supérieur à celui des échantillons de charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP). La chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par ses groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. En particulier, l'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromènes induit un caractère basique. Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption, le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de charge nulle (pH_{PCZ}), la valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente.

Chapitre I : Généralités sur les biosorbant

Tableau I.3 : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol.g⁻¹)²⁰

Matériau	Carboxyle	Lactone	Phénol	Carbonyle	Acidité totale	Alcalinité totale	pH
Biosorbant							
Enveloppe de blé	0,146	0,02	0,842	-	1,008	0	6,1
Enveloppe de riz	0,166	0,076	1,212	-	1,454	0	6
Pulpe de betterave	0,246	0,22	0,109	-	0,575	-	5,5
Coquille de lentille	0,434	0,051	0,586	-	1,071	0	5
Charbon actif							
CA G12	0,08	0,37	0,17	-	0,62	1,06	7,8
CA P13	0,225	0,063	-	0,134	0,422	0,395	7,2

La méthode de Boehm, qui est une méthode quantitative, est la plus répandue pour la caractérisation des fonctions de surface. Elle consiste à doser les groupes de fonctions oxygénées acides et basiques de surface. Ces groupements fonctionnels désignent d'une part les fonctions acides, telles les fonctions carboxyliques, lactones, hydroxyles et carbonyles, dont le dosage est réalisé à l'aide des bases de force différente, et d'autre part les fonctions basiques, déterminées au moyen de l'acide chlorhydrique. Parallèlement, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, qui est une méthode qualitative, permet l'identification des groupements fonctionnels de surface.

I.4.2.3. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine, insoluble dans l'eau. L'intérêt de ces composés tient au fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique et les propriétés d'adsorption des biosorbants. Il existe d'autres éléments actifs susceptibles de jouer un rôle favorable à l'adsorption des polluants, tels que les tanins, la chitine/chitosane et les pectines.

a) La cellulose

La cellulose est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre. Elle est un polymère du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. Ce polysaccharide est constitué par un enchaînement de cycles glucopyranoses. Les molécules de cellulose ne sont pas libres mais associées entre elles par des liaisons hydrogène intercaténaires pour constituer des "microfibrilles" extrêmement résistantes qui protègent la cellule. La cellulose semble ne pas jouer un grand rôle dans les mécanismes d'adsorption²¹.

b) Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement en fonction de l'espèce. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire.

c) La lignine

La lignine, étant très résistante à la compression, confère aux cellules végétales leur solidité. La structure de ce composé est partiellement représentée sur la **Figure I.1**. Ce biopolymère est constitué en majorité d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. En termes de quantité, il est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisé par les végétaux. La cellulose et la lignine représentent environ 70% de la biomasse végétale totale. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants.

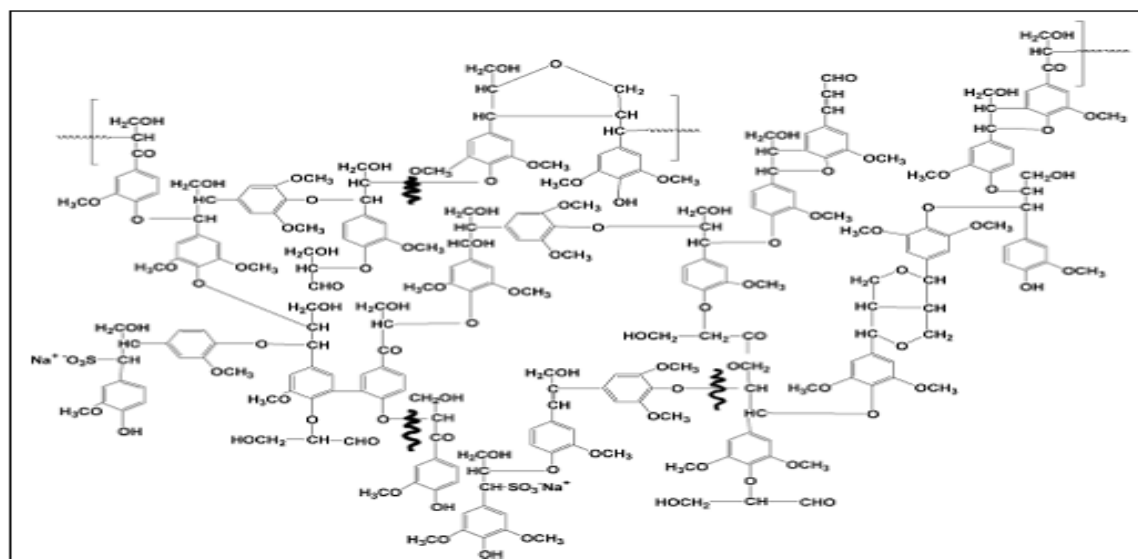


Figure I.2 : Structure partielle de la lignine²².

La lignine est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée comme biosorbant. C'est le cas, entre autres, de la lignine extraite de la bagasse, par Peternele et al.²³ dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb et du cadmium est de 0,519 et 0,338 mmol.g⁻¹ respectivement.

d) Les tanins

Les tanins proviennent de l'estérification des fonctions alcool du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Parfaitement solubles dans l'eau, ces composés produisent après hydrolyse soit de l'acide gallique, soit de l'acide ellagique. Les tanins se trouvent dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Ils n'ont pas de structure chimique précise, mais comportent toujours des groupements phénoliques, qui confèrent des propriétés adsorbantes aux biosorbants. L'efficacité des sous-produits dérivés de l'industrie du bois pour l'adsorption est déterminée par leur contenu en tanin et en lignine²¹. En effet, les groupements polyphénoliques des tanins constituent une espèce chimique très active dans les processus d'adsorption des sous-produits dérivés de l'industrie du bois vis-à-vis des métaux lourds²¹. Cependant, leur présence peut entraîner la coloration de l'effluent traité. Il arrive toutefois qu'un prétraitement chimique soit nécessaire pour les matériaux riches en tanin, en vue de prévenir la coloration de l'eau traitée, due principalement au relargage de composés phénoliques.

e) La chitine et la chitosane

La chitine, dont la structure chimique est représentée sur la **Figure I.3**, est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés²⁴. Elle est le principal constituant du squelette des arthropodes, (crustacés, insectes, etc.) et se retrouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons.

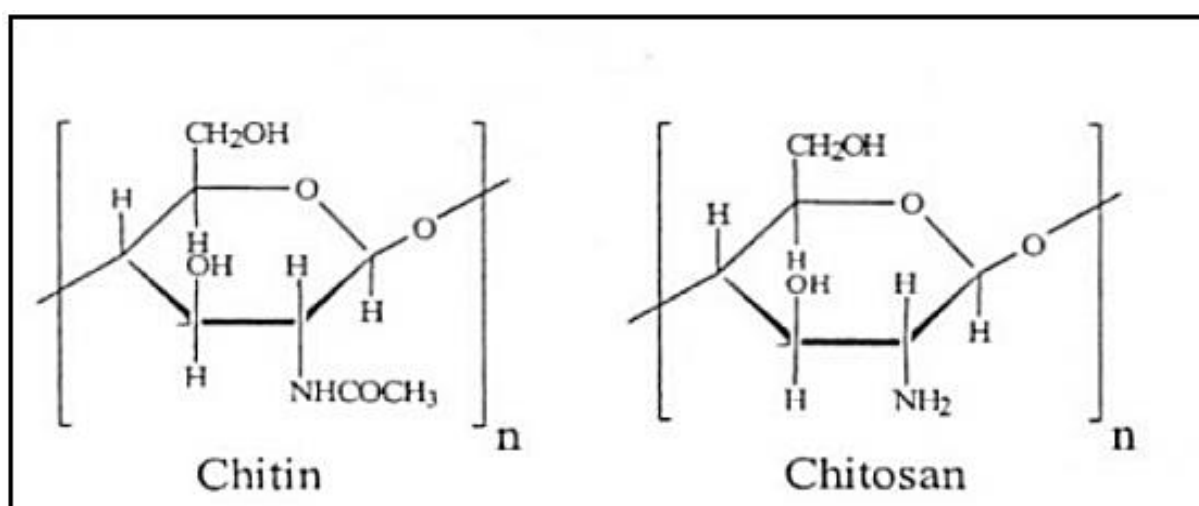


Figure I.4: Structure de la chitine/chitosane.

Chapitre I : Généralités sur les biosorbant

La carapace de crabe dont la capacité d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques a été évaluée par An et al.²⁵, contient environ 26,65% de chitine. Cependant le dérivé dé-acétylé de la chitine, la chitosane, est la plus utilisée comme adsorbant, en raison de l'existence de groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption. La chitosane est obtenu soit chimiquement, par une N-dé-acétylation partielle de la chitine, ou naturellement dans les parois cellulaires de certains champignons²¹. Il importe de souligner, à la lumière de la performance du chitosane, que ce matériau présente un potentiel d'adsorption remarquable vis-à-vis des colorants. En effet, comme le montre le **Tableau I.5**, ce matériau peut être utilisé pour l'élimination d'une grande variété de colorants et ses capacités d'adsorption sont souvent supérieures à celles des charbons actifs commerciaux²⁶.

Tableau I.4: Capacité maximale q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) d'adsorption du chitosane vis-à-vis des colorants²⁰.

Biosorbant	Colorant	q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
Perle de chitosane réticulé	R. blue 2	2498
Perle de chitosane réticulé	R. red 2	2422
Perle de chitosane réticulé	D. red 81	2383
Perle de chitosane réticulé	R. red 189	1936
Perle de chitosane réticulé	R. yellow 86	1911
Perle de chitosane	R. red 189	1189
Perle de chitosane (crabe)	R. red 222	1106
Perle de chitosane (langouste, homard)	R. red 222	1037
Chitosane	A. orange 12	973,3
Chitosane	A. orange 10	922,9
Chitosane	A. red 73	728,2
Chitosane	A. red 18	693,2
Chitosane	A. green 25	645,1
Paillette de chitosane(langouste, homard)	R. red 222	398
Paillette de chitosane(crabe)	R. red 222	293

Sa capacité d'adsorption varie avec son affinité pour l'eau, du pourcentage de dé-acétylation et du nombre de groupements aminés²¹.

f) Les pectines

Les composés pectiques constituent un ensemble complexe de macromolécules voisines des hémicelluloses. Ils sont constitués d'une chaîne principale et de chaînes secondaires. Les monomères et les types de branchement sont variés. La chaîne principale est constituée d'acide galacturonique.

I.4.3. Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse

I.4.3.1. La fraction soluble

La fraction soluble correspond aux substances libérées par un matériau en solution, lors du contact avec un solvant (généralement de l'eau). Elle est un indicateur de la charge polluante des biosorbants et peut constituer une entrave à leur utilisation en traitement d'eaux. Quoiqu'elle puisse comporter une partie minérale, la fraction soluble des biosorbants est en général majoritairement représentée par la concentration en carbone organique total (COT) ou par la teneur en carbone organique dissous (COD).

I.4.3.2. Le gonflement

Le gonflement est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec un solvant (généralement de l'eau). Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu. Il est exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement des biosorbants est de nature à entraver leur utilisation en lit fixe.

I.4.3.3. La capacité de rétention d'eau (CRE)

L'évaluation de la capacité de rétention d'eau (CRE) d'un biosorbant correspond à la mesure de son affinité pour l'eau. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres extrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en masse d'eau retenue par unité de masse de biosorbant. La forte affinité d'un matériau pour l'eau peut constituer un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des polluants.

I.4.4. Mise en évidence de la biosorption

Les méthodes d'analyse de la chimie de surface des matériaux ainsi que celles des mécanismes de biosorption sont nombreuses. Les mécanismes de biosorption sont généralement élucidés au moyen de plusieurs méthodes analytiques, incluant également l'analyse spectrométrique infrarouge à transformée de Fourier, qui repose sur la comparaison des spectres émis par un échantillon de matériau avant et après la fixation des polluants. Cette technique permet ainsi d'identifier la nature des sites actifs d'un matériau et leur implication dans la biosorption des polluants. Et notamment l'imagerie microscopique électronique à balayage (MEB) Pour observer la surface des matériaux.

Références :

- ¹ Ullrich, A. H. and M.W. Smith (1951) The biosorption process of sewage and waste treatment. *Sewage Ind. Wastes* 23, 1248-1253.
- ² Stasiak, M. (1969) Application of biosorption process for renovation of waste waters at chemical industry, *PrzemyslChemiczny* 48, 426-428.
- ³ Ames Crosta Mills & Company Ltd. and J. R. Sander-son (1973) Apparatus for the biological treatment of waste water by the biosorption process. Great Britain Patent GB1324358.
- ⁴ McCallan, S. E. A. and L. P. Miller (1956) Innate toxicity of fungicides. pp. 107-134. In, R. L. Metcalf (ed.). *Advanced in Pest Control Research*, Vol. II .Interscience, NY, USA.
- ⁵ Ruchoft, C. C. (1949) The possibilities of disposal of radioactive wastes by biological treatment methods. *Sewage Works J.* 21, 877-883.
- ⁶ Volesky, B. and M. Tsezos (1982) Separation of uranium by biosorption. US Patent US04320093.
- ⁷ Goodman, G. T. and T. M. Roberts (1971) Plants and soils as indicators of metals in the air. *Nature* 231, 287-292.
- ⁸ Neufeld, R. D. and E. R. Hermann (1975) Heavy metal removal by acclimated activated sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.* 47: 310-329.
- ⁹ Friedman, B. A. and P. R. Dugan (1968) Concentration and accumulation of metallic ions by the bacterium *Zoogloea*. *Dev. Ind. Microbiol.* 9: 381-388.
- ¹⁰ Nakajima, A., T. Horikoshi, and T. Sakaguchi (1982) Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. *J. Appl. Microbiol.* 16, 88-91.
- ¹¹ Gould, M. S. and E. J. Genetelli (1984) Effects of competition on heavy metal binding by anaerobically digested sludges. *Water Res.* 18, 123-126.
- ¹² Chiu, Y., M. Asce, and J. E. Zajic (1976) Biosorption isotherm for uranium recovery. *J. Environ. Eng. ASCE* 102: 1109-1111.
- ¹³ Tsezos, M. and B. Volesky (1981) Biosorption of uranium and thorium. *Biotechnol. Bioeng.* 23, 583-604.
- ¹⁴ Steen, W. C. and S. W. Karickhoff (1981) Biosorption of hydrophobic organic pollutants by mixed microbial populations. *Chemosphere* 10: 27-32.
- ¹⁵ KAEWSARN P., YU Q. Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp. *Environmental Pollution*, 2001, vol. 112, pp. 209-213.
- ¹⁶ VIJAYARAGHAVAN K., HAN M. H., CHOI S. B., YUN Y.-S. Biosorption of Reactive black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices. *Chemosphere*, 2007a, vol. 68, pp. 1838-1845.
- ¹⁷ PAGNANELLI F., TRIFONI M., BEOLCHINI F., ESPOSITO A., TORO L., VEGLIO F. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. *Process Biochemistry*, 2001, vol. 37, pp. 115-124.

- ¹⁸ MAHDAVI TALARPOSHTI A., DONNELLY T., ANDERSON G. K. Colour removal from a simulated dye wastewater using two-phase anaerobic packed bed reactor. *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 425-432.
- ¹⁹ ÖZACAR M., SENGIL I. A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology*, 2005, vol. 96, pp. 791-795.
- ²⁰ O.JOSEPH; Thèse de Doctorat: Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués; Lyon, 2009.
- ²¹ BAILEY S. E., OLIN T. J., BRICKA M. R., ADRIAN D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 1999, vol. 33, pp. 2469-2479.
- ²² MOHAN D., PITTMAN JR. C. U., STEELE P. H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, vol. 297, pp. 489-504.
- ²³ PETERNELE W. S., WINKLER-HECHENLEITNER A. A., GOMEZ PINEDA E. A. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. *Bioresource Technology*, 1999, vol. 68, pp. 95-100.
- ²⁴ CHIOU M. S., HO P. Y., LI H. Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*, 2004, vol. 60, pp. 69-84.
- ²⁵ AN H. K., PARK B. Y., KIM D. S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*, 2001, vol. 35, pp. 3551-3556.
- ²⁶ CRINI G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 2006, vol. 97, pp. 1061-1085.

Chapitre II

Mécanisme, amélioration et modélisation de la biosorption

II.1 Type d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique¹.

II.1.1 L'adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals².

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 kcal.mol^{-1} tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé³.

II.1.2 L'adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Dans le cas de l'adsorption chimique, les énergies d'adsorption sont plus élevées et sont de l'ordre de 2 à $100 \text{ kcal mol}^{-1}$. D'autre part la fixation de l'adsorbat sur les sites d'adsorption est irréversible. Elle est aussi favorisée à température élevée⁴.

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

Il est à noter également que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique.

La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du tableau suivant (**Tableau II.1**).

Tableau II.1: différences entre l'adsorption physique et chimique⁵.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 kcal/mol	20 à 100 kcal/mol
Température de processus	Inférieur à la température d'équilibre	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouche	Formation de monocouche

II.2. Mécanismes d'adsorption

II.2.1. Mécanismes d'adsorption à l'échelle moléculaire

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption.

Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

- liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands.
- liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués⁶ :

II.2.1.1. L'adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

II.2.1.2 L'adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbées, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

II.2.1.3 L'adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes.

Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.

II.2.1.4 La rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées :

- Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH⁷. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.
- D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau.

II.2.2. Mécanisme de transport⁸

Lorsqu'un fluide (gaz ou liquide) est en contact avec un solide, il est retenu par les atomes superficiels et se concentre à sa surface de celui-ci. Ce processus se déroule en trois étapes :

- Diffusion externe : Elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- Diffusion interne : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- Diffusion de surface : Elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

Le mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un drain de solide est donné par la figure II.1.

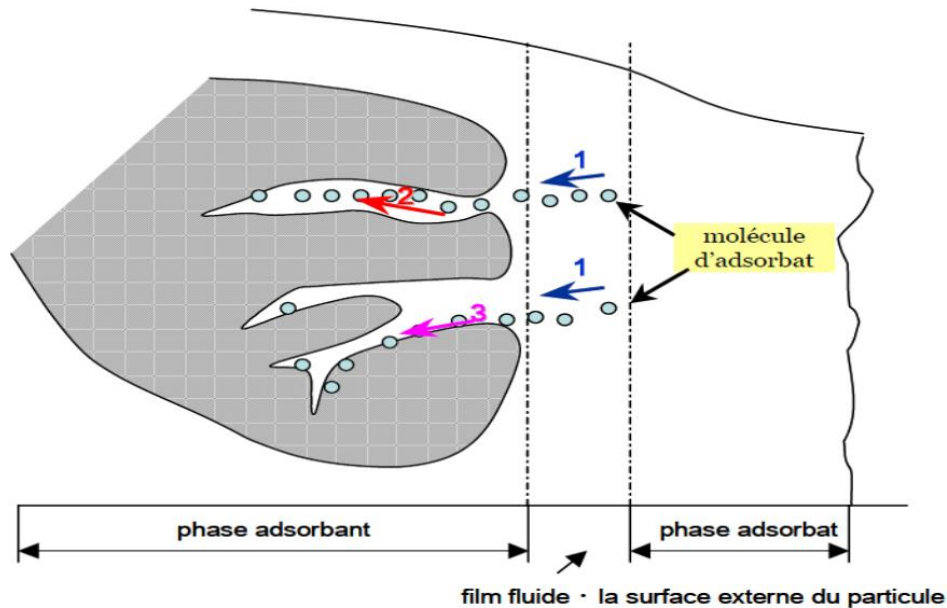


Figure II.1 : Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un solide, 1-diffusion externe, 2-diffusion interne (dans les pores), 3- migration en surface.

II.3. Modification pour une meilleure adsorption

Comme le processus de biosorption se produit principalement sur la surface de la biomasse, la modification de surface peut modifier considérablement sa capacité et sa fonction biosorptive⁹. De nombreuses méthodes de modification chimique, physiques, et d'autres ont été rapportées par la littérature. Dans certains cas, un groupe chimique cible présent dans une forme de biomasse est modifié chimiquement pour caractériser le mécanisme de biosorption relié à ce groupe. Un bon exemple de ceci serait l'activation physique et / ou chimique de la biomasse brute pour la conversion en caractères ou charbons actifs¹⁰.

II.3.1. La carbonisation

Ce procédé consiste à enrichir le précurseur en carbone au cours du chauffage thermique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 800°C, on se débarrasse ainsi de tous les produits volatils. A la fin de la carbonisation, on obtient un matériau solide dont les atomes restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets sont arrangés d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux, ce qui donne naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Le carbonisât obtenu après la pyrolyse possède une faible porosité que l'on peut éventuellement améliorer en lui faisant subir une activation supplémentaire¹¹

II.3.2.L'activation

Le procédé d'activation consiste principalement à traiter le précurseur carbonisé afin d'accroître le volume des pores créés lors de la pyrolyse et d'élargir leur diamètre, en d'autre termes afin d'augmenter son pouvoir adsorbant.

- **L'activation physique**

Cette méthode consiste à gazéifier partiellement le précurseur par une atmosphère oxydante à haute température (600-900°C). Les agents activant les plus utilisés sont généralement la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou une combinaison de ces deux agents. En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon actif obtenue peut différer.

- **L'activation chimique**

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue en même temps que la carbonisation. Cette technique consiste à chauffer, sous courant de gaz inerte, la matière première en présence de réactifs, qui peuvent être utilisés à l'état solide ou liquide tels que les hydroxydes et les carbonates des métaux alcalins et alcalino-terreux, les acides de Lewis ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, ...) et l'acide phosphorique. Généralement, on opère à des températures comprises entre 500 et 800°C. L'agent activant est utilisé en grande quantité puis est éliminé par lavage à la fin de la réaction d'activation.

II.4. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés tel que les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant, peuvent influencé le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support¹².

II.4.1 Caractéristiques de la molécule

II.4.1.1. La taille des molécules adsorbées

La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat¹³.

En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre des pores de l'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

II.4.1.2. La solubilité

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus élevées quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

II.4.1.3. Le pKa

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa¹⁴. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques⁷. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

II.4.1.4. La polarité et la polarisabilité de la molécule adsorbée

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués.

Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction)¹⁵. La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

II.4.2. La structure de l'adsorbant

La structure de l'adsorbant joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat. En effet plus la taille de ses particules est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles telles que les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des

Chapitre II : Mécanisme, amélioration et modélisation de la biosorption

molécules, variant de 40 à 800 m².g⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel¹⁶.

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m².g⁻¹) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants tels que les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH. Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air afin d'obtenir une bonne adsorption.

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement:

- La nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction G entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.
- La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur.

D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption¹⁷. Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé.

II.5. Paramètres d'évaluation de l'efficacité des adsorbants

Pour évaluer l'efficacité d'un adsorbant, il est nécessaire de déterminer sa capacité d'adsorption ainsi que les paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbeur, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre le sorbant et les polluants.

II.5.1. La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est la quantité de polluants que le matériau peut adsorber dans des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou millimole (mmole) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec.

L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbat, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption. Grâce aux essais effectués à température constante, le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir des modèles mathématiques.

II.5.2. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

II.6. Modélisation de l'adsorption

II.6.1. cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier ordre), le modèle cinétique de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

II.6.1.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Puisque l'adsorption correspond à un phénomène de transfert de matière d'une phase liquide ou gazeuse vers une phase solide, l'établissement du bilan matière de l'adsorbant permet de rendre compte de la répartition de la masse de polluant entre les deux phases en fonction du temps (t). La capacité d'adsorption (càd la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant) à l'instant (t) est donnée par l'équation suivante:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (1)$$

où :

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg /g),

C_0 : concentration initiale en solution (mg.L⁻¹),

C_t : concentration en solution à l'instant t (mg.L^{-1}),

V : volume de solution (L),

m : masse d'adsorbant (g).

Outre la fixation proprement dite, l'adsorption d'un soluté en phase liquide ou gazeuse peut comporter différentes étapes pouvant inclure, entre autres, les phénomènes de diffusion. De nombreux modèles théoriques, rapportés dans la littérature, permettent de rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière entre les phases liquide et solide. Au nombre des modèles cinétiques, figurent le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris (1963). La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une description des mécanismes de fixation, en particulier par le calcul de la vitesse d'adsorption, des coefficients de transfert de masse externe et de diffusion intraparticulaire.

II.6.1.1.1. Le modèle de pseudo premier ordre

Connu sous le nom de modèle cinétique (équation 2) de pseudo premier ordre, l'équation de Lagergren s'écrit :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

où :

q_e : représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre par gramme de sorbant. (mg/g)

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption (généralement les 20 à 30 premières minutes), en calculant k_1 (t^{-1}), qui représente la constante de vitesse d'ordre 1.

II.6.1.1.2. Le modèle de pseudo second ordre

Le modèle de Ho et McKay (1999), un modèle cinétique de pseudo second ordre, est défini par la relation :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + (q_e k_2 t)} \quad (3)$$

Contrairement au modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption). La constante de vitesse d'ordre 2 est désignée par k_2 (g de sorbant/mg de soluté/t)

II.6.2. L'isotherme d'adsorption.

II.6.2.1. Représentation de l'isotherme d'adsorption.

L'adsorption définit des réactions de surface permettant l'accumulation des matières organiques ou inorganiques à l'interface solide-liquide. Les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit, à température fixe, entre la fraction des cations métalliques fixés au biosorbant et la fraction des cations restant libres en solution. La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit adsorbé tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange. La description de l'équilibre d'adsorption est fondamentale pour caractériser un couple adsorbat/adsorbant solide. Les isothermes d'adsorption d'un composé peuvent présenter plusieurs formes ; elles sont divisées en cinq groupes (Figure II.3) suivant la classification proposée par Brunauer¹⁸.

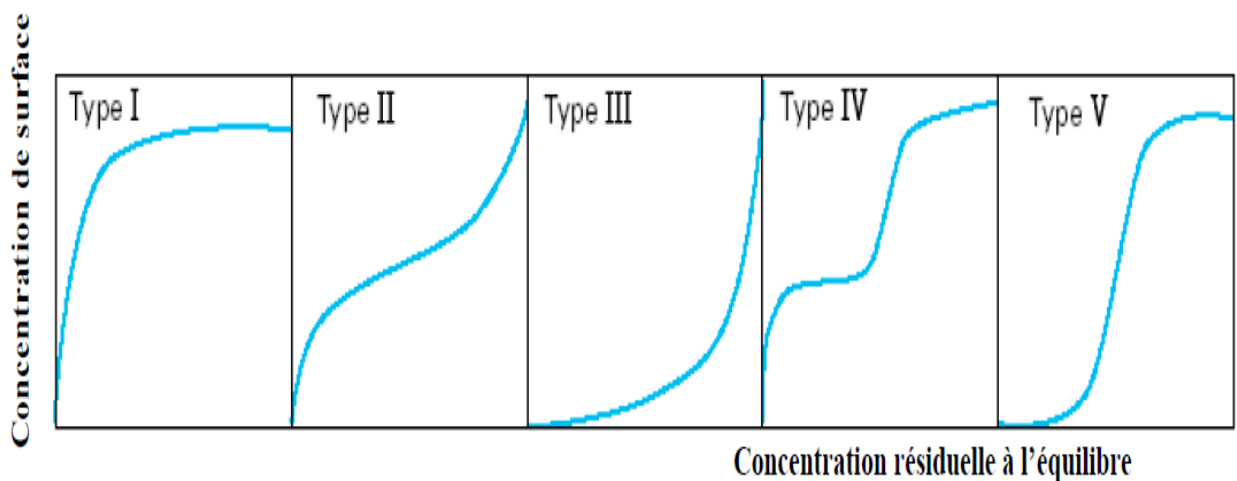


Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption.

- Isotherme de type I : adsorption favorable sur des solides microporeux. La quantité adsorbée est importante même pour de faibles concentrations de polluant.
- Isothermes de type II et III : elles sont généralement observées pour des adsorbants ayant une large gamme de tailles de pores. Pour chaque système, il y a une progression continue avec la création de multicouches d'adsorption. Elle est due à une condensation capillaire dans les mésopores.
- Isothermes de type IV et V : dans ces cas, l'adsorption est dite défavorable puisqu'il faut une forte concentration de composé en phase liquide pour avoir des quantités adsorbées importantes.

II.6.2.2. Modélisation des équilibres d'adsorption des monocomposés

La capacité d'adsorption à l'équilibre est définie par l'équation :

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (5)$$

où :

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}),

C_e : concentration en soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}).

Modélisation de l'adsorption monocomposé

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à décrire les résultats expérimentaux à l'aide d'équations mathématiques théoriques ou semi-empiriques, et vise à dégager des paramètres permettant de comparer l'efficacité de différents matériaux. Au nombre des modèles rapportés dans la littérature, figurent les équations de Freundlich, de Langmuir et celles qui sont de type Langmuir-Freundlich.

II.6.2.2.1. Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est semi-empirique. Il est basé sur l'hypothèse d'une surface hétérogène de l'adsorbant, avec une distribution exponentielle des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption, et s'écrit :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

où :

K_F : paramètre relatif à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$),

$1/n$: paramètre relatif à la distribution des énergies d'adsorption (sans unité).

Ces paramètres de Freundlich sont des constantes caractéristiques du couple adsorbant-adsorbé, déterminées expérimentalement à une température donnée. Ce modèle n'admet pas l'existence d'une capacité maximale d'adsorption. Il est limité aux milieux dilués et prend en compte les interactions adsorbé-adsorbé. Dans cette équation, la constante K_F peut être définie comme étant un coefficient d'adsorption qui représente la quantité de molécules adsorbées par unité de masse à l'équilibre, alors que $1/n$ est une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface. Si $1/n = 1$, la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration et si $1/n < 1$ (le plus courant), l'isotherme correspond à un type-L (isotherme de Langmuir), tandis que si $1/n > 1$, cela révèle de fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé.

II.6.2.2.2. Le modèle Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant est homogène en termes d'énergie et ne tient pas compte des interactions entre les molécules adsorbées. A partir de l'équation d'Adams-Bohart-Thomas qui décrit l'équilibre thermodynamique pour le recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant, la condition permet d'obtenir :

$$q_e = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (7)$$

où :

q_m : capacité maximale d'adsorption monocouche ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

b : constante d'équilibre adsorption/désorption ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$).

Le coefficient b dépend de la nature du couple adsorbant-adsorbat. Il est fonction de l'énergie d'interaction entre les molécules de soluté et la phase solide, et de la température.

Références :

- ¹ Mechrafi E. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat (2002).
- ² Desjardins R. Le traitement des eaux 2ème édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal, (1990).
- ³ El Madani M., Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état (2004).
- ⁴ Mekaoui M. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse d'état. (2001).
- ⁵ N. BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire Magister, Université de Skikda, 2007, P 17,18
- ⁶ Montacer H. Contribution à l'étude du devenir de la Therbutylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'état. (1999).
- ⁷ Senesi N., *J. The science of the total environment*, 123-124, 63-76, (1992).
- ⁸ Kidak R., Ince N.H., Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol. *Journal of Hazardous Materials B* 137, 1453-1457, 2006.
- ⁹ Wan Ngah, W. S. and M. A. K. M. Hanafiah (2008) Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource Technol.* 99: 3935-3948.
- ¹⁰ Ioannidou, O. and A. Zabaniotou (2007) Agricultural residues as precursors for activated carbon production-a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 11: 1966-2005.
- ¹¹ K. Aissa; Thèse de Doctorat: Etude de la modification de la structure chimique et de la texture poreuse d'un charbon actif algérien par oxydation; Alger, 2010.
- ¹² Perrat C., Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA (2001).
- ¹³ Bekouche S., Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2003).
- ¹⁴ Gao J. P., Maguhn J., Spitzauer P., *J. Water Research*, **32**, 1662-1672, (1998).
- ¹⁵ El M'rabet M., Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, aguadir, (2002).
- ¹⁶ Bois L., Ribes A., Petit-Ramel M., Grenier-Loustalot M.F., *J. Chem. And Eco.*, **19**, 263-273, (2003)
- ¹⁷ Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2002).
- ¹⁸ S. Brunauer, L. S. Deming, N. S. Deming, E. Teller, *Journal of American Chemical Society*, 1940, 62, 1723.

Chapitre III

**Développement de la technologie
de biosorption**

III.1. Performance des biosorbants pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds et en colorants

Afin d'évaluer la faisabilité de l'utilisation de biosorbants comme substituts ou compléments aux charbons actifs commerciaux, il est nécessaire de comparer l'efficacité des deux types de matériau par rapport à leur rendement relatif au traitement des eaux. En effet, de nombreux matériaux d'origine biologique et des charbons actifs commerciaux ont été l'objet d'études en vue d'évaluer leur capacité à épurer des effluents aqueux chargés en ions métalliques et en colorants. Les Tableaux III.1, III.2 et III.3 présentent un résumé de données disponibles dans la littérature concernant la performance des trois catégories de biosorbants (les cellules bactériennes, les algues et les déchets agroindustriels) vis-à-vis des polluants métalliques. La confrontation des données présentées dans les tableaux susmentionnés à celles recueillies pour des charbons actifs commerciaux, testés dans des conditions opératoires similaires, permet de faire ressortir l'intérêt des biosorbants pour le traitement des eaux. Les principaux paramètres de comparaison retenus sont q_m et t_{eq} , qui désignent respectivement la capacité maximale d'adsorption prédite au moyen du modèle de Langmuir et le temps d'équilibre, qui prend en compte la vitesse de fixation. Parallèlement, d'autres paramètres permettant de cerner le contexte général de réalisation des essais (le pH, la température, la masse de matériau et la concentration initiale du soluté C_0) ont été également mentionnés. Les données recensées concernent principalement l'adsorption des ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} Zn^{2+} , et divers colorants. Globalement, ces données montrent que les capacités et vitesses d'adsorption des polluants métalliques et des colorants sur les divers supports considérés sont très variables. Il ressort de la comparaison des données que, du point de vue des capacités d'adsorption, les biosorbants font globalement preuve d'une efficacité comparable à celle des charbons actifs commerciaux. En effet, plusieurs études, notamment des synthèses bibliographiques, qui comparent la performance des charbons actifs commerciaux et des biosorbants, ont abouti à un constat similaire. En particulier les travaux élaborés par Vijayaraghavan et Yun¹, Kurniawan et al.² et Crini³ qui relatent ou comparent la performance de biosorbants et de charbons actifs commerciaux en rapport avec le traitement d'effluents chargés en polluants métalliques et/ou en colorants. En effet, au terme de l'analyse de plus d'une centaine de publications parues entre 1984 et 2012, Kurniawan et al.² ont mis en évidence le potentiel remarquable de divers biosorbants pour l'adsorption des polluants métalliques. Sur la base

Chapitre III : Développement de la technologie de la biosorption

de ces résultats, ces chercheurs ont conclu que les biosorbants peuvent constituer une alternative viable aux charbons actifs commerciaux.

En ce qui a trait à l'adsorption des colorants, les Tableaux III.4 et III.5 présentent un résumé des données recueillies sur la performance des cellules bactériennes et des déchets agroindustriels concernant l'élimination des colorants. Il ressort de la comparaison des capacités d'adsorption que les biosorbants peuvent être substitués ou combinés aux charbons actifs dans le cadre du traitement des effluents colorés. Crini³ est parvenu à un constat similaire, après avoir passé en revue plus de 200 publications.

Par ailleurs, la modification chimique des biosorbants tend à améliorer leur performance. Ainsi, les plus fortes capacités d'adsorption des biosorbants ont été obtenues au moyen de matériaux chimiquement modifiés. Cependant, il convient de souligner que certaines des capacités d'adsorption des cellules bactériennes vis-à-vis du cadmium (250 et 278 mg.g⁻¹) ont été obtenues avec des matériaux utilisés à l'état brut. A l'inverse, les biosorbants chimiquement modifiés *Pseudomonas aeruginosa* PU21 et la bagasse de canne à sucre présentent de faibles capacités d'adsorption vis-à-vis du plomb (0,7 mg.g⁻¹) et du nickel (0,001 mg.g⁻¹), respectivement. En particulier, la faible capacité d'adsorption de la bagasse de canne à sucre vis-à-vis du nickel peut être attribuée au fait que ce matériau a été en grande partie dépourvu de son contenu en lignine, suite à son traitement au moyen de l'hydroxyde de sodium (0,1N) pendant une nuit⁴. Orlando et al.⁵ Ainsi que Wartelle et Marshall⁶ ont obtenu des capacités d'adsorption de 76 et 80,7 mg.g⁻¹, lors de l'étude de l'adsorption du cuivre sur la bagasse de canne à sucre modifiée au moyen d'un rayonnement micro-onde, et par contact successif avec l'hydroxyde de sodium et l'acide citrique. Il est à noter également que le traitement de la bagasse à l'aide de l'hydroxyde de sodium (0,1N) pendant 1 heure a permis l'obtention d'une capacité d'adsorption moins élevée (10,8 mg.g⁻¹) vis-à-vis du cuivre⁶.

Chapitre III : Développement de la technologie de la biosorption

Tableau III.1: Adsorption des métaux lourds sur les cellules bactériennes⁷.

Ion	Organisme	pH	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Sorbant (g.L ⁻¹)	T (°C)	t _{eq} (min)	q _m (mg.g ⁻¹)	Type de traitement
Cu ²⁺	Bacillus subtilis IAM 1026	5	-	0,5	25	60	20,8	
Cu ²⁺	Streptomycescoelicolor	5	-	1	25	480	66,7	
Cu ²⁺	Enterobactersp. J1	5	-	-	25	1440	32,5	
Cu ²⁺	Micrococccusluteus IAM 1056	5	-	0,5	25	60	33,5	
Cu ²⁺	Pseudomonas putida CZ1	4,5	-	1	30	1440	15,8	
Cu ²⁺	Thiobacillusferrooxidans	6	-	0,2	37	120	198,5	Chimique
Cd ²⁺	Aeromonascaviae	7	-	1	20	120	155,3	
Cd ²⁺	Bacillus circulans	7	-	0,5	30	120	26,5	
Cd ²⁺	Pseudomonas sp.	7	-	1	-	90	278	
Cd ²⁺	Staphylococcus xylosus	6	-	1	-	90	250	
Cd ²⁺	Pseudomonas aeruginosaPU21	6	0-500	01-02	-	60	58	
Pb ²⁺	Pseudomonas aeruginosaPU21	5,5	0-500	01-02	-	60	110	
Pb ²⁺	Pseudomonas putida	5,5	-	1	25	1440	270,4	
Pb ²⁺	Pseudomonas aeruginosaPU21	5	-	200	50	-	0,7	Immobilisation
Pb ²⁺	Enterobactersp. J1	5	-	-	25	1440	50,9	
Pb ²⁺	Streptomycesrimosus	-	-	3	-	180	135	Immobilisation
Ni ²⁺	Bacillus thuringiensis	6	25-250	1	35	15	34,3	
Ni ²⁺	Streptomyces rimosus	6,5	-	3	-	120	32,6	Chimiquement
Ni ²⁺	Artrobactersp.	05-06	10-400	1,4	30	-	13	
Zn ²⁺	Streptomycesrimosus	7,5	-	3	20	-	30	
Zn ²⁺	Streptomyces rimosus	7,5	-	3	20	-	80	Chimiquement
Zn ²⁺	Thiobacillusferrooxidans	6	-	0,2	25	120	82,6	Chimiquement
Zn ²⁺	Pseudomonas putida CZ1	5	-	1	30	1440	17,7	
Zn ²⁺	Thiobacillusferrooxidans	6	-	300	40	120	172,4	

Tableau III.2: Adsorption des métaux lourds sur les algues⁷.

Ion	Organisme	Ph	C ₀ (mg.L ¹)	Sorbant (g.L ¹)	T (°C)	t _{eq} (min)	q _m (mg.g ⁻¹)	Type de traitement
Cu ²⁺	Durvillaeapotatorum	5	22,5-394	2	21	-	83,2	Saponification (CaCl ₂ 1M)
Cu ²⁺	Lessonia nigresense	5	22,5-394	2	21	-	80	Saponification (CaCl ₂ 1M)
Cu ²⁺	Lessonia flavicans	5	22,5-394	2	21	-	79,4	Saponification (CaCl ₂ 1M)
Cu ²⁺	Ulvafasciatasp.	5	20-100	3	31±1	20	26,88	
Cd ²⁺	Azollafiliculoides	5,5	59,6-472	2	25	366	107	NaOH+(CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)
Cd ²⁺	Durvillaeapotatorum	5	45-506	2	21±1	100	123,7	Modifié à l'aide de (CaCl ₂ 0,2M)
Cd ²⁺	Durvillaea potatorum	5	22-394	2	21	-	132,7	Saponification (CaCl ₂ 1M)
Cd ²⁺	Padinasp.	5	56-506	2	25±2	50	59,6	Modifié à l'aide de (CaCl ₂ 0,2M)
Cd ²⁺	Sargassumbaccularia	5	51-400	4	25	35	83,2	
Cd ²⁺	Azolla filiculoides	5,5	59,6-472	2	25	252	122,9	NaOH+(CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)
Pb ²⁺	Chlorellavulgaris	5	5-250	2	25	90	169	

Chapitre III : Développement de la technologie de la biosorption

Ion	Organisme	pH	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Sorbant (g.L ⁻¹)	T (°C)	t _{eq} (min)	q _m (mg.g ⁻¹)	Type de traitement
Pb ²⁺	Azolla filiculoides	5,5	110-870	2	25	366	218,4	NaOH+(CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)
Pb ²⁺	Azolla filiculoides	5,5	110-870	2	25	252	285,1	NaOH+(CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)
Pb ²⁺	Durvillaea potatorum	5	22,5-394	2	21	-	321,2	Saponification (CaCl ₂ 1M)
Pb ²⁺	Cystoseirabaccata	4	10-2000	1	15-45	60	186	
Pb ²⁺	Ascophyllum nodosum	5	23-394	2	21	-	263,2	Saponification (CaCl ₂ 1M)
Ni ²⁺	Scenedesmusquadricauda	05-06	100	-	5-40	90	30,4	Immobilisation (Ca-alginate)
Ni ²⁺	Azolla filiculoides	5,5	31-247	2	25	366	60,2	NaOH+(CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)
Ni ²⁺	Azolla filiculoides	5,5	31-247	2	25	252	73,8	NaOH+(CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)
Ni ²⁺	Sargassumfluitans	5	200	2	-	180	117	Réticulé à l'aide de formaldéhyde
Ni ²⁺	Ascophyllum nodosum	5	200	2	-	180	115	Réticulé à l'aide de formaldéhyde
Zn ²⁺	Ulvafasciata sp.	5	20-100	3	31±1	20	13,5	
Zn ²⁺	Sargassum fluitans	5	200	2	-	180	115	Réticulé à l'aide de formaldéhyde
Zn ²⁺	Ascophyllum nodosum	5	200	2	-	180	115	Réticulé à l'aide de formaldéhyde
Zn ²⁺	Azolla filiculoides	5,5	35-275	2	25	366	64,8	NaOH+(CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)
Zn ²⁺	Azolla filiculoides	5,5	35-275	2	25	252	70,3	NaOH+(CaCl ₂ /MgCl ₂ /NaCl ₂)

Tableau III.3: Adsorption des métaux lourds sur les déchets agricoles/industriels⁷.

Ion	Matériau	pH	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Sorbant (g.L ⁻¹)	T (°C)	t _{eq} (min)	q _m (mg.g ⁻¹)	Type de traitement
Cu ²⁺	Pulpe de betterave	5,5	12,7-158,75	2,5	21±0,5	20	20,95	
Cu ²⁺	Pulpe de betterave	5,5	12,7-158,75	2,5	21±0,5	30	36,2	Saponifiée
Cu ²⁺	B. de canne à sucre	5	-	-	-	-	76	Modifié par microonde
Cu ²⁺	Carapace de crabe	6	500-2000	5	-	120	243,9	HCl 0,1M
Cu ²⁺	B. de canne à sucre	4,8	1270	10	-	-	80,7	NaOH + acide citrique
Cu ²⁺	Coque de soja	4,8	1270	10	25-60	38	20,4	
Cu ²⁺	Coque de soja	4,8	1270	10	25-60	15	154,9	NaOH + acide citrique
Cu ²⁺	B. de canne à sucre	4,8	1270	10	-	-	10,8	NaOH + acide citrique
Cd ²⁺	Son de riz	8,6	100-150	20	20	90	9,72	
Cd ²⁺	Enveloppe de riz	9	50	02-10	28±2	600	8,58	
Cd ²⁺	Enveloppe de riz	9	50	02-10	28±2	60	20,24	NaOH 0,5M
Cd ²⁺	Coquille de cacao	2	28,1	5	-	-	4,94	
Cd ²⁺	Sciure de pin	5,5	1-100	01-20	20±0,5	20	19,1	Formaldéhyde + acide
Pb ²⁺	Noyau d'olive	5	62-31080	13,33	20±2	60	9,26	
Pb ²⁺	Pulpe de betterave	6	-	2,5	20±0,5	45	57	
Pb ²⁺	Cône de pin	7	0,1-150	3	25-40	105	32	Oxydation (H ₂ O ₂ /Fe ₂ +)

Chapitre III : Développement de la technologie de la biosorption

Ion	Matériau	pH	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Sorbant (g.L ⁻¹)	T (°C)	t _{eq} (min)	q _m (mg.g ⁻¹)	Type de traitement
Pb ²⁺	Sciure de pin	5,5	1-100	01-20	20±0,5	20	22,22	Formaldéhyde + acide
Ni ²⁺	Pulpe de betterave	5,5	12,7-158,75	2,5	21±0,5	15	20,95	
Ni ²⁺	Pulpe de betterave	5,5	12,7-158,75	2,5	21±0,5	30	36,2	Modifié à l'aide de NaOH
Ni ²⁺	B. de canne à sucre	8	5-1000	10	30±0,5	90	0,001	Modifié à l'aide de NaOH
Ni ²⁺	Enveloppe d'amande	5	250	5	-	-	37,17	
Zn ²⁺	Tronc de Papaye	5	5-500	10	-	60	13,45	
Zn ²⁺	Coque d'arachide	-	33	10	-	-	9	
Zn ²⁺	Résidu de carotte	02-05	20-500	10	25	70	29,61	

Tableau III.4: Adsorption des colorants sur les cellules bactériennes.

Colorant	Organisme	pH	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Sorbant (g.L ⁻¹)	T (°C)	t _{eq} (min)	q _m (mg.g ⁻¹)	Type de traitement
R. Black 5	<i>C. glutamicum</i>	1	500-2000	2,5	35	720	419	Contact (HNO ₃ 0,1M)
R. Red 4	<i>C. glutamicum</i>	1	-	10	20±2	1440	104,6	
R. Orange 16	<i>C. glutamicum</i>	1	-	10	20±2	1440	186,6	
R. Yellow 2	<i>C. glutamicum</i>	1	-	10	25±2	1440	178,5	
M. Blue	<i>Streptomyces rimosus</i>	-	-	4,5	20	-	34,3	
R. Blue 5	<i>Aeromonas</i> sp.	3	200	-	28	60	124,8	
R. Yellow 2	<i>Aeromonas</i> sp.	3	200	-	28	60	124,8	
R. Blue 5	<i>Escherichia coli</i>	3	200	-	28	60	89,4	
R. Yellow 2	<i>Escherichia coli</i>	3	200	-	28	60	52,4	
R. Yellow 2	<i>Pseudomonas luteola</i>	3	200	-	28	60	102,6	
R. Black 5	<i>C. glutamicum</i>	1	500	2,5	25	180	352	
R. Black 5	<i>C. glutamicum</i>	1	500	50	25	540	282	Immobilisé (alginate)
R. Black 5	<i>C. glutamicum</i>	1	500	25	25	300	291	Immobilisé (alginate)
R. Red 22	<i>Aeromonas</i> sp.	3	200	-	28	60	116,5	
R. Violet 2	<i>Aeromonas</i> sp.	3	200	-	28	60	114,5	
R. Red 22	<i>Escherichia coli</i>	3	200	-	28	60	76,6	
R. Red 2	<i>Escherichia coli</i>	3	200	-	28	60	65,5	
R. Blue 5	<i>Pseudomonas luteola</i>	3	200	-	28	60	102,5	
B. Red 29	Boue activée	-	500	-	20	360	113,2	
B. Yellow 24	Boue activée	-	500	-	20	360	105,6	
B. Blue 54	Boue activée	-	500	-	20	360	86,6	
B. Red 18	Boue activée	-	500	-	20	360	133,9	
B. Violet 3	Boue activée	-	500	-	20	360	113,6	
B. Blue 4	Boue activée	-	500	-	20	360	157,5	

Chapitre III : Développement de la technologie de la biosorption

Tableau III.5: Adsorption des colorants sur les déchets agricoles/industriels⁷.

Colorant	Matériau	pH	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Sorbant (g.L ⁻¹)	T (°C)	t _{eq} (min)	q _m (mg.g ⁻¹)	Type de traitement
A. Blue 25	Coquille de noisette	-	50-500	-	-	60-180	60,2	
A. Blue 25	Bagasse brute	-	10-1000	-	-	7200	17,5	
A. Orange52	Peau de banane	-	10-120	-	-	1440	21	
A. Orange52	Peau d'orange	-	10-120	-	-	1440	20,5	
A. Red 114	Moelle de bagasse	-	10-1000	-	-	7200	20	
A. Red 114	Moelle de bagasse	-	200	-	-	7200	22,3	
B. Blue 3	Régime de datte	-	50-600	-	-	10080	92	
B. Blue 69	Sciure de bois	-	-	-	-	480	71,9	
B. Blue 9	Sciure de Neem	7,2	12	-	-	30	3,62	
B. Red 13	Tronc de fougère	5	-	-	-	1440	408	
B. Red 2	Enveloppe de riz	-	10-1000	-	-	360	838	
B. Red 22	Vignesauvage(Kudzu)	-	50-1000	-	-	1260	210	
B. Yellow 21	Régime de datte	-	50-600	-	-	420	327	
B. Yellow 21	Vignesauvage(Kudzu)	-	50-1000	-	-	1260	160	
D. Red 80	Peau d'orange	2	-	-	-	15	10,72	
D. Red 80	Coquille d'amande	6	50-150	-	-	-	22,42	
D. Red 80	Coque de soja	2	50-150	-	-	1440	178,57	
B. Blue 9	Enveloppe de riz	-	-	-	-	-	312	
Remazol BB	Ecorce d'eucalyptus	-	-	-	-	-	90	
B. Green 4	Sciure de bois	-	-	-	-	-	74,5	H ₂ SO ₄ +séchage à 150°C
A. Blue 25	Bagasse Egyptienne	-	-	-	-	-	14,4	
B. Red 22	Bagasse Egyptienne	-	-	-	-	-	75	
B. Blue 69	Bagasse Egyptienne	-	-	-	-	-	168	
B. Blue 69	Bagasse Egyptienne	-	-	-	-	-	152	

En ce qui a trait à la vitesse de fixation des polluants métalliques sur les deux types de matériau, le bilan paraît un peu mitigé, en ce sens que des temps d'équilibre à la fois très courts et très longs ont été répertoriés dans les deux cas. Toutefois, les charbons actifs commerciaux semblent faire preuve d'une efficacité supérieure en moyenne à celle des biosorbants. A titre d'exemple, les résultats de l'étude de la vitesse d'adsorption du zinc sur un charbon actif en grain indiquent que l'équilibre est atteint entre 60 et 120 minutes, ou après 240 minutes pour la fixation du cuivre et du cadmium⁸. Par comparaison, les temps d'équilibre rapportés varient de 60 à 1440 minutes dans le cas des cellules bactériennes, de 20 à 366 minutes pour les algues ; en revanche, des temps d'équilibre assez courts ont été recueillis pour les sous-produits agroindustriels, soit entre 15 à 120 minutes.

III.2. Biosorption - une nouvelle initiative de technologie : du laboratoire aux industries

La recherche actuelle sur les biomatériaux a fourni des informations sur les capacités de rétention des polluants tel que les métaux et colorants par biosorbants, La sélectivité du biomatériau vers un cation d'un métal spécifique, la facilité de récupération du métal, la rentabilité du procédé par rapport aux méthodes classiques employées, encourage leur utilisation à l'échelle industrielle.

Les facteurs clés correspondant à la faisabilité de l'application de la biosorption à l'échelle industrielle/commerciale sont¹ :

- la capacité de fixation
- Le rendement de récupération
- La sélectivité du biosorbant
- Le coût d'acquisition de la biomasse
- Le coût de l'immobilisation
- Le coût de la régénération

III.3. L'immobilisation des biosorbants

III.3.1.Introduction

Les biomasses suspendues librement ne sont pas adaptées aux inconvénients particuliers tels que le compactage ou le colmatage, lorsqu'elles sont utilisées pour le traitement des effluents volumineux ou lors de la régénération⁹.

Alternativement la biomasse immobilisée surmonte ces difficultés et présente un plus grand potentiel, la résistance mécanique est bonne, la perte de charge est réduite et la séparation biomatériaux/effluents est plus simple¹⁰.

Dans l'application environnementale de la biomasse immobilisée, la sélection de la matrice d'immobilisation est une question très importante, car cette matrice établit la puissance mécanique et la confrontation chimique du biosorbant ultime pour l'utilité des cycles d'adsorption-désorption consécutifs.

III.3.2. Les techniques d'immobilisation

Étant donné que la biomasse est composée de petites particules ayant une faible densité, une résistance mécanique médiocre et peu de rigidité, l'utilisation de la biomasse immobilisée devient une solution pour l'élimination du problème. L'immobilisation est une méthode intéressante pour fixer et conserver la biomasse sur des matériaux naturels ou

Chapitre III : Développement de la technologie de la biosorption

synthétiques appropriés en effectuant une série de procédures physiques et biochimiques. L'immobilisation de la biomasse dans les matériaux conduit à la formation d'un matériau ayant une taille réglable, une résistance mécanique, une rigidité et une porosité qui est nécessaire pour accumuler les polluants. L'immobilisation de la biomasse peut être sous forme de perles ainsi que des granules, ce matériel peut être activé et utilisé de la même façon que les résines échangeuses d'ions et le charbon actif.

Diverses méthodes qui peuvent être appliquées pour l'immobilisation de la biomasse sont disponibles. Les principales techniques qui sont disponibles dans la littérature pour l'application de biosorption sont basées sur l'adsorption sur des supports inertes, le piégeage dans une matrice polymère et la réticulation (Figure III.1)¹¹.

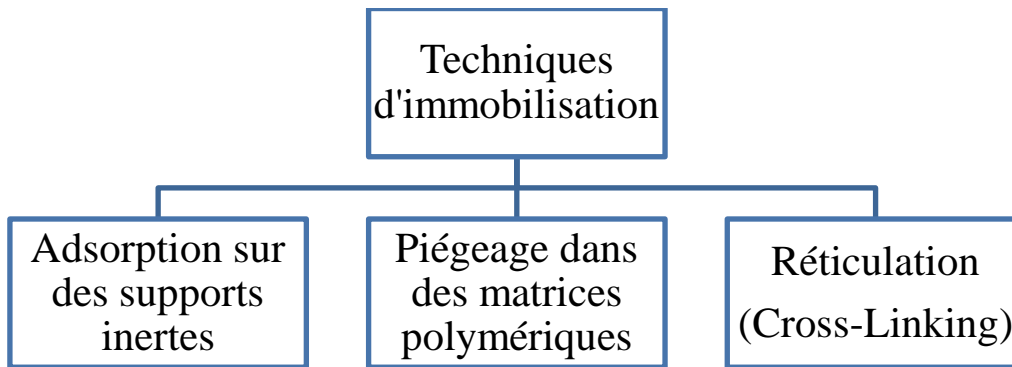


Figure III.1. Les techniques d'immobilisation¹¹

III.3.2.1. Adsorption sur des supports inertes

De nombreux microorganismes ont une capacité à être attachés spontanément à des surfaces. En effet, une fois une suspension de cellules mise en contact avec une surface, la quantité déterminée d'adsorption de la matière devient solide inévitablement. Cette technique a été utilisée par Zhou et Kiff, 1991¹² pour l'immobilisation de la biomasse fongique de *Rhizopus*; MacAskie. Par cette technique, Scott et Karanjakar¹³, ont utilisé le charbon actif en tant que support pour le biofilm d'*Enterobacter aerogenes*. Bai et Abraham¹⁴ ont immobilisé *Rhizopus nigricans* sur des cubes de mousse en polyuréthane et de fibres de noix de coco. Les mousses polyuréthane (figure III.2) et polyvinyle ont été utilisés comme supports pour des cellules immobilisées¹⁵.

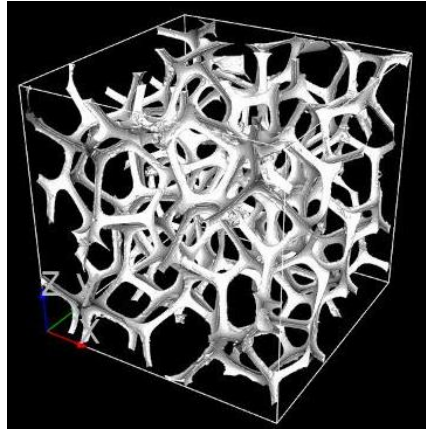


Figure III.2 : Mousse de polyuréthane à cellules ouvertes (image de tomographie).

III.3.2.2. Piégeage dans les matrices polymériques

Dans cette technique, les matériaux sont de forme de particules de type gel. Elle consiste à immobiliser les biomatériaux dans des matrices polymériques, qui sont : l'alginate de calcium¹⁶ (figure III.3), le polyacrylamide¹³, le polyéthylèneimine et la polysulfone¹⁵ (Figure III.4). Les matériaux obtenus à partir de l'immobilisation en polysulfone et polyéthylèneimine (Figure III.5) sont les plus performants.

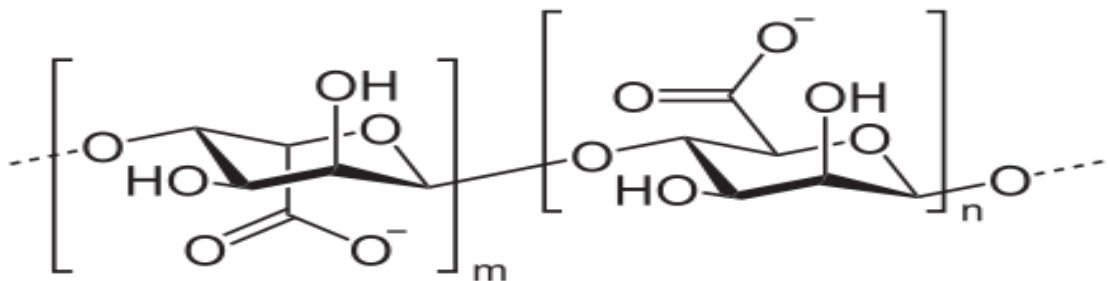


Figure III.3 : Alginate de calcium

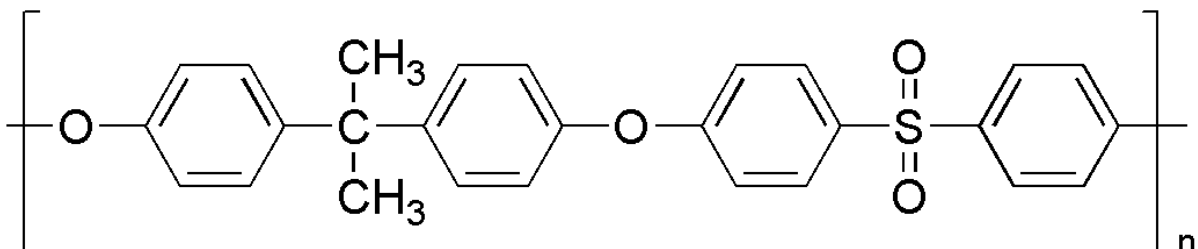


Figure III.4 : Motif de répétition d'un polysulfone

Chapitre III : Développement de la technologie de la biosorption

Pagnanelli et al.²⁰, ont réalisé des études préliminaires avec une variété de métaux en utilisant un biosorbant solide, le grignon d'olive. Les essais de régénération avec CaCl_2 , HNO_3 et HCl ont donné d'excellents résultats.

III.5. Biosorbants commerciaux

L'utilisation de sous-produits de l'industrie agroalimentaire pour l'adsorption des polluants a été également mise en œuvre. Par exemple, des travaux de recherche ont porté sur la capacité de fixation des métaux sur des écailles d'arachides, des noix de coco, des résidus de maïs, de la pelure d'oignons, des feuilles de thé et de la poudre de café, ainsi que des résidus de canola.

Les méthodes biologiques de récupération des contaminants, appelées biosorption, ont été présentées comme étant une alternative efficace et économique dans le traitement des effluents. Divers biosorbants commerciaux très performants ont été proposés, tels que le BIO-FIX, le AMT-BIOCLAIM et l'AlgaSORB. Le biosorbant BIO-FIX a été développé par le Bureau Américain des Mines. Les billes, appelées BIO-FIX, sont faites d'un polysulfone à haute densité dissous dans du diméthylformamide (DMF). La biomasse produite par des algues, des levures et des bactéries est tuée thermiquement, séchée et mélangée à la solution de polysulfone-DMF. Les billes sont formées en injectant cette solution dans de l'eau. Les billes BIO-FIX sont faciles à manipuler et peuvent être utilisées dans des réservoirs agités, des colonnes à lit fixe et à lit fluidisé. L'éluion des métaux contenu dans les billes est effectuée à l'aide d'acides minéraux dilués²¹.

Le produit AMT-BIOCLAIM est constitué de micro-organismes, principalement des bactéries du genre *Bacillus*, lesquelles sont d'abord traitées dans une solution de soude caustique concentrée, puis lavées à l'eau et immobilisées dans des billes poreuses en utilisant du polyethylene imine et du glutaraldéhyde²². Le biosorbant AlgaSORB est préparé à partir de biomasses de l'algue *Chlorella vulgaris* et d'autres types d'algues, lesquelles sont tuées et immobilisées dans une matrice de gel de silice.

Références

- ¹ VIJAYARAGHAVAN K., YUN Y.-S. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 2008, vol. 26, pp. 266-291.
- ² KURNIAWAN T. A., CHAN G. Y. S., LO W.-H., BABEL S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 2006, vol. 366, pp. 409-426.
- ³ CRINI G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 2006, vol. 97, pp. 1061-1085.
- ⁴ RAO M., PARWATE A. V., BHOLE A. G. Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Management*, 2002, vol. 22, pp. 821-830.
- ⁵ ORLANDO U. S., BAES A., NISHIJIMA W., OKADA M. Preparation of chelating agents from sugarcane bagasse by microwave radiation as an alternative ecologically benign procedure. *Green Chemistry*, 2002, vol. 4, pp. 555-557.
- ⁶ WARTELLE L. H., MARSHALL W. E. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 2000, vol. 4, pp. 1-7.
- ⁷ O.JOSEPH; Thèse de Doctorat: Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués; Lyon, 2009.
- ⁸ KANG K. C., KIM S. S., CHOI J. W., KWON S. H. Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2007, vol. 14, pp. 131-135
- ⁹ Vijayaraghavan, K., Yun, Y.S. (2007a). Chemical modification and immobilization of *Corynebacterium glutamicum* for biosorption of Reactive black 5 from aqueous solution, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 608–17.
- ¹⁰ Hu, M.Z.C., Reeves, M. (1997). Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* strain CSU immobilized in a novel matrix, *Biotechnology Progress*, 13, 60–70.
- ¹¹ Vegliò F. and F. Beolchini. 1997. Removal of metals by biosorption, review. *Hydrometallurgy* 44, 301-316.
- ¹² Zhou J.L. and R.J. Kiff. 1991. The uptake of copper from aqueous solution by immobilized fungal biomass. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 52:317-330.
- ¹³ Scott J.A. and A.M. Karanjakar. 1992. Repeated Cd biosorption by regenerated *Enterobacter aerogenes* attached to activated carbon. *Biotechnology Letters* 14:737-740.
- ¹⁴ Bai R.S. and T. E. Abraham. 2003. Studies on chromium(VI) adsorption-desorption using immobilized fungal biomass. *Bioresource Technology* 87:17-26.
- ¹⁵ Olguin Eugenia J., G. Sanchez, E. Hernandez. 2000. *Environmental Biotechnology and Cleaner Bioprocesses*. Taylor and Francis.

Chapitre III : Développement de la technologie de la biosorption

- ¹⁶ Peng T.Y. and T.W Koon. 1993. Biosorption of cadmium and copper by *Saccharomyces cerevisiae*. *Microbial Utilisation of Renewal Resources* 8:494–504.
- ¹⁷ Horsfall,M.J., Ogban,F.E., Akporhonor,E.E.(2006). Recovery of lead and cadmium ions from metal-loaded biomass of wild cocoyam(*Caladium bicolor*) using acidic ,basic and neutral aluent solutions, *Electronic journal of Biotechnology*,9(2), 152-156.
- ¹⁸ Akhtar,K., Akhtar,M.W., Khalid,A.M. (2007a). Removal and recovery of uranium from aqueous solutions by *Trichoderma harzianum*, *Water Research*, 41,1366-1378.
- ¹⁹ Sekhar,K.C.,Kamala,C.T.,Chary,N.S.,Anjaneyulu,Y.(2003). Removal of heavy metals using a plant biomass with refrence to environmental control, *International Journal of Mineral Processing*, 68,37-45.
- ²⁰ Pagnanelli, F.,Toro, L., Veglio,F. (2002). Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material:a preliminary study, *Waste Management*, 22:901–907.
- ²¹ JEFFERS T.H., CORWIN R.R., 1993. Waste water remediation using immobilized biological extractants. Dans "Biohydrometal-lurgical Technologies", TORMA A.E., APEL M.L. et BRIERLEY CL. (Éditeurs), *Compte-rendu International Biohydrome-tallurgical Symp.*, Jackson Hole, Wyoming, pp. 1-13.
- ²² GADD G.M., 1990. Fungi and yeasts for métal accumulation. Dans "Microbial métal recovery", EHRLICH H.L. et BRIERLEY C L (Éditeurs), pp. 249-275.

Conclusion générale

Conclusion générale

La biosorption est dans sa phase de développement et d'amélioration en termes de performances et de coûts. Elle peut être prévue comme méthode de traitement à l'avenir. Nous avons résumé les orientations futures de la recherche de la biosorption, mentionnés par d'autres chercheurs dans ce domaine.

Pour mieux comprendre les mécanismes de la biosorption et sur ce qui traite du processus de la sélectivité biosorptive, la recherche fondamentale doit continuer. Diverses techniques modernes (comme la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)) seront utiles dans ce domaine.

Des modèles plus complets ou spécifiques pour les études des équilibres ou la cinétique devraient être élaborés pour pouvoir simuler les systèmes de biosorption les plus complexes, tels que le système hybride de biosorption.

Contrairement aux solutions de laboratoire, les effluents industriels contiennent divers polluants, y compris des matières pouvant présenter un intérêt. C'est pour cela qu'il est nécessaire d'étudier la suppression simultanée de plusieurs polluants coexistants et donc de développer des biosorbants à large usage.

Une telle possibilité serait l'utilisation de biosorbants 'combo' comprenant plus d'un type de biomasse. Bien que les biosorbants 'combo' aient tendance à compliquer davantage la caractérisation de ces systèmes de biosorption, ils peuvent représenter une approche plus réaliste de la conception de systèmes biosorbant.

A ce jour, il n'y a pas d'études systématiques ou comparatives tenant compte des propriétés physico-chimiques des différents types de colorants polluants. Une étude plus détaillée apparaît nécessaire pour montrer comment la structure chimique d'un colorant affecte non seulement sa capacité d'adsorption, mais aussi la compréhension des phénomènes d'adsorption impliqués pour ces colorants. Ainsi, une enquête plus approfondie devrait être axée sur l'étude de l'influence de la structure chimique des colorants sur leur capacité de biosorption.

Bien que les méthodes chimiques de prétraitement améliorent considérablement la capacité biosorptive et la spécificité de la biomasse, ils ne sont pas rentables à grande échelle. Une étude plus approfondie est donc nécessaire pour diminuer le coût global de prétraitement ou pour développer de nouvelles méthodes qui seront à la fois peu onéreuse et efficace.

L'utilisation de la biomasse immobilisée, plutôt que de la biomasse d'origine, a été recommandée pour l'application à grande échelle des processus de biosorption. Les techniques d'immobilisation augmentent le coût global de biosorbants, et diminuent leurs valeurs et leurs capacités biosorptives, donc, plus d'attention doit être accordée à ce point. En outre, plus de

Conclusion générale

travail doit être fait pour comprendre l'effet de diverses techniques d'immobilisation sur le taux et l'équilibre d'absorption de polluants par la biomasse immobilisée.

Les processus de la biosorption sont encore au stade d'études en laboratoire, en dépit de progrès incontestables. Ainsi, un grand effort doit être fait dans ce domaine pour démontrer les possibilités d'applications à l'échelle industrielle.

A ce jour la recherche dans le domaine de la biosorption est principalement destinée à l'élimination des polluants tels que les métaux lourds et les composés organiques. Cependant, il faut accorder une attention particulière aux ressources de métaux précieux en raison de leurs prix élevés et de leurs dépôts limités. Pour la récupération des métaux précieux tels que l'or, le platine, le palladium, le ruthénium, etc..., l'efficacité de la récupération et la pureté des produits sont bien plus importantes que la rentabilité du sorbant. Ce sont donc des critères supplémentaires pour évaluer les biosorbants et les processus d'adsorption.

Les difficultés qui existent pour l'application de la biosorption devraient pousser les chercheurs à envisager d'appliquer les technologies hybrides, qui impliquent la combinaison de divers processus pour le traitement à grande échelle des eaux usées réel. Cela comprend la biosorption, la bioréduction, bioprécipitation, la flottation, la technologie des membranes, et les procédés photochimiques / électrochimiques. Ainsi, les nouveaux systèmes de réacteurs correspondants devraient être conçus et leurs conditions d'exploitation devraient être optimisées pour une utilisation à grande échelle.

Bien que la biosorption soit l'une des principales composantes de la biotechnologie environnementale, il n'y a ni de conférence internationale, ni un réseau mondial de chercheurs dans ce domaine. Inutile de dire qu'une faible relation entre les chercheurs ralentit le développement de la technologie de la biosorption et retarde sa commercialisation.