

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

10/96

وزارة التربية الوطنية

MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT

Genie de l'Environnement

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Depollution des eaux chargées
en Zinc par adsorption
sur une brômase mycelienne
pré-traitée

Proposé par :

M^r N. MAMERI

Etudié par :

M^{lle} A. TALBI

Dirigé par :

M^r N. MAMERI
M^{lle} N. BOUDRIES

PROMOTION

JUIN 1996

Je dédie ce travail :

à la mémoire de mon père

à ma mère

à mon frère , ma soeur et ma belle soeur

à mes tantes, cousins et cousines

et à tous nos amis

Remerciements

Mes remerciements vont à :

Mr .N .Mameri pour avoir proposé et encadré ce travail.

Melle .N.Boudries pour ses conseils .

Mr .H.Lounici pour l'interêt porté à ce travail.

Je remercie les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Je remercie tous ceux qui m'ont apporté leur aide sous toutes les formes, en particulier :

Melle Arrar , Melle Benali , Melle Chabour , Mme Kellou , Mr Allileche , Mr Boubaha , Mr Hacherouf , Mr Naamane , Mr Oularbi .

Je remercie enfin mes amis : Mourad Touati , Mourad Tounsi , Sofiane M'raoui , Hakima Kerri , Samir Mouloudi , Chafika Kerri , Nidhal Kabbes , Ouiza Hamoudi , Réda Sidi-Boumédiène , Yacine Kerchiche et tous ceux nombreux que je ne peux mentionner ici .

PLAN

Partie théorique

I - Introduction

II - Pollution des eaux par les métaux lourds

- 2.1 - Définition des métaux lourds
- 2.2 - Définition de la toxicité
- 2.3 - Mode de pénétration des toxiques dans l'organisme
- 2.4 - Origine et toxicité des métaux lourds

III - Méthodes classiques de traitement des eaux chargées en métaux lourds

- 3.1 - La neutralité
- 3.2 - La précipitation
- 3.3 - L'échange d'ions
- 3.4 - L'adsorption
- 3.5 - L'électrolyse
- 3.6 - La cémentation

IV - L'adsorption statique

- 4.1 - Définition
- 4.2 - Type d'adsorption
- 4.3 - Classification des isothermes
- 4.4 - Equations des différents isothermes d'adsorption

V - Adsorption dynamique

5.1 - Méthode mathématique

5.2 - Méthode de la zone de transfert de matière

VI - La biosorption

6.1 - Définition

6.2 - Mécanismes de biosorption

VII - La désorption

VIII - La récupération des métaux

8.1 - Méthode classique

8.2 - Méthode biotechnologique

Partie expérimentale

I - Etude de la cinétique en mode batch

- 1.1 - Préparation de la biomasse .
 - 1.1.1 - Pré-traitement physique .
 - 1.1.2 - Pré-traitement chimique .
- 1.2 - Caractérisation de la biomasse .
 - 1.2.1 - La granulométrie .
 - 1.2.2 - L'humidité .
 - 1.2.3 - La densité réelle .
 - 1.2.4 - La densité apparente .
 - 1.2.5 - La porosité .
- 1.3 - Protocole expérimental en mode batch .
 - 1.3.1 - Mode opératoire .
 - 1.3.2 - Méthode d'analyse .
 - 1.3.3 - Détermination du temps de contact biosorbant/zinc .
 - 1.3.4 - Isotherme d'adsorption .
 - 1.3.5 - Conclusion .

II - Cinétique d'adsorption en mode continu:

- 2.1 - Mode opératoire .
- 2.2 - Evolution de la concentration en fonction de la hauteur .
 - 2.2.1 - Interprétation des résultats .
 - 2.2.2 - Conclusion .
- 2.3 - Evolution de la concentration en fonction du débit :
 - 2.3.1 - Interprétation des résultats.
 - 2.3.2 - Conclusion .
- 2.4 - Variation des courbes de percées en fonction de la concentration .
 - 2.4.1 - Interprétation des résultats.
 - 2.4.2 - Conclusion .

III - Protocole expérimental de la désorption en mode continu

- 3.1 - La désorption par élution .
 - 3.1.1 - Mode opératoire de la désorption.
 - 3.1.2 - Optimisation de la solution de désorption .
 - 3.1.3 - Conclusion
- 3.2 - La désorption par électrorécupération .
 - 3.2.1 - Mode opératoire de l'électrorécupération .
 - 3.2.2 - Optimisation du potentiel .
 - 3.2.3 Conclusion.

Conclusion générale .

Liste des symboles utilisés

Annexes

Bibliographie

PARTIE THEORIQUE

1- INTRODUCTION :

Le développement industriel, malgré ses avantages a introduit la pollution de l'environnement.

L'industrialisation réalisée dans notre pays et d'autres pays du Sud (Amérique Latine, Asie, ...) a été le résultat d'une délocalisation des industries polluantes du Nord (Europe, Japon, ...) vers le Sud.

Les cas sont nombreux :

- Raffinerie de pétrole d'Arzew - usine de papier et cellulose de Mostaghanem - tanneries de djelfa et Jijel - textile Draâ Ben Khedda - sidérurgie d'Annaba - électrolyse de zinc de Ghazouat, ...

Autant d'unités industrielles où les traitements des eaux résiduaires n'ont pas reçu l'attention nécessaire.

La pollution inhérente à l'usine de zinc et de fabrication de Zamak de Ghazaouet, en production depuis 1973, résulte des rejets chargés de plomb, cadmium, zinc, nickel, mercure et aluminium.

Ces éléments sont toxiques pour l'homme, la faune et la flore et ce, même à l'état de traces.

Les techniques de traitements classiques des eaux résiduaires dépassent les normes requises et s'avèrent d'autant plus onéreuses que les concentrations sont faibles.

Des recherches sur de nouveaux matériaux s'orientent vers l'utilisation de biomasses microbiennes. L'utilisation de ces biomasses microbiennes permettront de pallier les problèmes de pollution par les eaux chargées de métaux lourds. En effet, ces biomasses ont des capacités d'adsorption élevées et présentent la particularité d'être sélectives vis à vis des métaux lourds en particulier.

Une première application entreprise à l'échelle industrielle - procédé "Mycélium" - offre déjà des résultats encourageants .

L'objectif de cette étude est de valoriser une biomasse mycélienne pré-traitée par la mise en oeuvre d'un procédé d'épuration d'eau contenant des ions de zinc.

La présente étude s'articule autour des axes suivants qui comportent selon les chapitres :

Chapitre1 - La cinétique et la capacité d'adsorption, en batch, de la biomasse mycélienne pré-traitée.

Chapitre2 - Les facteurs influençant la cinétique d'adsorption, en mode continu, de la biomasse pré-traitée.

Chapitre3 - La régénération de la biomasse mycélienne pré-traitée, et la récupération du zinc.

II - POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS :

2.1 - Définition des métaux lourds :

La première définition donnée aux métaux lourds fut celle qui repose sur le qualificatif de "lourds" qui évoque la densité.

Dès 1964, l'ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL SCIENCE les définissait comme des métaux ayant une densité supérieure à 4.

Plus tard, la toxicologie des métaux a désigné sous le nom de métaux lourds, tous les métaux ayant une action toxique.

La définition actuelle, est celle qui donne ce terme de "lourds" aux métaux qui sont faciles à séparer les uns des autres par formation de sulfures insolubles se prêtant facilement à une élimination par décantation.

D'autres études délimitent la classe des métaux lourds selon leur configuration électronique et leur rayon atomique, le métal étant accepteur d'électrons. (24) (25).

2.2 - Définition de la toxicité :

Tout facteur physique, chimique ou biologique créant une source de pollution potentielle est un toxique. Il existe actuellement une multitude de composés nocifs dans le sol, l'air et l'eau.

On appelle toxique, une substance qui après s'être introduite dans l'organisme, provoque des troubles pouvant aller jusqu'à la mort (28).

2.3 - Mode de pénétration des toxiques dans l'organisme :

Il existe trois (3) voies d'absorption :

- . la voie respiratoire
- . la voie cutanée
- . la voie trophique (radicalaire chez les plantes et digestive chez les animaux) (28)

2.4 - Origine et toxicité des métaux lourds :

2.4.1 - Le Chrome

a) - Origine :

Le chrome est assez répandu dans la croûte terrestre (0.02%), c'est un métal bleu, brillant et dur. Ses principaux minerais sont la chromite (Cr_2O_3) et la choroïse (PbCrO_4).

Les sources industrielles du chrome sont les suivantes :

- . acier de Cr
- . alliage avec Ni et Co
- . inhibiteur de corrosion
- . agents imperméabilisants
- . teinture des lainages, coloration et durcissement du marbre
- . raffinage du pétrole.

Les composés du chrome les plus importants ont des degrés d'oxydation +III et +VI.

Les rejets contiennent essentiellement du Cr (+III). les rejets du Cr (+VI) sont interdits, compte tenu de leur grande toxicité (24).

b) - Toxicité :

Le métal n'est pas toxique en lui-même, ce sont les sels hexavalents et trivalents qui le sont. Les composés trivalents du chrome sont moins toxiques que les composés hexavalents .

Le chrome trivalents cause peu d'effets sur l'appareil digestif, par contre le chrome hexavalent provoque une forte irritation du tube gastro-intestinal.

Le blé, le seigle, l'orge, le maïs et les petits pois sont fortement détériorés par une dose de 0.1 mg de chrome. (24) (8)

2.4.2 - Le Nickel :

a) - Origine :

Le nickel existe dans la nature à l'état de sulfure, il s'allie facilement à la plupart des métaux.

Ses principales utilisations industrielles sont :

- . les opérations de revêtement .
- . les industries automobiles et aéronautiques
- . les fabriques de peintures
- . l'élaboration d'aciers spéciaux
- . la fabrication de monnaie (24)

b) - Toxicité :

Pour l'homme, le nickel peut être considéré comme inoffensif s'il est absorbé oralement.

La toxicité du nickel se manifeste plutôt lorsqu'il est administré par inhalation ou injection.

Les principales lésions sont l'hémorragie et l'œdème pulmonaire . Une dose de 2.5 mg/l de nickel empêche le développement des végétaux et peut même provoquer leur mort.

S'il ya présence de sel de zinc et de nickel, l'action de ce mélange est multipliée. (8) (24)

2.4.3 - Le Mercure :

a) - Origine :

Le mercure est présent à l'état naturel sous forme métallique dans certains minerais, il représente dans la nature environ 0.5 ppm.

Les émissions artificielles du mercure sont extrêmement nombreuses à cause de ses propriétés physiques et chimiques très particulières, il est utilisé dans la fabrication des :

- . thermomètres, baromètres, ...
- . piles électriques, interrupteurs, ...
- . lampes à vapeur de Hg, tubes fluorescents
- . explosifs
- . combustion du charbon et du pétrole (24)

b) - Toxicité :

Le méthyl mercure est un composé toxique qui peut être assimilé par les micro-organismes: il se combine aux protéines et aux enzymes en détruisant les tissus cellulaires causant ainsi une paralysie, des troubles sensoriels et, finalement la mort. (8) (30)

2.4.4 - Le Plomb :

a) - Origine :

Le plomb représente 0.002% de la croûte terrestre, son principal minerai est la galène, on le rencontre également, sous forme de $PbSO_4$ $PbCrO_4$.

Il peut également, donner des dérivés organiques trivalents essentiellement, le $Pb(CH_3)_4$ et le $Pb(C_2H_5)_4$ qui sont très volatiles.

Les sources naturelles du plomb sont essentiellement :

- . poussières de silicate des sols
- . fumée volcaniques
- . sels marins

Les sources artificielles sont principalement :

- . métallurgie du plomb
- . plomb de chasse
- . industrie automobile
- . antidétonnant dans le carburant
- . matériel électronique
- . plomb dans les canalisations
- . peinture pour protéger le fer contre la corrosion .

La concentration normale de plomb dans les eaux douces est de 0.5ug/l et de 0.01ug/l dans l'eau de mer (25) (29)

L'homme ne fixe que 10% du plomb qu'il ingère, l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) a défini une absorption journalière d'1ug/kg du poids corporel au delà de cette dose, il y a accumulation de plomb.

Le plomb, ingéré à forte dose, provoque le saturnisme.

Deux formes de saturnisme sont connues :

- la première se manifeste par un dérèglement léger ou sérieux de l'appareil digestif (perte de l'appétit, crampes abdominales), maux de tête, faiblesse générale et fatigue;
- la deuxième apparue lorsque les canalisations étaient en plomb, est un syndrome neuro-musculaire qui se manifeste par une faiblesse et une certaine atrophie des muscles ou leur paralysie (29) (8)

2.4.5 - L'Arsenic :

a) - Origine :

L'arsenic se trouve dans presque tous les sulfures métalliques naturels, 90% des émissions naturelles sont d'origines volcaniques, le reste étant assuré par les feux de forêts et l'émergence de certaines eaux souterraines ou thermales.

L'arsenic est employé principalement dans les pesticides (insecticides, fongicides, ...).

La teneur moyenne dans les eaux superficielles atteint 0.4 ug/l et approximativement, 0.5 mg/kg dans le sol.

b) - Toxicité :

Les plantes ont tendance à accumuler l'arsenic dans leurs racines mais c'est surtout dans les systèmes aquatiques qu'il présente un réel danger.

Certaines bactéries et levures le transforment en dérivés gazeux très toxiques comme le diméthylarsenic et le triméthylarsenic, il va s'accumuler dans la faune et la flore marine.

L'homme absorbe entre 5 et 15% des 25 à 33 ug d'arsenic qu'il ingère chaque jour. (29) (8) (22)

2.4.6 - Le Cadmium

a) - Origine :

Le cadmium est un métal relativement rare, il est presque toujours associé au zinc et au plomb. Son minerai naturel est le greenockite dans lequel il est à l'état de sulfure.

Les principales utilisations du cadmium en industrie sont :

- . la métallisation au cadmium
- . la fabrication d'alliages facilement fusible
- . les électrodes pour lampe à vapeur de cadmium
- . les alliages anti-friction dans l'industrie automobile
- . la miroiterie, la céramique et la porcelaine
- . les engrais phosphatés, les insecticides
- . la coloration des plastiques, des textiles, etc...

b) - Toxicité :

Dans les milieux aquatiques, cet élément est rapidement transféré aux sédiments et absorbé par les organismes évoluant dans / et sur les vases.

Plus toxique encore que le mercure pour la vie marine, il se concentre essentiellement dans le foie, les reins, mais aussi dans la chair des poissons, ceux-ci étant particulièrement sensibles à cet élément.

L'homme n'élimine pratiquement pas le cadmium, la toxicité chronique par voie orale est caractérisée par la maladie d'Itai-Itai, apparue pour la première fois, au Japon en 1955, dans le bassin de la rivière Jintsu. Cette maladie est attribuée à l'ingestion d'environ 600 ug de Cd/jour, soit dix fois plus que l'apport normal. Cette maladie apparaît surtout chez les femmes de 45 à 70 ans et se manifeste par des perturbations hormonales et une déficience nutritionnelle en calcium. (24) (8) (2)

2.4.7 - Le Zinc

a) - Origine :

Le zinc est un métal blanc bleuâtre, il se trouve dans la nature à l'état de sulfure et de carbonate, il entre dans la composition de nombreux alliages.

Ses principales sources sont :

- . les mines de zinc et de plomb
- . les raffineries de zinc et de cadmium
- . les rejets industriels notamment les ateliers de galvanoplastie
- . les engrais phosphatés et insecticides (25)

b) - Toxicité :

L'apport quotidien chez les adultes est de 10 à 15 mg/jour. Le zinc toléré dans l'eau est rapidement limité par le goût désagréable des sulfates de zinc au dessus de 5 à 10 mg/l.

Il est nécessaire au métabolisme humain; il entre dans la composition de nombreuses enzymes et de l'insuline.

Pour les poissons, la concentration létale se situe à quelques ppm, les homards périssent en 9 jours dans un bac garni de tôles de zinc, 10 mg/l de zinc sont mortels pour les truites après un temps de contact de 30 heures.

Chez les végétaux, l'appareil chlorophyllien est détérioré par les sels de zinc.

L'effet toxique du zinc est multiplié par 100 s'il y a addition de chlorure de calcium. (25) (8) (22)

III - METHODES CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX CHARGÉES EN MÉTAUX LOURDS :

La dissémination des métaux lourds dans l'eau de façon croissante nécessite des traitements appropriés pour l'élimination des métaux présents dans les rejets, et pour faire en sorte que ceux-ci répondent aux normes.

3.1 - La Neutralisation :

La neutralisation est le traitement destiné à ramener une eau acide ou basique à un pH d'environ 7.5 à 8.5 avant de la rejeter dans l'émissaire.

La neutralisation des eaux résiduaires contenant des métaux, provoque toujours leur précipitation sous forme d'hydroxydes. Si les métaux sont présents à l'état d'ions complexes, il faut, avant la neutralisation, détruire ces complexes métalliques.

La neutralisation répond donc à deux (2) buts, d'une part, elle amène les eaux résiduaires à un pH ne présentant pas de danger pour les processus biologiques, d'autre part, elle convertit les métaux lourds dissous en hydroxydes très peu solubles, d'où leur élimination.

La neutralisation se fait au moyen d'alcalis : soude caustique, chaux, carbonate de sodium que l'on peut mettre en oeuvre sous les formes les plus diverses : calcaire en morceaux, chaux vive, lait de chaux, c'est ce dernier qui est le plus fréquemment utilisé en raison de son bas prix.

Les hydroxydes métalliques sont séparés par décantation et le liquide surnageant est rejeté dans l'émissaire ou les égouts urbains. (23)

3.2 - La Précipitation :

La précipitation chimique est la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles contenus dans une eau. Les composés résultants peuvent être par la suite éliminés par une technique de séparation appropriée telle que la filtration.

La précipitation se fait par addition de soude, de chaux ou de carbonate de sodium jusqu'au pH de solubilité minimum.

La précipitation à la chaux est la méthode la plus couramment employée, elle donne généralement, de bons résultats pour l'élimination des composés métalliques.

Le zinc peut être éliminé par précipitation sous forme d'hydroxyde, le milieu est alcalinisé par addition de soude ou de chaux. (2) (25)

3.3 - L'Echange d'Ions :

Différentes études ont montré que les procédés de traitements des effluents sur résines échangeuses d'ions sont économiquement intéressants (faibles coûts opératoires), tout en présentant le triple avantage d'éliminer les ions indésirables à des concentrations acceptables, de les récupérer sous forme de produits valorisables et d'obtenir des eaux déminéralisées.

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insoluble comportant dans leurs structures moléculaires des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter, sans modification apparente de leur aspect physique, des ions de même signe se trouvant en solution dans le liquide à leur contact.

Les échangeurs d'ions ne réalisent donc pas l'élimination ou la destruction des éléments toxiques de l'eau résiduaire, ils ne font que les extraire à partir d'une solution diluée, en les amenant à une forme concentrée. (25)

3.4 - L'Adsorption :

Une autre méthode d'élimination et de récupération des éléments minéraux dans les eaux est l'adsorption. Celle-ci est définie comme étant la capacité de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés.

La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis à vis d'un corps déterminé dépend :

- . de la surface développée du matériau
- . de la concentration de la substance en solution
- . des caractéristiques hydrodynamiques de l'échange
- . des caractéristiques physico-chimiques de la surface

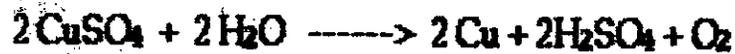
Grâce à sa large surface développée, le charbon actif reste, de loin, le plus utilisé dans le domaine du traitement des eaux, cependant, le charbon actif en poudre utilisé dans les proportions habituelles (20 gr/m³), n'a que peu d'efficacité pour l'élimination des métaux lourds. (31) (25)

3.5 - L'Electrolyse : Exemple type - le Cas du Cuivre :

Si un liquide riche en ions est soumis à un champ électrique, grâce à deux (2) électrodes entre lesquelles on applique une différence de potentiel continu, et si rien ne s'oppose à leurs mouvements, les cations vont se déplacer vers l'électrode négative (cathode) tandis que les anions vont se diriger vers l'électrode positive (anode).

La récupération électrolytique du cuivre est possible sur des eaux usées relativement concentrées, cette technique nécessite donc une étape préliminaire de concentration des rejets assurée le plus souvent par évaporation. Elle est appliquée notamment au traitement des boues de décapage qui sont suffisamment concentrées.

Ce traitement est assuré par une série de cellules électrolytiques comportant chacune une anode en plomb ou en alliage plomb - antimoine et une cathode en alliage cuivre - étain, la réaction globale d'électrolyse s'écrit :



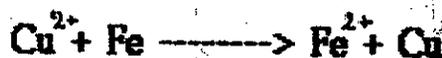
Le cuivre métal est récupéré au niveau des cathodes sur lesquelles il se dépose et l'acide produit est recyclé dans les sections de décapage. (2) (9)

3.6 - La Cimentation :

Cette méthode de traitement exploite les réactions de déplacement chimique qui s'opèrent lorsqu'une solution contenant des ions métalliques dissouts entre en contact avec un métal plus actif. Les ions en solution sont réduits sous leur forme métallique qui se dépose, en même temps, que le métal le plus actif passe en solution sous forme ionique.

Cette méthode est principalement utilisée pour éliminer et récupérer le cuivre dans les eaux résiduaires, le métal réducteur, celui qui passe en solution ionique, le plus souvent utilisé est le fer.

Les effluents contenant du cuivre en solution sont dirigés vers une série de réacteurs contenant de la grenaille de fer. Le cuivre est précipité sous forme métallique en même temps que le fer passe en solution suivant la réaction :



Ce traitement est applicable dans de bonnes conditions pour de faibles débits, il doit être conduit en milieu acide. Cette méthode est très simple à utiliser du point de vue des installations et surveillance, elle présente toutefois, l'inconvénient de produire des eaux très chargées en fer. (25) (2)

IV - L'ADSORPTION STATIQUE :

4.1 - Définition:

L'adsorption est une séparation fondamentale du domaine de la chimie physique où interviennent de façon caractéristique la structure des corps d'une part et d'autre part les processus énergétiques .(2)

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se caractérise par des différences entre la concentration de matière aux interfaces par rapport à la concentration au sein des phases volumiques .(1)

L'élimination d'un corps polluant présent dans un mélange pourra se faire par son passage, à travers un milieu solide poreux . Les molécules formant la surface de ce solide sont soumises à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de forces attractives qui retiennent de façon spécifique le corps à éliminer sans en transformer la nature .

Le solide qui est le siège de l'adsorption est appelé adsorbant , le composé liquide ou gazeux qui subit l'adsorption est appelé adsorbat .(1)

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du matériau adsorbant à laquelle le composé organique ou minéral a tendance à se lier . L'énergie de liaison est matérialisée par une chaleur d'adsorption propre au système considéré .

Parmi les nombreuses applications de l'adsorption , on peut citer :

- La séparation des mélanges .
- L'épuration des contaminants de l'air et de l'eau .
- La décoloration .
- La désodorisation de l'air .(2)

4.2 - Type d'Adsorption :

La force d'adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varient dans une grande proportion selon les systèmes . Il est cependant possible de séparer ces adsorptions en deux types :

- L'adsorption chimique ou chimisorption .
- L'adsorption physique ou physisorption .(1)

4.2.1 - L'Adsorption Physique ou Physisorption :

L'adsorption physique est causée par les forces d'attractions secondaires dites de Van Der Waals .

En règle générale , l'adsorption physique donne lieu à un équilibre rapide sauf pour le cas où le phénomène est limité par des étapes de diffusion dans les pores .

Elle n'est pas spécifique , l'adsorbant retient toutes les espèces en quantités plus ou moins grandes ; ces quantités sont proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant .

Elle est complètement réversible, l'équilibre est établi très rapidement , les cycles d'adsorption et de désorption se produisent alternativement sans changement de la nature de l'adsorbant .

Dans l'adsorption physique, la chaleur libérée par mole de gaz adsorbée est de l'ordre de 2 à 6 Kcal/mole .(3)

4.2.2 - L'Adsorption Chimique ou Chimisorption :

L'adsorption chimique implique un transfert d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide, il y a formation d'une liaison chimique .

La chimisorption comme les réactions chimiques nécessite une énergie d'activation, elle peut avoir lieu à une vitesse appréciable au dessus d'une certaine température .

C'est un phénomène spécifique, il dépend d'une affinité particulière entre un adsorbat et un adsorbant.

La chimisorption peut être réversible comme elle peut ne pas l'être, un changement chimique de l'adsorbat est une preuve de la non réversibilité du phénomène de chimisorption .

La chaleur de chimisorption est de l'ordre de 20 à 50 Kcal/mole . (3)

4.3 - La Classification des Isothermes :

Les isothermes sont le plus souvent utilisés pour représenter le phénomène d'adsorption.

L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par différents chercheurs a permis, en 1940 à Brunauer, Emmett et Teller de proposer cinq (5) types d'isothermes . (figure 1)

4.3.1 - L'Isotherme de Type I :

L'adsorption tend vers une limite, il y a formation d'une couche monomoléculaire adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide microporeux ayant des pores de diamètres inférieurs à 25 Å . (3)

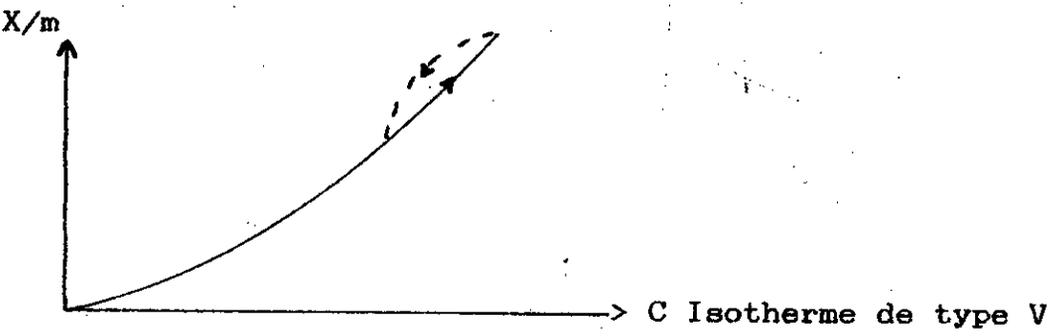
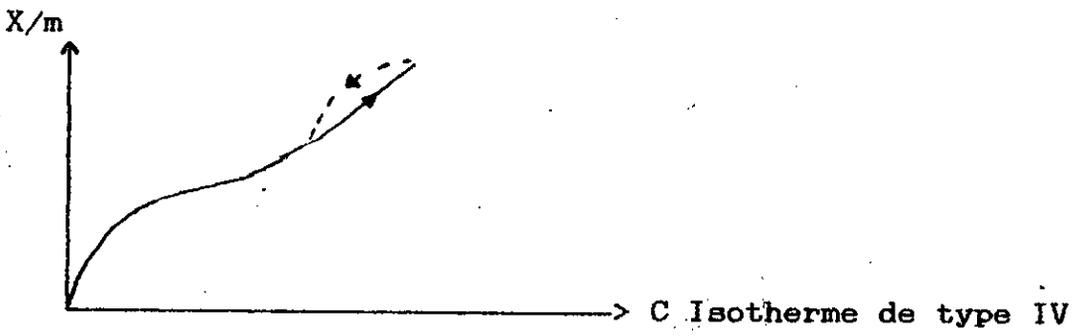
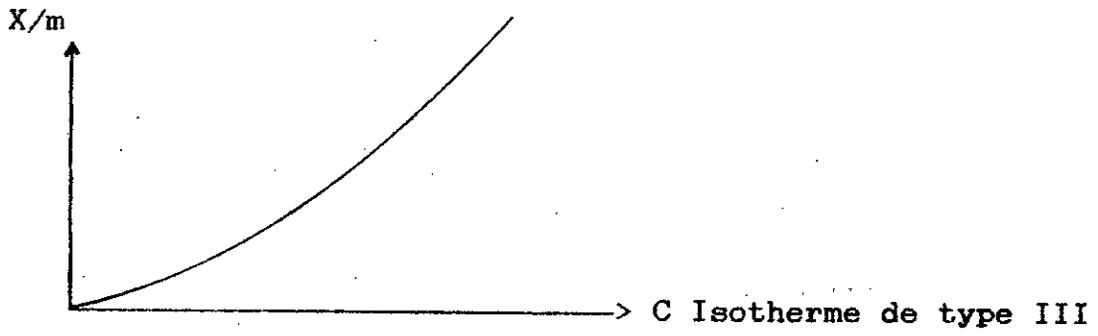
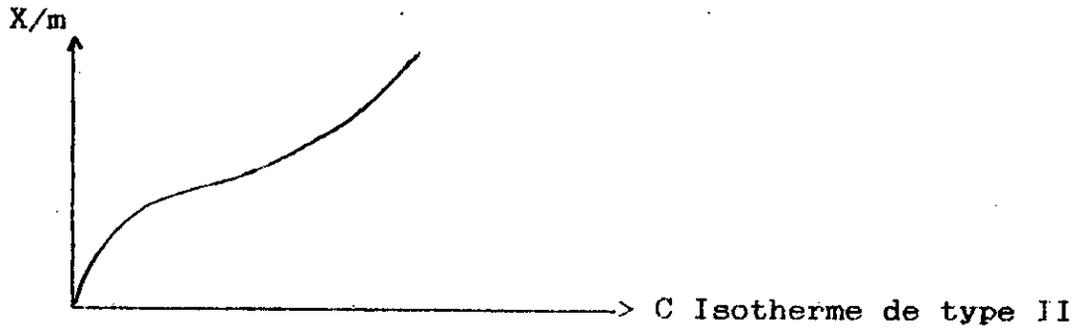
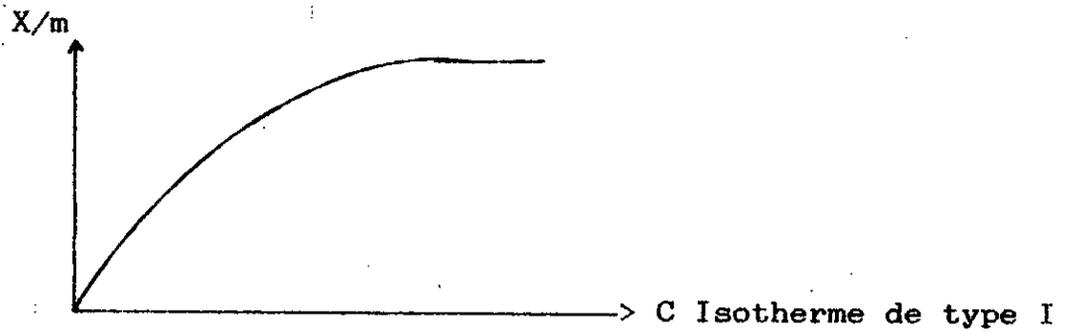


Figure 1

4.3.2 - L'Isotherme de Type II :

Elle se rencontre très fréquemment et s'obtient dans le cas où les polycouches n'apparaissent que lorsque la surface est entièrement recouverte d'une couche mono-moléculaire. Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, la polycouche peut alors se produire. Le nombre de polycouches peut être très important. Ce type d'isotherme est obtenu pour les solides peu poreux ou ayant des pores de diamètres supérieurs à 500 Å. (3)

4.3.3 - L'Isotherme de Type III :

Il est assez rare et indique la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption, avant que la surface ne soit recouverte d'une couche mono-moléculaire, un tel comportement suggère que la surface n'est pas homogène, et que l'adsorption se fait sur des sites préférentiels où les forces d'attractions sont plus intenses.

Les isothermes de type I, II et III sont réversibles, la désorption suit le même chemin que l'adsorption en sens inverse. (3)

4.3.4 - L'Isotherme de Type IV :

Cet isotherme est identique au type II pour de faibles pressions. Quand la pression augmente, il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur de couche à l'intérieur du pore pour former un ménisque. Lorsque les pores sont complètement remplis de liquide, l'adsorption se localise à la surface des grains, faible par rapport à la surface totale des pores, la quantité adsorbée ne varie alors plus beaucoup, d'où la présence d'un palier.

Lors de la désorption, on observe un phénomène appelé hystérésis, la courbe de désorption ne coïncide pas avec la courbe d'adsorption. (3)

4.3.5 - L'isotherme de Type V :

Cet isotherme donne aussi lieu comme l'isotherme de type IV à une hystérésis. Il est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions. (3)

4.4 - Equations des Différents Isothermes d'Adsorption :

4.4.1 - Adsorption en Monocouche :

4.4.1.1 - Equation empirique de Freundlich :

L'isotherme de type I peut être représenté par une équation empirique de ce type :

$$\frac{X}{m} = KC^n$$

avec :

X : quantité de soluté adsorbée

m : masse d'adsorbant

C : concentration du soluté à l'équilibre

K et n : constante expérimentale positive fonction de la température et de la nature de l'adsorbant et l'adsorbat.

Théoriquement, en portant $\log X/m$ en fonction de $\log C$, on devrait obtenir une droite de pente n et d'ordonnée $\log K$:

$$\log X/m = \log K + n \log C$$

4.4.1.2 - Equation de Langmuir :

La théorie de Langmuir repose sur deux (2) hypothèses importantes :

- l'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés, on considère que chaque centre d'adsorption peut fixer seulement, une molécule d'adsorbat.

- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles, la nature du lien d'une molécule donnée avec un centre donné n'est conditionnée que par la nature du centre, et ne dépend pas de la présence ou de l'absence de molécules sur les centres voisins.

Wolkeinstein introduit deux (2) hypothèses supplémentaires :

- le nombre de sites d'adsorption est une constante donnée, caractéristique d'une surface donnée. Le nombre total de sites ne change pas avec la température et ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface.

- Chaque site d'adsorption peut se lier à chaque molécules d'une seule façon, de sorte que l'énergie de liaison présente une valeur caractéristique d'un centre donné pour une molécule donnée. Pendant le temps d'existence d'une molécule, en état adsorbé, le caractère et la solidité de son lien avec le centre d'adsorption ne changent pas. (1)

L'équation empirique donnée par Langmuir est illustrée par la formule suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots 1$$

avec :

X/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant

Q_m : capacité ultime

C_e : concentration de la matière dissoute à l'équilibre

b : constante d'équilibre caractéristique du biosorbant, elle indique également, l'affinité du biosorbant pour le biosorbant

$1/b = K_d$: constante de dissociation de l'adsorbant

L'équation 1 devient :

$$\frac{X}{m} = \frac{Q_m C_e}{K_d + C_e} \dots\dots\dots 2$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir peut être réalisée et elle donne l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{X/m} = \frac{K_d}{Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

Théoriquement, cette équation donne une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée K_d/Q_m .

4.4.2- Adsorption en Multicouche :

4.4.2.1- Théorie de BET (Brunauer, Emmett et Teller) :

Les hypothèses suivantes sont admises :

- L'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés, chaque site ne peut fixer qu'une molécule d'adsorbat. Les sites d'adsorption sont identiques et la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement.
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.
- Brunauer, Emmett et Teller admettent qu'en dépit de l'existence de la même affinité sur tout point sur la surface du solide, différentes épaisseurs sont possibles.

L'équation donnée par BET est la suivante :

$$X = \frac{Q_m A C}{(C_s - C) (1 + (A-1)C/C_s)}$$

avec :

X : quantité de soluté adsorbée

Q_m : capacité ultime

A : constante

C : concentration de la matière dissoute à l'équilibre

C_s : concentration de la matière dissoute à l'état de saturation

V - ADSORPTION DYNAMIQUE

La façon la plus courante d'effectuer une opération d'adsorption consiste à faire passer le mélange fluide sur un lit fixe d'adsorbant.

Lorsque le mélange est liquide, l'opération prend le nom de percolation.

Le traitement des données expérimentales n'est pas une chose aisée. Les relations permettant une description mathématique se compliquent du fait que les différents facteurs intervenant dans le processus varient avec le temps et l'espace.

Le dimensionnement d'une unité industrielle d'adsorption doit se faire avec l'établissement de ces relations, leurs résolutions nécessitent toujours, une étude en laboratoire.

Les différentes méthodes proposées peuvent être regroupées en deux (2) catégories :

- la méthode mathématique : elle tient compte de tous les phénomènes intervenant dans le processus d'adsorption. Elle consiste en une description mathématique spatiale et temporelle de la distribution de l'adsorbat entre les deux phases.

Elle permet une description complète du mécanisme d'adsorption et une fois que les relations mathématiques sont bien établies, l'influence de divers paramètres peut être prédit.

L'inconvénient majeur de cette méthode consiste d'une part en sa difficulté, vu le nombre de facteurs intervenant dans ce processus, d'autre part, les équations globales nécessitent toujours des considérations simplificatrices qui font que les solutions trouvées sont des cas limites.

- La méthode expérimentale : Elle s'appelle aussi méthode de la Zone de Transfert de Matière (ZTM), c'est elle qui s'approche peut être le plus de la réalité. Cette méthode permet donc une approche mathématique simple qui donne des résultats satisfaisants.

5.1 - Méthode Mathématique :

Le bilan de matière dans une tranche de la colonne d'épaisseur dy située à une profondeur y de l'entrée est la suivante :

$$- D_l \frac{d^2 C}{dy^2} + \frac{d(vC)}{dy} + \frac{dC}{dt} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{dQ}{dt} = 0 \dots\dots 3$$

ϵ : porosité du milieu filtrant

v : vitesse interstitielle

D_l : coefficient de diffusion longitudinale

Q : capacité du biosorbant

avec :

$D_l \frac{d^2 C}{dy^2}$: différence de concentration due à la diffusion longitudinale

$\frac{d(vC)}{dy}$: différence de concentration due au flux hydrodynamique

$\frac{dC}{dt}$: différence de concentration de la phase mobile

$\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{dQ}{dt}$: quantité adsorbée à la surface de la particule

Le coefficient de diffusion longitudinale est difficile à obtenir, son existence dépend :

- De la structure de la couche qui n'est pas homogène.
- De la fluctuation de la vitesse.
- De la diffusion moléculaire.

Il n'existe pas de solution générale, on admet dans la majorité des cas que la diffusion longitudinale est négligeable.

Plus particulièrement dans le cas du biosorbant utilisé la méthode mathématique n'est pas indiquée. Il n'existe aucune information sur la structure du biosorbant, il n'est donc pas possible de connaître le mécanisme d'adsorption; il est délicat d'émettre des hypothèses qui permettraient de donner des solutions particulières à l'équation 3.

La méthode de la ZTM est la plus adaptée dans le cas précis du biosorbant.

5.2- Méthode de la zone de transfert de matière :

Ce concept a été élaboré par Mikaelis pour des lits de résines échangeuses d'ions puis appliqué aux lits d'adsorbants par Lukchis.

C'est une méthode simple et efficace qui permet de trouver rapidement des corrélations pour les systèmes d'adsorption dynamique.

Plusieurs hypothèses doivent être vérifiées pour pouvoir appliquer cette méthode:

- Un lit uniforme.
- Un débit volumique et une concentration uniforme pour la phase liquide.
- Pas de changement de phase.
- Une énergie d'adsorption négligeable.
- Pas d'interaction entre molécules adsorbées. (4)(11)

5.2.1- Evolution des concentrations dans un lit fixe :

Considérons un adsorbateur contenant une couche H d'adsorbant, soit C_0 la concentration d'entrée et C la concentration de sortie.

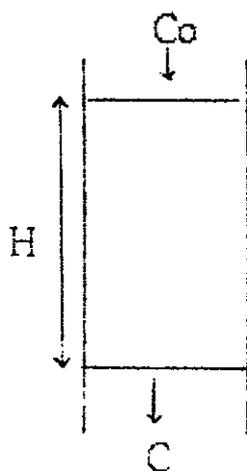


Figure 2

L'évolution des concentrations dans le lit fixe au cours de l'adsorption est schématisée dans la figure 3.

La figure 3 (a) correspond à un instant où peu de fluide a pénétré dans la colonne. La première couche d'adsorbant reçoit un mélange à concentration initiale C_0 les couches suivantes reçoivent un mélange appauvri par l'adsorption effectuée par les couches précédentes. Par la suite la concentration du fluide diminue en s'éloignant de l'entrée et l'intensité d'adsorption de la couche qui se trouve près de l'entrée diminue car elle se sature.

À une certaine distance de l'entrée, le fluide ne contient pratiquement plus d'adsorbant, cela correspond à la concentration C_a .

La figure 3(b) correspond à un moment où une partie plus importante de la colonne est saturée. La concentration ne commence à varier qu'à une certaine distance de l'entrée et diminue jusqu'à une concentration C_b qui bien que supérieure à C_a reste encore proche de zéro.

La zone où les concentrations varient s'appelle la zone de transfert de matière. C'est dans cette région que se produisent les phénomènes d'échange entre le fluide et l'adsorbant.

La figure 3(c) correspond à l'instant t_p où la zone d'adsorption atteint l'extrémité H de la couche. A partir de ce moment une certaine concentration de soluté commence à apparaître dans l'effluent.

t_p est le temps de rupture ou breakpoint. Si on utilise une seule colonne c'est à partir de ce moment que l'adsorption est arrêtée. Toutefois, si du fluide est encore envoyé dans la colonne, le lit se sature cela correspond à des concentrations élevées proches de C_0 comme indiqué sur la figure 3(d).

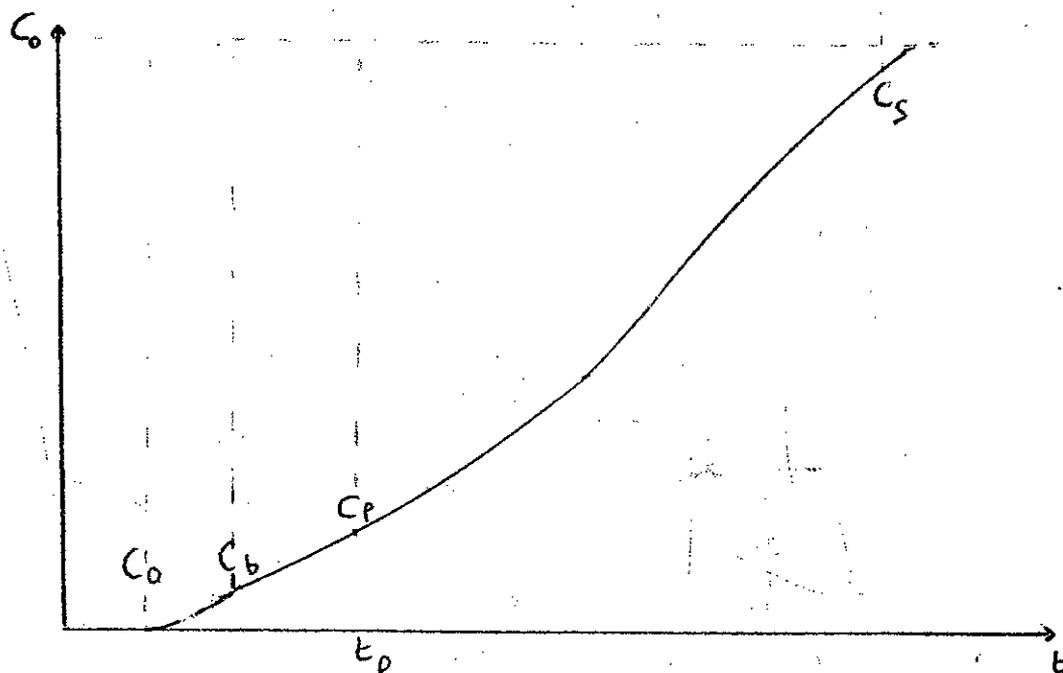
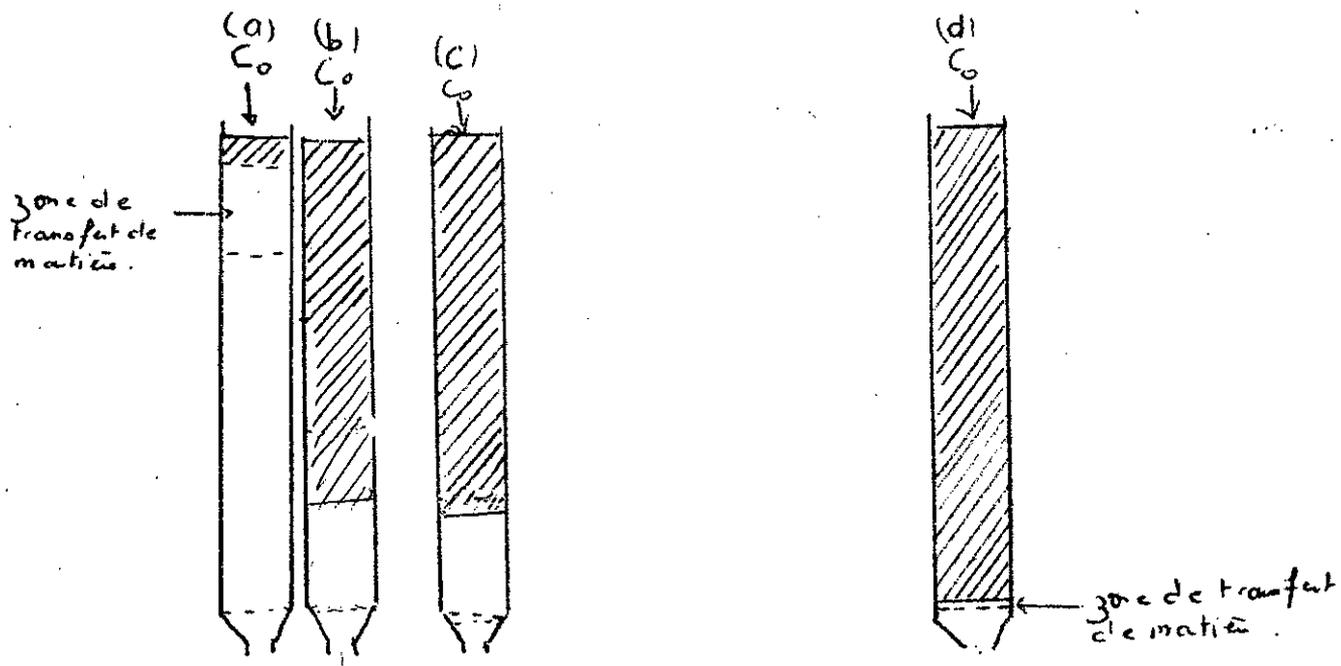
Si le fluide est encore envoyé, la concentration de sortie devient égale à la concentration d'entrée.

Le temps au bout duquel la concentration de sortie devient égale à la concentration d'entrée s'appelle temps de saturation t_s .

Pendant qu'on mesure la concentration C de l'effluent en fonction du temps, la courbe obtenue s'appelle courbe de réponse ou courbe de percée, elle est indispensable pour le calcul d'un adsorbant.

Généralement ces courbes de percée ont une forme en S. (5) et (6)

Progression du Front de la Z.T.M
à travers un lit d'adsorbant



Evolution de la concentration à la sortie du lit

Figure 3

5.2.2- Paramètres caractéristiques du système :

Différents paramètres caractérisent le système, ils sont déduits graphiquement à partir de la courbe de percée figure 4. (4) (7) et (11) :

5.2.2.1- La capacité fractionnaire F d'un lit :

La capacité fractionnaire F d'un lit mesure la capacité d'élimination de l'adsorbant. Elle indique qu'elle est la fraction de solide qui participe au phénomène d'adsorption.

Elle est définie comme étant la quantité d'adsorbat effectivement éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination de l'adsorbant à l'intérieur de la zone de transfert de matière (ZTM).

La quantité de produit éliminée par la ZTM entre les points de percée et de saturation est déterminée graphiquement :

$$Q_z = \int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV$$

avec :

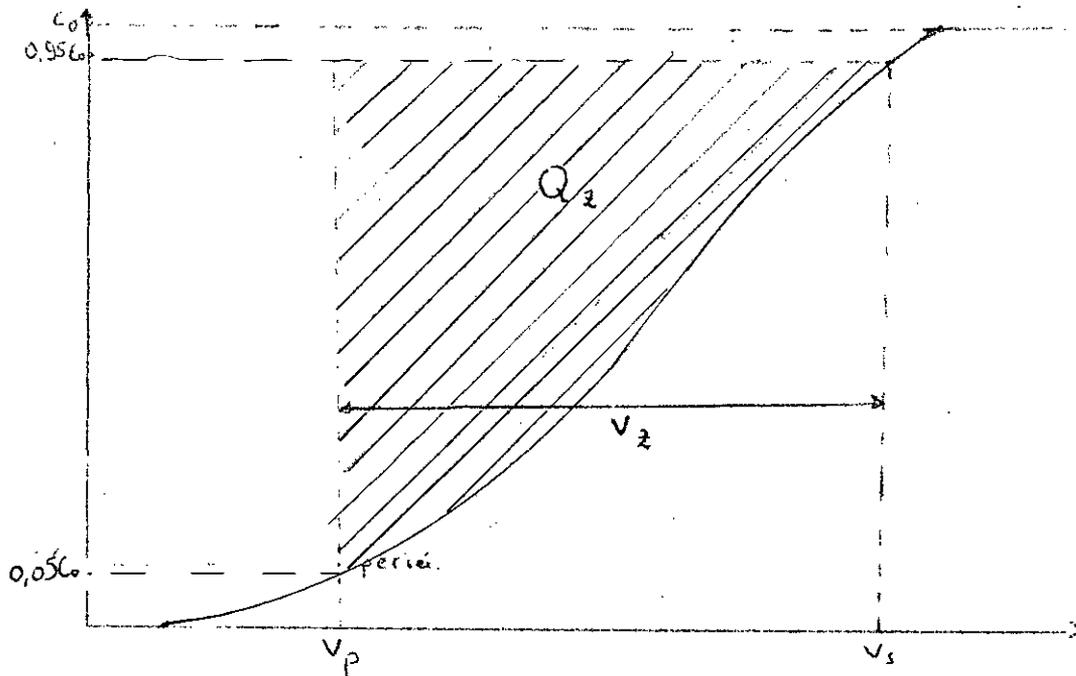
Q_z : quantité de produit éliminée par la ZTM.

V_p : volume d'effluent collecté au temps de percée.

V_s : volume d'effluent collecté au temps de saturation.

C_0 : concentration d'entrée de la solution.

C : concentration de sortie de la solution.



Evolution de la concentration de l'effluent
 en fonction du volume total recueilli

Figure 4

Dans le cas idéal, où il n'y a pas de résistance au phénomène d'adsorption, la concentration passe instantanément de C à C_0 , la quantité de produit éliminée est maximale et égale à :

$$Q_{\max} = C_0 (V_s - V_p) = C_0 V_z$$

D'où l'illustration de la capacité fractionnaire par la relation suivante :

$$F = \frac{Q_z}{Q_{\max}} = v_p \int_0^{v_i} \frac{(C_0 - C) dV}{C_0 V_z}$$

5.2.2.2- Hauteur de la zone de transfert de matière :

Elle mesure la vitesse d'élimination du soluté par le lit d'adsorbant. C'est la zone où s'effectue l'adsorption.

La hauteur de la zone de transfert de matière notée H_z peut être déterminée par la relation suivante :

$$H_z = U_z t_z$$

avec :

U_z : la vitesse de déplacement de la ZTM

t_z : le temps requis par la ZTM pour se déplacer de sa propre profondeur, il est proportionnel au volume V_z .

$$t_z = V_z / (U_l * A)$$

U_l : vitesse linéaire de l'influent.

A : aire de la section droite de la colonne.

Similairement le temps t requis par la ZTM pour s'établir au sommet de la colonne et se déplacer sur toute la hauteur de cette dernière est proportionnel au volume V .

Ourre, sa période de formation, ZTM se déplace le long de la colonne avec une vitesse constante U_z égale à :

$$U_z = \frac{H}{t_s - t_f}$$

t_f : temps de formation de la ZTM

t_s : temps necessiare pour l'atteinte de la saturation.

La seule inconnue dans l'équation est le temps de formation de la ZTM, cependant il peut être estimé de la manière suivante :

Si la capacité fractionnaire est nulle $F=0$ cela veut dire que l'adsorbant est entièrement saturé et le temps de formation de la ZTM est pratiquement égal au temps que met cette dernière à parcourir sa propre profondeur donc $t_f = t_s$.

Si la capacité fractionnaire est égale à l'unité $F=1$ cela veut dire que l'adsorbant est exempt d'adsorbat et le temps de la formation de la ZTM est extrêmement court, et à la limite peut être considéré comme suit $t_f=0$.

On en déduit une relation simple qui vérifie les deux conditions et qui permet d'estimer ce temps à savoir $t_f = (1-F) t_s$

Ce qui permet d'aboutir à :

$$H_z = \frac{H(t_s - t_f)}{t_f + F(t_s - t_f)} = \frac{H(V_s - V_p)}{V_p + F(V_s - V_p)}$$

5.2.2.3 - Vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière :

Elle mesure la vitesse de saturation du lit d'adsorbant, et elle est donnée par la relation :

$$U_z = \frac{H}{t_s - (1-F)t_z}$$

Comme $t_z = t_s - t_p$

Donc :

$$U_z = \frac{H}{t_p + F(t_s - t_p)}$$

VI- LA BIOSORPTION :

6.1 - Définition :

Le terme "biosorption" est utilisé pour décrire la propriété que possèdent certaines biomasses microbiennes à accumuler les métaux lourds en particulier. (12)

L'intérêt croissant porté à ces biomasse est basé sur les applications technologiques potentielles.

Plusieurs biomasses sont utilisées telles que les champignons, les bactéries, les algues.....

Toutes les biomasses ne présentent pas une capacité d'adsorption élevée certaines sont plus performantes que d'autre, cela dépend du système biosorbant/adsorbat.

De manière générale, la biosorption est un phénomène qui a lieu au niveau de la paroi ^{cellulaire}. Suivant la biomasse microbienne utilisée le mécanisme de biosorption diffère. (12) et (38)

6.2 - Mécanismes de biosorption :

6.2.1- Dans le cas des champignons :

Un champignon est un eucaryote défini par une structure filamenteuse . La partie filamenteuse des champignons est baptisée par les spécialistes "mycélium", c'est elle qui forme la partie végétative des champignons et qui les différencie des autres organismes.

La cellule fongique est limitée par une paroi contenant une forte proportion d'une substance chitine et/ou chitosane ainsi que des groupements anioniques.(2)

Le mécanisme de biosorption a été étudié de manière approfondie sur la biomasse fongique *Rhizopus arrhizus* dans les cas particuliers du l'uranium et du thorium respectivement.

La complexité de la biosorption réside dans le fait qu'elle fait intervenir plusieurs phénomènes tels que la complexation, l'échange d'ions, l'adsorption....

Dans le cas de *Rhizopus arrhizus* deux(02) hypothèses ont été proposées :

a) - La première hypothèse est donnée dans le cas du système *Rhizopus arrhizus/uranium*, cette biosorption ferait intervenir trois(03) processus.(12)

Le processus A : consiste en la formation d'un complexe entre l'uranium et la chaîne de chitine de la paroi cellulaire du champignon.

L'amine de chaque chitine est supposée être le site actif de la coordination de l'uranium.(12)(15)et(16)

Le processus B : consiste en l'adsorption de l'uranium sur la paroi.

Le processus C : consiste en l'hydrolyse du complexe chitine/uranium formé durant le processus A.

Ces trois (3) processus apparaissent fortement interdépendants. À titre d'exemple le processus A ne participe à l'accumulation totale de l'uranium qu'à moins de 3%, toutefois si les conditions opératoires affectent ce processus, elles affectent par la même le processus C.

b) - La deuxième hypothèse :

Cette hypothèse est donnée dans le cas du système *Rhizopus arrhizus*-thorium.

Cette biosorption ferait intervenir deux processus.

Le processus A : consiste en la formation d'un complexe entre le thorium et l'amine de la chitine présents dans la paroi cellulaire.

Le processus B : consiste en l'adsorption du thorium hydrolysé sur la couche extérieure de la paroi cellulaire du champignon.

Ces deux phénomènes apparaissent indépendants. Contrairement à ce qui se produit dans le cas du système de biosorption *Rhizopus arrhizus*/uranium.

Ainsi sur la même biomasse, et pour une même famille d'éléments, le mécanisme de biosorption diffère, d'après Tsezos et B.Volesky cela pourrait être en relation avec la taille du thorium hydrolysé.

De même lors de ces deux biosorptions des différences apparaissent dans le pH optimal, et dans l'influence des co-ions.

D'après la bibliographie, les sites actifs de la paroi des champignons sont : l'amine de la chitine, la chitosane, les polysaccharides ainsi que des groupements anioniques.

La biomasse fongique *Rhizopus arrhizus* a été également utilisée pour l'adsorption de métaux lourds tels que le zinc, le cadmium, le plomb....(12)(13)(18)(34)(38)(39)et(40)

6.2.2- Dans le cas des bactéries :

Les bactéries sont des procaryotes, ce sont les plus petits organismes connus doués de métabolisme, capables de croître et de se diviser au dépend de substances nutritives. (19)

Le phénomène de biosorption étant un phénomène qui a lieu à la surface, c'est donc la paroi bactérienne de la cellule qui joue un rôle prépondérant.

La distinction entre bactérie gram+ et bactérie gram- repose sur une différence de composition chimique et structurale de la paroi .

La composition chimique de la paroi est formée des :

- Osamines , tels que :
 - + N-acétylglucosamine .
 - + L'acide N-acétylmuramique.
 - + La galactosamine (présente dans certains cas)
- Acides aminés : il y a trois acides aminés majeurs
 - + La D- et la L-alanine
 - + L'acide D-glutamique
 - + La L-lysine ou l'acide diaminopimélique
- Acides teichoïques : présents uniquement dans les gram+, ils représentent 50% de la paroi des bactéries gram+, deux type ont été isolés:
 - + Le polyribitol phosphate
 - + Le polyglycerol phosphate

- Oses simples tels que le glucose, mannose...

- Lipides : présents en faible quantité et parfois même absents.

La différence de composition entre les bactéries gram+ et les bactéries gram- sont données dans le tableau ci-dessous :

- Tableau 1 (19)

Composition chimique globale de la paroi des bactéries gram+ et gram-

	BACTERIE GRAM +	BACTERIE GRAM -
1. Osamines	++	+
2. Acides aminés	24 - 35%	50% environ
acides diamino pimélique	+++ exclut la lysine	+ n'exclut pas la lysine
3. Acides téichoïques	+++	-
4. Oses	20 - 60%	20 - 60%
5. Lipides	1 - 2,5%	10 - 22%

La structure diffère également et elle joue un rôle important.

L'élément structurel de base pour toutes les bactéries est le peptidoglycane, il comporte une molécule de N-acétylglucosamine et une molécule d'acide N-acétylmuramique reliées entre elles par une liaison β -glycosétique. L'acide muramique est en outre associé à une courte chaîne peptidique de quatre (4) acides aminés appelés tétrapeptides.

- Structure de la paroi des bactéries gram+ : celle-ci est épaisse de 20 à 80 nanomètres. Elle offre un aspect homogène.

- Structure de la paroi des bactéries gram- : celle-ci est plus fine 10 à 15 nanomètres. Elle a une structure stratifiée complexe, elle est formée d'une membrane externe non rigide composée essentiellement de lipopolysaccharides, d'une couche de peptidoglycane prise entre la membrane cytoplasmique et l'enveloppe externe.

Ce qui explique que le mécanisme de biosorption des bactéries soit différent selon que les bactéries sont gram+ ou gram- (19).

- Dans le cas des bactéries gram - :

le mécanisme repose sur le fait que les métaux se déposent tout au long de la couche de peptidoglycane, et qu'il y a complexation avec les groupements polaires de la couche externe (lipopolysaccharide), en effet, cette paroi est anionique, elle réagit avec les métaux.

De même, les phospholipides et les protéines semblent également, être des sites d'adsorption.

De manière générale, il a été observé que les bactéries gram- avaient des capacités d'adsorption inférieures aux bactéries gram+.

Caldiero et Al confirment le fait que les bactéries gram+, dans la plupart des cas observés, ont une capacité d'adsorption plus élevée que celle des bactéries gram- dans un rapport de 1/10.

Ceci s'explique par le fait que le peptidoglycane qui semble être le site le plus actif lors de l'adsorption, est dans le cas des bactéries gram-, entouré de la couche externe; il est donc d'accès plus difficile . (14) (17) et (20).

- Dans le cas des bactéries gram+ :

La capacité de l'adsorption est élevée du fait que la paroi a une forte densité de charge de peptidoglycanes responsables de l'adsorption et de la complexation des métaux, en particulier, des cations métallique divalents.

Dans le cas particulier, de *Bacillus subtilis*, le mécanisme consiste en une adsorption, une complexation et une précipitation des métaux dans la paroi cellulaire. L'acide teichoïque est également un site d'adsorption important. De même les protéines sont efficaces pour la complexation des métaux.

Ainsi, de part sa structure où les sites actifs sont nombreux (peptidoglycanes, acide teichoïques, ...) et en relation avec les métaux en solution, il est tout à fait logique que les bactéries gram+ aient une capacité d'adsorption plus élevée que les bactéries gram-

- Dans le cas des actinomycètes :

Les actinomycètes sont des bactéries filamenteuses ramifiées communément rencontrées dans la nature et en particulier dans le sol, leur forme végétative est mycélienne.

L'intérêt porté à ces micro-organismes n'a fait que grandir depuis que Vaksman, en 1944, a montré qu'une espèce *Streptomyces griseus* synthétisait un antibiotique actif.

Le biosorbant utilisé dans notre étude (*Streptomyces rimosus*) est une actinomycète qui appartient à l'ordre des Actinomycétales et à la famille des Streptomycetaceae, il a été utilisé pour la production de l'oxytétracycline produite par le complexe antibiotiques de Médéa.

En ce qui concerne le mécanisme de biosorption, étant donné que c'est un phénomène de paroi, et que le biosorbant utilisé est une paroi gram+, donc le mécanisme de biosorption est similaire à celui des bactéries gram+ (14) (17) (18) (20) (35) (36) (41).

VII- LA DESORPTION :

Lorsque le bord frontal de la zone d'échange atteint le fond de la colonne, les ions indésirables apparaissent dans l'effluent. Lorsque leur concentration devient trop élevée, l'adsorbant est inefficace et doit être régénéré par désorption.

La désorption peut se faire par élévation de température, élévation de la pression ou par élution en faisant passer une solution, c'est en générale cette dernière méthode qui est utilisée.

Selon la bibliographie, dans le cas des biosorbants il est préconisé d'utiliser une solution de régénération acide telle que l'acide chlorhydrique HCl.(33)

Le choix de la solution de désorption, doit être porté sur la solution qui permet de recueillir la plus concentrée possible en ions indésirables.(34)

VIII- RECUPERATION DES METAUX :

La récupération des métaux se fait par :

8.1- La méthode classique :

L'extraction des métaux à partir des minerais par pyrométallurgie a longtemps été le procédé de choix. Depuis un siècle environs, un autre mode de traitement est utilisé : c'est l'hydrométallurgie.

Cette technique comporte une suite d'opérations chimiques caractérisées par la mise en solution aqueuse du métal et son raffinage à partir de cette solution.

Cet ensemble d'opérations s'applique à des matières premières qui peuvent être des minerais bruts, des déchets de métallurgie...

Ce traitement hydrométallurgique comprend les étapes suivantes :

- La mise en solution de l'élément chimique ou lixiviation.
- La purification et la concentration.
- La réduction à l'état métallique .

Comparée à la pyrométallurgie, l'hydrométallurgie est moins coûteuse en énergie car les opérations s'effectuent à température ambiante, cependant les réactions chimiques sont lentes à faible température: en conséquence les temps de séjours élevés nécessaires conduisent à des appareillages de dimension plus important et à des capacités de production plus réduites que dans le cas de la pyrométallurgie.

L'hydrométallurgie présente un avantage économique incontestable pour des minerais pauvres qui nécessitent seulement des solutions chimiques.

En ce qui concerne la protection de l'environnement les procédés hydrométallurgiques polluent peu l'atmosphère, mais génèrent des effluents liquides qu'il faut traiter et des boues qu'il faut stocker. Cet aspect doit être considéré lors du choix du procédé, du fait de son impact économique et environmental.(26)

8.2- La méthode biotechnologique :

Certaines bactéries qui prolifèrent naturellement dans les roches sont capables d'extraire des éléments métalliques en les faisant passer en solution. Ce phénomène d'extraction dans l'eau est appelé la lixiviation bactérienne ou biolixiviation.

Historiquement, au XVI siècle la lixiviation comme méthode d'extraction fut pratiquée en Espagne dans les mines de cuivre de Rio Tinto.

Les roches contenant le cuivre étaient mise en tas, de l'eau y était déversée. Les eaux de lessivage riche en cuivre devenu soluble étaient récupérées. Cette méthode qui s'appelle la lixiviation en tas est toujours utilisée dans son principe.

Pendant longtemps cette lixiviation en tas a été considérée comme le résultat d'un phénomène chimique. Ce n'est qu'en 1922 que les microbiologistes W.Rudolf et Ahelbronner mirent en évidence pour la première fois la présence de micro-organismes non identifiés dans le processus de lixiviation. Un quart de siècle plus tard, les Américains A.R. Colmer, K.L Temple et M.E Hinkel découvrirent et isolèrent la bactérie *Thiobacillus Ferroxidans*.

Actuellement, cette méthode naturelle d'extraction fait que les bactéries sont responsables de plus de 10% du cuivre mondial.

Cette biolixiviation est appelée à jouer un rôle de plus en plus important car les gisements très riches en minerais s'épuisent, pour les minerais de faible teneur, la biolixiviation est une méthode qui sera employée. Elle présente entre autres avantages l'intérêt de ne pas polluer l'environnement.

Cette méthode d'extraction concerne des minéraux sulfurés et des résidus de traitements miniers qui ont des teneurs trop faibles (0,2% à 0,3%) pour être récupérés par les méthodes classiques.

Dans le cas de l'uranium et du cuivre, des pays comme le Japon, l'Afrique du Sud, l'Australie, ... utilisent cette méthode à l'échelle industrielle.

Si certains micro-organismes sont capables d'extraire des métaux en les solubilisant d'autres les complètent en ayant la faculté de les concentrer en utilisant diverses propriétés de réduction, de biosorption ou de complexation.

Les premiers micro-organismes utilisés étaient vivants, l'inconvénient principal était leur sensibilité à certains métaux lourds qui inhibent la croissance microbienne.

Actuellement, se sont les micro-organismes morts qui sont utilisés, ils présentent l'avantage d'être insensibles aux métaux lourds et d'avoir une capacité d'adsorption plus élevée que dans le cas de micro-organismes vivants.

La biolixiviation donne des effluents de concentration relativement peu élevée pour lesquels les traitements classiques sont coûteux, l'utilisation de biosorbant, permet de récupérer ces métaux à faibles coûts.

Ainsi, la biolixiviation et la biosorption se complètent et donnent naissance à la biohydrométallurgie qui est devenue une nouvelle biotechnologie. Celle-ci, offre des prix de revient compétitifs, des méthodes peu polluantes, et permet de régénérer des eaux résiduaires industrielles polluées par les métaux tout en récupérant certains d'entre eux. (21) (27)

PARTIE EXPERIMENTALE

L'objectif de ce travail est de réaliser l'adsorption du zinc sur une biomasse mycélienne pré-traitée .

Dans le chapitre I, nous procédons aux expériences effectuées en mode batch, concernant: la détermination du temps de contact biomasse/zinc nécessaire à l'obtention d'une concentration d'équilibre, la détermination de l'isotherme et la capacité d'adsorption du système biomasse/zinc.

Dans le chapitre II, nous procédons à l'adsorption en mode continu, afin d'étudier l'influence de la hauteur du lit de biosorbant, du débit d'alimentation et de sortie, et de la concentration en zinc de la solution d'alimentation.

Le chapitre III, quand à lui, porte sur la désorption en mode continu, celle-ci sera effectuée de deux manières.

La première par élution en utilisant une solution d'acide chlorhydrique dont la normalité optimale sera choisie au moment de la manipulation.

La deuxième par élution en utilisant la solution de régénération optimale d'acide chlorhydrique et par application de différentes variations de potentiel.

Au cours de cette deuxième manipulation, la récupération du zinc s'effectue par dépôt sur l'électrode auxiliaire: c'est l'avantage de cette méthode.

CHAPITRE I : Etude de la cinétique en mode batch

Le biosorbant est une biomasse de *Streptomyces rimosus*, largement utilisée en Algérie pour la production de l'oxytétracycline, fournie par le complexe d'antibiotiques de SAIDAL Médéa.

Il est à noter que le présent travail fait suite à l'étude entreprise par S.Souag(2) dans laquelle elle a étudié la cinétique et la capacité d'adsorption de la biomasse brute en mode batch, en particulier le temps de contact biomasse/zinc, l'isotherme d'adsorption, l'influence de la vitesse d'agitation, de la température, du pH, de la concentration en biomasse, et de la granulométrie.

Pour notre part et compte tenu du pré-traitement de la biomasse, nous avons étudié la cinétique d'adsorption, l'isotherme d'adsorption en batch ainsi que toutes les expériences relatives à la cinétique d'adsorption en mode continu.

1.1 - Préparation de la biomasse :

La biomasse subit deux pré-traitements :

- Un pré-traitement physique.
- Un pré-traitement chimique.

1.1.1 - Pré-traitement physique :

Ce traitement consiste en un lavage avec de l'eau distillée, en un séchage dans l'étuve à une température de 50°C pendant deux jours, et un broyage mécanique pour l'obtention de grains de diamètre compris entre 0.560 et 0.720 mm.

1.1.2 - Pré-traitement chimique :

Ce pré-traitement consiste à mettre la biomasse dans une solution de soude une fois normale (avec une agitation de 250rpm), pendant une durée d'une demie-heure, et ensuite un lavage de la biomasse. La perte de masse lors de ce pré-traitement a été évaluée à 35%.

1.2 - Caractérisation de la biomasse :

1.2.1 - La granulométrie :

Les grains du biosorbant ont des diamètres compris entre 0.560 et 0.720 mm.

1.2.2 - L'humidité :

Le biosorbant de masse M_0 est mis à sécher dans l'étuve à une température de 110°C, jusqu'à une masse constante M_1 , cette valeur est atteinte en 24 heures.

L'humidité est calculée par la relation suivante :

$$h = \frac{M_0 - M_1}{M_0}$$

1.2.3 - La densité réelle :

Le biosorbant est mis dans une étuve à 110°C, pour le déshydrater. Une certaine quantité est mise dans un picnomètre taré qui va être rempli de méthanol et ensuite pesé. La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol permet d'accéder au poids du biosorbant utilisé, et connaissant le volume du picnomètre, la densité réelle est donnée par la relation suivante :

$$d_r = \frac{M_0 \cdot \rho_m}{(P_2 - P_1) \rho}$$

avec :

d_r : densité réelle

M_0 : la masse de produit à analyser en gramme

ρ_m : masse volumique du méthanol = 0.792g/cm³

P_1 : poids de méthanol à ajouter à M_0 pour remplir le picnomètre (g)

P_2 : poids de méthanol remplissant le picnomètre (g).

ρ : masse volumique de l'eau = 1g/cm³

1.2.4 - La densité apparente :

La méthode consiste à mettre une quantité de biosorbant correspondant à un volume $V(\text{cm}^3)$, dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains, et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette.

La connaissance de la tare et de la masse total permet de calculer la masse de l'échantillon.

La densité apparente est donnée par la relation suivante :

$$d_{app} = \frac{M}{V + \rho}$$

avec :

d_{app} : densité apparente .

m : masse de l'échantillon en grammes .

ρ : masse volumique de l'eau = 1g/cm³

1.2.5 - La porosité :

La porosité est définie comme étant le rapport du volume de vide V_1 sur le volume total V_T . Pour la mesure de la porosité il faut prendre une éprouvette de 10 ml, la remplir de biosorbant jusqu'à un volume V_1 , correspondant à une masse M_1 .

Il faut ajouter du méthanol jusqu'à un volume V_T , correspondant à une masse M_2 . La porosité se calcule par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_T} = \frac{\frac{M_2 - M_1}{\rho_{\text{méthanol}}} - V_2}{V_T}$$

avec :

V_1 : Volume de vide (cm^3).

V_2 : Volume de solide (cm^3).

V_T : Volume total (cm^3)

$V_2 = V_T - V_1$

$\rho_{\text{méthanol}} = 0.792 \text{ g/cm}^3$

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

l'humidité %	8.2
La densité réelle	1.304
La densité apparente	0.244
La porosité	0.30

1.3 - Protocole expérimental en mode batch :

1.3.1 - Mode opératoire :

Durant toutes les expériences effectuées en batch l'adsorption est réalisée dans des béchers, dans lesquels il y a un certain volume V d'une solution métallique de $ZnCl_2$ et une certaine masse de biosorbant m (*Streptomyces rimosus*). L'agitation est assurée en continu par des agitateurs rotatifs.

La solution utilisée est une solution synthétique contenant du $ZnCl_2$.

La détermination de la cinétique d'adsorption en mode batch se fait par l'évaluation de la concentration résiduelle des métaux à des intervalles de temps déterminés.

La détermination de l'isotherme d'adsorption se fait par la mesure de concentration résiduelle des métaux à l'équilibre, après un temps de contact (biomasse/solution métallique).

La solution est filtrée à travers un papier filtre Wathman $0.45\mu m$ de porosité, elle est ensuite diluée puis analysée.

1.3.2 - Méthode d'analyse :

Les concentrations en métal sont données directement par un spectromètre d'absorption atomique de type PHILIPS PU 9100, à la longueur d'onde caractéristique du zinc qui est de 213.8 nm.

Les échantillons sont acidifiés avec quelques gouttes d'acide nitrique HNO_3 à 50% et enfin dosés par la spectrométrie d'absorption atomique SAA (cf.annexe1).

Cette méthode d'analyse du zinc a été utilisée pour toutes les expériences effectuées durant cette étude, que ce soit les expériences en batch ou en colonne.

1.3.3 - Détermination du temps de contact biosorbant/zinc :

Le temps de contact à déterminer est le temps nécessaire à l'établissement de la concentration d'équilibre, au delà duquel la biomasse n'adsorbe plus.

L'adsorption est réalisée dans des béciers contenant une solution métallique de sel de zinc $ZnCl_2$, et au bout d'intervalles de temps déterminés, les échantillons sont prélevés et dosés.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

V = 250 ml de $ZnCl_2$
 C_0 = 100 mg/l de Zinc
 m_{bio} = 0.75g
 ω = 250 r.p.m
 pH_i = 6.3

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 1

En portant la quantité de métal fixée par gramme de biomasse X/m en fonction du temps, on constate que la courbe présente un palier à partir d'un temps égal à 240 minutes, ce temps correspond au temps de contact biosorbant/zinc nécessaire pour qu'il y ait équilibre.

Ce temps d'atteinte de la saturation sera pris comme le temps de référence lors des différentes manipulations, en effet il est inutile d'effectuer des temps d'expérimentation plus longs sachant que la saturation est atteinte à ce temps là, et qu'il n'y a plus d'adsorption au delà.

1.3.4 - Isotherme d'adsorption :

Pour déterminer l'isotherme, l'adsorption est réalisée avec des solutions métalliques de différentes concentrations, en contact avec le biosorbant, jusqu'à l'obtention de la concentration d'équilibre, les solutions sont filtrées et dosées.

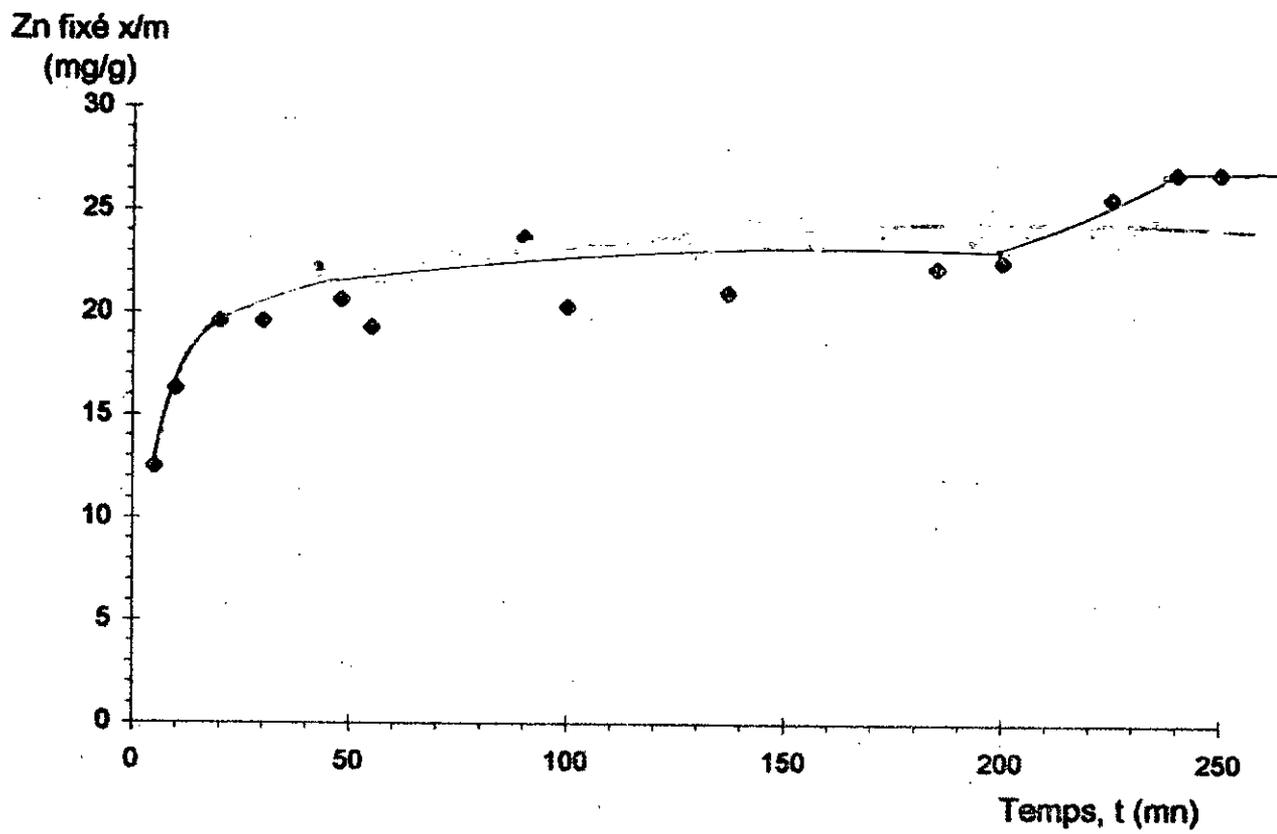


Figure 1 : Evolution de la capacité d'adsorption au cours du temps

Les conditions opératoires sont les suivantes :

$V = 100$ ml de $ZnCl_2$

$m_{bio} = 0.3$ g

$\omega = 250$ r.p.m

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2

En portant la quantité de métal fixée par gramme de biosorbant X/m en fonction de la concentration d'équilibre C_e , on observe que la courbe est de forme exponentielle, ce qui correspond d'après la théorie d'adsorption et selon la classification de BET à un isotherme de type I, celle-ci a été définie (1), comme étant l'expression d'une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites.

La biomasse brute a également donné un isotherme de type I, cependant la quantité adsorbée par gramme de biosorbant est plus faible que dans le cas de la biomasse brute.

En portant la concentration d'équilibre rapportée à la quantité de métal fixée par gramme de biosorbant $C_e/X/m$ en fonction de la concentration d'équilibre C_e (figure 3), on observe que la courbe obtenue est une droite; ce qui indique que la biosorption de Zn^{2+} sur le biosorbant suit l'isotherme de Langmuir dans l'intervalle de concentration étudié.

On rappelle que l'équation de Langmuir est la suivante :

$$\frac{X}{m} = Q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots 1$$

avec :

X/m : quantité de métal fixée par gramme de biomasse (mg/g)

Q_m : capacité ultime (mg/l)

C_e : concentration de la matière dissoute à l'équilibre (mg/l)

b : constante d'équilibre caractéristique du biosorbant, elle indique également l'affinité du biosorbant pour le biosorbant.

$1/b = K_d$: constante de dissociation de l'adsorbant.

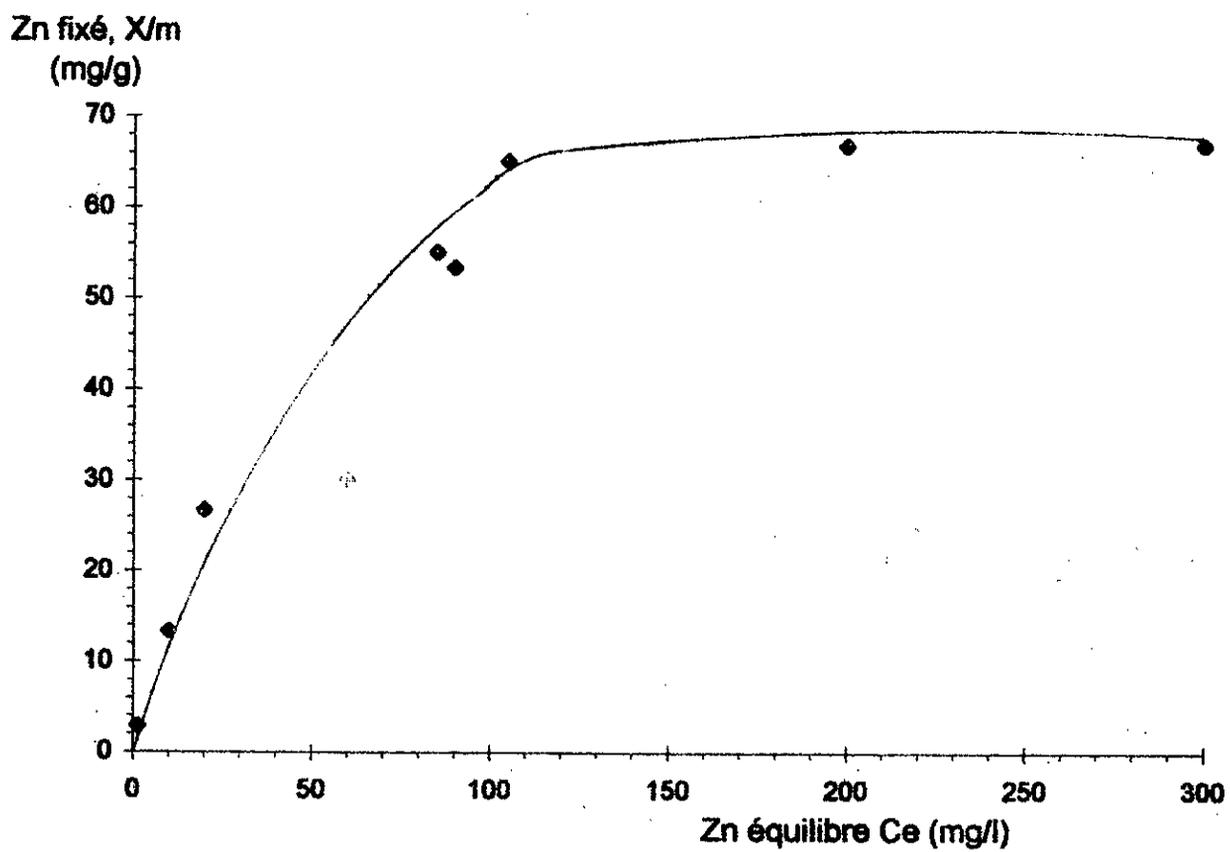


Figure 2 : Isotherme d'adsorption du Zn par le biosorbant

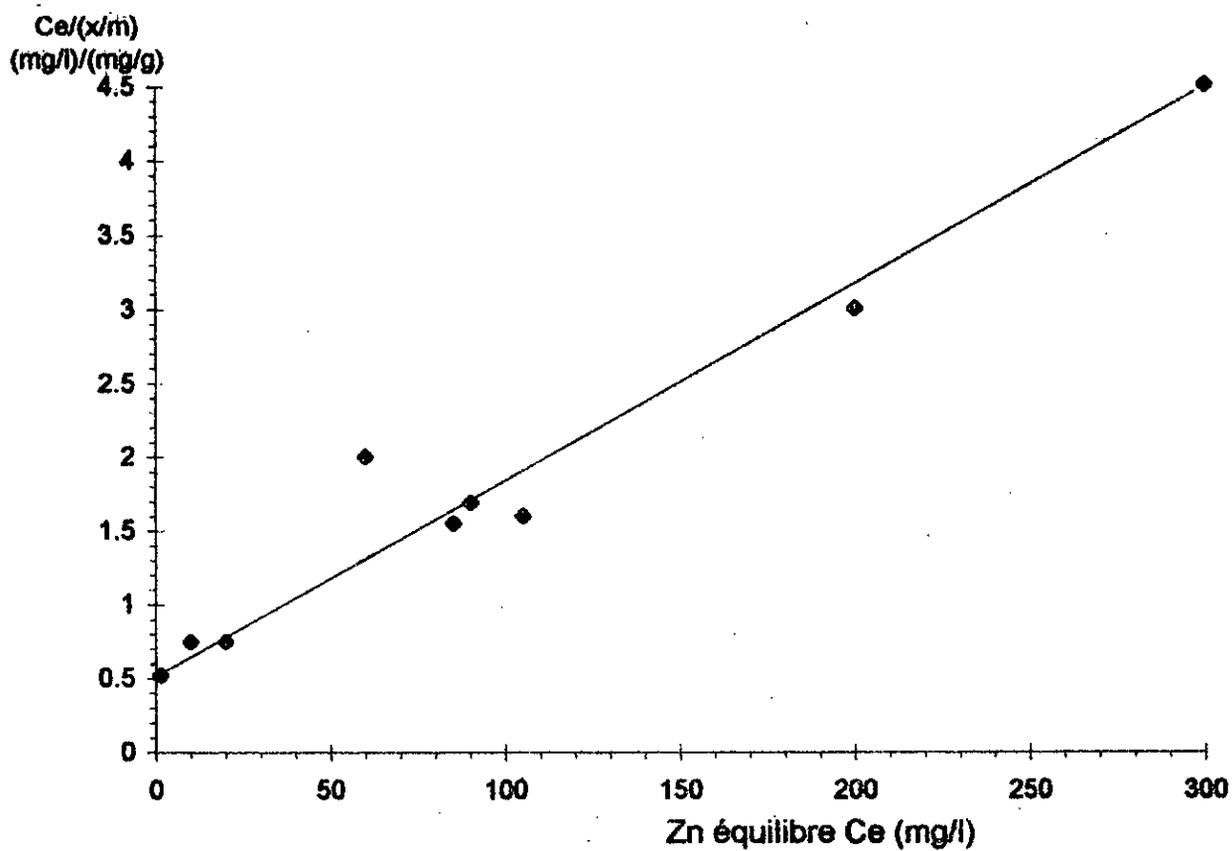


Figure 3 : Transformé linéaire de l'isotherme de Langmuir

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{X/m} = \frac{K_d}{Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

Cette équation donne une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée K_d/Q_m .

Les résultats obtenus sont les suivants :

$$Q_m = 80\text{mg/g}$$

$$K_d = 40\text{mg/l}$$

Plusieurs auteurs ont étudié l'adsorption du Zn^{2+} sur des champignons filamenteux, les résultats étaient bien en deça des résultats obtenus lors de la présente étude .

Les valeurs déterminées par ces auteurs étaient :

- Rhizopus arrhizus : $Q_m = 27\text{mg/g}$
- Mucor miehei : $Q_m = 18\text{mg/g}$
- Penicillium chrysogenum : $Q_m = 15\text{mg/g}$

Le pré-traitement chimique de la biomasse Streptomyces risomus accroît la capacité ultime d'adsorption de 300 % .

Ce pré-traitement augmente l'affinité du zinc et du biosorbant de 200% .

1.3.5 - Conclusion :

Les résultats obtenus en mode batch permettent de conclure que :

- Le temps de contact - biosorbant/adsorbat - nécessaire est de quatre (4) heures.
- L'isotherme d'adsorption est de type I.
- La capacité ultime d'adsorption est de 80mg/g.
- L'affinité d'adsorption est de 0.025.

Les résultats concluants obtenus en mode batch permettent de passer au mode continu.

Le mode batch est rarement utilisé en exploitation industrielle, du fait qu'il est peu pratique à manipuler, il se produit des pertes d'adsorbant au cours de son utilisation, ce qui oblige à introduire des traitements supplémentaires en aval.

Chapitre II : Cinétique d'adsorption en mode continu:

Le mode continu est utilisé de manière préférentielle en industrie, parce qu'il est plus rentable et d'une utilisation plus simple.

Le traitement des données expérimentales est effectué par la méthode de la zone de transfert de matière élaborée par Mikaelis.

La préparation de l'échantillon est identique à celle utilisée en mode batch.

2.1 - Mode opératoire :

Les différentes expériences ont été effectuées avec le matériel suivant :

- Une colonne de diamètre intérieur de 2.1 cm .
- Une pompe péristaltique, type Marlow 503u, réglant le débit d'entrée et de sortie.
- Le biosorbant pré-traité est introduit dans la colonne en même temps que l'eau, de manière à effectuer un lavage, et à éviter la présence de bulles d'air.
- l'effluent de concentration C_0 passe à travers le lit de biosorbant avec un débit d'entrée et de sortie constant.
- Le niveau de la charge est constant .
- Enfin, les échantillons sont recueillis à des intervalles de temps déterminés, et sont analysés de la même manière que les échantillons du mode batch.

Les solutions utilisées sont également des solutions synthétiques de $ZnCl_2$.

Un schéma du dispositif expérimental utilisé est donné en figure 4.

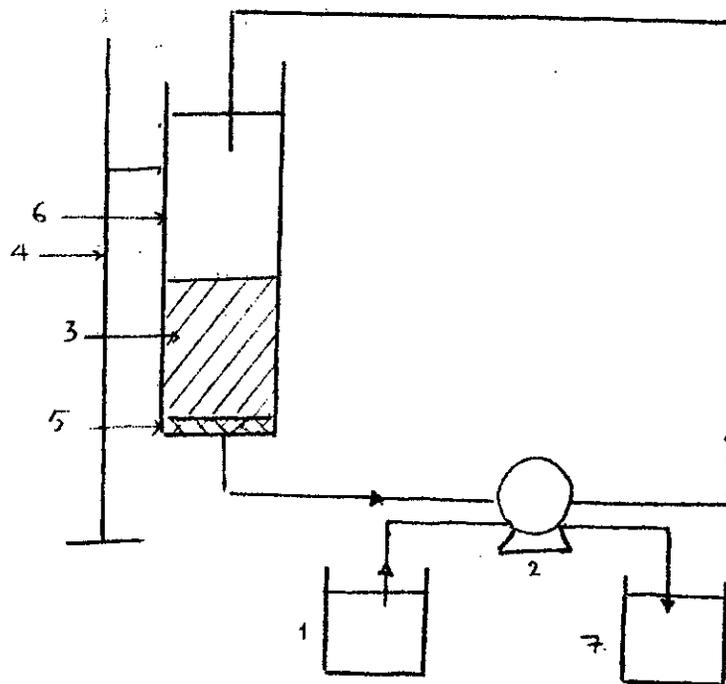


Figure 4 : Schéma du dispositif expérimental

- 1:réservoir d'entrée d'alimentation.
- 2:pompe péristaltique.
- 3:lit de biosorbant.
- 4:support.
- 5:laine de verre.
- 6:colonne de verre.
- 7:réservoir de sortie

2.2 - Evolution de la concentration en fonction de la hauteur :

Durant cette première série d'expériences en colonne le débit volumique Q/V_1 (rapport du débit sur le volume du lit) est maintenu constant et égal à 12% , la concentration est constante et égale à 25mg/l de zinc.

La gamme des hauteurs choisie va de 3 à 20 cm .

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 5 .

Afin d'observer l'influence de la hauteur sur le système, il faut traiter les données expérimentales. La méthode choisie étant la méthode de la ZTM (méthode graphique) , il est nécessaire de tracer le rapport C/C_0 en fonction du temps, pour calculer les différents paramètres qui caractérisent le système.

Pour cela il faut déterminer le temps de percée, qui dans notre cas correspond au temps pour lequel la concentration de sortie atteint la valeur de 5mg/l qui correspond à la valeur admissible dans le cas des rejets des eaux contenant du zinc (cf.annexe2).

Le temps de saturation correspond au moment où on observe le palier à une concentration proche de C_0 , dans notre cas la concentration de saturation est égale à C_0 .

2.2.1 - Interprétation des résultats :

Plusieurs caractéristiques des courbes de percée ont été utilisées pour déterminer l'influence de divers facteurs sur la dynamique d'adsorption, parmi ceux qu'on va étudier retenons :

- La capacité utile .
- La capacité fractionnaire.
- La vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière.
- Le rapport de la hauteur de la zone de transfert de matière rapportée à la hauteur du lit de biosorbant.
- Le temps de percée .
- Le volume de percée.

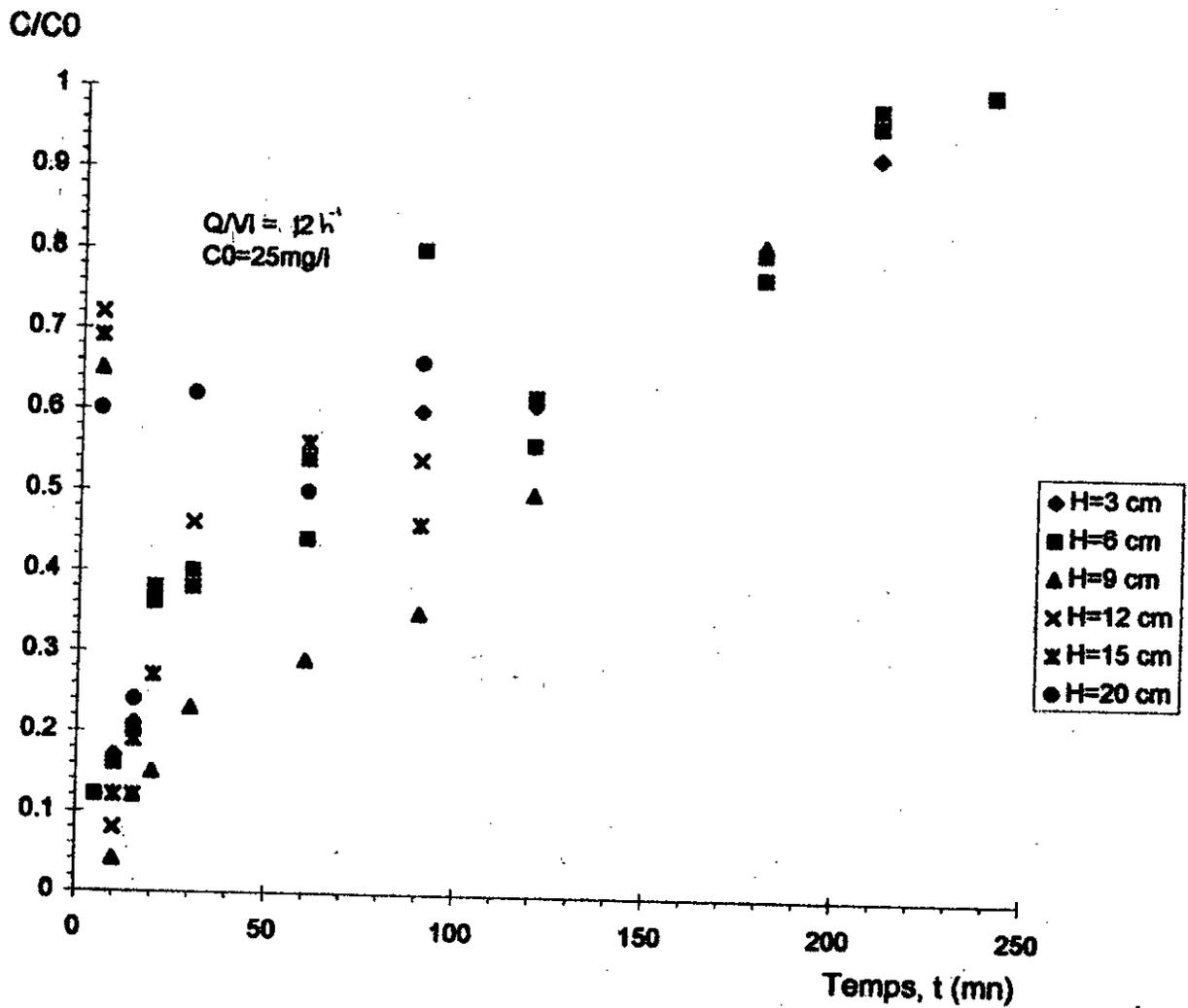


Figure 5 : courbe de percée en fonction de la hauteur

2.2.1.1 - Influence de la hauteur sur la capacité utile :

La capacité est donnée par l'expression suivante :

$$C_u = \frac{Q}{m c_p} \int_0^{C_s} (C_0 - C) dt$$

Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous :

H (cm)	3	6	9	12	15	20
Cu (mg/g)	1.64	1.63	1.74	1.5	1.52	1.37

- En suivant l'évolution de la capacité utile en fonction de la hauteur, il apparaît que la capacité utile n'est pas modifiée de manière notable.

On peut alors conclure que la hauteur n'influe pas notablement sur la capacité utile .

2.2.1.2 - Influence de la hauteur sur la capacité fractionnaire :

La capacité fractionnaire mesure le rendement d'élimination du biosorbant , elle est illustrée par la relation suivante :

$$F = \frac{c_p \int_0^{C_s} (C_0 - C) dt}{C_0 (t_s - t_p)}$$

Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous :

H (cm)	3	6	9	12	15	20
F	0.36	0.38	0.41	0.35	0.35	0.32

- En suivant l'évolution de la capacité fractionnaire en fonction de la hauteur, il apparaît que la capacité fractionnaire n'est pas modifiée de manière significative.

On peut alors conclure que la hauteur influence faiblement la capacité fractionnaire.

2.2.1.3 - Influence de la hauteur ^{de la colonne} sur la vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière U_z :

Elle mesure la vitesse de saturation du lit, la relation est donnée par :

$$U_z = \frac{H}{t_p + F(t_s - t_p)}$$

En portant la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction de la hauteur on obtient une courbe représentée sur la figure 6.

- En suivant l'évolution de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction de la hauteur, il apparaît que la vitesse de saturation augmente en même temps que la hauteur ^{de la colonne}.

On peut alors conclure que la hauteur ^{de la colonne} influence la vitesse de déplacement de la ZTM.

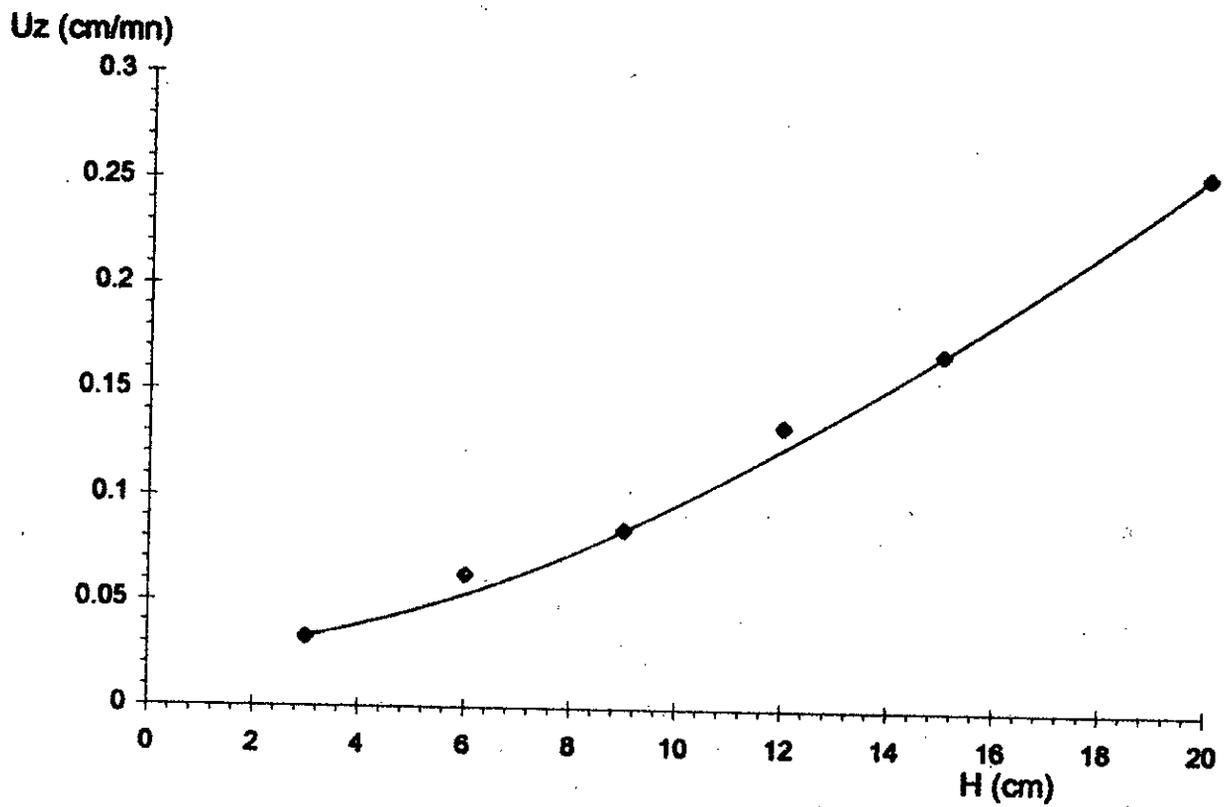


Figure 6 : Variation de Uz en fonction de la hauteur

de la colonne

2.2.1.4 - Influence de la hauteur sur le rapport H_z/H :

La hauteur d'échange nommée H_z , nous renseigne sur l'efficacité d'échange, le rapport H_z/H doit être le plus petit possible :

$$\frac{H_z}{H} = \frac{(t_s - t_p)}{t_p + F(t_s - t_p)}$$

Les résultats figurent sur le tableau ci-dessous :

H (cm)	3	6	9	12	15	20
H_z/H	2.33	2.21	1.86	2.22	2.36	2.68

- En suivant l'évolution du rapport H_z/H en fonction de la hauteur, *de la colonne* il apparait que le rapport H_z/H n'est pas modifiée de manière significative .

On peut alors conclure que la hauteur influence faiblement le rapport H_z/H .

de la colonne

2.2.1.5 - Influence de la hauteur sur le temps de percée :

Le temps de percée correspond au temps où la concentration de sortie est égale à la concentration admissible de 5mg/l de zinc .

En portant le temps de percée en fonction de la hauteur on obtient une courbe représentée sur la figure 7.

- En suivant l'évolution du temps de percée en fonction de la hauteur, il apparait que le temps de percée évolue en cloche .

Le temps de percée maxima t est atteint pour une hauteur de 9cm.

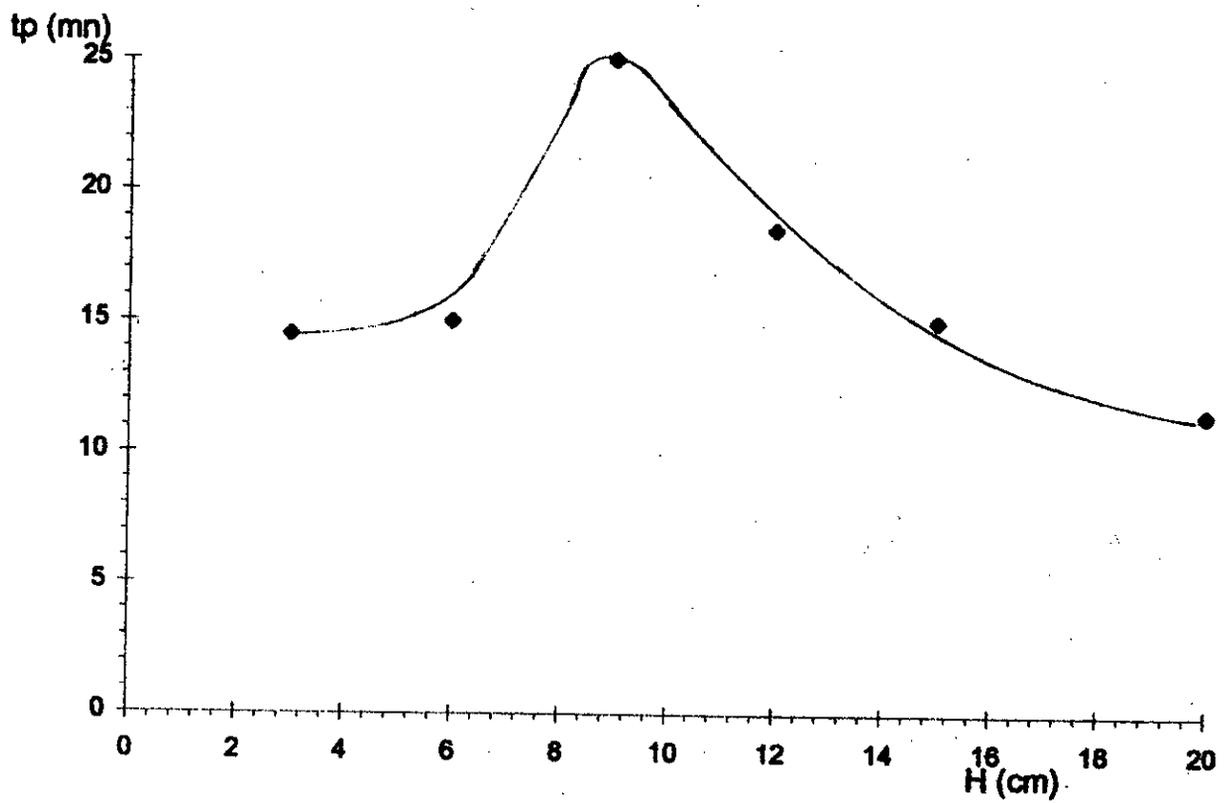


Figure 7 : Variation de t_p en fonction de la hauteur

de la colonne

2.2.1.6 - Influence de la hauteur sur le volume de percée V_p :

Le volume de percée correspond au volume d'eau traitée, au delà duquel l'eau dépasse la concentration admissible en zinc, et dépasse la norme de rejet .

$$V_p = Q * t_p$$

En portant le volume de percée en fonction de la hauteur on obtient une courbe représentée sur la figure 8.

- En suivant l'évolution du volume de percée en fonction de la hauteur, il apparait que le volume de percée augmente jusqu'à atteindre un palier à partir d'une hauteur de 9cm .

2.2.2 - Conclusion :

La hauteur qui sera utilisée dans la suite de notre étude est fixée à 9cm, pour les raisons suivantes :

- La capacité fractionnaire y est maximale .
- Le temps de percée est le plus élevé .
- Le rapport H_z/H est minimum pour cette hauteur.

Etant donné que le rapport H_z/H est supérieur à 1 cela signifie que la zone opératoire n'a pas été atteinte dans l'intervalle des hauteurs expérimentées , l'utilisation de colonnes de diamètres plus importants pourrait, peut être, permettre de se rapprocher de la zone opératoire.

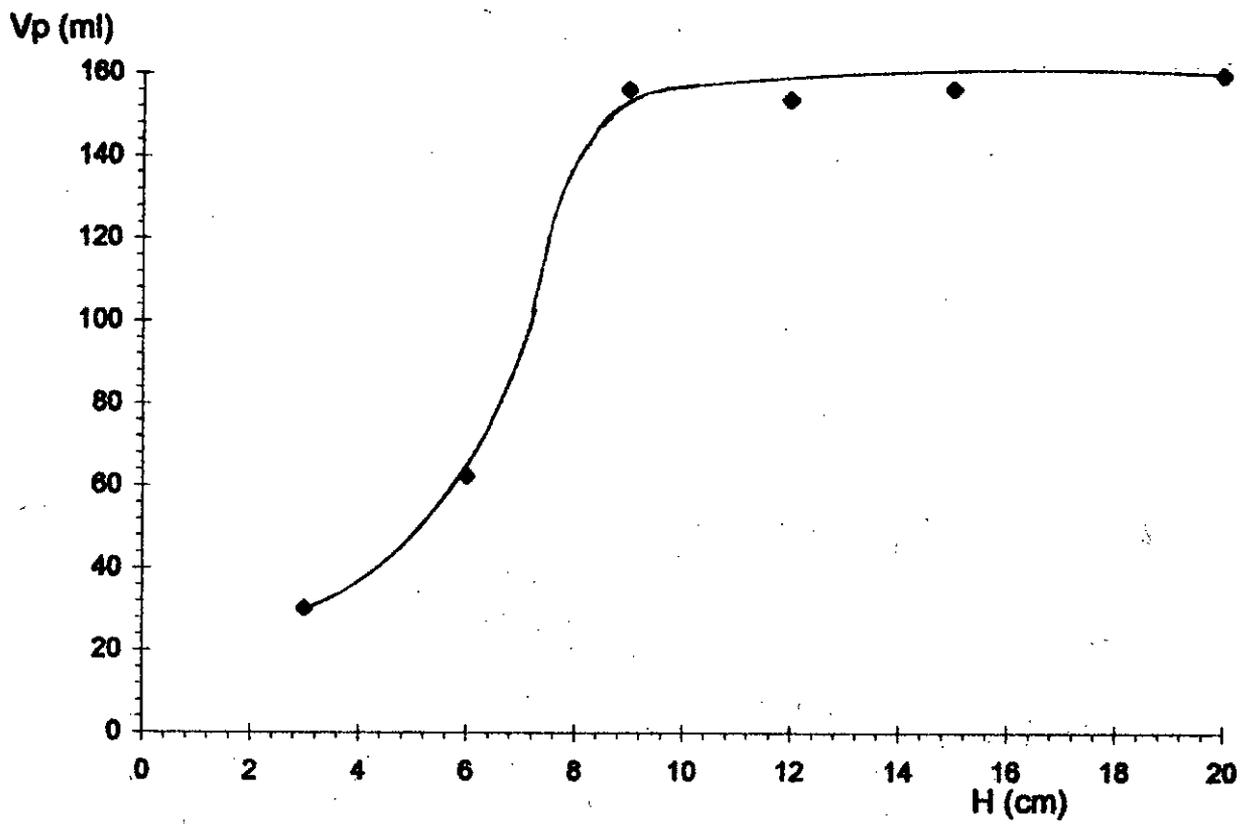


Figure 8 : Variation de Vp en fonction de la hauteur

2.3 - Evolution de la concentration en fonction du débit :

Durant cette série d'expériences en colonne la hauteur et la concentration sont constantes et respectivement égales à 9cm et 25mg/l de zinc.

La gamme des débits choisie va de 3 à 15 ml/mn .

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 9 .

Afin d'observer l'influence du débit sur le système, il faut traiter les données expérimentales. La méthode choisie étant la méthode de la ZTM (méthode graphique), il est nécessaire de tracer le rapport C/C_0 en fonction du temps, pour calculer les différents paramètres qui caractérisent le système.

Pour cela il faut déterminer le temps de percée, qui dans notre cas correspond au temps pour lequel la concentration de sortie atteint la valeur de 5mg/l qui correspond à la valeur admissible dans le cas des rejets des eaux contenant du zinc (cf.annexe2).

Le temps de saturation correspond au moment où on observe le palier à une concentration proche de C_0 , dans notre cas la concentration de saturation est égale à C_0 .

2.3.1 - Interprétation des résultats :

Pour déterminer l'influence du débit sur la dynamique d'adsorption, les paramètres caractéristiques sont les même que ceux utilisés lors de la détermination de l'influence de la hauteur au §2.2.1

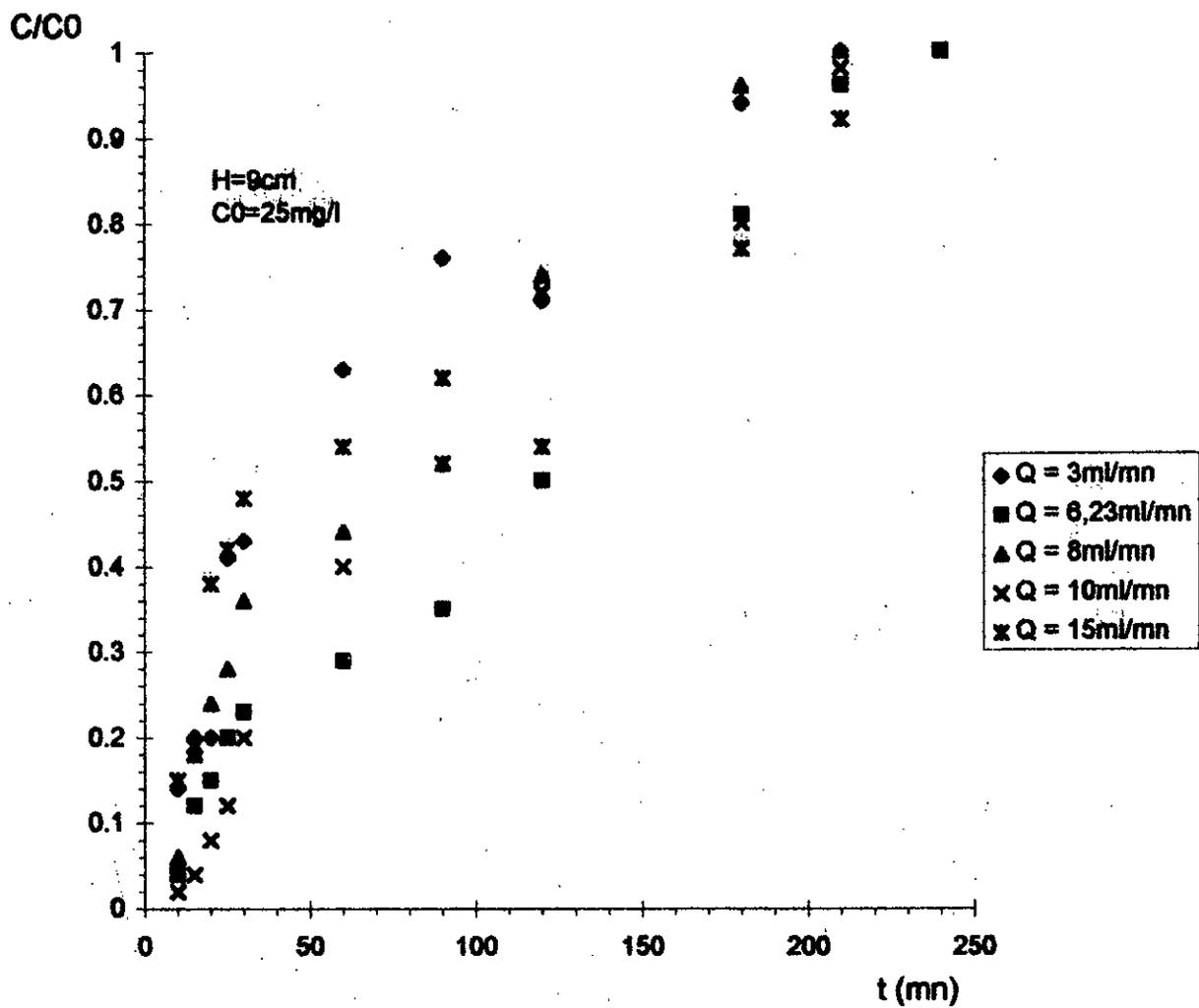


Figure 9 : Courbe de Percée en fonction du débit

2.3.1 Influence du débit sur la capacité utile :

Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous :

Q(ml/mn)	3	6.2	8	10	15
C _{um} (g/g)	0.46	1.74	1.78	2.82	3.80

En suivant l'évolution de la capacité utile en fonction du débit, il apparaît que la capacité utile augmente en même temps que du débit.

On peut alors conclure que le débit influence la capacité utile.

2.3.1.2 - Influence du débit sur la capacité fractionnaire :

Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous :

Q(ml/mn)	3	6.2	8	10	15
F	0.23	0.41	0.32	0.45	0.34

- En suivant l'évolution de la capacité fractionnaire en fonction du débit, il apparaît que la capacité fractionnaire n'est pas modifiée de manière significative à partir d'un certain débit égal à 6.2 ml/mn.

Pour un débit plus faible la capacité fractionnaire est faible car le lit d'adsorbant n'est pas entièrement imbibé, et donc l'adsorption ne peut pas se faire sur tout le lit.

On peut alors conclure qu'à partir d'une certaine valeur le débit influence faiblement la capacité fractionnaire.

2.3.1.3 - Influence du débit sur la vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière Uz:

Les résultats figurent sur le tableau ci-dessous

Q(ml/mn)	3	6.2	8	10	15
Uz(cm/mn)	0.15	0.085	0.11	0.078	0.10

- En suivant l'évolution de la vitesse de déplacement en fonction du débit, il apparaît que la vitesse de déplacement n'est pas modifiée de manière significative. *de la ZTM*

On peut alors conclure que le débit influence faiblement la vitesse de saturation.

2.3.1.4 - Influence du débit sur le rapport Hz/H :

Les résultats figurent sur le tableau ci-dessous :

Q(ml/mn)	3	6.2	8	10	15
Hz/H	3.25	1.86	2.54	1.64	2.44

- En suivant l'évolution du rapport Hz/H en fonction du débit, il apparaît qu'il y a une valeur minimale pour un débit de 10 ml/mn .

On peut donc conclure que la meilleure valeur de Hz/H est obtenue pour un débit de 10ml/mn .

2.3.1.5 - Influence du débit sur le temps de percée :

Les résultats figurent sur le tableau ci-dessous :

Q(ml/mn)	3	6.2	8	10	15
tp (mn)	15	25	17	30	15

- En suivant l'évolution du temps de percée en fonction du débit, il apparaît que le temps de percée maximal est atteint pour un débit de 10 ml/mn .

On peut donc conclure que la meilleure valeur de temps de percée est obtenue pour un débit de 10ml/mn .

2.3.1.6 - Influence du débit sur le volume de percée Vp :

Les résultats figurent sur le tableau ci-dessous :

Q(ml/mn)	3	6.2	8	10	15
Vp (ml)	45	156	136	300	225

- En suivant l'évolution du volume de percée en fonction du débit, il apparaît que le volume de percée maximal est atteint pour un débit de 10 ml/mn .

On peut donc conclure que la meilleure valeur de volume de percée est obtenue pour un débit de 10ml/mn .

2.3.2 - Conclusion :

Le débit qui sera utilisé dans la suite de notre étude est fixé à 10ml/mn, pour les raisons suivantes :

- Il présente la capacité fractionnaire la plus importante .
- Le temps de percée est maximal à cette valeur de débit .
- Le rapport Hz/H est minimal pour ce débit.

2.4 - Variation des courbes de percées en fonction de la concentration :

Durant cette serie d'experiences en colonne la hauteur et le débit sont constants et respectivement égaux à 9cm et 10ml/mn.

La gamme de concentration choisie va de 10 à 200 mg/l de zinc.

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 10 .

Afin d'observer l'influence de la concentration sur le système, il faut traiter les données expérimentales. La méthode choisie est la méthode de la ZTM(méthode graphique), il est nécessaire de tracer le rapport C/C_0 en fonction du temps, pour calculer les différents paramètres qui caractérisent le système.

Pour cela il faut déterminer le temps de percée, qui dans notre cas correspond au temps pour lequel la concentration de sortie atteint la valeur de 5mg/l qui correspond à la valeur admissible dans le cas des rejets des eaux contenant du zinc (cf.annexe2).

Le temps de saturation correspond au moment où on observe le palier à une concentration proche de C_0 , dans notre cas la concentration de saturation est égale à C_0 .

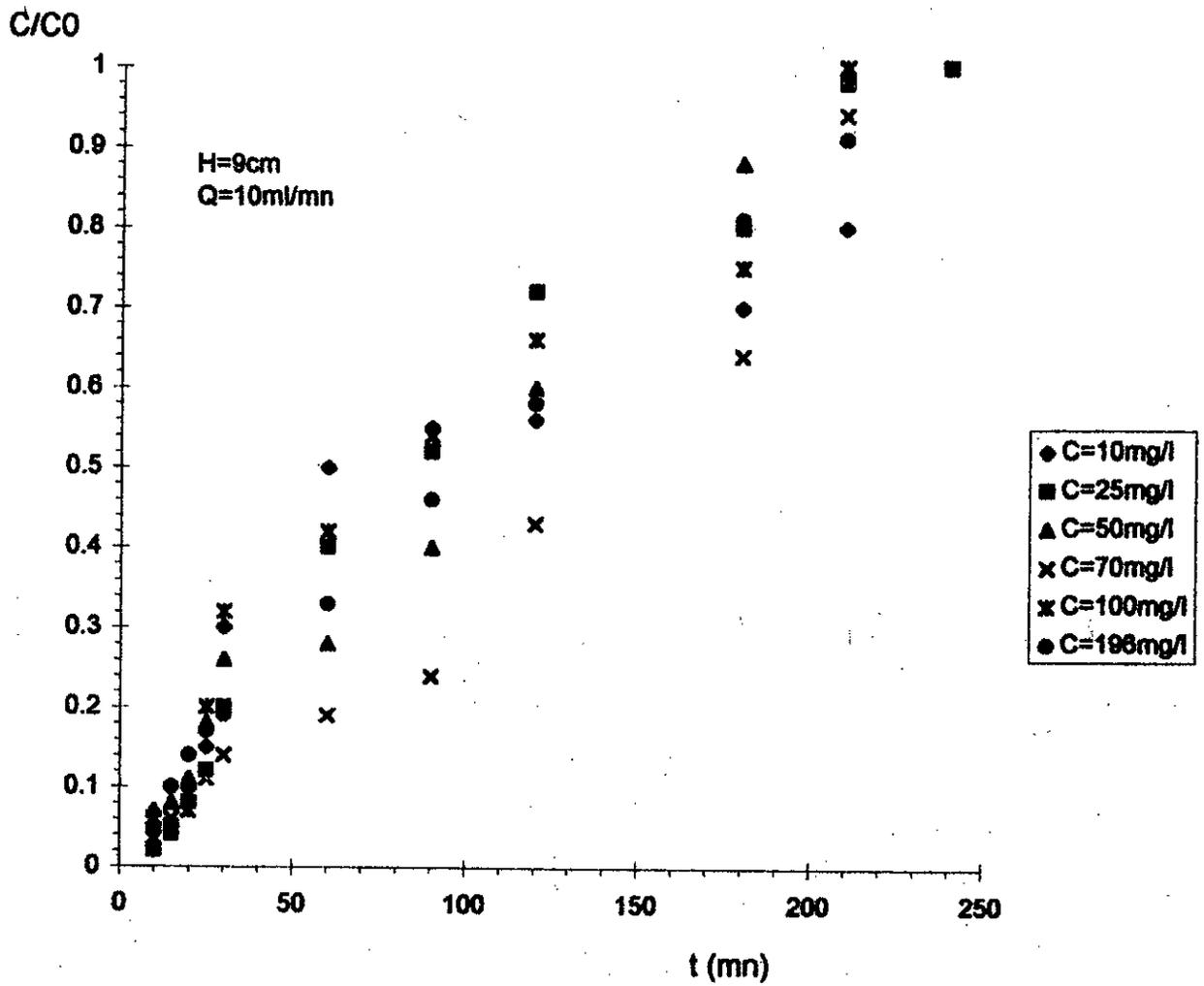


Figure 10 : Courbe de percée en fonction de la concentration

2.4.11- Interprétation des résultats :

Pour déterminer l'influence de la concentration sur la dynamique d'adsorption, les paramètres caractéristiques sont les mêmes que ceux utilisés lors de la détermination de l'influence de la hauteur au §2.2.1

2.4.1 Influence de la concentration sur la capacité utile :

En portant la concentration en fonction de la capacité utile , on obtient une courbe représentée dans la figure 11

- En suivant l'évolution de la capacité utile en fonction de la concentration, il apparaît que la capacité utile augmente en même temps que la concentration.

On peut alors conclure que la concentration influence la capacité utile.

2.4.1.2 - Influence de la concentration sur la capacité fractionnaire :

En portant la concentration en fonction de la capacité fractionnaire , on obtient une courbe représentée dans la figure 12

- En suivant l'évolution de la capacité fractionnaire en fonction de la concentration , il apparaît que la capacité fractionnaire augmente et atteint un palier à partir d'une concentration de 100mg/l.

On peut alors conclure qu'à partir d'une certaine valeur, la concentration influence faiblement la capacité fractionnaire .

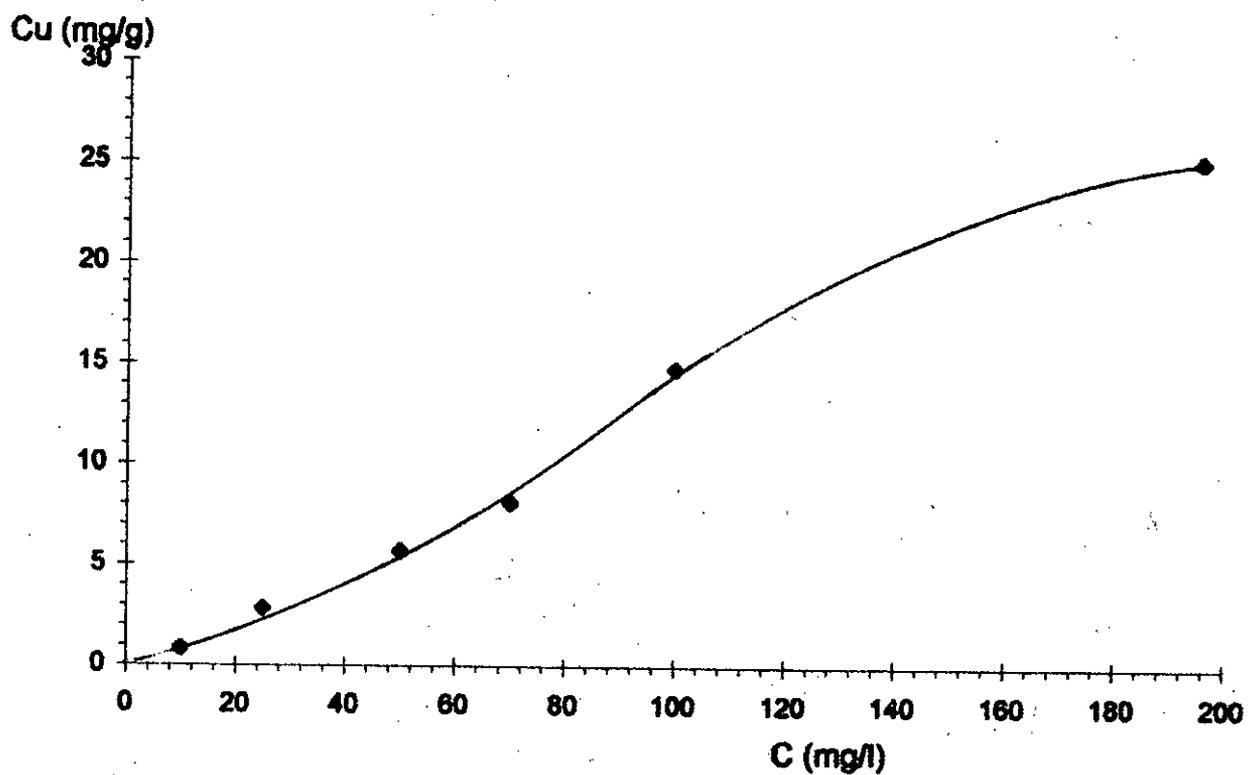


Figure 11 : Variation de la capacité utile en fonction de la concentration

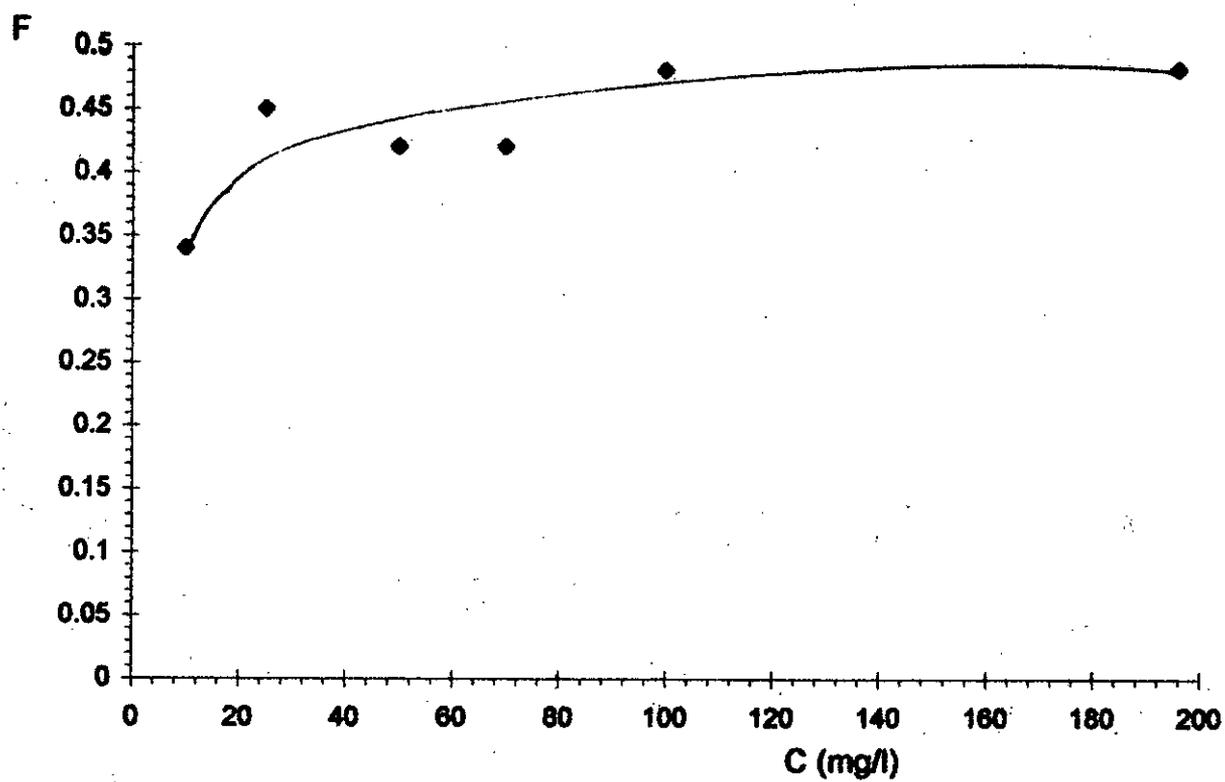


Figure 12 : Variation de la Capacité fractionnaire en fonction de la concentration

2.4.1.3 - Influence de la concentration sur la vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière U_z :

Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous :

C (mg/l)	10	25	50	70	100	196
U_z (cm/m)	0.074	0.078	0.087	0.089	0.083	0.086

- En suivant l'évolution de la vitesse de saturation en fonction de la concentration, il apparaît que la vitesse de déplacement *de la ZTM* n'est pas modifiée de manière significative.

On peut alors conclure que la concentration influence faiblement la vitesse de déplacement *de la ZTM*.

2.4.1.4 - Influence de la concentration sur le rapport H_z/H :

En portant la concentration en fonction du rapport H_z/H , on obtient une courbe représentée dans la figure 13

- En suivant l'évolution du rapport H_z/H en fonction de la concentration, il apparaît que le rapport H_z/H augmente et atteint un palier à partir d'une concentration de 70mg/l.

On peut alors conclure qu'à partir d'une certaine valeur, la concentration influence faiblement le rapport H_z/H .

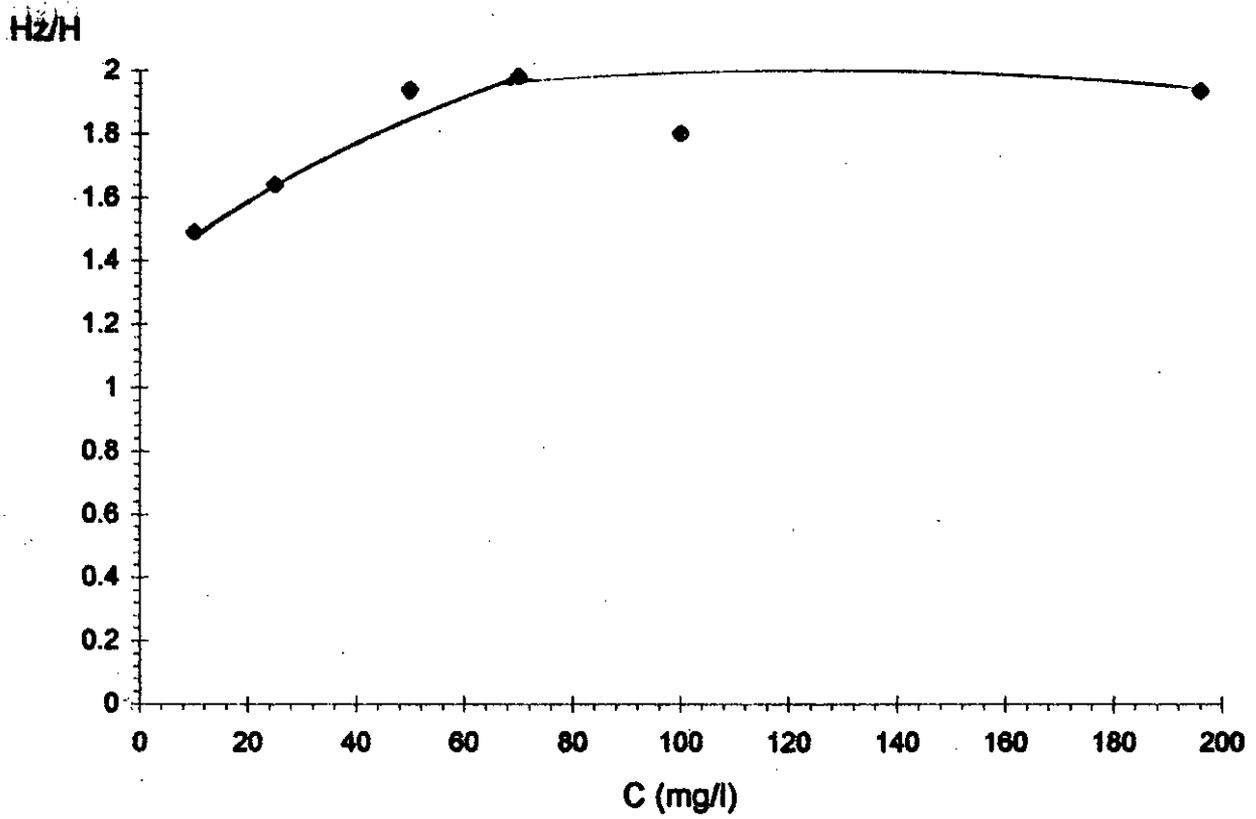


Figure 13 : Variation de H_z/H en fonction de la concentration

2.4.1.5 - Influence de la concentration sur le temps de percée :

En portant la concentration en fonction du temps de percée , on obtient une courbe représentée dans la figure 14

- En suivant l'évolution du temps de percée en fonction du débit, il apparait que plus la concentration augmente plus le temps de percée diminue .

On peut donc conclure que la concentration influe sur temps de percée .

2.4.1.6 - Influence de la concentration sur le volume de percée Vp :

En portant la concentration en fonction du volume de percée , on obtient une courbe représentée dans la figure 15

- En suivant l'évolution du volume de percée en fonction du débit, il apparait que plus la concentration augmente plus le volume de percée diminue .

On peut donc conclure que la concentration influe sur le volume de percée .

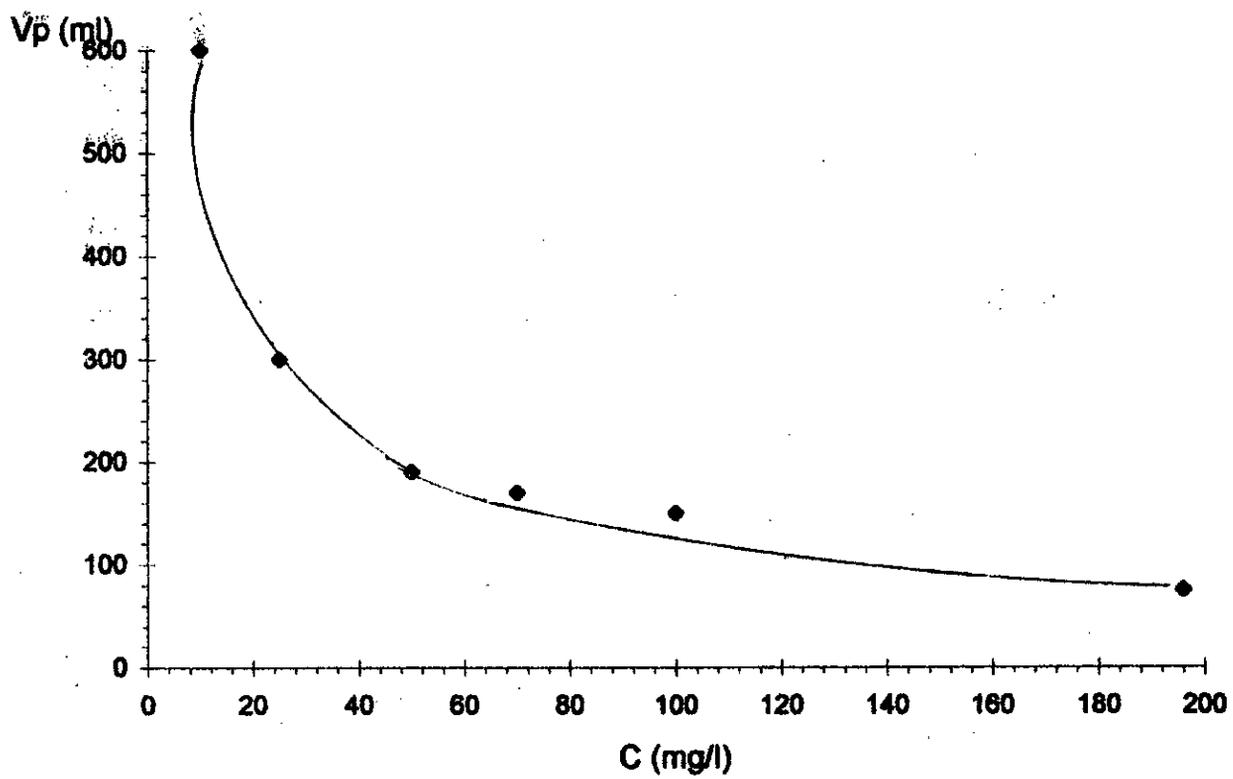


Figure 14 : Variation de Vp en fonction de la concentration

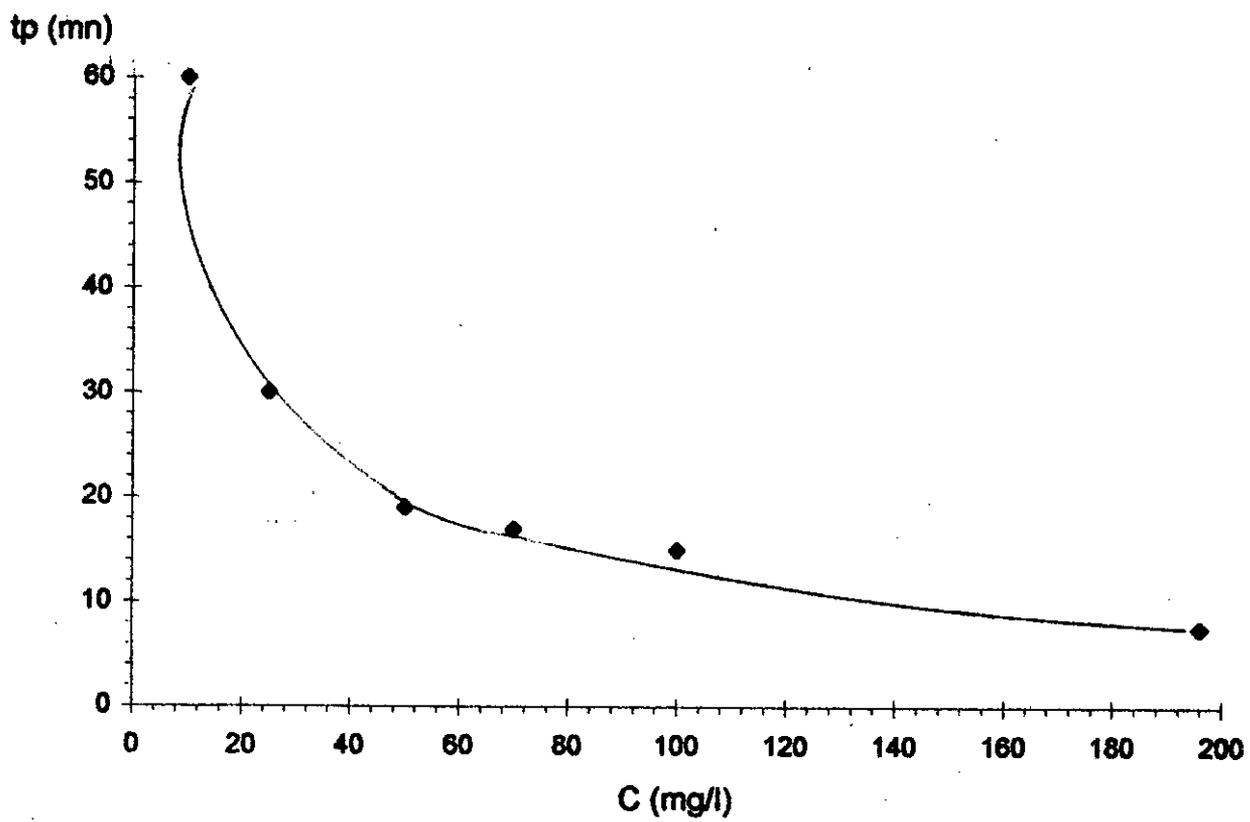


Figure 15 : Variation de t_p en fonction de la concentration

2.4.2 - Conclusion :

La concentration pour laquelle ce procédé est le plus efficace est la concentration de 10mg/l, car :

- Le temps de percée est maximal à cette valeur de concentration .
- Le rapport Hz/H est minimal pour cette concentration .

Etant donné que le rapport Hz/H est supérieur à 1 cela signifie que la zone opératoire n'a pas été atteinte dans la gamme de concentrations expérimentées , toutefois ce procédé est plus efficace pour les eaux faiblement concentrées . Pour les faibles concentrations les traitements classiques sont coûteux et inefficaces.

III - Protocole expérimental de la désorption en mode continu

La régénération permet de procéder à des cycles d'adsorption-désorption multiples, à utiliser le même adsorbant sans avoir à effectuer un changement à chaque utilisation, ce qui présente un intérêt particulier en industrie où les colonnes ont des dimensions importantes et engendrent des manipulations peu aisées.

3.1 - La désorption par élution :

3.1.1 - Mode opératoire de la désorption:

L'expérience consiste à effectuer une adsorption en colonne, pendant une durée de trois heures et demie, avec les données suivantes:

H = 9 cm
Q = 10ml/mn
C₀ = 100mg/l

- Au bout du temps nécessaire à la saturation, un lavage est effectué avec de l'eau distillée.
- La solution de régénération passe à travers le lit adsorbant avec un débit de sortie et d'entrée constant
- Le niveau de la charge est constant
- Les échantillons sont recueillis à des intervalles de temps déterminés et analysés comme précédemment.
- Le temps de désorption est de trois heures et demie

3.1.2 - Optimisation de la solution de désorption :

La gamme de normalité expérimentée est de 0.1 à 1 N
Les résultats obtenus figurent sur les tableaux ci-dessous :

HCl 0.1N

t (mn)	10	15	20	25	30	60	90	120	180	210
C (mg/l)	456	397	124	36	34	68	23	17	10	5

HCl 0.5N

t (mn)	10	22	27	30	37	50	100	160	190	210
C (mg/l)	25	39	38	36	7	68	23	17	10	1

HCl 1N

t (mn)	5	10	15	20	25	30	60	90	120	180	210
C (mg/l)	466	108	30	29	12	29	7	13	17	13	10

Le pourcentage de désorption pour les normalités de HCl 0.1 , 0.5, 1N est respectivement de 88, 49 et 56%

3.1.3 - Conclusion

La normalité optimale de la solution de régénération de HCl est de 0.1 N , toutefois la perte de masse , après pesage est estimée à 20% , pour toutes les normalités , cela signifie qu'après la désorption, il faudra ajouter cette masse avant d'entamer la prochaine adsorption.

3.2 - La désorption par électrorécupération :

3.2.1 - Mode opératoire de l'électrorécupération :

L'expérience consiste à effectuer une adsorption en colonne, pendant une durée de trois heures et demie, avec les données suivantes

H = 9 cm

Q = 10ml/mn

C0 = 100mg/l

- Au bout du temps nécessaire à la saturation, un lavage est effectué avec de l'eau distillée.
- Ensuite le biosorbant est transféré dans une cellule d'électrorécupération selon le schéma représenté dans la figure 16 ,
- La solution de régénération, de l'acide chlorhydrique 0.1 N, passe à travers le lit adsorbant avec un débit d'entrée et de sortie constant .
- Les échantillons sont recueillis à des intervalles de temps déterminés et analysés comme précédemment .
- Le temps de désorption est d'une heure .

3.2.1.Optimisation du potentiel :

Un gamme de potentiel a été expérimentées, un potentiel anodique et deux potentiels cathodiques .

Les trois valeurs sont représentées sur les figures 17,18 et 19

Le pourcentage de désorption pour les potentiels : -600mv/Ecs , 250mv/Ecset 600mv/Ecs est respectivement de 45.5%,58.2%et 42%

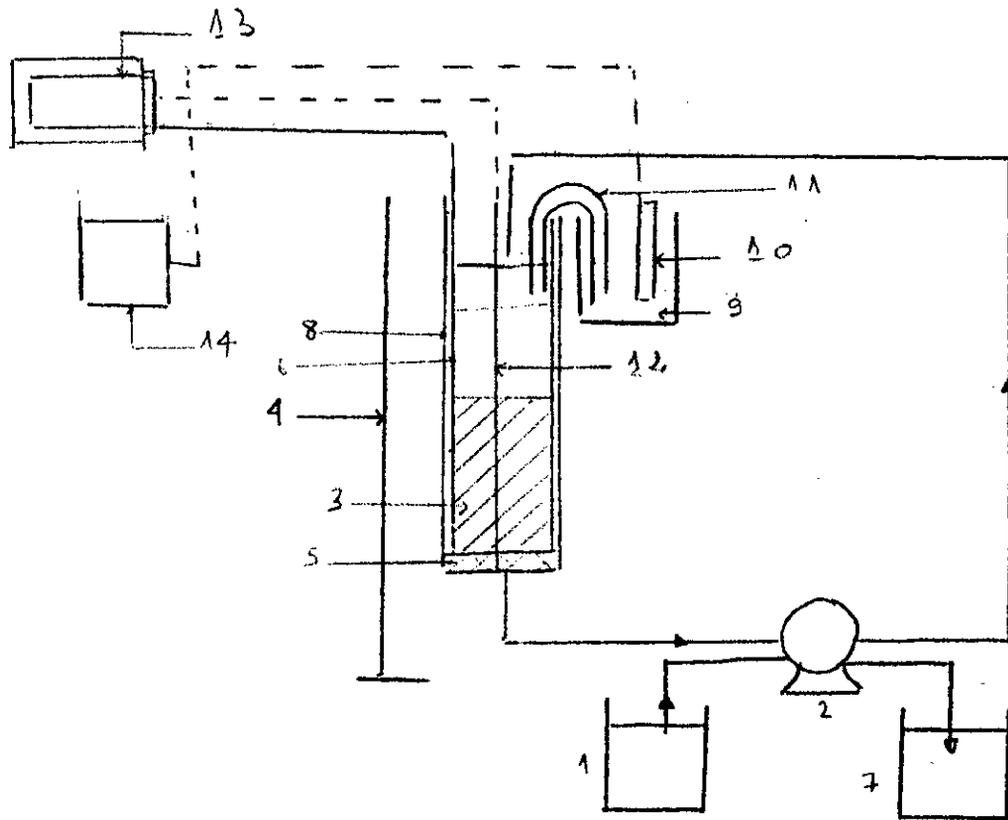


Figure 16 : Schéma du dispositif expérimental

- 1 :réservoir d'entrée d'alimentation.
- 2 :pompe péristaltique.
- 3 :lit de biosorbant.
- 4 :support.
- 5 :laine de verre.
- 6 :colonne en inox.
- 7 :réservoir de sortie de la solution.
- 8 :colonne en néoprène
- 9 :solution de KCl 3M
- 10:électrode de référence au calomel saturé
- 11:pont salin
- 12:tige en inox(électrode auxiliaire)
- 13:potentiostat
- 14:voltmètre

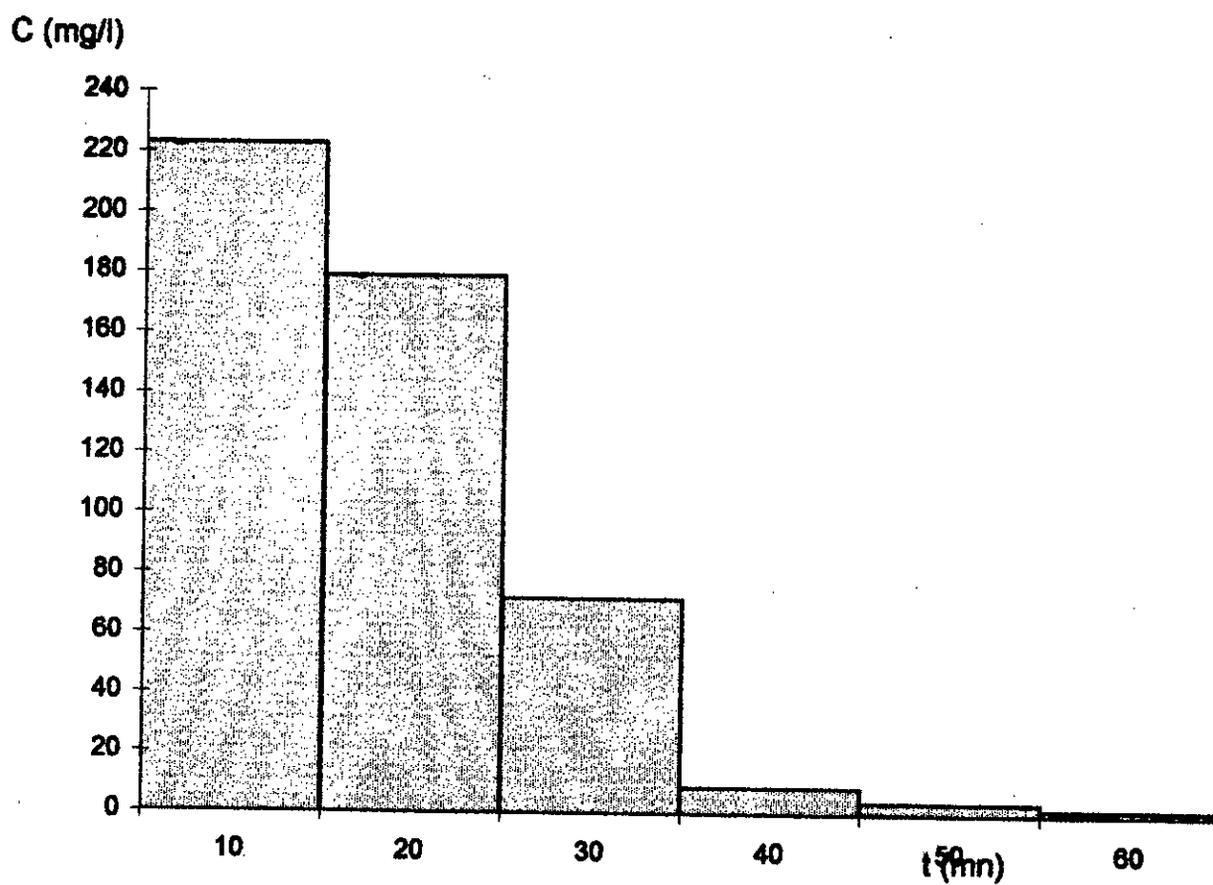


Figure 17 : Electrorécuperation
E = -600mv/Ecs

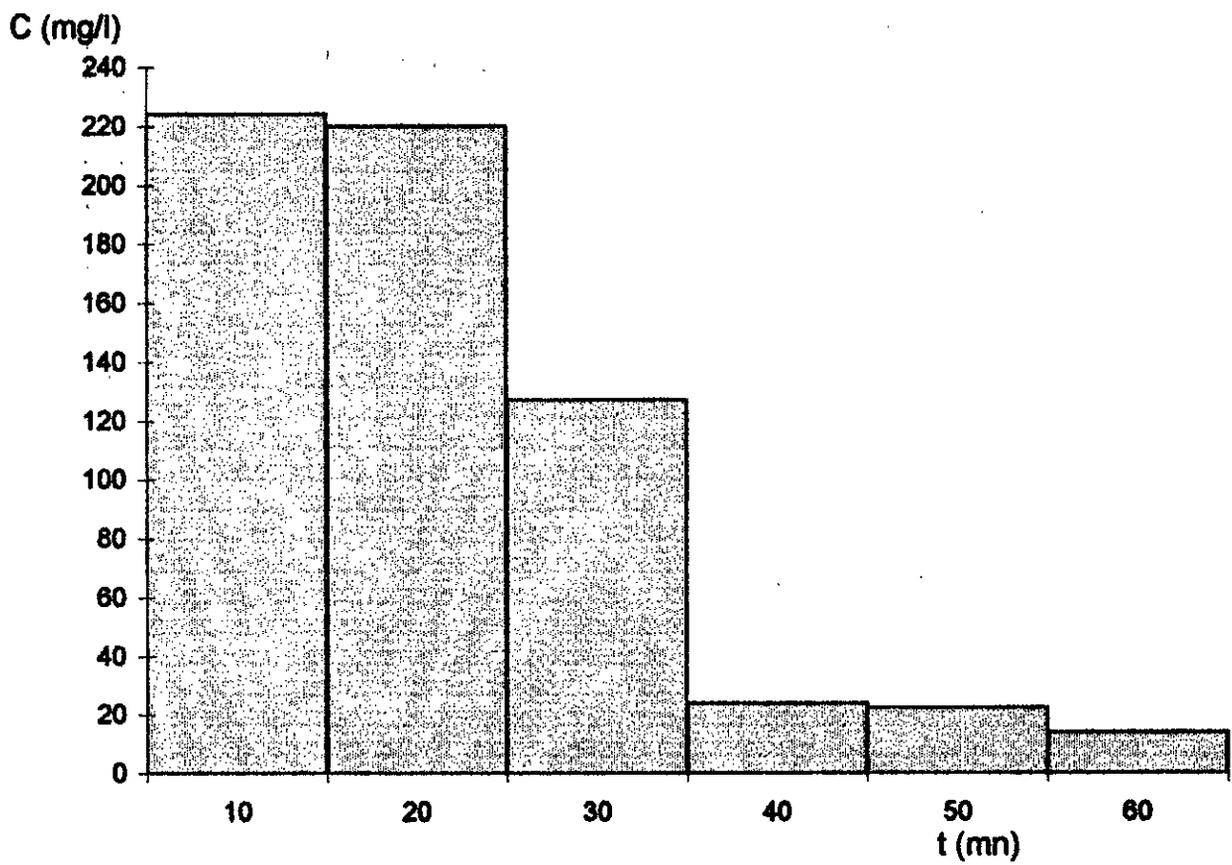


Figure 18 : Electrorécuperation
E = 250mv/Ecs

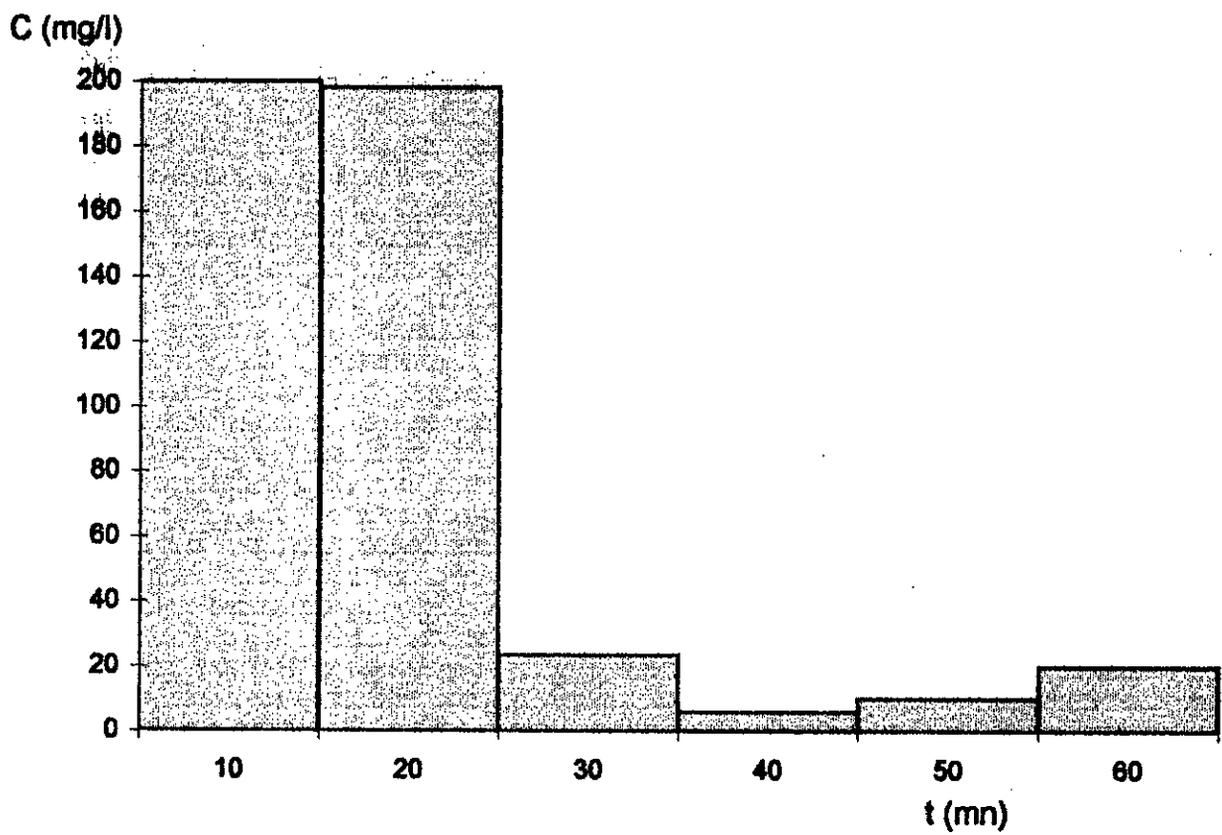


Figure 19 : Electrorécuperation
E = 600mv/Ecs

3.2.3.Conclusion:

La désorption par l'utilisation d'acide chlorhydrique 0.1N sans l'intervention d'un potentiel constitué le témoin, dans ce cas le pourcentage de désorption est de 65 % . Alors que dans dans le cas de l'application d'une différence de potentiel de 600mv/Ecs, la désorption est de 42% : ce qui signifie qu'au moins 23% de la quantité de zinc adsorbée a été récupérée par dépôt sur l'électrode .

C'est pour cette raison que la valeur de 600mv/Esc est la meilleure différence de potentiel dans la gamme expérimentée , en effet plus le pourcentage de désorption est faible, plus le dépôt sur l'electrode est élevé et plus la récupération est importante. Afin d'aboutir à des dépôts de zinc plus élevés, nous préconisons de faire varier les intensités et de travailler à des débits plus faibles .

Conclusion générale :

Cette étude s'articule autour d'une partie théorique et d'une partie expérimentale.

La partie théorique comporte :

La définition des métaux lourds, leur toxicité, la dépollution par les méthodes classiques de traitement des eaux chargées en métaux lourds, et la biosorption par l'utilisation d'un rejet.

En second lieu, la partie expérimentale a porté sur des expériences utilisant une biomasse mycelienne pré-traitée, issue d'un rejet du complexe d'Antibiotiques de Médéa.

Ce pré-traitement chimique enrichit l'étude élaborée par S.Souag(2). Le pré-traitement bonifie les résultats obtenus en augmentant la capacité d'adsorption de 300% et l'affinité du zinc et du biosorbant de 200%.

Ces performances ont permis le passage au mode continu.

La série d'expériences relatives à la hauteur indique que le rapport H/d retenu est de : 4.3 .

La série d'expériences relatives au débit indique que le rapport Q/V retenu est de : 19.2 l'.

La série d'expériences relatives à la concentration indique que la biosorption est plus efficace aux faibles concentrations de l'ordre de 10 mg/l de zinc .

La régénération du biosorbant s'effectue par désorption.

La solution de régénération est une solution d'acide chlorhydrique, elle donne le meilleur résultat pour une normalité égale à 0.1N.

La régénération par électrorécupération, qui réalise la désorption et la récupération du zinc, permet, à une valeur de différence de potentiel de 600mV/Ecs, de fixer à la cathode environ 23% du zinc total adsorbée par le biosorbant.

Au vu des résultats obtenus dans cette étude, il ressort que la biomasse mycélienne pré-traitée est un axe de recherche porteur et perfectible pour le zinc et pour les autres métaux lourds.

Les biosorbants ne remplaceront pas nécessairement les traitements classiques existants, mais ils leur serviront de compléments.

Au delà de la valorisation des rejets de biomasses microbiennes par leur utilisation dans le traitement des eaux résiduaires, ces biosorbants gagnent d'autres domaines comme les mines et la métallurgie.

Cette biotechnologie a un avenir dans la recherche appliquée.

Liste des symboles utilisés :

- A : Aire de la section droite de la colonne en cm^2
- b : constante d'équilibre caractéristique du biosorbant.
- C : concentration de la solution en Zn à la sortie de la colonne en mg/l
- C_0 : concentration initiale de la solution en Zn (mg/l)
- C_e : concentration d'équilibre en Zn (mg/l)
- Cu : capacité utile en mg d'adsorbat / g d'adsorbant
- Di : coefficient de diffusion longitudinal (cm^2/s)
- F : capacité fractionnaire
- H : Hauteur du lit d'adsorbant (cm)
- H_z : hauteur de la zone de transfert de matière (cm)
- K_d : constante de dissociation du métal en (mg/l)
- m : masse du biosorbant (g)
- pH_i : pH initial avant contact (biomasse/adsorbat)
- Q : débit en ml/mn .
- t_f : temps de formation de la zone de transfert de matière (mn)
- t_p : temps de percée (mn)
- t_s : temps de saturation (mn)
- t_z : temps requis par la zone de transfert de matière pour se déplacer de sa propre profondeur (mn).
- U_i : vitesse linéaire de l'influent (cm/mn)
- U_z : vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière en (cm/mn)
- V : volume de la solution métallique de ZnCl_2 (ml)
- V_p : volume de percée (ml)
- V_s : volume de saturation (ml)
- ZTM : zone de transfert de matière

ANNEXES

Annexe 1:

La spectrométrie d'absorption atomique :

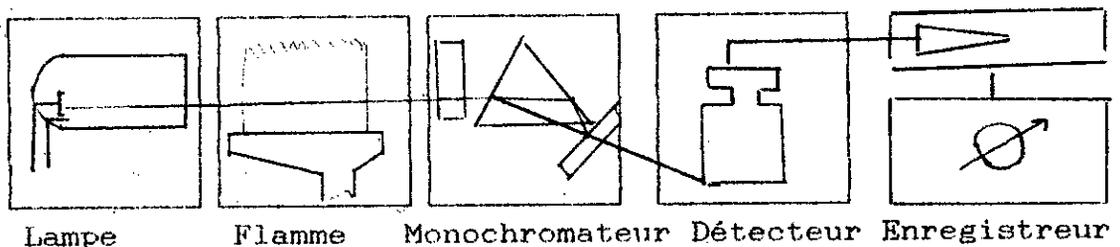
La méthode d'analyse par absorption atomique est conçue pour déterminer des teneurs faibles d'éléments contenus dans différentes substances. Le principe est basé sur la capacité que possèdent les atomes neutres d'un élément à absorber les radiations qu'ils sont capables d'émettre.

Quand un faisceau parallèle de lumière monochromatique traverse une flamme dans laquelle l'élément à analyser est introduit sous forme de fine gouttelettes pulvérisées, une partie du flux énergétique incident est alors absorbée par la vapeur atomique produite par la flamme, cette fraction d'énergie absorbée est proportionnelle à la densité optique selon une loi semblable à celle de Lambert-Beer et elle est donc proportionnelle à la concentration.

L'appareillage pour la spectrométrie d'absorption atomique comprend:

- Un système d'émission
- Un dispositif bruleur-atomiseur
- Un monochromateur
- Un détecteur

Schéma du principe d'absorption atomique



Annexe 2 :

Journal Officiel de la République Algérienne

N°46 du 14 Juillet 1993

Valeurs limites maximales des paramètres des rejets des installations de déversement industriels:

Cyanures	CN	0.1 mg/l
Aluminium	Al	5.0 mg/l
Cadmium	Cd	0.2 mg/l
Chrome+III	Cr ⁺³	3.0 mg/l
Chrome+VI	Cr ⁺⁶	0.1 mg/l
Fer	Fe	5.0 mg/l
Manganèse	Mn	1.0 mg/l
Mercuré	Hg	0.01mg/l
Nickel	Ni	5.0 mg/l
Plomb	Pb	1.0 mg/l
Cuivre	Cu	3.0 mg/l
Zinc	Zn	5.0 mg/l

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie :

- (1) Chitour C.E
Physico-chimie des surfaces
volumé 2 - OPU 1992 *Algerie*
Editeur
- (2) Souag S
Dép. olution des eaux chargées en métaux lourds par biosorption
sur une biomasse mycélienne .
PFE - ENP 1995
- (3) Bouchtaoui S
Cours de chimie-physique
ENP 1993
- (4) Naamane A.E.K
Cours de transfert de matière
ENP 1994
- (5) Barkat O
Recherche sur les courbes de réponses dans le cas d'adsorption
en phase liquide
PFE 1981
- (6) Treybal
Mass transfer operations
Editeur MacGrawHill 1968 *Angleterre*
- (7) Mikaelis A.S
Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion
exchange
Industrial and engineering chemistry 1952
- (8) Rodier J
L'analyse de l'eau
Editeur Dunod 1984 *France*
- (9) Weiner R
Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la
galvanisation des métaux
Editeur Eyrolles 1973
- (10) Khelifa Z et Okat M
Décoloration des eaux usées traitées de l'unité textile de Draâ
Ben Khedda
PFE - ENP 1988

- (11) Naamane A.E.K
 Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique du système
 phénol - charbon actif
 Thèse de magister - ENP 1991
- (12) Tsezos M et Volesky B
 The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*
 Biotechnology and bioengineering 1982
- (13) Tsezos M et Volesky B
 The mechanism of thorium biosorption by *Rhizopus arrhizus*
 Biotechnology and bioengineering 1981
- (14) Muller M.D, Wolf D.C, Beveridge T.J
 Bacterial sorption of heavy metal
 Applied and environmental microbiology 1989
- (15) Tsezos M
 The role of chitine in uranium adsorption by *Rhizopus arrhizus*
 Biotechnology and bioengineering 1983
- (16) Treen.Sears .M.E, Volesky B
 Ion exchange/complexation of the uranyl ion by *Rhizopus*
arrhizus biosorbent
 Biotechnology and bioengineering 1984
- (17) Beveridge T.J, Koval. F.
 Binding of metals to cell envelopes of *Escherichia coli* K-12
 Applied and environmental microbiology 1981
- (18) Gerald.W, Strandberg, Shumate, Parrot.J.R.
 Microbial cells as biosorbents for heavy metals: accumulation
 of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas*
aeruginosa.
 Applied and environmental microbiology 1981
- (19) Meyer.A,Leclerc.H.
 Cours de microbiologie générale
 Edité Doin 1984 France
- (20) Walker.S.G,Flemming.F.G,Beveridge.T.J,Bailey.G.W.
 Physicochemical interaction of *Escherichia coli* cell envelopes
 and *Bacillus subtilis* cell walls with two clays and ability of the
 composite to immobilize heavy metals from solution.
 Applied and environmental microbiology 1989
- (21) Roux.J.C
 IX international symposium biohydrometallurgy 1991
- (22) Boudrial.I
 Tous empoisonnés aux métaux lourds
 Science et vie 1988

- (23) Meinck.F, Stoof.H, Kohlschutter.
Les eaux résiduaires industrielles
Édition Masson 1977 *France*
- (24) Aouissi.A
Les métaux lourds : toxicité.
Séminaire 4ème année - ENP 1995
- (25) Bekri.M
Traitement des eaux chargées en métaux lourds
Séminaire 4ème année - ENP 1996
- (26) Chesné.A, Pareau.D
Métallurgie extractive.
Techniques de l'ingénieur 1987.
- (27) Berthelin.J
Des bactéries pour extraire des métaux
La recherche 1987
- (28) Ramade.F
Écotoxicologie
Édition Masson 1979 *France*
- (29) Levesque.L
Les micro-polluants minéraux dans les eaux continentales et
superficielles
Rapport n°3 1976
- (30) Levesque.L
Les micro-polluants minéraux dans les eaux continentales et
superficielles
Rapport n°1 1975
- (31) Degremont
Mémento technique de l'eau
Édition Degremont 1978 *France*
- (32) Ruthven R.M
Principales of adsorption and absorption processes
Édition J.Wiley and sons 1984 *Angleterre*
- (33) Kuyucak.N, Volesky.B
Desorption of cobalt laden algal biosorbent.
Biotechnology and bioengineering 1989
- (34) Tsezos.M, McCready.R.G, Bell.JP.
The continuous recovery of uranium from biologically leached
solutions using immobilized biomass
Biotechnology and bioengineering 1989

- (35) Sautel.G,Roulph.C,Leclourec.P.
 Biofixation du cadmium par la bactérie *Pseudomonas putida*
 Récents progrès en génie des procédés Lavoisier 1991
- (36) Kuyucak.N,Volesky.B
 Biosorption of cobalt
 Biotechnology and bioengineering 1989
- (37) Houba.C,Remacle.J.
 Removal of cadmium by microorganisms in a two stage
 chemostat
 Applied and environmental microbiology 1981
- (38) Kuyucak.N,Volesky.B
 The mechanism of cobalt biosorption
 Biotechnology and bioengineering 1989
- (39) Roux.J.C,Lhomme.B,Neylon.J.
 Biosorption of heavy metals from polluted waters by mycelial
 biomass of filamentous fungus(*Rhizopus arrhizus*).
 5th European Congress on Biotechnologie 1990
- (40) Parrot.J.R.
 Removal of cadmium using chitosane
 Journal of environmental engineering 1985
- (41) Kurek.E,Czaban.J,MacBollag.J.
 Sorption of cadmium by microorganisms in compéition with
 other soil constituans .
 Applied and environmental microbiology 1982