

République Algérienne Démocratique et Populaire

P0003/05B

Ministère de l'Enseignement
Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Département Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDE

SUJET

VALORISATION D'UNE BIOMASSE MYCELIENNE

POUR

**L'ELIMINATION DES TROIS POLLUANTS METALLIQUES
(Cu(II), Zn(II), Cr(VI))**

Dirigé par :

M^{me} HADDOUM.S
Mr SLATNIA.A

Réalisé par :

BENMESBAH Med okil
BEROUAL Adel

ANNÉE UNIVERSITAIRE 2004/2005

Remerciements

Nous adressons nos sincères remerciements à madame HADDOUM et monsieur A. SELATENIA pour l'aide précieuse qu'il nous ont apporté et pour leur suivi tout au long de ce travail.

Notre sincère reconnaissance est adressée à madame MEFTI pour l'honneur qu'elle nous fait en président le jury de notre soutenance, ainsi que monsieur CHERGUI et monsieur YEDDOU pour avoir accepté de participer à la critique et au jugement de notre travail.

Nous remercions aussi, monsieur DJENET pour son aide.

A toutes les personnes qui nous ont aidé et encouragé : merci du fond du cœur.



المخلص

الهدف من هذا العمل تثمين كتلة حية ميكروبية الناتجة من بقايا التخمرات الصناعية للمضادات الحيوية لتطهير المياه الملوثة معدنيا عن طريق اسلوب الادمصاص، من اجل هذا قمنا من جهة بتعريف الخصائص الفيزيو كيميائية للمادة الحيوية، ومن جهة أخرى قمنا بإعداد الادمصاص لدرجة حرارة مستقرة مع تغيير بعض العوامل الفيزيو كيميائية، زيادة على هذا قمنا بمعاينة الايزو حراري وذلك باستعمال النموذج الرياضي الكلاسيكي والذي هو النموذج المناسب لانغموي (Langmuir) بين أن الايزو حراري

RESUME

L'objectif de ce travail consiste à valoriser une biomasse microbienne résultante de résidus de fermentation industrielle d'un antibiotique dans l'élimination des métaux lourds dans les effluents aqueux par *adsorption*.

Pour cela, nous avons effectué d'une part, une caractérisation physico-chimiques de la biomasse mycélienne et d'autre part, nous avons établi les isothermes d'adsorption avec les variations de certains paramètres physico-chimiques (concentration initiale en biomasse et en métal, température, pH et vitesse d'agitation).

Par ailleurs, l'exploitation des isothermes d'adsorption faisant appel à des modèles mathématiques classiques a montré que l'adsorption peut être régie par l'isotherme de **Langmuir**.

Mots clés: adsorption, biomasse mycélienne, isotherme, polluants métalliques.

SUMMARY

The objective of this work consists in developing a microbial biomass resulting from residues of industrial fermentation of an antibiotic in the elimination of heavy metals in the aqueous effluents by *adsorption*.

For that, we carried out on the one hand, a characterization physicochemical of the mycelial biomass and on the other hand, we have established the isotherms of adsorption with the variation of certain physicochemical parameters (initial concentration in biomass and metal, temperature, pH and stirring velocity).

In addition, the exploitation of the isotherms of adsorption calling upon mathematical models traditional showed that adsorption can be governed by the isotherm to **Langmuir**.

Key words: adsorption, mycelial, isothermal, biomass, metal pollutants.

liste des principaux symboles

b : constante de Langmuir	—
C : concentration du soluté en solution au temps <i>t</i>	(mg/l)
C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	(mg/l)
C_s : concentration du soluté à la surface de la particule	(mg/l)
C₀ : concentration initiale du métal en solution	(mg/l)
D_i : coefficient de diffusion intraparticulaire	(m ² /s)
d_{app} : densité apparente du biosorbant	—
d_p : diamètre moyen du grain de biomasse	(m)
d_r : densité réelle du biosorbant	—
Hu : l'humidité en pourcentage massique	(%)
K : constante de Freundlich	—
K_d : constante de dissociation	—
K_i : coefficient de diffusion intraparticulaire	(mg/g s ^{0,5})
k₁ : constante de vitesse d'adsorption	(s ⁻¹)
k₂ : constante de vitesse d'adsorption	(g mg s ⁻¹)
M : masse du biosorbant	(g)
m : concentration en biomasse	(kg/m ³)
n : constante de Freundlich	—
q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à un instant <i>t</i>	(mg/g)
q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre	(mg/g)
q_m : capacité d'adsorption ultime	(mg/g)
S : l'air de surface externe par unité de volume de la solution	(m ⁻¹)
t : temps	(s)
ρ_{app} : masse volumétrique apparente	(kg/m ³)
β_L : coefficient de transfert de matière externe	(m/s)
ξ : potentiel de zêta	volt

Liste des tableaux

Tableau (II.1) : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.

Tableau (II.2) : Concentrations moyennes de métaux dans quelques effluents industriels et lixiviats de terrains de remblais.

Tableau (II.3) : Formes de quelques métaux lourds dans les eaux.

Tableau (II.4) : Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable.

Tableau (II.5) : Teneurs limites des éléments à caractère toxique.

Tableau (III.1) : Les différences entre la physisorption et la chimisorption

Tableaux (VI.1) : Humidité de la biomasse prise sous deux états différents.

Tableau (IV.2) : Densité apparente de la biomasse prise sous deux états différents.

Tableau (IV.3) : Densité réelle de la biomasse prise sous deux états différents.

Tableau (IV.4) : Potentiel zêta de la biomasse prise sous deux états différents.

Tableau (IV.5) : Caractéristiques physiques de la biomasse.

Tableau (IV.6) : Analyse de la boue en éléments organiques.

Tableau (V.7) : Analyse de la boue en composés inorganiques.

Tableau (V.1) : Caractéristiques chimiques des métaux utilisés sous forme de sels.

Tableau (V.2) : Quantités de métaux adsorbés à l'équilibre pour les deux types de biomasse.

Tableau (V.3) : Valeurs des constantes de Langmuir du Cu, Cr et Zn .

Tableau (V.4) : Valeurs des constantes de Freundlich du Cu, Cr et Zn.

Tableaux (V.5) : Constantes de vitesse d'adsorption.

Liste des figures

Figure (I.1) : Enveloppe des bactéries Gram-positives.

Figure (I.2) : Architecture du peptidoglycane.

Figure (I.3) : Structure chimique de l'acide teichoïque.

Figure (III.1) : Représentation des étapes de biosorption.

Figure (III.2) : Isotherme de type I.

Figure (III.3) : Isotherme de type II.

Figure (III.4) : Isotherme Type III.

Figure (III.5) : Isotherme de type IV.

Figure (III.6) : Isotherme de type V.

Figure (IV.1) : Spectre infrarouge de *S.rimosus* brute.

Figure (IV.2) : Spectre infrarouge de *S.rimosus* traitée avec NaOH.

Figure (IV.3) : la biomasse brute observée par le microscope Électronique à balayage (x5000).

Figure (V.1) : Schéma du dispositif expérimental.

Figure (V.2) : Cinétique d'adsorption du Cuivre, chrome et du Zinc (biomasse traitée).

Figure (V.3) : Cinétique d'adsorption du Cuivre, chrome et du Zinc (biomasse brute).

Figure (V.4) : Evolution du pH en fonction du temps (Biomasse brute).

Figure (V.5) : Evolution du pH en fonction du temps (Biomasse traitée).

Figure (V.6) : Evolution de $[Na^+]$ en fonction du temps (Biomasse traitée).

Figure (V.7) : Variation de la capacité de fixation du Cu (II), du Cr(VI) et du Zn (II) en fonction du pH initial.

Figure (V.8) : Influence de la concentration de la biomasse sur le taux d'élimination des ions Cu^{2+} , Cr^{6+} et Zn^{2+} .

Figure (V.9) : Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption de Cu (II), Zn(II) et Cr(VI).

Figure (V.10) : Influence de la température sur la capacité d'adsorption du Cu (II), Zn(II) et Cr(VI).

Figure (V.11) : Influence de la concentration initiale des métaux sur la capacité de biosorption.

Figure (V.12) : Isotherme de biosorption du Cuivre.

Figure (V.13) : Isotherme de biosorption du Zinc.

Figure (V.14) : Isotherme de biosorption du Chrome.

Figure (V.15) : Isotherme de Langmuir du Cuivre.

Figure (V.16) : Isotherme de Langmuir du Zinc.

Figure (V.17) : Isotherme de Langmuir du chrome.

Figure (V.18) : Isotherme de Freundlich du Cuivre.

Figure (V.19) : Isotherme de Freundlich du Zinc.

Figure (V.20) : Isotherme de Freundlich du Chrome.

Figure (V.21) : Détermination de la constante de vitesse de biosorption du Cu (II).

Figure (V.22) : Détermination de la constante de vitesse de biosorption du Zn (II).

Figure (V.23) : Détermination de la constante de vitesse de biosorption du Cr(VI).

SOMMAIRE

Introduction générale.....1

❖ PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : Généralité sur les biomasses

I.1 Introduction2

I.1-Définition des biomasses2

I.2.1- définitions des bactéries.....2

I.2.2- Les bactéries du genre Streptomyces Rimosus2

I.2.3- Importance des bactéries3

I.2.3.1- Importance des bactéries dans le traitement des eaux3

I.2.3.2- Importance des bactéries dans le domaine industriel3

I.3- Classification des biomasses.....3

I.4- Les différents mécanismes de biosorption.....4

I.5-Les biosorbants et leurs domaines d'application.....5

I.6- Les constituants du biosorbant sélectionné.....6

I.6.1- La paroi6

I.6.1.1- Le peptidoglycane7

I.6.1.2- Acide teichoïque.....7

I.6.2- La membrane cytoplasmique.....8

I.6.3- Le cytoplasme.....8

CHAPITRE II : Généralité sur les polluants métalliques

II.1-Introduction.....	9
II.2- Sources de pollution par les ions métalliques.....	9
II.3- Formes des métaux lourds dans les eaux.....	12
II.4-Toxicité des ions étudiés (Zn, Cr,Cu).....	13
II.4.1- Effets toxiques du zinc.....	13
II.4.2- Effets toxiques du cuivre.....	13
II.4.3- Effets toxiques du chrome.....	14
II.5- impact des polluants métalliques sur l'environnement.....	15
II.6- procédés de traitement des eaux.....	15
II.6.1- La précipitation chimique.....	16
II.6.2- La cémentation.....	16
II.6.3- La coagulation –floculation.....	16
II.6.4- La neutralisation.....	16
II.6.5- L'électrolyse.....	17
II.6.6- Les résines échangeuses d'ions.....	17
II.6.7- Les procédés membranaires.....	17
II.6.7.1- La nano filtration.....	17
II.6.7.2- L'ultrafiltration.....	18
II.6.7.3- L'électrodialyse	18
II.6.8- L'adsorption	18
II.7- Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable.....	19
II.8- normes de rejets.....	19
II.9- recyclage des polluants métalliques.....	21

CHAPITRE III : L'adsorption

III-1- Introduction.....	22
III-2- Définitions.....	22
III-3- Les adsorbants.....	22
III-4- Principaux types d'adsorbants.....	23
III-5- Origine et types du phénomène d'adsorption.....	24
III-5-1- Origine.....	24
III-5-2- Types d'adsorption.....	24
III-6- Mécanisme d'adsorption.....	26
III-7- Cinétique d'adsorption.....	26
III-7-1- Constantes de vitesse d'adsorption.....	27
III-7-2- Modèles de transfert de matière externe.....	28
III-7-3- Modèle de transfert de matière intra particulaire.....	29
III-8- Facteurs influençant l'adsorption.....	29
III-8-1- La nature de l'adsorbant.....	29
III-8-2- Le type d'adsorbant.....	29
III-8-3- La nature de l'adsorbât.....	30
III-8-4- Les concentrations des substances à adsorber.....	30
III-8-5- La nature du milieu.....	30
III-8-6- Les facteurs physiques.....	30
III-9- Domaine d'application de l'adsorption.....	30
III-10- Classification des isothermes d'adsorption.....	31
III-11- Les modèles d'adsorption en phase liquide.....	33
III-11-1- Adsorption en monocouche.....	33
III.11.1.1- Modèle de Langmuir.....	33
III.11.1.2- Modèle de Freundlich.....	34

III-11-2- Adsorption en multicouches.....	34
---	----

❖ PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV : Les caractéristiques du biosorbant sélectionné

IV-1- Introduction.....	35
IV-2- Prétraitement de la biomasse.....	35
IV-3- Caractéristiques physico-chimiques.....	36
IV-4- Caractéristiques structurales.....	39
IV-4-1- Interprétation de la spectroscopie infrarouge.....	39
IV-4-2- Analyse élémentaire de la biomasse brute.....	43
IV-4-3- Analyse par le microscope à balayage.....	43
IV-5- Conclusion.....	44

CHAPITRE V : Protocole expérimental et interprétation des résultats

V.1-Introduction	45
V.2- Mode opératoire.....	45
V.3- Résultats et interprétations	46
V.3.1- Etude cinétique.....	46
V.3.2-Etude du mécanisme biosorption.....	47
a- Evolution du pH en fonction du temps.....	49
b- Evolution de la concentration en Na^+ en fonction du temps.....	50
V.3.3-Influence du pH initial sur la capacité de fixation de la biomasse.....	51
V.3.4- Influence de la concentration en biomasse.....	52

V.3.5- Influence de la vitesse d'agitation.....53

V.3.6-Influence de la température.....55

V.3.7- Influence de la concentration initiale du métal.....55

V.3.8- Isotherme d'adsorption.....57

 V.3.8.1- Type d'isotherme.....57

 a- Modèle de Langmuir.....58

 b- Modèle de Freundlich.....60

 V.3.8.2- Constantes de vitesse de biosorption.....62

Conclusion générale65

👉 INTRODUCTION GÉNÉRALE

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

Il est vrai que l'accroissement industriel comporte d'immenses bénéfices. Cependant, le revers de la médaille fait que cet essor industriel s'accompagne des nuisances qui se répercutent à court ou long terme, sur notre environnement à travers la chaîne alimentaire de laquelle nous dépendons.

L'industrialisation s'étendant de plus en plus, les rejets augmentent sans cesse et s'accumulent dans l'air, l'eau et la terre et les matières premières se sont raréfiées. Les rejets classiques contiennent une grande variété de polluants dont les métaux lourds toxiques pour l'environnement et pour l'homme.

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

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

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

L'objectif de notre étude est de valoriser une biomasse mycélienne « Streptomyces rimosus » par la mise en œuvre d'un procédé d'épuration d'eau contenant des ions métalliques en mettant en évidence l'influence de plusieurs paramètres physiques et chimiques sur les performances de la biosorption du cuivre, du zinc et du chrome simultanément.

Partie théorique

Chpitre I :

Généralités sur les biomasses

I.1-Introduction :

Des résultats forts variables ont été enregistrés avec des bactéries, des levures, des champignons, des moisissures et des algues, qui s'avèrent être un outil idéal (biosorbant). Ils ont la capacité d'adsorber des substances toxiques et étrangères présentes dans les effluents grâce à leur vaste réseau de pores microscopiques de différents diamètres qui deviennent des pièges pour les substances toxiques. Le phénomène par lequel les biomasses captent et retiennent les substances étrangères est connu sous le nom de biosorption.

La biosorption se base sur la propriété que possèdent certaines biomasses (bactéries, algues, champignons, végétaux,...) à capter des ions métalliques (Pb, Cr, Zn, Cu,...) et des radionucléides (uranium, thorium,...) à leurs surface. La fixation de ces ions aux groupements chimiques fonctionnels des constituants de la paroi cellulaires aboutit à la formation de complexes organométalliques insolubles.

La biomasse utilisée dans notre étude représente un rejet du complexe de fabrication des antibiotiques SAÏDAL de Médéa. Cette biomasse se trouve sous forme de grands blocs stratifiés, tendres, humides, de couleur marron friable et d'aspect terreux avec une odeur caractéristique.

I.2- Définition des biomasses :

I.2.1- Définition des bactéries :

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires dont les dimensions sont de l'ordre de micromètre, ce sont des procaryotes (pas de membrane nucléaire, l'ADN se trouve dans le cytoplasme) ; et aussi des organismes qui ont tendance à s'assembler en groupe de deux ou en colonies, la surface de la bactérie est égale à 9 millions fois son volume, ce qui signifie que la surface externe de la bactérie est en contact très étroit avec son environnement [1].

I.2.2- Les bactéries du genre *Streptomyces rimosus* (biomasse sélectionnée) :

Les bactéries du genre *Streptomyces* appartiennent à la famille des actinomycètes, ce sont des bactéries filamenteuses, à coloration gram-positive. Leur appartenance aux bactéries n'a pas toujours été reconnue du fait de leur morphologie caractéristique du champignon [2].

Les *Streptomyces* jouent un rôle important dans la décomposition et la minéralisation des matières organiques grâce à la production de nombreuses enzymes extracellulaires [2].

Les *Streptosmyce* forment un vrai mycélium, mais ils se reproduisent à l'aide de cellules spécialisées immobiles, qui sont alignées en chaînes à l'extrémité des hyphes aériens, le développement du mycélium est à la fois souterrain et aérien.

En 1950, on a découvert que les *Streptomyces rimosus* élaboraient l'oxytétracycline qui est un bactériostatique vis-à-vis de nombreuses bactéries gram positives et gram négatives.

Les *Streptomyces* produisent environ deux tiers de tous les antibiotiques connus, l'abondance et la diversité structurale des antibiotiques synthétisés par ces bactéries ne se retrouvent dans aucun genre bactérien.

Notre choix s'est porté sur cette biomasse pour les raisons suivantes:

- La biomasse à une morphologie filamenteuse, ce qui facilite la formation de flocc ainsi que leur séparation de la phase liquide,
- La biomasse peut être régénérée, ce qui permet sa réutilisation,
- La paroi cellulaire rigide de ces bactéries gram-positives contient de nombreux radicaux négatifs qui servent de sites actifs,
- Les sites actifs présentent une affinité pour les cations métalliques,

I.2.3- Importance des bactéries :

I.2.3.1-Importance des bactéries dans le traitement des eaux :

Lorsque les éléments sont présents dans l'eau sous forme soluble ou lorsque leur taille ne leur permet pas d'être piégés par les prétraitements physiques, sauf au prix d'un conditionnement physico-chimique on utilise le plus souvent un traitement biologique.

Il permet de faire passer les éléments présents sous forme soluble ou colloïdes en éléments floculables et de constituer des agrégats que l'on peut de nouveau séparer de la phase physique.

L'épuration biologique consiste à favoriser la prolifération des micro-organismes pour utiliser leurs aptitudes extraordinaires dans les conditions les mieux adaptées au résultat désiré.

I.2.3.2- Importance des bactéries dans le domaine industriel :

Les *Streptomyces* ont un rôle très important dans le secteur pharmaceutique, elles peuvent produire non seulement des antibiotiques mais aussi des agents antifongiques, antiviraux, antiparasitaires, antimoraux, insecticides et herbicides, des inhibiteurs d'enzymes et des immunomodulateurs [2].

I.3- Classification des biomasses:

Un nombre important de biosorbants est utilisé particulièrement pour décontaminer les eaux chargées en métaux lourds. On distingue :

- a)- les champignons filamenteux tels que *Rhizopus*, *Mucor*, *Penicillium* et *Aspergillus*,
- b)- les bactéries telles que *Pseudomonas putida*,
- c)- les algues telles que *Salvinia* et *Spirodela polyrhiza*,
- d)- les levures [6].

I.4-Les différents mécanismes de biosorption :

La biosorption est un phénomène physico-chimique très complexe et il n'existe actuellement que peu d'informations concernant son mécanisme. En général, les surfaces des cellules microbiennes sont anioniques, de ce fait les cations métalliques sont attirés et adsorbés [3]. Le mécanisme de biosorption est lié à la composition chimique de la paroi cellulaire, à la nature du cation ainsi qu'aux caractéristiques physico-chimiques du milieu réactionnel [4].

Dans le cas des bactéries grampositive, les parois contiennent des polymères nommés péptidoglycane et des acides teichoïdes. WALKER [5] a montré que le mécanisme de biosorption par *Bacillus subtilis*, implique un échange d'ions stoechiométrique ou une réaction chimique suivie par une précipitation ou une réaction chimique du métal. Les groupements carboxyles sont largement responsables de la fixation des cations métalliques. Ils sont les principaux sites de complexation des métaux divalents.

Selon le biosorbant utilisé, plusieurs mécanismes de biosorption sont proposés :

a. Cas des champignons :

Un champignon est un eucaryote défini par une structure filamenteuse appelée «mycélium», elle forme la partie végétative des champignons qui les différencie des autres organismes. Sa paroi contient une forte proportion d'une substance nommée chitine ou chitosane ainsi que des groupements anioniques.

Le mécanisme de biosorption a été étudié de manière approfondie sur la biomasse fongique *Rhizopus arrhizus* dans le cas particulier de l'uranium et du thorium. La complexité de la biosorption réside dans le fait qu'elle fait intervenir plusieurs phénomènes tels que la complexation, l'échange d'ion, l'adsorption,...

Dans ce cas, deux hypothèses ont été formulées :

1^{ère} hypothèse : Cas du *Rhizopus arrhizus* / uranium ou la biosorption fait intervenir trois processus :

- **processus A** : 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.
- **processus B** : adsorption de l'uranium sur la paroi.
- **processus C** : hydrolyse du complexe chitine / uranium formé durant le processus A.

2^{ème} hypothèse : Cas du système *Rhizopus arrhizus* / thorium, dans ce cas la biosorption fait intervenir deux processus :

- **Processus A** : formation d'un complexe entre le thorium et l'amine de la paroi cellulaire.

- **Processus B** : adsorption du thorium hydrolysé sur la couche extérieure de la paroi cellulaire du champignon.

Ces deux processus apparaissent indépendants, contrairement au système *Rhizopus arrizus* / uranium.

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

La biomasse *Rhizopus arrizus* a été également utilisée pour adsorber d'autres métaux lourds tels que le zinc, le cadmium et le plomb.

b- Cas des bactéries :

Les bactéries sont des procaryotes, ce sont les plus petits organismes connus doués de métabolisme capable de croître et de se diviser au dépend de substance nutritives. On distingue les bactéries GRAM⁺ et GRAM⁻ selon la composition de leur paroi.

Dans le cas des bactéries GRAM⁺, la capacité d'adsorption est élevée du fait que la paroi a une forte densité de charge de peptidoglycane responsables de l'adsorption et de la complexation des métaux, en particulier des cations métalliques divalents.

Dans le cas particulier du *Bacillus*, le mécanisme consiste en une adsorption, une complexation et une précipitation des métaux dans la paroi cellulaire, l'acide techoïque étant un site d'adsorption important. Les protéines sont également efficaces pour la complexation des métaux.

c- Cas des actinomycètes :

Comme tous les Actinomycètes sont GRAM⁺, le mécanisme de biosorption de ces derniers est équivalents à celui des bactéries GRAM⁺.

I.5- Les biosorbants et leurs domaines d'application:

Il existe des quantités importantes de biomasses constituées principalement de boues mycélium qui n'ont pas trouvé jusqu'à présent de valorisation intéressante et qui sont capable d'adsorber naturellement certains éléments toxiques.

Il s'agit de résidus de fermentation industrielle productrice d'enzymes, de vitamines, d'acides organiques ou d'antibiotiques (dont 60 % sont produits par les *Streptomyces*) ; ces biosorbants pouvant être régénérés, s'avèrent sélectifs, performants et très économiques.

Leur utilisation semble particulièrement intéressante dans les domaines d'applications suivants : [7]

- ❖ détoxification des eaux riches en métaux ;
- ❖ décontamination des eaux usées radioactives ;
- ❖ récupération des métaux précieux en solution très diluée ;

- ❖ récupération des métaux dans les solutions de traitements des minerais.

Les avantages que présentent les procédés de traitement des effluents industriels par biosorption et que l'on ne trouve pas dans les procédés conventionnels sont :

- La capacité d'adsorber de très faibles concentrations <1mg/l de métaux présents dans les solutions,
- La capacité d'adsorber sélectivement un métal tout en laissant les autres métaux en solution,
- La capacité d'éliminer les métaux en solutions en présence de contaminants organiques ou de concentrations élevées en sels de calcium, manganèse, potassium ou sodium,
- La réutilisation de biosorbants plusieurs fois après régénération,
- La disponibilité de biosorbant à très bon marché.

Les réacteurs qui sont actuellement les plus utilisés pour la récupération des métaux, sont : les réacteur batch, les réacteurs à lit fixe et, les réacteurs à lit fluidisé.

I.6- Les constituants du biosorbant sélectionné :

I.6.1- La paroi :

La paroi cellulaire est le siège du phénomène de biosorption, chez les *Streptomyces rimosus* gram-positives. Cette paroi est constituée d'un polymère appelé peptidoglycane et d'acide teichoïque comme le montre le schéma suivant (Figure I.1).

La structure de la paroi des bactéries gram-positives est épaisse de 15-80 nm. Elle protège la cellule et confère sa forme à la bactérie.

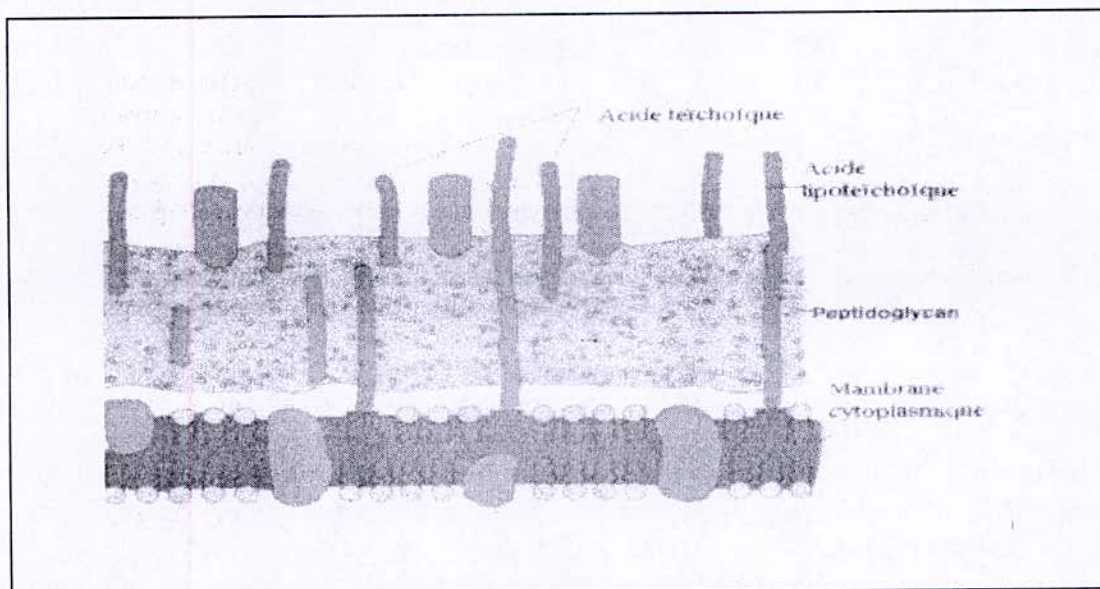


Figure (I.1) : Enveloppe des bactéries Grampositive [8].

I.6.1.1- Le peptidoglycane :

C'est l'élément structural de base. Il s'agit d'un glucosaminipeptide comportant une molécule de N acétylglucosamine (NAG) et une molécule d'acide acétylmuramique (RAM) reliées entre elles par une liaison β -glucosidique (Figure I.2).

L'acide acétyl muramique (RAM) est en outre associé à une courte chaîne peptidique de quatre acides aminés appelés térapeptide. Il comporte deux alanines (Ala), un acide glutamique (Glu) et un acide L.L diaminopimélique (DAP) [9].

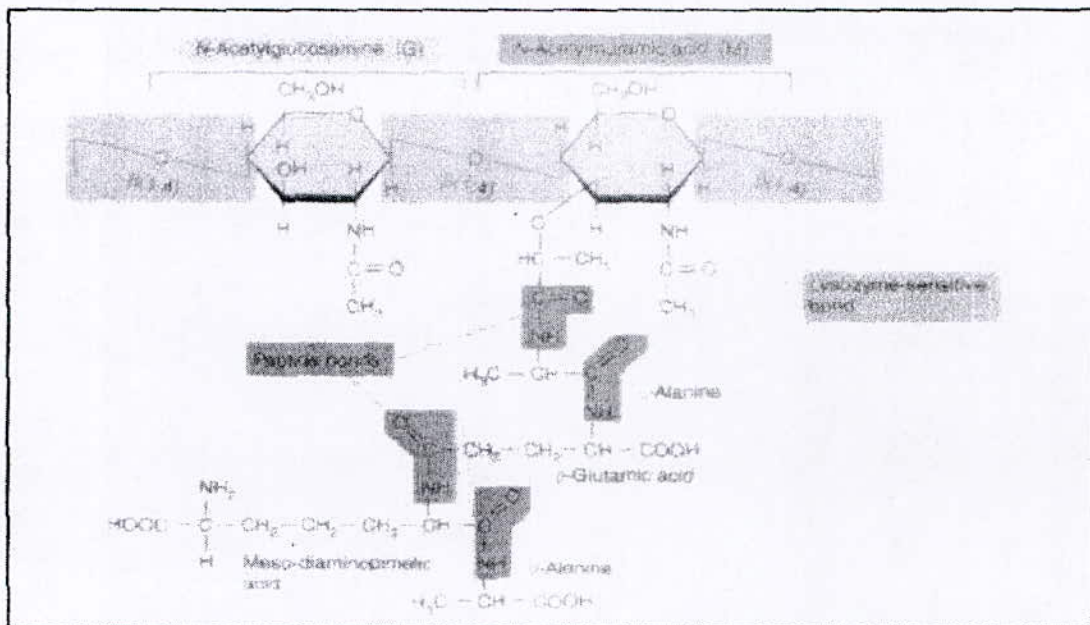


Figure (I.2) : Architecture du peptidoglycane [8].

I.6.1.2- Acide teichoïque :

Les acides teichoïques représentent le deuxième composant des bactéries gram-positives. Ils constituent jusqu'à 50% du poids sec de la paroi et 10% du poids de la cellule totale. Ce sont des polymères de glycérol ou de ribitol liés par des groupes de phosphate. Les acides teichoïques sont associés en plus à des sucres et à des acides aminés. La charge négative des acides teichoïques contribue négativement à la charge de l'enveloppe gram-positives des cellules.

L'acide teichoïque, se compose de glycérol, de phosphate, de ribitol d'alcool, de sucre, ce produit en polymère jusqu'à 30 unités (figure I.3).

Du fait de sa propriété ionique, l'acide teichoïque offre des sites actifs qui adsorbent les cations métalliques et joue donc un rôle prédominant dans les mécanismes de biosorption [10].

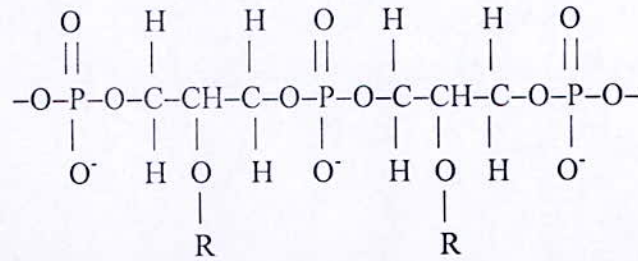


Figure (I.3) : Structure chimique de l'acide teichoïque [10].

I.6.2- La membrane cytoplasmique :

La membrane plasmique se situe immédiatement sous la paroi, elle entoure le cytoplasme. Elle est mince, de l'ordre de 8 nm, constituée d'une double couche de phospholipides dont les pôles hydrophobes sont faces, entourant les protéines. Les molécules qui la constituent sont mobiles et «flottent» dans son épaisseur lui donnant une grande plasticité. Parmi les diverses protéines, certaines sont constitutives, d'autres ont un rôle de transport permettant le passage de diverses molécules ou ions (Na, K, Cl, sucre, aminoacides ou oligopeptides). Elle contrôle donc les entrées et les sorties de la cellule.

I.6.3- Le cytoplasme :

Il contient essentiellement les ribosomes qui assurent les synthèses protéiques en traduisant le ARN message ; ils sont en étroit contact avec le matériel nucléaire.

L'acide désoxyribonucléique (ADN) et l'acide ribonucléique (ARN) sont des polymères de nucléotides, formés de purines, de pyrimidines et de bases azotés liées à des sucres phosphorylés.

Chapitre II :

Généralités sur les polluants métalliques

II.1- Introduction :

La pollution de l'eau et la dégradation de sa qualité sont en général provoquées par l'action de l'homme sur son milieu, elle est par conséquent, très ancienne, et augmente avec l'utilisation croissante et quasi universelle de nouveaux produits polluants chimiques (insecticides, engrais, détergents, colorants...). Les substances nocives dissoutes ou en suspension migrent dans les sols et dans les nappes souterraines, et peuvent être entraînées par les cours d'eau très loin des lieux d'émission, jusqu'à la mer.

La pollution des eaux de diverses natures et de diverses origines se manifeste généralement sous quatre formes principales : elle peut être d'origine organique, micro biologique, toxique (minérale et organique) ou enfin être uniquement d'origine minérale par le rejet [11]. Les substances minérales toxiques sont : les sels à fortes concentration, les ions métalliques rejetés par les effluents industriels dans les eaux d'égouts et qui perturbent l'activité bactérienne en station de traitement.

Les concentrations résiduelles peuvent causer une modification du milieu récepteur qui se traduit indirectement et à plus ou moins long terme, par des conséquences néfastes sur l'individu [11].

Certains métaux peuvent être toxiques, tels que le cadmium, le chrome, le mercure, le plomb, le nickel, l'arsenic et le sélénium, soit directement par contact ou ingestion, soit indirectement par accumulation dans l'organisme. D'autres éléments quant à eux sont considérés comme indésirables et peuvent présenter des désagréments d'ordre organoleptique par la modification du goût, la saveur ou la coloration comme le cas du cuivre, zinc, fer, manganèse et aluminium[12].

II.2- Sources de pollution par les ions métalliques :

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes. Leur entrée peut être le résultat soit de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole. Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses mais sporadiques dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma (Zoller, 1984). Les principales sources de mercure atmosphérique, par exemple, proviennent du dégazage des terres et des océans (GESAMP, 1988). Compte tenu de la toxicité des métaux lourds, il importe d'en connaître la source et de savoir ce qu'ils deviennent dans l'environnement.

Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- 1- Effluents d'extractions minières
- 2- Effluents industriels
- 3- Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains

- 4- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides
- 5- Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides
- 6- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles
- 7- Activités pétrochimiques

Le tableau (II.1) présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

Tableau (II.1) : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

Dans quelques pays africains, les activités minières sont à l'origine d'importants apports de métaux lourds dans l'environnement; citons par exemple le mercure en Algérie, l'arsenic en Namibie et en Afrique du Sud, l'étain au Nigeria et au Zaïre, et le cuivre en Zambie.

Pour la plupart des métaux lourds, les émissions anthropogènes sont égales ou supérieures aux émissions naturelles. La combustion d'essence au plomb dans les automobiles, par exemple, est responsable de la vaste diffusion du plomb dans le monde. Pour le mercure, par contre, plusieurs rapports (Hutchinson et Meema, 1987, GESAMP, 1988) semblent indiquer que les émissions naturelles sont quantitativement plus importantes que les apports d'origine anthropogène.

Tableau (II.2) : Concentrations moyennes de métaux dans quelques effluents industriels et lixiviats de terrains de remblais ($\mu\text{g/ml}$)

Emplacement	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe	Ni	Co	Référence
GHANA										
Effluents d'usines textiles			0,65	2,75	0,50		0,3 1			Biney, 1991a
Effluents de mines d'or	0,06		1,79	8,91	1,16		9,7 4			Biney, 1991a
Lixiviats de résidus de broyages miniers	0,06		2,68	9,32	1,16		14, 9			Biney, 1991a
Lixiviats de remblais	<0,0 1		0,08	0,19	0,49		12, 3			Environmental Management Associates, comm.pers.
NIGERIA										
Effluents d'usines textiles		<0,1 0	<0,1 0	0,12	<0,0 5	0,8 3	0,5 0	<0,1 0	<0,1 0	Osibanjo, 1991
Effl. d'usine de boissons alcoolisées non		<0,1 0	0,02	<0,1 0	0,05	0,4 0	2,4 0	0,02	0,90	Osibanjo, 1991
Effluents d'aciéries		0,10		0,70	2,3			0,90		Nriagu <i>et al.</i> , 1987
Effluents de raffineries		0,05	0,20	0,14	0,25		1,4 5		1,8	Kakulu and Osibanjo, 1992; Osibanjo <i>et al.</i> , 1988
Lixiviats de remblais (frais)		0,10	0,10	0,50		13, 5	87, 2	2,7	2,6	Adedayo, 1990
Lixiviats de remblais (âgés)		0,10		0,50		3,8	31, 2	2,0		Adedayo, 1990
KENYA										
Lixiviats de remblais					13,2		399			Bryceson <i>et al.</i> , 1990
TANZANIE										
Effl. d'usines produisant des batteries	2,65									Semueta., 1986

Il ressort de ces considérations que l'établissement d'un inventaire de ces ressources et la quantification des charges en métaux lourds ont des tâches qui s'imposent. A l'évidence, ce travail doit être effectué pays par pays, l'objectif final étant d'obtenir un tableau d'ensemble, régional et continental, du problème.

Le tableau (II.2) montre les concentrations de métaux relevées dans des effluents industriels et dans des lixiviats de terrains de remblais dans les pays africains.

II.3-Forme des métaux lourds dans les eaux :

Les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous formes suivantes [13] :

- ◆ Colloïdale,
- ◆ Soluble,
- ◆ En suspension.

Le tableau (II .3) qui suit indique les différentes formes sous lesquelles on trouve les métaux lourds dans les eaux [14]

Tableau (II.3) : Formes de quelques métaux lourds dans les eaux

Métaux lourds	Symbole chimique	Formes des métaux dans les eaux	
Cadmium	Cd total	-Cd en suspension	
		-Cd	-Sous forme ionique
		dissous	-Sous forme complexe
Chrome	Cr total	-Cr en suspension ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)	
		-Cr	$-\text{Cr}^{+6}$
		dissous	$-\text{Cr}^{+3}$
Plomb	Pb total	-Pb en suspension (phosphate, carbonate, hydroxide, sulfure)	
		-Pb dissous Pb^{+2}	
Cuivre	Cu total	-Cu en suspension	
		-Cu	-Sous forme ionique Cu^{+2} essentiellement, mais possibilité de Cu^{+1}
		dissous	Sous forme complexe
Etain	Sn total	-Sn en suspension (oxyde,...)	
		-Organostannique	
		-Sn dissous Sn^{+2} , Sn^{+4}	
Nikel	Ni total	-Ni en suspension [$\text{Ni}(\text{OH})_2$, cyanure de Ni, carbonte]	
		-Ni	-NI ionique Ni^{+2}
		dissous	-Ni complexe (cyanure, EDTA,...)

II.4- Toxicité des ions étudiés (Zn , Cr, Cu) :

Un toxique est tout facteur, chimique ou biologique créant une source de pollution potentielle. Il existe actuellement une multitude de composés dans le sol, l'air, l'eau, et les aliments. Si dans la majorité des cas, la contamination du milieu ambiant ou celle de la nourriture des animaux et de l'homme demeure involontaire, il en existe bien d'autres où elle est quasiment délibérée [15].

Il est évident que si certains de ces éléments : le cuivre, le plomb, le zinc, l'aluminium, le cadmium, le chrome, le nickel, le mercure et le fer, le fluor et l'iode, ont un rôle physiologique vital, il n'en demeure pas moins qu'ils deviennent tous toxiques à de fortes concentrations [16].

L'effet sur l'individu après en avoir ingéré une certaine quantité, sous une forme aqueuse ou solide, est différente suivant chaque élément : l'hypertension, le cancer, provocation des lésions aux reins, diminution du tonus musculaire du cœur... etc.

II.4.1- Effets toxiques du zinc :

Des études [17] ont montré qu'une carence en zinc peut provoquer certains infantilismes. La dose quotidienne de zinc nécessaire à l'homme adulte a été fixée à 0,3 mg/kg, quantité facilement disponible dans des conditions normales d'alimentation.

Des effets tératogènes ont été signalés chez les moutons, ainsi qu'une rupture du métabolisme du cholestérol chez l'homme ; ces deux manifestations sont dues aux effets nocifs de forte concentration du zinc sur le métabolisme [15].

La présence de zinc dans les eaux de boisson n'affecte pas la santé de l'homme mais a un effet gênant, car il lui confère un goût désagréable qui peut être détecté selon les personnes, quand sa concentration est comprise entre 4,3 et 8,6 mg/l. En vue de limiter cet effet gênant, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande que les eaux destinées à la consommation ne contiennent pas plus de 5 mg/l de zinc [5,6]. Ce qui n'est pas le cas des fumées de zinc et principalement d'oxyde de zinc qui inhalées par l'homme causent une fièvre qui n'est cependant pas fatale [12,17].

Concernant les animaux, des expériences menées sur ces derniers ont montré que des concentrations de zinc de 400 à 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sont toxiques pour les rats alors que les chiens et les chats semblent plus résistants puisque ils tolèrent des doses quotidiennes de 1 μg de zinc lorsqu'ils sont exposés pendant de longues périodes à des fumées d'oxydes de zinc [17].

Parmi tous les organismes aquatiques, les poissons sont les plus sensibles au zinc. Pour la plupart des poissons testés, la concentration létale se situe entre 0,01 et 10 mg/l [15].

Le zinc peut augmenter le pouvoir infectieux du virus vis-à-vis des poissons. Il se produit un ralentissement des processus biologiques dans l'eau, se traduisant par une diminution de la respiration aérobie et une forte perturbation de l'assimilation de l'azote. L'appareil chlorophyllien des végétaux est détérioré par les sels de zinc [15,17].

II.4.2- Effets toxiques du cuivre :

Le cuivre est un élément essentiel pour l'homme et pour les mammifères de façon générale. Il rentre dans la composition d'un certain nombre de protéines spécifiques. L'organisme humain en contient 100 à 150 mg, il en ingère quotidiennement environ 4 à 5 mg de cuivre sous forme d'oligo-élément, mais environ 2 mg par jour sont nécessaires pour la santé. [19].

La toxicité par le cuivre est relativement commune chez les animaux, et est inhabituelle chez l'homme.

Les cas d'intoxication aiguë chez l'homme sont dus le plus souvent à l'ingestion accidentelle ou volontaire d'importantes quantités de cuivre. Leurs manifestations sont peu caractéristiques : nausées, vomissements, diarrhée et douleurs abdominales survenant après l'ingestion de plus de 10 mg d'ions cuivriques [12].

Il existe une maladie génétique, syndrome de Wilson, qui se traduit par une incapacité de l'organisme humain à réguler sa concentration en cuivre, ce qui a pour conséquence une accumulation du cuivre, en fonction de l'âge dans différents organes dont principalement le foie. Cette accumulation du cuivre dans l'organisme entraîne des troubles au niveau du foie, du système nerveux central, des reins et des yeux. La norme européenne concernant le cuivre dans les eaux de boisson est de 0,05 mg/l. La norme américaine est de 1 mg/l. Cette teneur en cuivre dans l'eau de consommation est réglementée non pas pour des raisons de toxicité mais parce que sa présence pour des concentrations qui dépassent 1 mg/l confère à l'eau un goût amer qui la rend pratiquement inconsommable [19,18].

Chez les animaux, la toxicité aiguë du cuivre se manifeste comme pour l'homme, la mort survient généralement dans un délai de 24 à 48 heures. L'intoxication chronique, plus fréquente que l'empoisonnement brutal, est caractérisée par : des tremblements, une perte d'appétit, ainsi qu'une crise hémolytique qui occasionne la jaunisse.

Une concentration en cuivre de 0,1 mg/l est suffisante pour réduire la photosynthèse d'une algue géante de 50 % en deux à cinq jours et de 70 % en sept à neuf jours. Certains auteurs ont conclu que l'accumulation du cuivre dans les algues résulterait d'une augmentation des ions cuivre Cu^{2+} liés à la membrane cellulaire, entraînant ainsi une augmentation de la perméabilité de celle-ci, et en conséquence une sortie excessive de potassium K^+ [19].

Le cuivre apparaît toxique vis-à-vis des micro-organismes, car les concentrations en cuivre aussi petites que 0,1 à 0,5 mg/l sont toxiques pour les bactéries [15,19].

II.4.3- Effets toxiques du chrome :

Bien que le chrome trivalent (Cr III) présent dans les aliments et les suppléments est bénéfique, le chrome hexavalent (Cr VI) est hautement toxique. Il peut en effet entraîner des troubles hématologiques comme l'hémochromatose et il est associé à certains cancers. Le chrome hexavalent est largement utilisé dans l'industrie de l'acier et du tannage du cuir. Il sert aussi à la fabrication de pigments, au traitement des surfaces métalliques et à la préservation du bois. Le corps est capable de transformer de très petites quantités de chrome hexavalent en

chrome trivalent par le biais de l'acidité de l'estomac, mais cette capacité est facilement dépassée en cas de pollution environnementale.

Quelques cas de toxicité rénale ont été rapportés chez des personnes ayant absorbé des doses supérieures à 1 000 µg par jour, mais le lien direct avec la consommation de chrome n'a pas toujours été clairement établi. Au cours des études cliniques, les doses journalières variant entre 200 µg et 600 µg par jour n'ont provoqué que de légers troubles gastro-intestinaux.

De nombreuses études indiquent que le chrome trivalent n'est pas toxique, mais des essais indiquent que le picolinate de chrome pourrait être mutagène. La preuve que ces résultats peuvent être extrapolés à la santé humaine reste à faire.

II.5-Impact des polluants métalliques sur l'environnement :

Les métaux lourds (cadmium, arsenic, chrome, mercure, nickel, plomb, cuivre, zinc,...), bien qu'ils soient émis en faible quantité, constituent une pollution atmosphérique dont il faut se préoccuper vu leur toxicité et le risque de bioaccumulation. Présents à l'état de traces dans l'environnement et parfois nécessaires à faible dose à la vie, ils peuvent s'avérer toxiques lorsqu'ils s'accumulent dans les différents écosystèmes (air, eau, sol). Les métaux lourds, présents dans le sol, sont par ailleurs libérés par les précipitations acides, entraînés dans les eaux de surface et ils s'accumulent dans les alluvions. Les plus toxiques sont le cadmium, le chrome (VI), l'arsenic et le mercure.

Les émissions de métaux lourds ont une incidence sur la qualité de l'air ambiant. Chaque métal a un degré de toxicité et des effets spécifiques qui dépendent notamment de la voie de pénétration (respiration, ingestion, contact de la peau) mais tous les métaux lourds risquent à moyenne ou plus forte dose d'entraîner des troubles parfois très graves sur la santé humaine (allergies, troubles nerveux, difficultés respiratoires, affections cardio-vasculaires, effets cancérigènes (As, Cr, Ni,...)).

Les métaux lourds ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation le long de la chaîne alimentaire. Ils ont aussi des effets négatifs sur les végétaux.

En ce qui concerne les dioxines, une exposition peut entraîner différents troubles sur la santé humaine tels que des lésions sur la peau pour les expositions à doses élevées à court terme et une diminution du système immunitaire, des atteintes au système nerveux, au système endocrinien et aux fonctions de reproduction pour les expositions à plus long terme.

II.6- Procédés de traitement des eaux métallifères :

Depuis les années soixante-dix, les technologies de récupération des métaux en solution ont pris un essor important suite à l'apparition de réglementations sévères quant à leur présence dans les eaux usées aussi bien urbaine, qu'industrielle [20].

Les principaux types de procédés utilisés pour l'élimination des métaux dans les eaux usées sont :

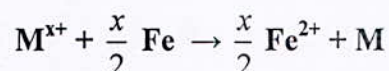
II.6.1-La précipitation chimique

La précipitation est une méthode très largement utilisée pour éliminer les composés solubles, le plus souvent minéraux, contenus dans les rejets, les métaux lourds à caractère toxique (Cu, Pb, Cd, Cr, Fe,...) sous forme d'hydroxydes par addition de soude, de chaux ou de carbonate de soude jusqu'au pH de solubilité minimale [21]. Elle représente, en effet 90 % des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds. On ajoute à l'eau résiduaire, un réactif appelé précipitant de manière à ce que le produit de la réaction présente une solubilité aussi faible que possible et puisse de cette façon être séparé de l'eau sous forme solide [20,19].

La précipitation à la chaux est la méthode la plus couramment employée car c'est la méthode la plus économique [19].

II.6.2- La cémentation

La cémentation ou « précipitation par contact » est probablement le procédé électrochimique de récupération le plus ancien. C'est une technique basée sur une réaction de déplacement électrochimique spontanée qui permet de remplacer le métal à éliminer par un métal moins toxique (tel que le fer) :



Un métal moins toxique est choisi pour son aptitude à réagir avec le métal à récupérer. Souvent un lit de limaille de fer en suspension dans un cylindre rotatif perforé dans lequel circule l'effluent est utilisé comme réacteur de cémentation [22].

II.6.3- La coagulation –floculation

En pratique les flocculants les plus courants sont : la chaux, les sels d'alumine, les sels de fer comme le chlorure ferrique, le sulfate ferrique ou le sulfate ferreux, les argiles polymères organiques tels que les polyélectrolytes cationiques ou anioniques.

La coagulation du zinc par les sels ferrique ou l'alumine est peu efficace, les taux d'abattement sont estimés respectivement à 53 et 39 %. La coagulation est aussi un procédé de clarification qui permet d'éliminer les matières en suspension et colloïdales [23].

II.6.4- La neutralisation

Les effluents de certaines industries présentent un pH dont la valeur n'est pas admissible pour leur rejet dans le milieu naturel, il est nécessaire de procéder à une neutralisation de l'eau résiduaire à caractère acide ou basique, qui consiste à une addition d'un produit chimique de pH opposé, de telle sorte que le pH final se rapproche de la neutralisation [24].

Par suite de très forte action toxique exercée par les eaux polluées en métaux lourds, il est généralement prescrit de les neutraliser à un pH d'environ 7,5 à 8,5 et de les rejeter dans l'émissaire [24].

II.6.5- L'électrolyse

L'électrolyse se produit par la décomposition, suite au passage d'un courant électrique, d'un corps ionisé en général dissous dans l'eau et dénommé électrolyte. Les électrolytes sont constitués au moins pour une partie d'ions porteurs d'une charge électrique positive (cations) ou négative (anions). C'est le comportement des électrons périphériques des atomes qui explique les réactions d'électrolyses [25].

La différence de potentiel entre deux électrodes crée un champ électrique entraînant le déplacement des particules chargées. Le courant électrique traversant l'électrolyte résulte de la migration des cations vers la cathode et des anions vers l'anode.

La récupération de certains métaux lourds tels que le cadmium, le chrome, le zinc, le nickel et le cuivre ont un intérêt beaucoup plus écologique qu'économique.

II.6.6- Les résines échangeuses d'ions

D'une façon générale, les échangeurs d'ions sont constitués de substances granulaires insolubles, minérales ou organiques, d'origines naturelle ou synthétique. Ce sont des matériaux possédant des groupes fonctionnels qui retiennent des ions inoffensifs tels que Na^+ , OH^- ou H^+ . C'est un procédé par lequel dans certaines conditions une substance insoluble (résine) échange ses ions inoffensifs positifs ou négatifs avec la solution [22,26].

Ceci dit, le mécanisme de l'échange d'ions est le suivant : lorsqu'on met une résine échangeuse d'ions au contact d'un électrolyte (par exemple solution de NaCl) il se produit principalement le phénomène suivant : si l'ion "libre" ou libérable à l'intérieur de la résine (par exemple H^+) est différent de l'ion en solution (par exemple Na^+) qui possède la même charge, des échanges ont lieu entre ces deux ions jusqu'à établissement d'un état d'équilibre [27].

Cette permutation appelée échange d'ions, permet de modifier la composition ionique du liquide à traiter sans modification du nombre total de charges existant dans ce liquide avant l'échange [28]. Elle présente l'intérêt de pouvoir traiter des effluents peu concentrés et d'atteindre facilement les normes de rejet. Un bon compromis pour ces résines est leur utilisation en traitement secondaire [22].

II.6.7- Les procédés membranaires

Ces procédés peuvent être définis comme des procédés de séparation en phase liquide par perméabilité à travers des membranes perméables sous l'action d'un gradient de pression.

II.6.7.1- La nano filtration

La nano filtration est le terme utilisé pour désigner une nouvelle technique séparative à membranes se situant entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å) d'où son nom [29].

Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 300 g/mol sont fortement retenus [28].

Les mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'osmose inverse et ceux de l'ultrafiltration.

II.6.7.2- L'ultrafiltration

L'ultrafiltration permet la séparation d'une solution en deux autres solutions : le concentrât (ou retentât), contenant les grosses molécules et quelques petites, et un perméat (ou ultras) ne contenant que des petites molécules. Cette technique utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm, elles laissent donc passer les particules les plus fines avec le solvant [22,29].

II.6.7.3- L'électrodialyse

Cette technique ne concerne que les solutions de produits ionisés. Elle utilise une membrane perméable aux ions. Une différence de potentiel électrique imposée crée une migration des ions vers l'une ou l'autre des électrodes qui subissent une protection de l'oxydation ou de la réduction du polluant sur leurs surfaces grâce à la présence d'une paire de membrane dont une est la membrane anionique et l'autre est la membrane cationique. Ces membranes sont des résines échangeuses d'ions [22,27].

II.6.8- L'adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques...) d'une manière plus au moins réversible, c'est à dire de modifier l'état d'équilibre du milieu. Il y'a transfert de matière de la phase aqueuse vers la surface solide par l'intermédiaire de liaison de type Van der Waals. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La qualité du soluté adsorbée est donc liée à la concentration résiduelle du soluté [28].

La technique la plus récente d'élimination et de récupération des ions métalliques dans les eaux se basant sur l'adsorption est la biosorption qui consiste en la fixation des métaux sur des biomasses de micro-organismes, de champignons, d'algues... cette technique permet en particulier d'utiliser des déchets végétaux ou de micro-organismes d'industries agro-alimentaires ou pharmaceutiques, comme sites pour la fixation des métaux [22].

Certaines méthodes conventionnelles telle que la précipitation engendrent des problèmes de salinité, de traitement des boues et une valorisation difficile de ces métaux, elles semblent parfois être inefficaces ou très coûteuses, à forte concentration en métaux. Les procédés les plus sophistiqués tels que la séparation par membranes, l'échange d'ions, bien que largement utilisés dans les procédés métallurgiques, sont relativement peu employés pour le traitement des effluents industriels.

Récemment, on a donc tenté de mettre au point des systèmes peu coûteux, l'un des traitements envisagés consiste à faire appel aux communautés microbiennes végétales ou animales et qui sont performantes et économiques.

II.7- Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable :

Les normes de potabilité admises pour les métaux lourds sont données dans le tableau (II.4), qui présente le seuil fixé par l'organisation mondiale de la santé (OMS).

Tableau (II.4) : Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable [30].

Métal	Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable ($\mu\text{g/l}$)
Arsenic	50
Chrome	50
Cuivre	100
Cadmium	5
Mercurure	1
Nikel	50
Plomb	50
Sélénium	10
Zinc	200

II.8- Normes de rejets :

Pour chaque pays, des normes de rejets des eaux résiduaires ont été établies donnant la concentration maximale que pourraient contenir ces eaux pour chaque métal jugé nocif à l'environnement.

Généralement, tout effluent traité, indépendamment de son niveau de traitement doit avoir une température inférieure à 30°C, et ne doit pas entraîner la destruction de la faune aquatique à 50 m de l'aval du point de rejet.

Nous résumons à titre indicatif dans le tableau (II.5), les normes de rejets des eaux résiduaires de l'activité de traitement de surface dans quelque pays industrialisés ainsi qu'en Algérie.

Tableau (II.5) : Teneurs limites des éléments à caractère toxique [10,39]

Paramètre de pollution	Concentration maximale en (mg / l)						
	France	Allemagne	Angleterre	Suisse	Etas-unis	Japon	Algérie
Éléments métalliques							
Aluminium	05	–	–	10	–	–	05
Cadmium	0,2	03	0,2–2	0,2	1,2	0,1	02
Chrome hexavalent	0,1	0,5	–	0,1	–	0,5	0,1
Chrome trivalent	03	–	–	02	–	–	03
Cuivre	02	01	0,5–5	0,1	4,5	03	03
Fer	02	02	05	01	–	–	05
Nickel	05	03	0,5–2	02	4,1	03	05
Plomb	01	–	0,5–2	01	0,6	01	01
Etain	02	–	–	02	–	–	–
Zinc	05	03	–	02	4,2	05	05
Al+Cd+Cu+Cr + Fe+Ni+Pb+Zn	15	–	–	–	–	–	–
Éléments anioniques							
Fluorure	15	20	–	–	–	15	–
Cyanure	0,1	–	01	–	1,2	01	0,1

II .9-Recyclage des polluants métalliques :

Il n'y a pas de recyclage des métaux lourds en général, mais un recyclage par filière. Les filières les mieux organisées sont évidemment celles où les masses à traiter sont les plus importantes. Ces filières sont cependant fragiles : baisse des cours de matières premières, flux d'approvisionnement inférieurs aux prévisions, organisation difficile, menace d'interdiction des produits... beaucoup d'éléments contribuent à fragiliser les filières de recyclage de métaux lourds.

Les principales filières sont passées en revue. Chacune présente quelques unes des difficultés particulières du recyclage des métaux lourds. L'une de ces difficultés concerne l'incertitude sur l'avenir des filières.

En effet, pour lutter contre les effets des métaux lourds, la solution radicale et la plus simple est d'en interdire l'usage, c'est à dire d'empêcher un usage à la source. Cette initiative a pour effet de stopper le recyclage, puisqu'il ne peut y avoir recyclage que sur une matière qui est encore utilisée. La seule annonce d'un possible interdiction suffit à bloquer tout projet de tout investissement dans le domaine du recyclage puisque l'industriel n'est pas sûr de conserver la ressource.

Chapitre III: L'adsorption

III.1- Introduction :

A l'interface d'un système liquide-solide ou gaz-solide, il se produit des phénomènes particuliers qui sont à l'origine d'un grand nombre de méthode de séparation. Quelque soit le système, l'interface peut intervenir dans la fixation des molécules de la phase gazeuse ou liquide sur la phase solide.

Ce phénomène s'appelle adsorption. L'application de l'adsorption à des fins de séparation doit tenir compte des divers aspects tels que le mécanisme selon lequel la molécule de gaz ou de liquide s'adsorbe à la surface du solide, les propriétés de l'interface, le mode de mise en contact entre les deux phases ainsi que les conditions opératoires.

III.2 - Définitions :

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

- ❖ l'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) [32] ;
- ❖ l'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- ❖ l'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve et est concentrée à l'interphase ;
- ❖ l'adsorption est un procédé de séparation fondamentale dans le domaine de la chimie physique où interviennent de façon caractéristique les structures des corps d'une part et les processus énergétiques d'autre part [32].

L'adsorption est donc un phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance au niveau de l'interface (fluide-solide). Elle a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variés, ces forces sont responsables des cohésion des phases condensées [32]. La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée *l'adsorbant*, les molécules ainsi adsorbées constituent *l'adsorbat*. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, alors il y aura donc adsorption [33].

Dans notre cas le support qui est le siège de cette adsorption est la *Streptomyce rimosus*, les composés à fixés sont le zinc, chrome et le cuivre.

III.3 - Les adsorbants :

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés ou de poudre. Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles, furent les argiles et terres décolorantes, puis à la fin du XIX siècle furent développés les charbons actifs.

La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939 – 1940, les alumines activées [34].

• Caractéristiques physico-chimiques d'un adsorbant

La surface spécifique est l'une des caractéristiques principales d'un adsorbant. Elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité. Ainsi, les distributions de taille des grains et des pores sont des propriétés importantes.

- ❖ La surface spécifique est une mesure de la capacité d'adsorption de l'adsorbant ;
- ❖ Le choix de la taille des grains et leur distribution est un compromis entre un bon contact adsorbât-adsorbant, ce qui demande une fine granulométrie et une perte de charge minimum dans une colonne ;
- ❖ La distribution des tailles des pores détermine la cinétique globale du processus d'adsorption, car elle renseigne sur la facilité d'accès aux sites internes d'adsorption.

III.4- Principaux types d'adsorbants :

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées.

La production de zéolithes pour adsorption est d'environ 150 000 t.an⁻¹, et 400 000 t.an⁻¹ de charbons actifs, 75 000 t.an⁻¹ d'alumines activées, 400 000 t.an⁻¹ d'argiles et 25 000 t.an⁻¹ de gels de silice.

Les charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 10^{10} V.m^{-1} , ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.

Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $Al_2O_3, 0.5 H_2O$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles.

Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)_4 en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sel de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue se polymérisera rapidement, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.

Les argiles activées

Les argiles activées sont des aluminosilicates de formule brute proche de celle des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage

III.5 - Origine et types du phénomène d'adsorption :

III.5.1- Origine :

Le phénomène d'adsorption se manifeste lorsqu'on met en contact un fluide et un solide avec une différence de composition entre la phase adsorbée au voisinage immédiat du solide et la phase fluide [35].

Ce phénomène résulte des interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant, qui mettent en jeu des forces de natures différentes, de type physique et / ou chimique [36].

- **Forces attractives de nature physique**

Elles comprennent les forces de Van Der Waals, ces forces ne sont pas sélectives et s'exercent sur une substance quelconque. L'intensité de ces forces peut être déterminée par mesure des différentes chaleurs d'adsorption (l'adsorption étant exothermique) [36].

- **Forces attractives de nature chimique**

Elles sont responsables des liaisons chimiques entre les atomes. Lorsqu'elles interviennent, il y a transfert ou mise en commun d'électrons, et en conséquence destruction de l'individualité des molécules, les énergies mises en jeu sont plus élevées [37]

III.5.2- Types d'adsorption :

La force mise en jeu et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide (ce qui revient à dire la grandeur des énergies mises en jeu) varient dans une grande proportion selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer ces adsorptions en deux types.

- **Adsorption physique :(physisorption)**

L'adsorption physique constitue un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelques kilocalories par mole (de 1 à 10 kcal / mole) : elle consiste essentiellement à la condensation des molécules dans les pores du solide et cela est favorisé en conséquence par un

abaissement de la température. Ce type adsorption n'est pas spécifique, et est peu influencée par la nature de la surface, elle est multimoléculaire par nature, puis qu'une deuxième, puis une troisième,... etc couches adsorbées peuvent recouvrir la première couche [36].

C'est un processus instantané car la vitesse d'adsorption est très rapide et ne peut avoir lieu qu'à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbât.

Ce type d'adsorption concerne les molécules peu ou pas polaires elle se caractérise par une réversibilité rapide puisque le fluide est non seulement adsorbé rapidement par le solide, mais il est désorbé aisément [37]. Les forces mises en jeu sont du type Van Der Waals.

• Adsorption chimique (chimisorption) :

L'adsorption chimique implique un transfert d'électrons entre l'adsorbât et la surface du solide, il y a formation d'une liaison chimique qui spécifie cette adsorption, elle est favorisée par un accroissement de température.

Au cours de l'adsorption chimique, la surface se garnie au maximum de recouvrement d'une couche monomoléculaire de l'adsorbât [36,38].

En outre l'adsorption chimique se caractérise par une réaction chimique qui est généralement irréversible ; la désorption est plus difficile [37].

Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique sont indiquées dans le tableau III.1.

Tableau (III.1) : Les différences entre la physisorption et la chimisorption

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse par rapport à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal / mol	Supérieur à 10 kcal / mol
Liaison	Physique de Van der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouches

III.6- Mécanisme d'adsorption :

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

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

1- Le transfert de masse externe

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

2- L'adsorption

Cette étape est considérée comme extrême rapide. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption faisant ainsi intervenir les paramètres classiques du transfert de masse (diffusivité moléculaire, nombre de Reynolds...) auxquels s'ajoute éventuellement la contribution tourbillonnaire en cas de passage turbulent de l'adsorbât sur l'adsorbant [39].

3- Le transfert de masse interne

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

III.7-Désorption :

Elle constitue généralement l'étape la plus coûteuse et la moins bien connue par rapport à l'adsorption. On peut envisager les différentes types de désorption suivant [40].

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

III.8- Cinétique d'adsorption :

Les cinétiques d'adsorption décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre les objectifs visés. L'étude cinétique a une grande importance pour la définition de l'efficacité d'un procédé. Lors de réaction fluide-solide, plusieurs étapes déterminent séquentiellement la vitesse de la réaction. Trois étapes peuvent être citées et appliquées à la récupération du Chrome, du Zinc et du Cuivre comme le montre la figure (III.1) (Fritz et al [41], Hand et al [42], Mc Kay [43]).

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



Figure (III.1) : Représentation des étapes de biosorption

Généralement, la première étape décrit la résistance de transfert de matière à travers le fluide. La deuxième étape est relative au modèle de la diffusion intraparticulaire. La troisième étape est généralement rapide.

L'équilibre d'adsorption d'un mélange liquide dépend surtout de la vitesse de transfert, cette dernière dépend des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposée au transfert), ce sont donc les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption qui est régie par [38] :

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

III.8.1- Constantes de vitesse d'adsorption

La constante de vitesse d'adsorption k_1 de pseudo premier ordre est donnée par la relation de LAGERGREEN [44] il s'écrit de la façon suivante :

$$\log_{10} \left[\frac{(q_e - q)}{q_e} \right] = - \frac{k_1}{2,3} t \quad \text{(III.1)}$$

Avec :

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

- q : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à un instant t (mg/g).
 t : temps (s).
 k_1 : constante de vitesse d'adsorption (s^{-1}).

La constante de vitesse d'adsorption de pseudo second ordre est donnée par la relation de YAKUP *et al.* [45] :

$$\left[\frac{1}{(q_e - q)} \right] = \left[\frac{1}{q_e} \right] + k_2 t \quad (\text{III.2})$$

où k_2 est la constante de vitesse d'adsorption ($g \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1}$).

Pour déterminer l'ordre d'une réaction, il suffit donc de suivre l'évolution de la quantité adsorbée « q » au cours du temps et de tracer la courbe $q_t = f(t)$. On obtient une courbe quelconque, on trace $\ln(q_t) = f(t)$. Si celle-ci est une droite, la réaction est d'ordre 1. Si non on trace $1/q = f(t)$, s'il s'agit d'une droite, la réaction est d'ordre 2.

Dans les deux cas, les droites nous permettent de déterminer la constante de vitesse k (k_1, k_2). [46].

III.8.2- Modèles de transfert de matière externe

Le premier modèle de transfert de matière externe proposé repose sur l'application de la loi de FICK. En considérant les hypothèses simplificatrices suivantes :

- ◆ La concentration de soluté à la surface de la particule est négligeable à $t = 0$.
- ◆ La concentration de la solution tend vers la concentration initiale C_0 .
- ◆ La diffusion intraparticulaire est négligeable.

$$\frac{dC}{dt} = -\beta_L S(C - C_s) \quad (\text{III.3}) \text{ Tel}$$

$$\text{que : } S = \frac{6m}{d_p \rho_{app}} \quad (\text{III.4})$$

Avec :

C : concentration du soluté en solution au temps t (mg/l).

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

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

S : l'aire de surface externe par unité de volume de solution (m^{-1}).

m : concentration en biomasse (kg/m^3).

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

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

L'équation (III.3) peut se simplifier pour donner :

$$\left[\frac{d(C/C_0)}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = -\beta_L S \quad (\text{III.5})$$

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

$$\frac{C}{C_0} = -\beta_L S t \quad (\text{III.6})$$

III.8.3- Modèle de transfert de matière intraparticulaire

WEBER et MORRIS [47] ont établis un modèle pour décrire la diffusion intraparticulaire et qui nous permet de déterminer le coefficient de vitesse de diffusion interne K_i .

$$q = K_i t^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

Avec :

q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à un instant t (mg/g).

t : temps (s).

K_i : coefficient de diffusion intraparticulaire (mg/g s^{1/2}).

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

Le modèle d'URANO et TACHIKAWA [23], décrit par l'équation ci-dessous permet de déduire le coefficient de diffusion intraparticulaire D_i .

$$\log_{10} \left[1 - \left(\frac{q}{q_e} \right)^2 \right] = \frac{-4\pi^2 D_i}{23 d_p^2} t \quad (\text{III.8})$$

Avec :

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

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

d_p : diamètre de la particule adsorbant (m).

D_i : coefficient de diffusion intraparticulaire (m²/s).

III.9- Facteurs influençant l'adsorption :

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

III.9.1- La nature de l'adsorbant

• Les adsorbants polaires

Ce sont des adsorbants qui présentent une affinité pour l'eau et pour les alcools, on peut citer comme adsorbants polaires : les gels de silices, l'alumine..., ils adsorbent préférentiellement des corps polaires [48].

• Les adsorbants non polaires

On peut citer comme adsorbant non polaire : le charbon actif qui adsorbe de préférence des substances non polaires [48].

III.9.2- Le type d'adsorbant

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

- ◆ la surface spécifique : elle s'étend de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ à plus de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, c'est à dire l'aptitude de fixer une certaine quantité de substance à sa surface ;
- ◆ le volume des pores et leurs distributions ;
- ◆ les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant [39].

III.9.3- La nature de l'adsorbât

Elle est caractérisé par :

- ◆ sa polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire [18] ;
- ◆ son poids moléculaire : la solubilité d'un polluant diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire ;
- ◆ sa structure moléculaire [38].

III.9.4- Les concentrations des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration de la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables, plus la solubilité d'adsorbât est grande, plus difficile sera sa capture à la surface de l'adsorbant [39].

III.9.5- La nature du milieu

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante [49].

III.9.6- Les facteurs physiques

• L'agitation

L'utilisation de l'agitation mécanique diminue la résistance au transfert de matière externe, par conséquent le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption [50].

• La température

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les adsorptions sont dans leurs grandes majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [38,49].

III.10- Domaine d'application de l'adsorption :

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

- ◆ Séchage ;
- ◆ traitement des huiles ;
- ◆ traitement des gaz ;
- ◆ industrie textile ;
- ◆ décoloration et traitement des eaux

III.11- Classification des isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont le plus souvent utilisées pour présenter le phénomène d'adsorption, ce sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

L'examen d'un grand nombre des résultats publiés des différents chercheurs a permis en 1940 à Brunnauer, EMMETT et TELLER [38] de proposer cinq types d'isothermes.

• Isotherme de type I

L'isotherme de type I représente la formation d'une monocouche adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou a micropores de diamètre inférieur à 25 Å. Puisque les diamètres des pores sont de même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de l'adsorbât, les pores se remplissent préférentiellement même aux faibles pressions.

Les isothermes des autres types impliquent la formation de couches polymoléculaires. L'adsorption de la première couche peut être physique ou chimique mais les suivantes sont adsorbées physiquement [51].

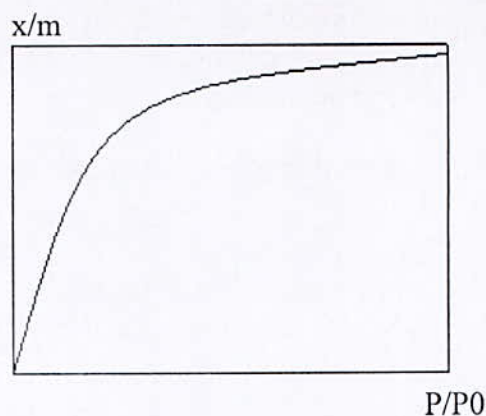


Figure (III.2) : Isotherme de type I.

• Isotherme de type II

L'isotherme de type II est rencontrée très fréquemment. Elle s'obtient sur des solides non poreux ou à macropores supérieurs à 500 Å. Les couches polymoléculaires n'apparaissent que lorsque la surface est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire [51].

Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est

totalement saturée, la polycouche peut alors se produire.

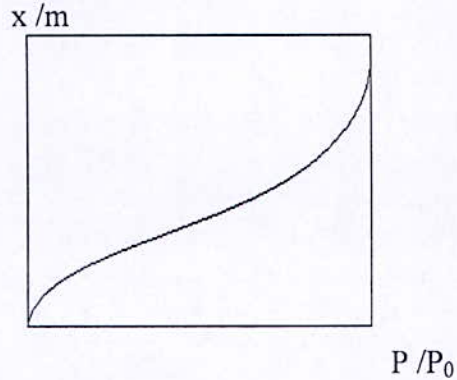


Figure (III.3): Isotherme de type II

• Isotherme de type III

L'isotherme de type III est assez rare, indique la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption et avant que la surface ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. Un tel comportement suggère que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses [51].

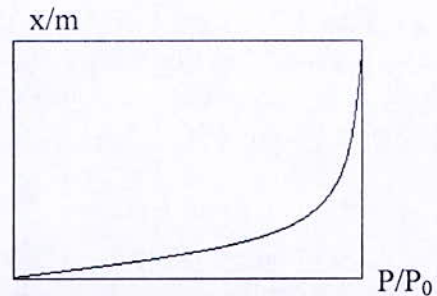


Figure (III.4) : Isotherme Type III.

• Isotherme de type IV

Cette isotherme, s'observe dans le cas des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000 Å. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores et donc remplissage préférentiel de ces derniers. Il arrive un moment où à l'intérieur des pores, les épaisseurs de la couche se rejoignent pour former un ménisque [38].

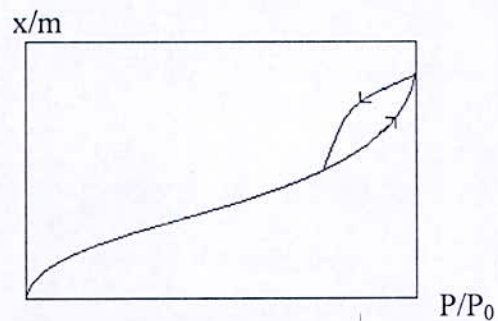


Figure (III.5) : Isotherme de type IV.

•Isotherme de type V

Cette isotherme est similaire à l'isotherme du type III aux faibles pressions c'est à dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. C'est une isotherme très rare, caractéristique du solide poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV [38].

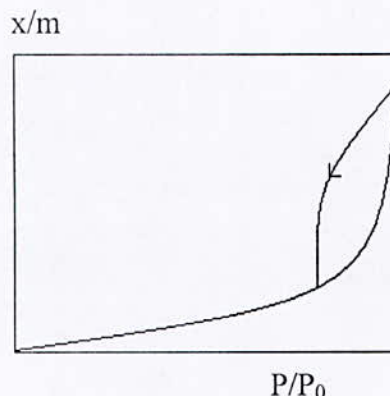


Figure (III.6) : Isotherme de type V.

III.12- Les modèles d'adsorption en phase liquide :

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbât / adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés décrivant la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu à température constante, il s'agit d'isotherme d'adsorption [38].

III.12.1- Adsorption en monocouche

Cette adsorption est caractérisée par la formation d'une couche monomoléculaire. Ce type d'isotherme est généralement décrit par les modèles de Langmuir et de Freundlich.

III.12.1.1- Modèle de Langmuir

L'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivante :

$$q_e = q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e} \tag{III.9}$$

Où :

- q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- q_m : capacité d'adsorption ultime (mg/g).
- C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).
- b : constante de Langmuir.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de dissociation $K_d = 1/b$, cette linéarisation est donnée par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \tag{III.10}$$

La théorie de l'équation de Langmuir est la première à être utilisée pour décrire l'adsorption des molécules gazeuses sur la surface des métaux. Elle repose sur les hypothèses fondamentales suivantes :

- ◆ tous les sites sont énergétiquement équivalents ;
- ◆ l'adsorption se produit sur les sites bien déterminés et spécifiques ;
- ◆ les molécules adsorbées ne réagissent pas entre elles.

III.12.1.2- Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une isotherme semi-empirique qui contrairement à l'isotherme Langmuir tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites.

L'isotherme est décrite par l'équation empirique suivante :

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad \text{(III.11)}$$

Où K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque température et qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant. Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad \text{(III.12)}$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine Ln K.

En général, n est compris entre 0,8 et 2 et est proportionnel à la force à l'adsorption.

III.12.2- Adsorption en multicouches (théorie de BRUNAUER, EMETT ET TELLER)

La théorie de B.E.T a étendu le raisonnement de LANGMUIR à l'adsorption en polycouches, B.E.T émet les hypothèses suivant :

1. L'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés dont on ne connaît pas la nature physique, chaque site d'adsorption 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 ;

2. Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles ;

3. Bien que tout point sur la surface d'un solide ait la même affinité par l'adsorbant, la coexistence de diverses couches de différentes épaisseurs est possible.

L'équation de B.E.T est la suivante :

$$X = (q_m A C) / [(C_s - C) (1 + (A - 1) C / C_s)]$$

X: quantité de soluté;

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.

Partie expérimentale

Chapitre IV :
Les caractéristiques
du biosorbant utilisé

IV.1- Introduction :

L'interprétation des différents phénomènes intervenant dans le processus de biosorption des métaux lourds, nécessite la connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales de la biomasse morte.

La biomasse utilisée dans notre étude, est une biomasse mycélienne de type *Streptomyces rimosus*. Elle est issue du complexe d'antibiotique «SAIDAL» de Médéa. Elle est utilisée pour la production de l'oxytétracycline. Cette biomasse se trouve sous forme de grands blocs stratifiés, tendres, humides, de couleur marron friable et d'aspect terreux avec une odeur caractéristique. Avant son utilisation dans le processus de biosorption, elle a subi des prétraitements physiques et chimiques.

IV.2- Prétraitement de la biomasse :

a- Le prétraitement physique

La biomasse a été lavée avec de l'eau distillée dans le but d'éliminer les résidus et impuretés issues de la fermentation et autres particules pouvant interférer sur le phénomène d'adsorption. Après son lavage, elle a été séchée dans une étuve à 50 °C pendant 24 heures, broyée et tamisée pour obtenir une biomasse sous forme de poudre de granulométrie entre (50 – 112 µm).

b- Le prétraitement chimique

Il consiste à mettre 5g la biomasse ayant subi un prétraitement physique, dans une solution de 500 ml de NaOH (0,1N) que nous laissons agiter pendant 30 min à une vitesse de 250 trs/min et sous une température ambiante ($T = 25^{\circ}\text{C}$). Une fois terminée, nous laissons décanter pendant 30 min. Après filtration nous récupérons une certaine quantité de biomasse qui est mise par la suite dans une étuve à 50°C pendant 24 heures pour être broyée et en fin tamisée afin d'obtenir une poudre de granulométrie de (50 – 112 µm).

Le prétraitement chimique par NaOH a pour but :

- ❖ d'augmenter le nombre de sites accessibles aux ions métalliques cationiques,
- ❖ une alcalinisation ultérieure de l'environnement.

IV.3- Caractéristiques physico-chimiques :

• Granulométrie

La granulométrie est la mesure de la taille des grains de la poudre de biomasse obtenue par tamisage, nous recueillons les particules de granulométries entre 50 et 112 µm.

• Humidité

C'est un rapport exprimé en pourcentage, elle est déterminée par le séchage du biosorbant dans une étuve à 105°C jusqu'à ce que son poids reste constant, elle est calculée par la relation suivante :

$$Hu \% = \frac{M_0 - M_1}{M_0} * 100 \quad (IV.1)$$

Avec :

- Hu : l'humidité en pourcentage massique (%).
- M₀ : masse du biosorbant avant le séchage (g).
- M₁ : masse du biosorbant après le séchage (g).

Les conditions opératoires choisies ont été les suivant :

- Cas de biomasse brute : M₀ = 1g, M₁ = 0.9689g,
- Cas de biomasse traitée : M₀ = 1g, M₁ = 0.9578g.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (VI.1).

Tableaux (VI.1) : Humidité de la biomasse prise sous deux états différents.

	Humidité (%)
Biomasse brute	3.2 %
Biomasse traitée avec NaOH (0,1N)	4.4%

• Densité apparente

La méthode consiste à remplir un pycnomètre de volume V de 10 ml par une masse de biosorbant M. La densité est calculée par la relation suivante :

$$d_{app} = \frac{M}{\rho V} \quad (VI.2)$$

Avec :

- M : la masse du biosorbant.
- V : volume du pycnomètre.
- ρ : masse volumique de l'eau égale à 1 g/cm³.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (IV.2).

Tableau (IV.2) : Densité apparente de la biomasse prise sous deux états différents.

	Masse utilisée (g)	Densité apparente (g /cm ³)
Biomasse brute	4.3	0.43
Biomasse traitée avec NaOH (0,1N)	4.1	0.41

• Densité réelle

La densité réelle a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre de volume V₀ = 10 ml, dans lequel nous avons introduit une masse M₀ de biosorbant broyé et séché jusqu'à poids constant. Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, l'éthanol de masse volumique 0.8172 g/cm³ à la température d'expérience qui est égale à 25 °C. la densité est déterminée par la formule suivante :

$$d_r = M_0 / [V_0 - V_t] = M_0 / [V_0 - M_e / \rho_e] \quad (\text{VI.3})$$

Avec :

d_r : densité réelle.

M_0 : masse de la biomasse (g) qui occupe le volume V_0 dans un pycnomètre de 10 ml.

M_e : masse de l'éthanol remplissant le pycnomètre de 10 ml (g) en présence de la Biomasse.

ρ_e : masse volumique de l'éthanol égale 0.8172 g/cm³.

V_T : volume total de du pycnomètre égale à 10 ml.

L'éthanol a été choisi parce qu'il a la propriété de ne pas mouiller la biomasse.

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau IV.3.

Tableau (IV.3) : Densité réelle de la biomasse prise sous deux états différents

	Masse de biosorbant utilisée (g)	Masse d'éthanol utilisé (g)	Densité réelle (g/cm ³)
Biomasse brute	4.3	4.8382	1.05
Biomasse traitée avec NaOH (0,1N)	4.1	4.9318	1.03

• Surface spécifique par unité de volume de la solution

La surface spécifique d'une particule est le rapport entre la surface de cette particule et son volume. Cependant, ces particules sont supposées sphériques. La valeur de la surface peut s'évaluer d'après la relation suivante [52, 53, 54]

$$S = 6C_B / (d_p \cdot \rho_{app}) \quad (\text{IV.4})$$

Avec S : surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution (m²/m³),

C_B : concentration de la biomasse $m = 3.10^3$ g/m³

ρ_{app} : masse volumique apparente du biosorbant g/m³.

d_p : diamètre moyen du grain du biosorbant qui est égale à 100 μm .

Nous trouvons de ce fait pour une biomasse brute : $S = 418.60 \text{ m}^2/\text{m}^3$, et pour la biomasse traitée : $S = 439.024 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

• Surface spécifique par unité de masse des particules

La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide. Elle représente la surface totale par unité de masse du produit, se calcul par la relation suivante

$$A = 6 / (\rho_{app} \cdot d_p) \quad (\text{VI.5})$$

Avec A : surface spécifique de la biomasse (m²/g),

ρ_{app} : masse volumique apparente du biosorbant (g/m³),

d_p : diamètre moyen du grain du biosorbant (m).

Nous trouvons de ce fait pour une biomasse brute : $A = 0.139 \text{ m}^2/\text{g}$, et pour la biomasse traitée : $A = 0.146 \text{ m}^2/\text{g}$.

• Le potentiel Zêta

Le potentiel Zêta permet de déduire la densité de charge effective à la surface des particules du biosorbant. Il représente le potentiel nécessaire pour franchir la couche limite entourant la particule. Sa mesure est faite grâce à un analyseur de transfert de masse électrophoretique de marque MICROMERITICS1200.

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau IV.4.

Tableau (IV.4) : Potentiel zêta de la biomasse prise sous deux états différents.

	Potentiel zêta ξ (volt)
Biomasse brute	-0.062
Biomasse traitée avec NaOH (0,1N)	-0.082

• Différentes caractéristiques physiques du biosorbant

Les caractéristiques physiques de la biomasse brute et traitée obtenus sont représentés dans le tableau (IV.5).

Tableau (IV.5) : Caractéristiques physiques de la biomasse.

	Biomasse brute	Biomasse traitée avec NaOH
Granulométrie (μm)	50 – 112	50 – 112
Humidité H (%)	3,21	4,41
Densité réelle d_r (g/cm^3)	1,05	01,03
Densité apparente d_{app} (g/cm^3)	0,43	0,41
Potentiel Zêta ξ (volt)	- 0,062	- 0,082
S (m^{-1})	418.63	439.02
A (m^2/g)	0.139	0.146

Il ressort de ce tableau, que le traitement chimique à la soude (0.1N) est bénéfique pour la biosorption en terme de potentiel zêta. Nous attendons à des résultats conséquents lors de l'utilisation de cette biomasse traitée. Pour affiner cette caractérisation physico-chimique et pour avoir une base d'éléments à même peut être de pouvoir expliquer le comportement de ce

matériau en présence de ces métaux nocifs tels que le chrome, cuivre et le zinc, nous tenté de définir sa structure en faisant appel à la spectroscopie infra rouge.

IV.4- Caractéristiques structurelles :

Pour connaître les différents groupements chimiques existant sur la paroi de la biomasse, nous avons réalisé une analyse spectroscopique à infrarouge.

Le phénomène d'adsorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux phénomènes de vibration moléculaire, ce qui implique une variation du moment dipolaire et donc création d'un champ magnétique. Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption qui lui correspond une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre ; qu'on utilise pour l'analyse qualitative des groupement structuraux correspondants.

V.4.1- Interprétation de la spectroscopie infrarouge

a- Le cas de la boue brute

• Groupement –OH

Nous avons enregistré quatre vibrations de valence de la liaison –OH qui apparaissent à 3431,58 et 1398,46 cm^{-1} correspondant au groupement –OH de l'alcool, qui sont présents dans les molécules N-acetylglucosamine et N-acetylmuratique, les deux autres vibrations dont la liaison est située à 2852,92 et 2919,49 cm^{-1} correspondent aux groupements –OH des acides carboxyliques qui constituent les différents acides aminés et les acides techoïques présents dans la paroi cellulaire.

• Groupement –CH

Nous avons constaté trois vibrations de valence correspondant au groupement –CH qui sont :

- la première vibration enregistrée à 1398,46 cm^{-1} à liaison (-CH) dans le groupement (-CH₃) ;
- la seconde vibration enregistrée à 2919,49 cm^{-1} correspondant à la liaison (-CH) au groupement (-CH₂) ;

la troisième vibration est enregistrée à 2852,92 cm^{-1} correspondant à la liaison « CH » dans le groupement (-CH₂).

Les vibrations de valences des groupements –CH sont masquées par les bandes d'absorption des groupements –OH. Ces groupements sont retrouvés dans le peptidoglycane et dans l'acide techoïque.

• Groupement –C=O

La vibration due au groupement –C=O est observée deux fois, les deux pics apparaissent à 1623,9 cm^{-1} et 1398,58 cm^{-1} . La première correspond aux groupements (-C=O) des amides primaires ou ions carboxylates (-COO⁻) de l'acide carboxylique. La seconde correspond à la vibration des ions carboxylates de l'acide carboxylique [55].

• Groupement –NH

L'apparition des groupements $-NH$ dans le biosorbant était prévisible à cause des acides aminés présents dans la paroi cellulaire. La vibration de valence due au groupement $-NH$ est enregistrée à $3431,58 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la fonction amine ou amide primaire. La large bande des groupements $(-OH)$ masque la bande due aux groupements $(-NH)$ de la fonction amine primaire. Une autre vibration de valence apparaît à $666,29 \text{ cm}^{-1}$, elle correspond au groupement $-NH$ de la fonction amine primaire.

- **Groupement $-C-O^-$**

Ce groupement apparaît à $1111,81 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à la fonction acide carboxylique, ou alcool.

- **Groupement $-C-N$**

Ce groupement apparaît à $1111,81 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à la fonction amine. Il est donc en superposition avec les groupements $-C-O$ de la fonction alcool ou acide carboxylique [56].

b- Le cas de la boue traité avec NaOH

Après traitement avec NaOH, nous constatons une augmentation des largeurs des pics correspondants aux groupements $-OH$ et $-C=O$, ce qui montre une augmentation du nombre de fonctions $-OH$ et $-COOH$ présents sur la paroi cellulaire.

Les spectres infrarouges de *S.rimosus* sans et avec traitement au NaOH sont représentés sur les figures (IV.1) et (IV.2).

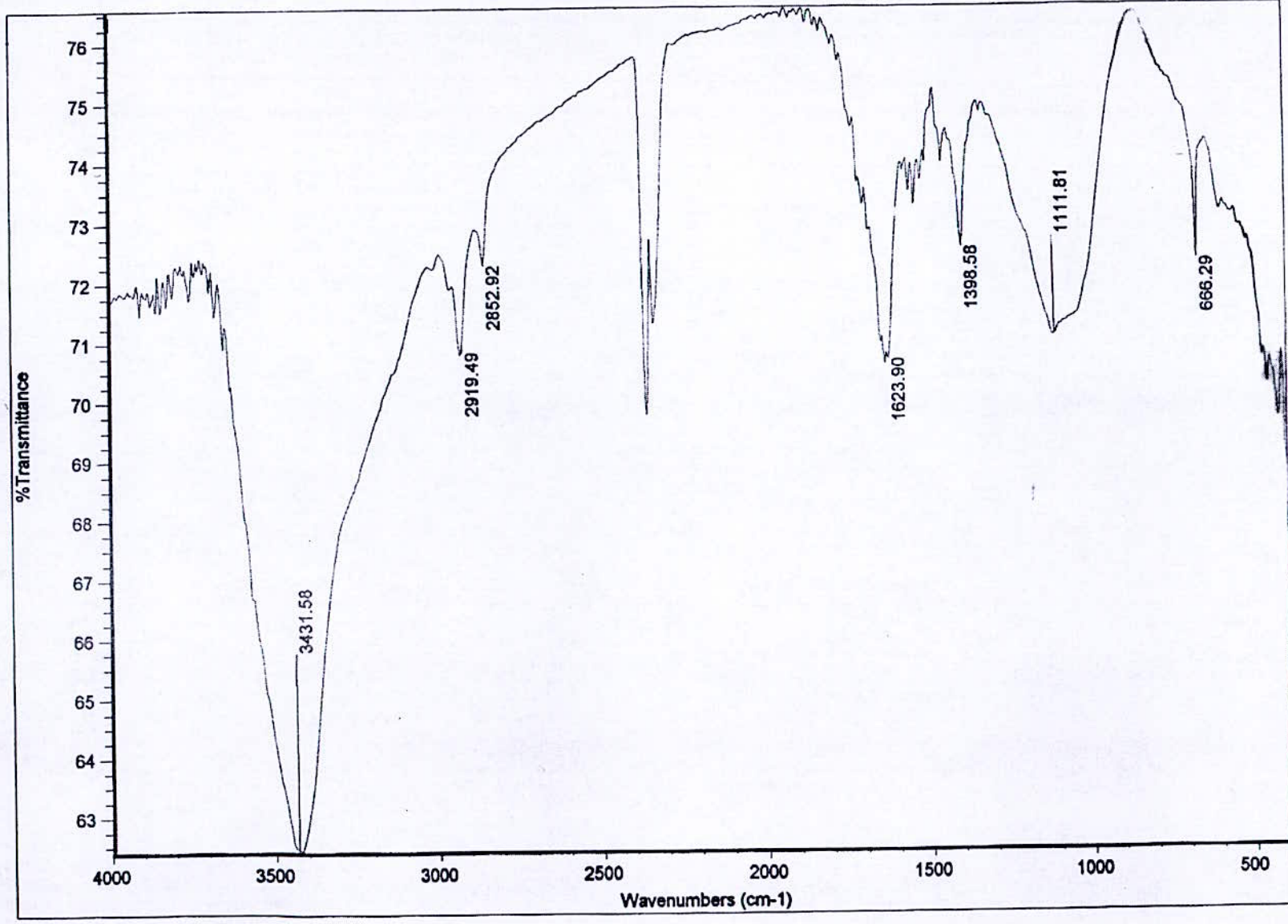


Figure (IV.1) : Spectre infrarouge de *S. rimosus* brute

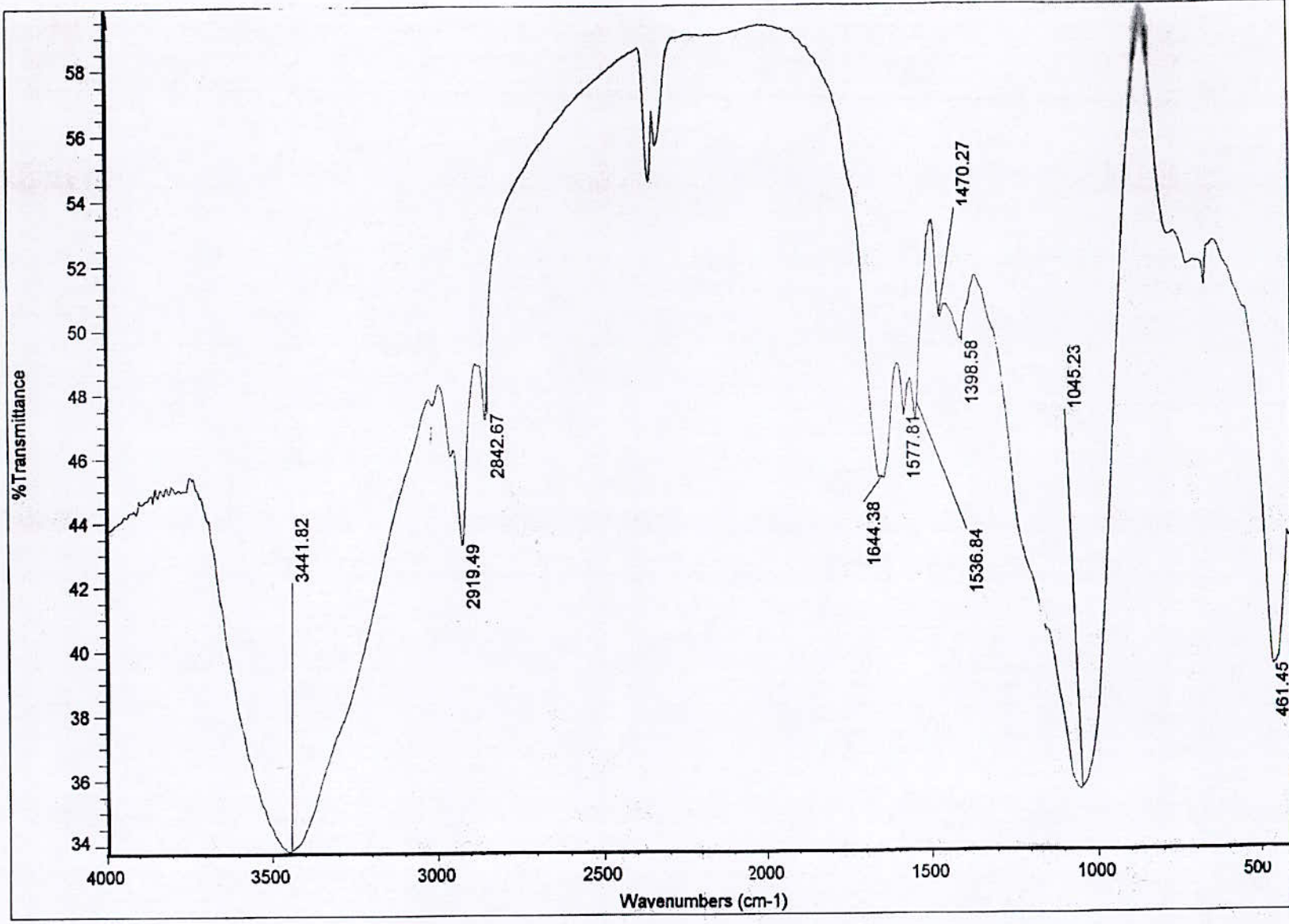


Figure (IV.2) : Spectre infrarouge de S.rimosus traitée avec NaOH

IV.4.2- Analyse élémentaire de la biomasse brute

La spectrométrie de fluorescence est une technique permettant l'analyse élémentaire. Par cette technique, on peut quantifier la présence de tel ou tel atome, mais on ne peut pas savoir sous quelle forme chimiques ces atomes existent. Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X).

Globalement, on place l'échantillon sous un faisceau de rayon X. Sous l'effet des rayons X, l'échantillon «entre en résonance » et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres c'est la fluorescence. Si l'on regarde le spectre en énergie des rayons X fluorescents, on voit des pics caractéristiques des éléments présents. Ces éléments sont alors identifiés et la hauteur des pics permet de déterminer en quelle quantité ils sont présents.

L'analyse élémentaire de notre biomasse a donné les résultats qui sont regroupés dans les tableaux suivants.

Tableau (IV.6) : Analyse de la boue en éléments organiques

Désignation	C	N	P	H	O
% Elements	28,47	3,71	2,26	3,99	61,57

Tableau (IV.7) : Analyse de la boue en composés inorganiques.

Désignation	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
% Eléments	20,64	3,34	0,26	4,88	0,06	0,016	0,89	1,36
Désignation	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	SO ₃	ZrO ₂	Rb ₂ O	PbO	ZnO
% Eléments	1,024	0,025	0,002	1,76	0,003	0,007	<0,001	0,01
Désignation	CuO	NiO	BaO	PAF				
% Eléments	<0,001	<0,001	0.0017	65.3				

En bref, cette analyse nous permet d'indiquer la présence de ces éléments dans la biomasse en conformité avec la littérature. De plus, elle nous donne une idée sur les composés minéraux présents dans la biomasse.

IV.4.3- Analyse par le microscope à balayage

Le microscope électronique à balayage occupe une position privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des métaux. Le principe de fonctionnement repose sur le fait que, sous le faisceau d'électrons incidents, l'échantillon émet divers signaux électroniques et électromagnétiques suites à l'interaction électrons-matière. La figure suivante illustre la morphologie de la biomasse brute.

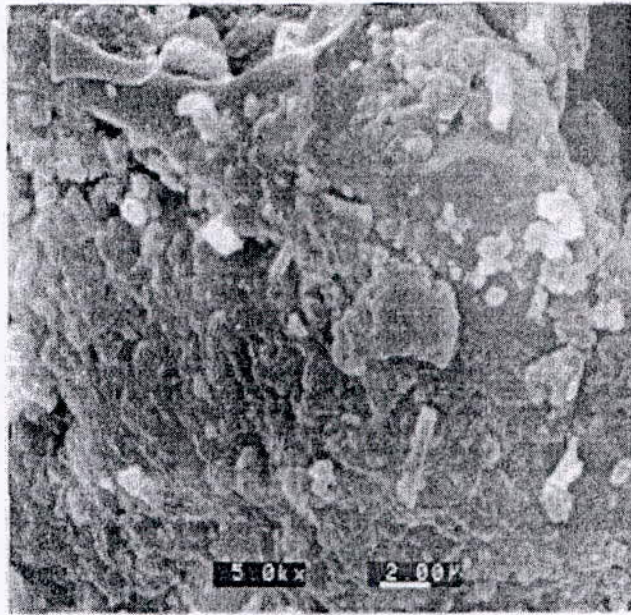


Figure (VI.3) : la biomasse brute observée par le microscope Électronique à balayage (x 5000).

Cette image donne à titre indicatif, la morphologie de la structure de la biomasse sans plus.

IV.5- Conclusion :

D'après les résultats obtenus nous constatons que :

- ❖ la biomasse est faiblement humide ;
- ❖ le biosorbant est chargé négativement. Cette charge augmente avec le traitement chimique de la biomasse à la soude ;
- ❖ l'analyse spectroscopique infrarouge a permis d'identifier des groupements fonctionnels constituant la biomasse. Ces groupements coïncident avec la composition chimique donnée dans la littérature. Ces groupements sont les groupements hydroxydes $-OH$, $-CH$, carboxylates $-COO^-$ les groupements $-NH$, $-C=O$, $-C-O$, $-CN$.

Chapitre V :
protocole expérimental
et interprétation des
résultats

V.1-Introduction :

Cette étude englobe des essais d'adsorption simultanée de cuivre, chrome et de zinc sur une biomasse morte la *Streptomyces rimosus*. Ces essais mettent en évidence l'influence de plusieurs paramètres à savoir :

- ❖ le pH,
- ❖ la concentration en biosorbant,
- ❖ la vitesse d'agitation,
- ❖ la concentration en métaux,
- ❖ la température.

V.2- Mode opératoire :

Toutes les expériences ont été effectuées sous agitation en Batch. Le réacteur contient une certaine quantité de biosorbant et d'ions métalliques sous forme de sels. Ces derniers sont : $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et ZnCl_2 .

Les concentrations en ions métalliques sont déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), l'appareil est de type « PYE unican SP9 » à flamme : air / acétylène avec une longueur d'onde de 324,8 nm pour le Cu^{2+} , de 213,9 nm pour le Zn^{2+} et de 358,9 nm pour le Cr^{+6} .

La capacité d'adsorption est calculée par la relation suivante :

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m}$$

Avec :

- q : la capacité de fixation (mg/g).
- C_0 : concentration initiale du métal (mg/l).
- C_e : concentration résiduelle du métal (mg/l).
- m : concentration du biosorbant (g/l).

Tableau (V.1) : Caractéristiques chimiques des métaux utilisés sous forme de sels

Formules chimiques	Poids moléculaire (g/mole)	Pureté (%)
$(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O})$	249,690	98,50
ZnCl_2	136,286	98,00
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294,2	99,5
Cu^{2+}	063,546	
Zn^{2+}	065,380	
Cr^{+6}	052,00	

Le dispositif expérimental comprend les éléments suivants :

1. Erlenmeyer ;
2. solution contenant des ions Cu^{2+} , Cr^{+6} et Zn^{2+} ;
3. biomasse ;
4. barreau magnétique ;
5. agitateur magnétique ;
6. Electrode de pH.

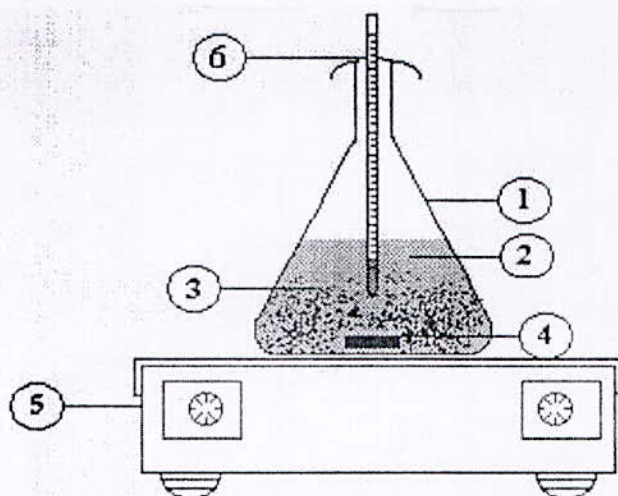


Figure V.1 Schéma du dispositif expérimental

V.3- Résultats et interprétations :

V.3.1- Etude cinétique

Cette étude consiste à évaluer les concentrations résiduelles des ions Cu^{2+} , Cr^{+6} et Zn^{2+} en fonction du temps pour une durée de 5 heures, et a, en outre pour but de déterminer les capacités de fixation de la biomasse des trois métaux simultanément et ceci dans les conditions opératoires suivantes :

• Volume d'eau distillée	V = 500 ml
• Masse du biosorbant	M = 1,5 mg
• Concentration initiale du Cuivre	C ₀ = 100 mg/l
• Concentration initiale du Zinc	C ₀ = 100 mg/l
• Concentration initiale du Chrome	C ₀ = 100 mg/l
• Vitesse d'agitation	w = 250 tr/min
• Durée	t = 5 h
• pH	pH = 5
• Température	T = 25°C

Pour cette étude, les solutions prélevées ont été filtrées et diluées puis acidifiées au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (V.2) et (V.3).

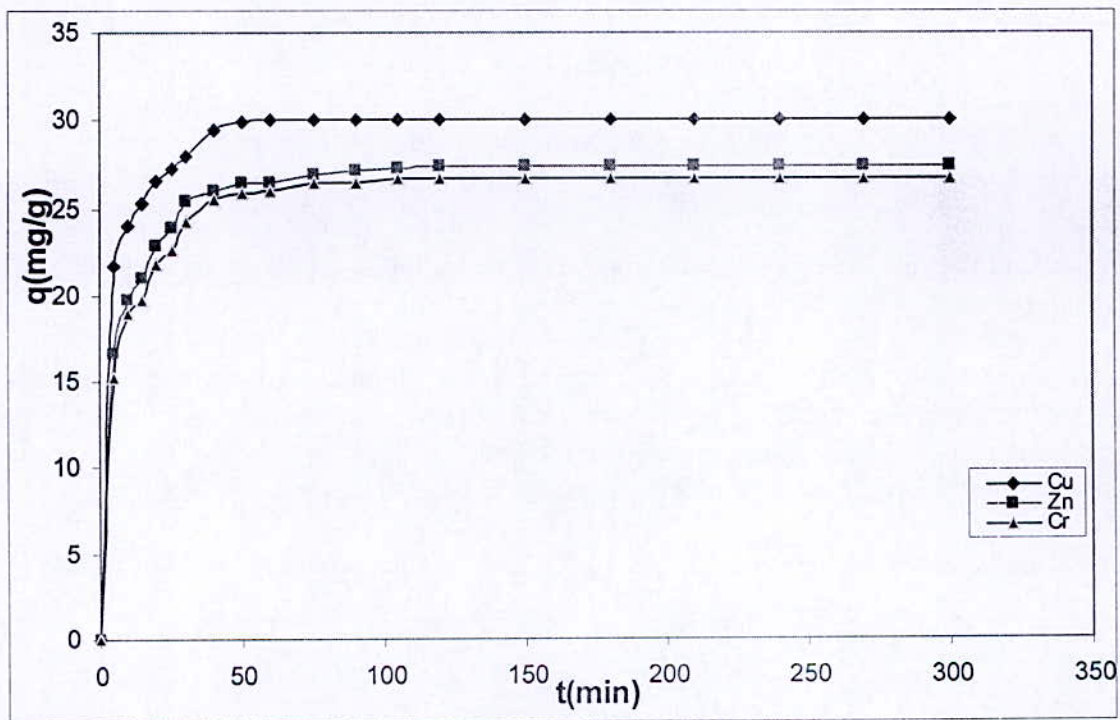


Figure V.2 Cinétique d'adsorption du Cuivre, chrome et du Zinc(biomasse traitée)

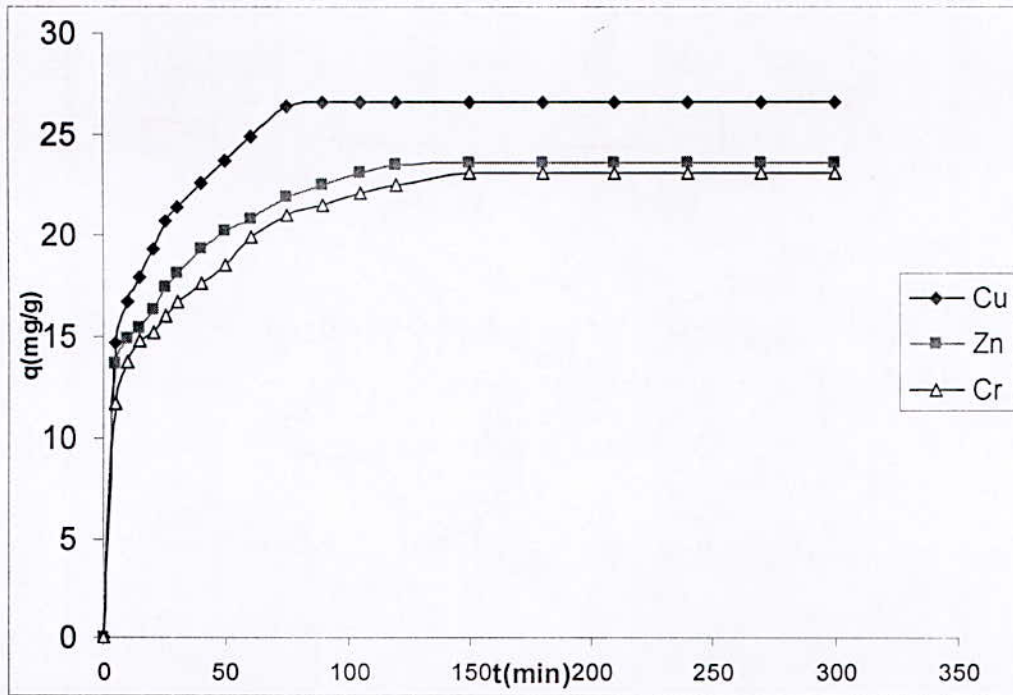


Figure V.3 Cinétique d'adsorption du Cuivre, chrome et du Zinc (biomasse brute)

sur les figures (V.2) et (V.3) chacune des courbes représente la quantité du métal fixée par gramme de biomasse en fonction du temps.

Nous constatons dans tout les cas que la quantité adsorbée augmente avec le temps jusqu'à un certain moment puis se stabilise pour tendre vers une valeur maximale, ce qui indique l'établissement d'un équilibre chimique entre la phase solide et la phase liquide. Les résultats obtenus à l'équilibre sont mentionnés dans le tableau suivant.

Tableau (V.2) : Quantités de métaux adsorbés à l'équilibre pour les deux types de biomasse.

	Cu		Zn		Cr	
	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$t_{\text{equ}}(\text{min})$	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$t_{\text{equ}}(\text{min})$	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$t_{\text{equ}}(\text{min})$
Biomasse brute	26.6	90	23.54	150	23.06	180
Biomasse traitée	30.08	60	27.42	120	26.5	105

Ces résultats montrent que cette biomasse a plus d'affinité pour le cuivre que pour les deux autres métaux.

Le phénomène d'adsorption des métaux par la biomasse peut être expliqué par la présence dans la structure du *Streptomyces rimosus* des groupements suivants : $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $(\text{NH})-\text{C}=\text{O}$. Ces fonctions sont extrêmement réactives avec le cuivre, le zinc et le chrome permettant de former avec ces derniers des complexes très stables.

La rapidité de l'adsorption dès les premières minutes de l'essai, permet de déduire que l'adsorption se fait à la surface externe de la biomasse.

Etant donné que le temps d'équilibre maximum est de deux heures nous nous limiterons pour les autres expériences à une durée de trois heures.

V .3.2-Etude du mécanisme biosorption

a- Evolution du pH en fonction du temps

Cette évolution est suivie durant l'expérience de l'étude cinétique à des intervalles de temps réguliers.

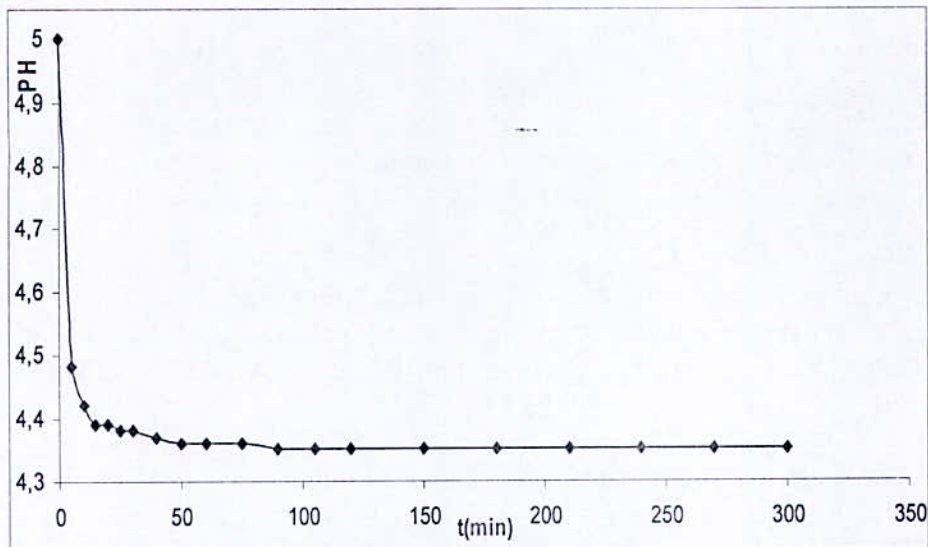


Figure V.4 Evolution du pH en fonction du temps (Biomasse brute)

Juste après la mise en contact de la biomasse brute avec la solution métallique, nous avons observé une chute rapide du pH de la solution de 5 à 4,38 au cours des 10 premières minutes. Au-delà le pH commence à se stabiliser. L'acidification du milieu est due à la libération des protons H^+ par les groupements fonctionnels de la paroi cellulaire de la *Streptomyces rimosus*, permettant ainsi la fixation des métaux.

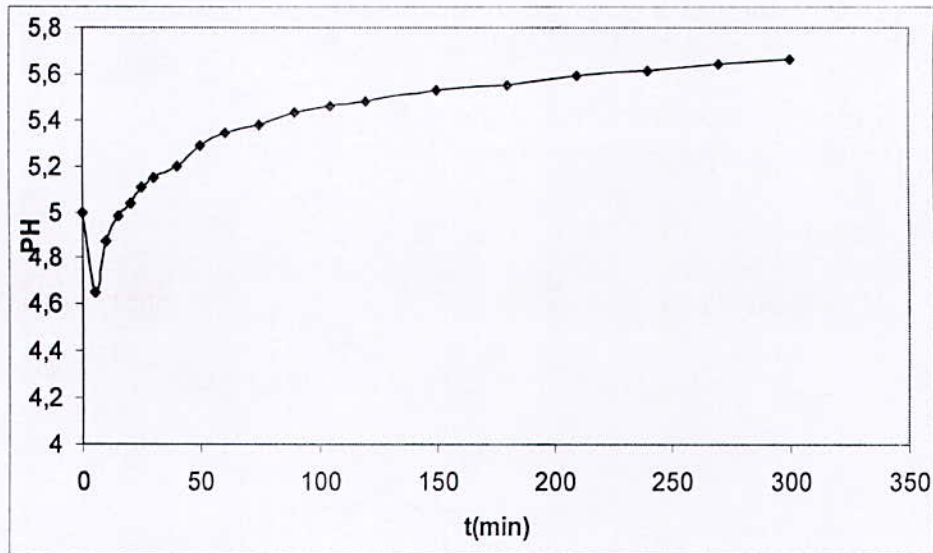


Figure V.5 Evolution du pH en fonction du temps (Biomasse traitée)

Par contre nous observons que dans le cas de la biomasse traitée, le pH augmente légèrement de la valeur 4,8 à la valeur 5,6, car dans ces conditions on assiste à une adsorption compétitive entre les ions métalliques et quelques ions H^+ en excès sur notre biomasse traitée avec NaOH (0,1N).

b- Evolution de la concentration en Na^+ en fonction du temps

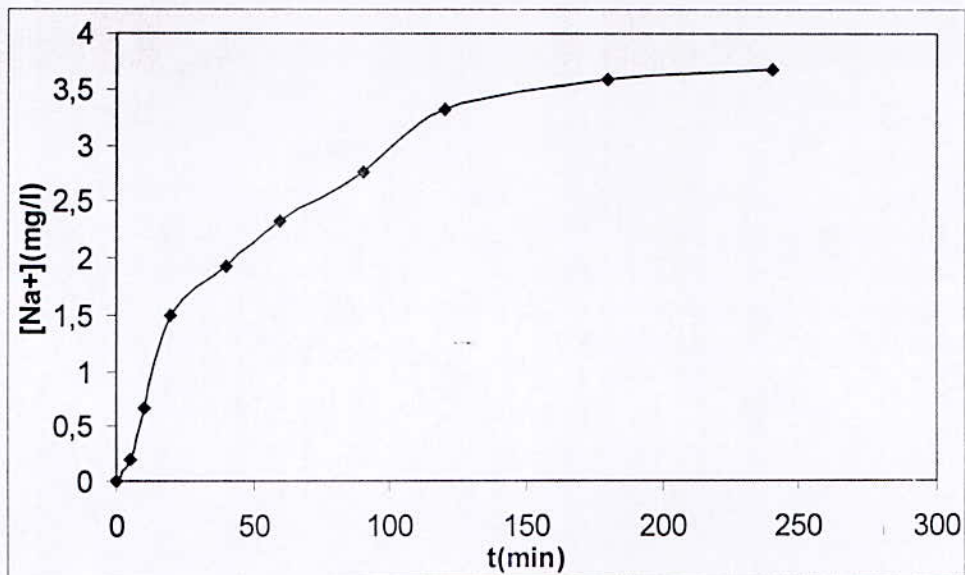


Figure V.6 Evolution de $[Na^+]$ en fonction du temps (Biomasse traitée)

D'après la figure nous constatons une augmentation de la concentration en ions Na^+ , ce qui confirme la libération de ces derniers de la surface de la biomasse et leur participation à l'échange ionique avec les ions métalliques présents en solution.

V.3.3-Influence du pH initial sur la capacité de fixation de la biomasse

Afin d'étudier l'effet du pH initial sur l'adsorption simultanée du cuivre, le chrome et du zinc sur notre biomasse. Cette expérience est réalisée dans conditions suivantes :

• Volume d'eau distillée	V = 500 ml
• Masse du biosorbant	M = 1,5 g
• Concentration initiale du cuivre	$C_0 = 100 \text{ mg/l}$
• Concentration initiale du zinc	$C_0 = 100 \text{ mg/l}$
• Concentration initiale du chrome	$C_0 = 100 \text{ mg/l}$
• vitesse d'agitation	W = 250 tr/min
• Durée	t = 3 h
• Température	T = 25°C
• pH	pH = variable

Le pH de la solution est initialement égal à 9,75 ; pour l'acidifier nous ajoutons quelques gouttes de la solution d'acide chlorhydrique HCl (2N).

L'ajout de la solution acide à notre solution (eau distillée + biomasse traitée) se fait avant l'ajout des trois métaux simultanément.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (V.4).

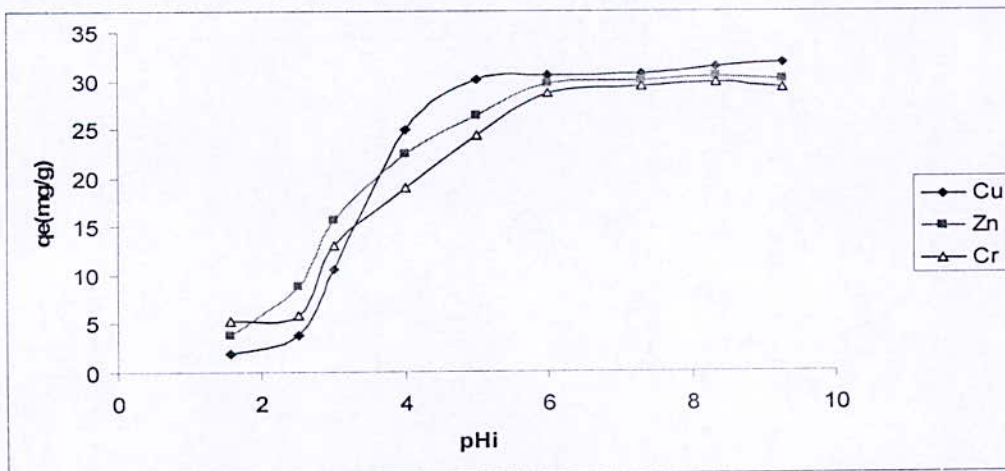


Figure V.7 Variation de la capacité de fixation du Cu (II), du Cr(VI) et du Zn (II) en fonction du pH initial

Nous constatons très nettement l'effet inhibiteur des pH acides [1,57 - 2,5] sur la capacité de fixation du cuivre, le chrome et de zinc. Ceci est dû à la compétition entre ions H^+ et ions métalliques sur sites actifs.

A partir du pH = 2,5, nous remarquons l'augmentation de la capacité d'adsorption des ions métalliques qui est due à une diminution de la concentration en ions H^+ .

Pour des pH supérieur à 7, nous constatons une amélioration des taux d'éliminations des ions métalliques qui est dû probablement à un phénomène de précipitation des ions métalliques.

An vu de ces résultats nous pouvons dire que la disponibilité des sites vis à vis des cations métalliques Cu^{2+} et Zn^{2+} et Cr^{6+} est dépendante du pH initial de la solution.

Nous pouvons dire que le milieu basique favorise l'élimination des ions métalliques (pH>7).

V.3.4- Influence de la concentration en biomasse

Pour cette partie, nous avons pour but de déterminer la quantité de biomasse requise pour une adsorption maximale du cuivre, chrome et du zinc en faisant varier la masse de notre biosorbant. Cette étude est réalisée dans les conditions expérimentales suivantes :

• Volume d'eau distillée	$V = 500 \text{ ml}$
• Concentration initiale du cuivre	$C_0 = 100 \text{ mg/l}$
• Concentration initiale du zinc	$C_0 = 100 \text{ mg/l}$
• Concentration initiale du chrome	$C_0 = 100 \text{ mg/l}$
• Vitesse d'agitation	$w = 250 \text{ trs/min}$
• Durée	$t = 3 \text{ h}$
• Température	$T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$
• pH	$\text{pH} = 5$
• Concentration de la biomasse	$C_{\text{biomasse}} = \text{variable}$

Les résultats sont représentés sur la figure (V.8).

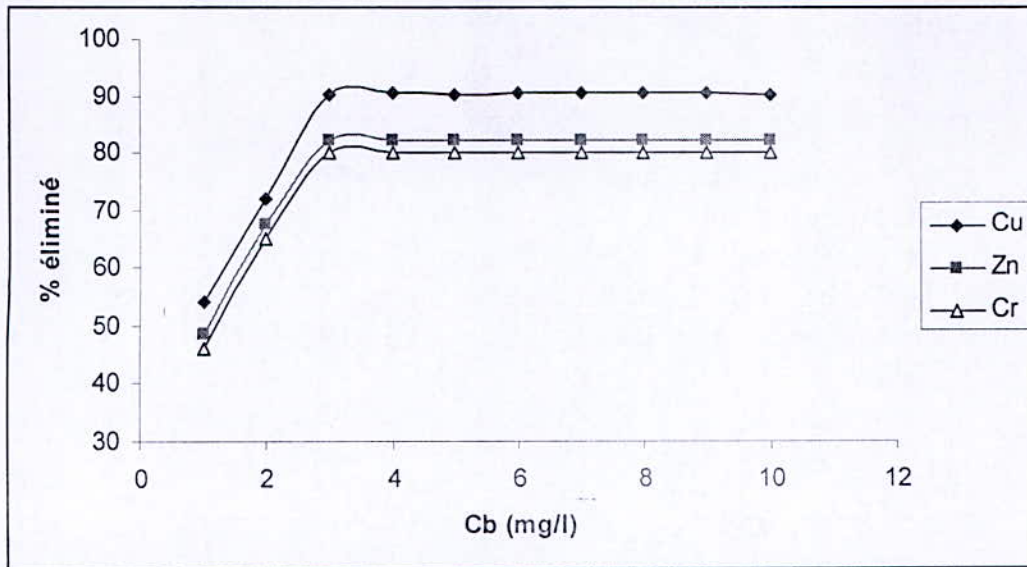


Figure V.8 Influence de la concentration de la biomasse sur le taux d'élimination des ions Cu^{2+} , Cr^{6+} et Zn^{2+}

Nous constatons que lorsque la concentration en biomasse augmente, le taux d'élimination des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cr^{6+} atteint un maximum pour une concentration en biomasse égale à 3 g/l correspondant à une quantité adsorbée de 30,08 mg/g pour le cuivre, 26,7 mg/g pour le chrome et 27,42 mg/g pour le zinc.

Au-delà de la concentration en biomasse de 3 g/l nous constatons l'apparition d'un palier qui est dû à la saturation de la biomasse. L'optimum pour l'adsorption des ions Cr^{6+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} par notre biomasse est de 3 g/l.

V.3.5- Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre important dans les processus d'adsorption solide-liquide car elle a pour but :

- ◆ Le maintien des particules solides en suspension uniforme dans le liquide ;
- ◆ La réduction de la résistance au transfert de matière autour des particules solides.

Pour cet effet, nous avons étudié l'adsorption du cuivre et du zinc par *Streptomyces rimosus* pour différentes vitesses d'agitation variables de 100 trs/min à 600 trs/min

Les conditions opératoires sont les suivantes :

• Volume d'eau distillée	V = 500 ml
• Masse biosorbant	M = 1,5 g
• Concentration initiale du cuivre	C ₀ = 100 mg/l
• Concentration initiale du zinc	C ₀ = 100 mg/l
• Concentration initiale du chrome	C ₀ = 100 mg/l
• Durée	t = 3 h
• Température	T = 24°C
• Vitesse d'agitation	w = variable
• pH	pH=5

Les résultats sont illustrés sur la figure (V.9)

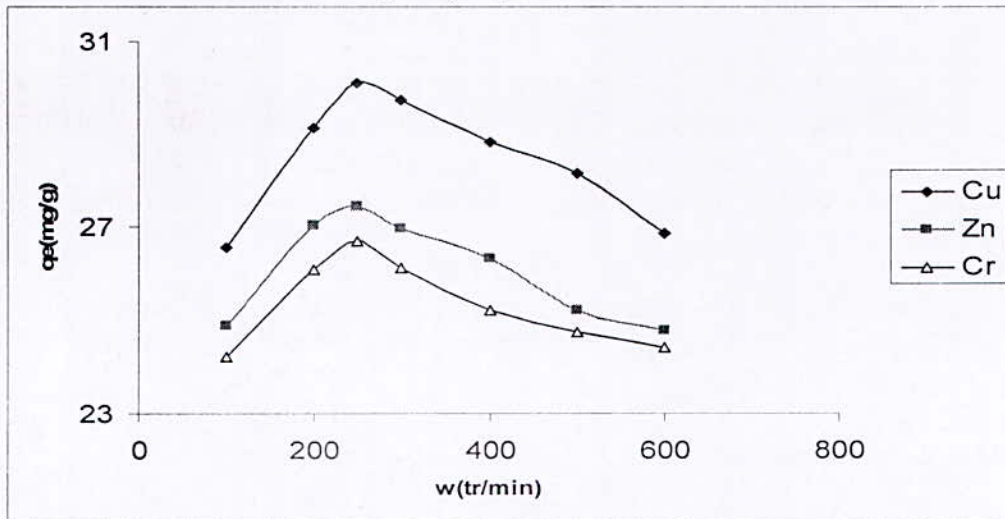


Figure V.9 Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption de Cu (II), Zn(II) et Cr(VI)

Pour de faibles vitesses d'agitation nous constatons une augmentation progressive de la quantité adsorbée qui est due à l'augmentation progressive de la quantité de biomasse en suspension.

A une vitesse d'agitation de 250 tr/min la capacité de fixation atteint une valeur maximale de 30.08 mg de Cu²⁺/g de biomasse, 27.43 mg de Zn²⁺/g de biomasse et de 26.71 mg de Cr⁶⁺/g de biomasse.

Pour des vitesses supérieures à 250 tr/min nous constatons une diminution des capacités d'adsorption de la biomasse qui est dû à l'apparition du phénomène de vortex.

V.3.6-Influence de la température

Pour caractériser l'adsorption du cuivre, chrome et du zinc par la biomasse nous avons étudié l'effet de la température.

• Volume d'eau distillée	V = 500 ml
• Masse biosorbant	M = 1,5 g
• Concentration initiale du cuivre	$C_0 = 100$ mg/l
• Concentration initiale du zinc	$C_0 = 100$ mg/l
• Concentration initiale du chrome	$C_0 = 100$ mg/l
• Durée	t = 3 h
• Température	T = variable
• Vitesse d'agitation	w = 250 tr/min
• pH	pH=5

Les résultats sont représentés dans la figure (V.10)

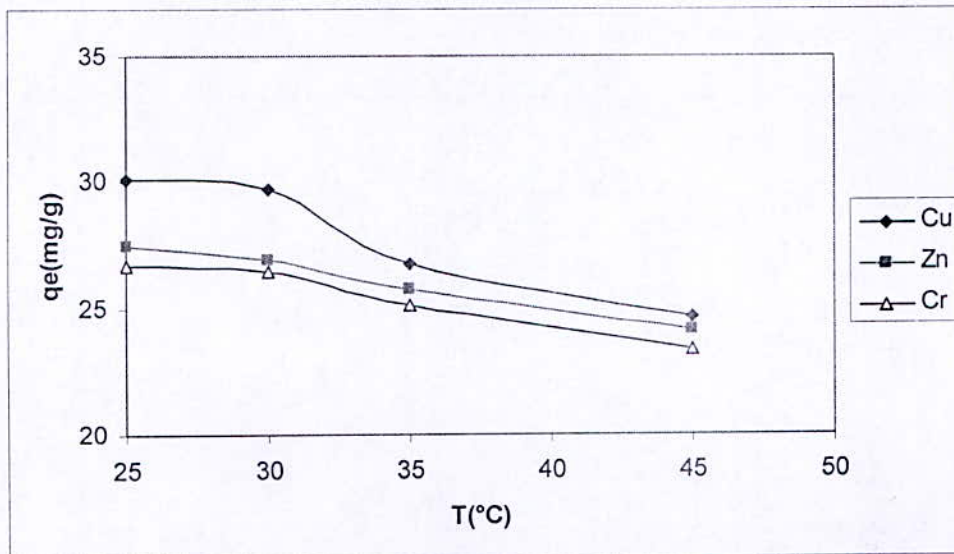


Figure V.10 Influence de la température sur la capacité d'adsorption du Cu (II), Zn(II) et Cr(VI)

Nous remarquons que la valeur de la température qui correspond à la plus bonne quantité adsorbée est celle égale à 25°C car le processus de l'adsorption est favorisé aux basses températures.

V.3.7- Influence de la concentration initiale du métal

Pour caractériser l'adsorption du cuivre, chrome et du zinc par la biomasse nous avons étudiées l'influence de la concentration initiale en ions métalliques.

Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

• Volume d'eau distillée	V = 500 ml
• Masse du biosorbant	M = 1,5g
• Vitesse d'agitation	W = 250 tr/ min
• pH	pH = 5
• Concentration initiale du cuivre	C_0 = variable
• Concentration initiale du zinc	C_0 = variable
• Concentration initiale du chrome	C_0 = variable
• Durée	t = 3 h

Les résultats sont représentés sur la figure (V.10)

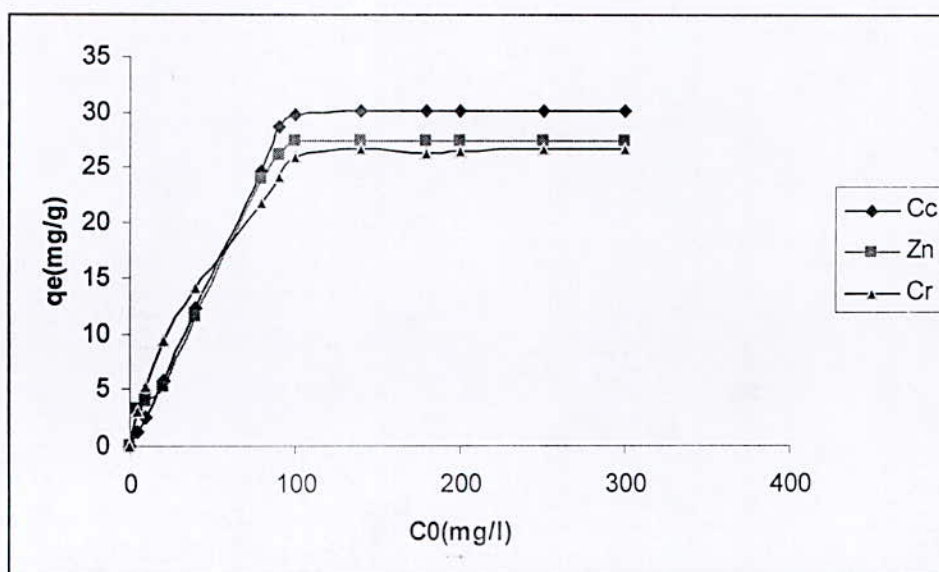


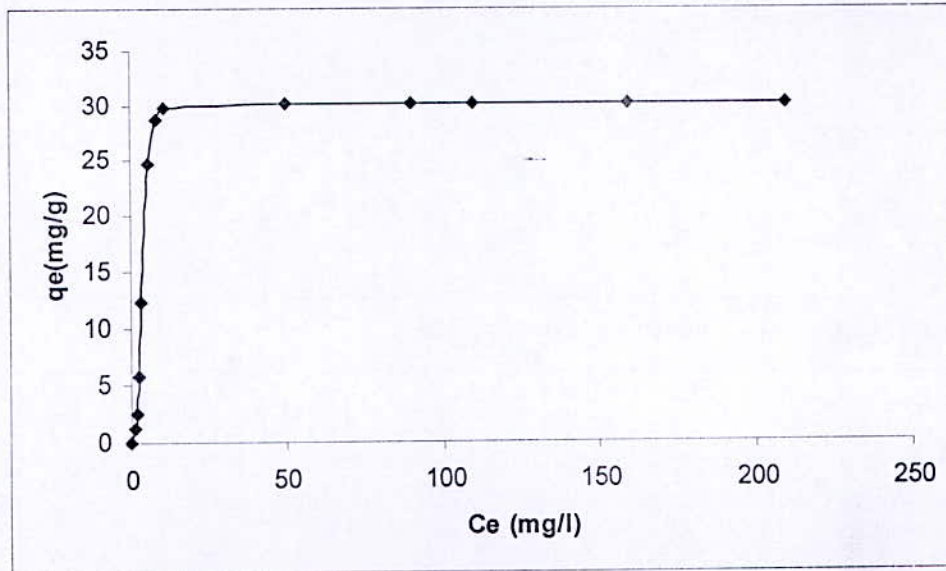
Figure (V.11) Influence de la concentration initiale des métaux sur la capacité de biosorption

Les résultats illustrés sur la figure (V.10) montrent une augmentation de la capacité de fixation des ions métalliques avec l'augmentation de leurs concentrations initiales jusqu'à une valeur de 100 mg/l pour chaque métal. Ceci est dû à l'existence de certains nombres de sites actifs encore disponibles. Au delà de cette valeur, l'accumulation de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cr^{6+} reste constante ce qui traduit la saturation de la biomasse qui ne peut donc adsorber plus d'une quantité de l'ordre de 29.9 mg/g pour le cuivre, 27.45 mg/g pour le zinc et 26 mg/g pour le chrome. L'utilisation des matériaux biosorbants est envisagée pour le traitement de solutions peu concentrées de l'ordre de 1 à 100 mg/l.

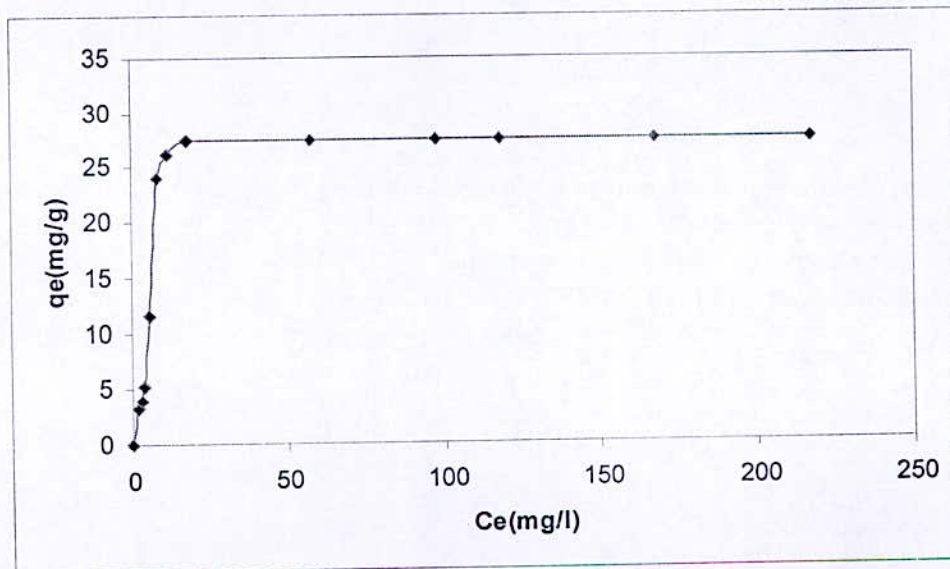
V.3.8- Isotherme d'adsorption

V.3.8.1- Type d'isotherme

En vue de déterminer le type d'isotherme correspondant à l'adsorption du Cu^{2+} , Cr^{6+} et Zn^{2+} simultanément par *S.rimosus*, dans les conditions opératoires citées dans le paragraphe (V.3.7) nous représentons la variation de la quantité du cuivre, chrome et de zinc adsorbée par gramme de biosorbant en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg/l).



FigureV.12 Isotherme de biosorption du Cuivre



FigureV.13 Isotherme de biosorption du Zinc

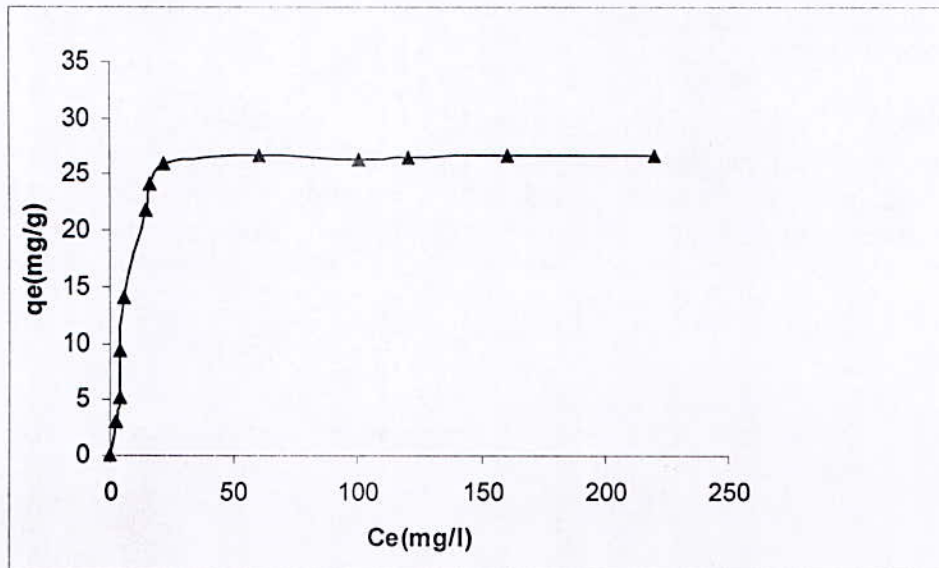


Figure V.14 Isotherme de biosorption du Chrome

D'après cette figure, cette isotherme est du type I qui est généralement représenté par les modèles de Langmuir et de Freundlich.

a- Modèle de Langmuir

Pour vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé les courbes qui sont représentées sur les figures (V.15), (V.16) et (V.17) relative à l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m}$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de biosorbant à l'équilibre (mg/g).

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

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

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

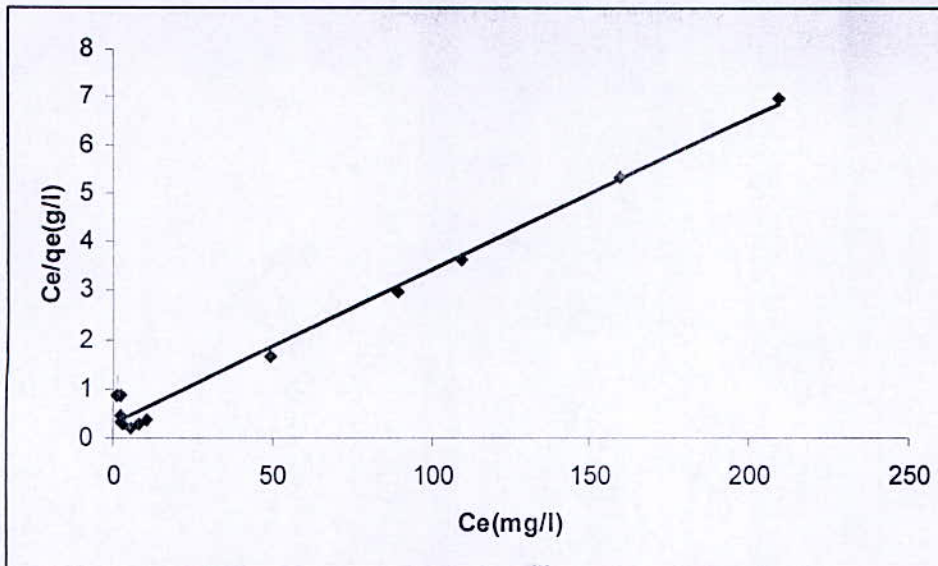


Figure V.15 Isotherme de Langmuir du Cuivre

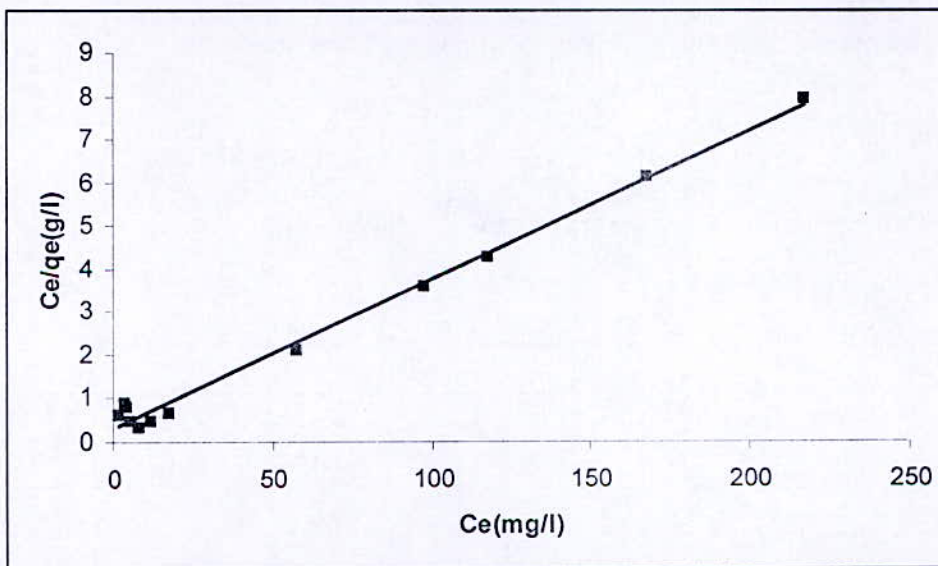


Figure V.16 Isotherme de Langmuir du Zinc

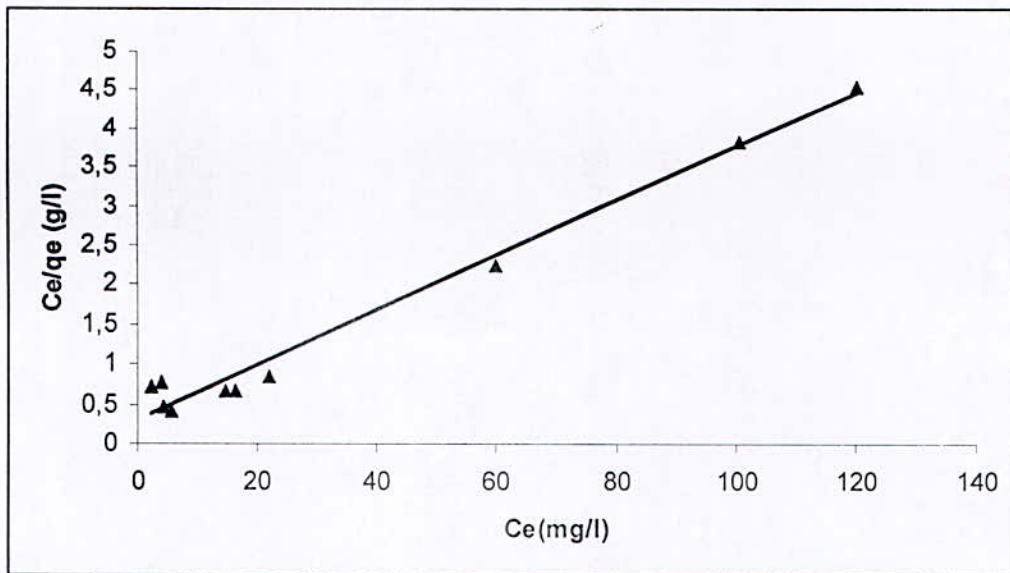


Figure V.17 Isotherme de Langmuir du chrome

Ces graphes représentent des droites qui ne passent pas par l'origine de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{bq_m}$.

Les constantes de Langmuir sont regroupées dans le tableau (V.3).

Tableau (V.3) : Valeurs des constantes de Langmuir du Cu, Cr et Zn

	q_m (mg/g)	b	$K_D = 1/b$	R^2
Cuivre	32.051	0,107	9.345	0,9859
Zinc	29.07	0,112	8.93	0,9914
chrome	29.41	0.108	9.26	0.982

b- Modèle de Freundlich

Afin de vérifier la validité du modèle de Freundlich, nous avons tracé les deux courbes ci-dessous en se basant sur l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Avec :

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

K, n : constantes caractéristiques.

C_e : concentration de à l'équilibre (mg/l).

Nous appliquons à cette équation les résultats expérimentaux obtenus pour avoir les figures (V.18), (V.19) et (V.20).

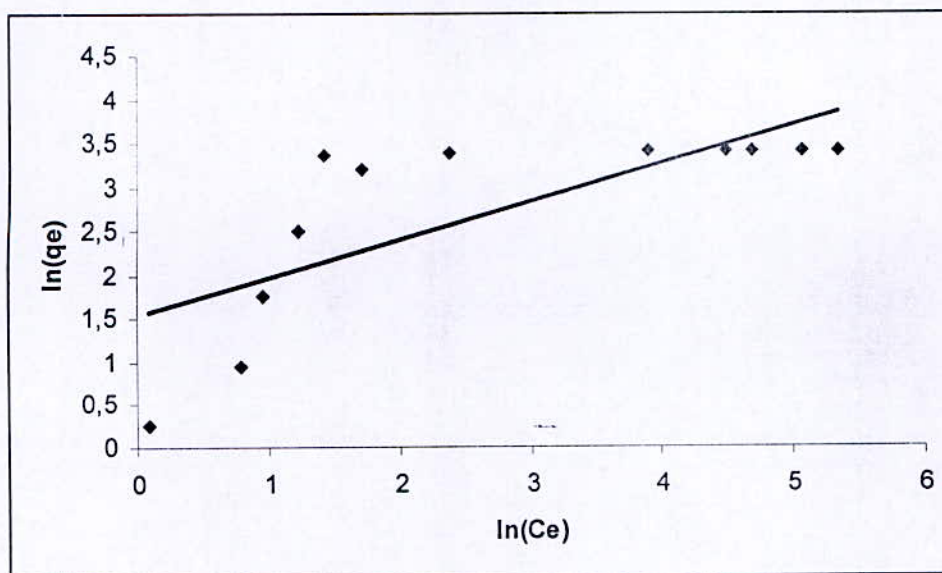


Figure V.18 Isotherme de Freundlich du Cuivre

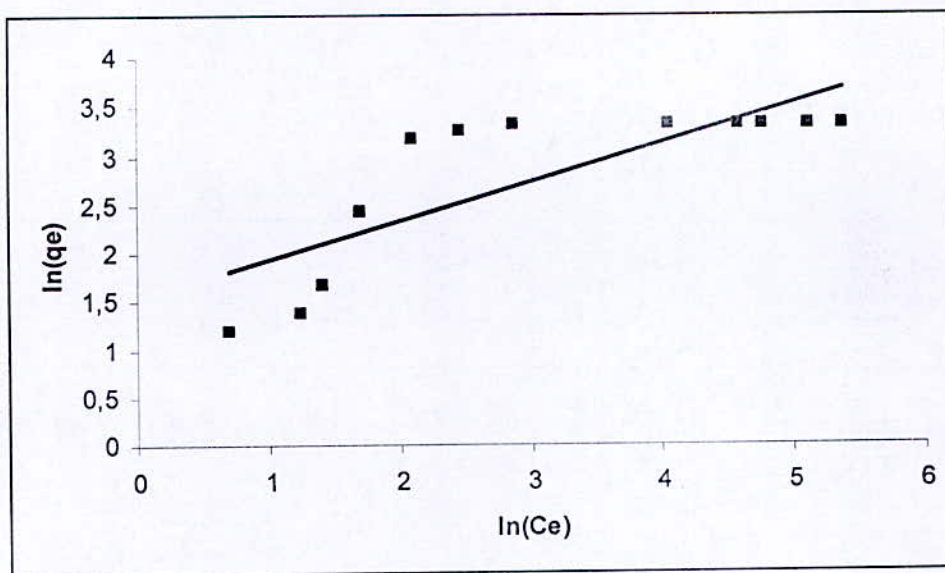


Figure V.19 Isotherme de Freundlich du Zinc

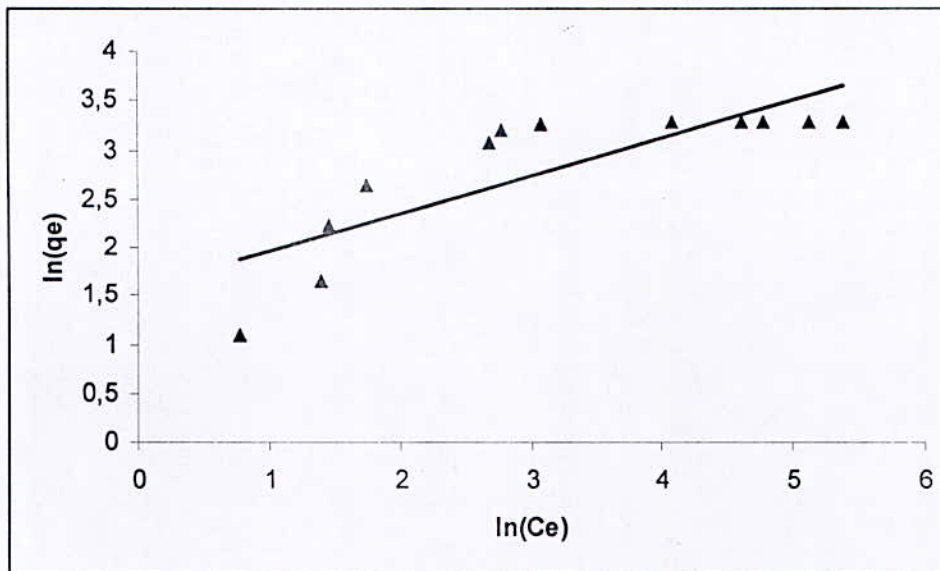


Figure V.20 Isotherme de Freundlich du Chrome

Les graphes ci-dessus représentent des droites qui ne passent pas par l'origine de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine Ln K.

Les constantes de Freundlich sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau (V.4) : Valeurs des constantes de Freundlich du Cu, Cr et Zn

	K	n	R ²
Cuivre	4,693	2,312	0,547
Zinc	4,021	2,427	0,635
Chrome	4,893	2,618	0,676

On peut conclure que le modèle de Langmuir est le modèle retenu car le coefficient de corrélation R² obtenu est meilleur que celui de Freundlich.

V.3.8.2- Constantes de vitesse de biosorption

La constante de vitesse de biosorption de premier ordre est déterminée par le modèle de Lagergreen [36] en traçant $\text{Log}_{10} [(q_e - q) / q_e]$ en fonction du temps.

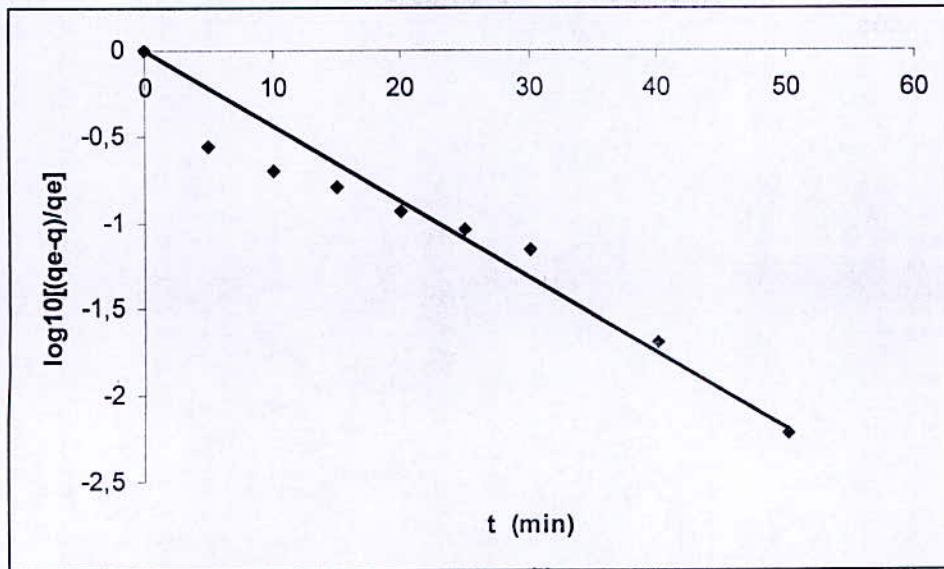


Figure V.21 Détermination de la constante de vitesse de biosorption du Cu (II)

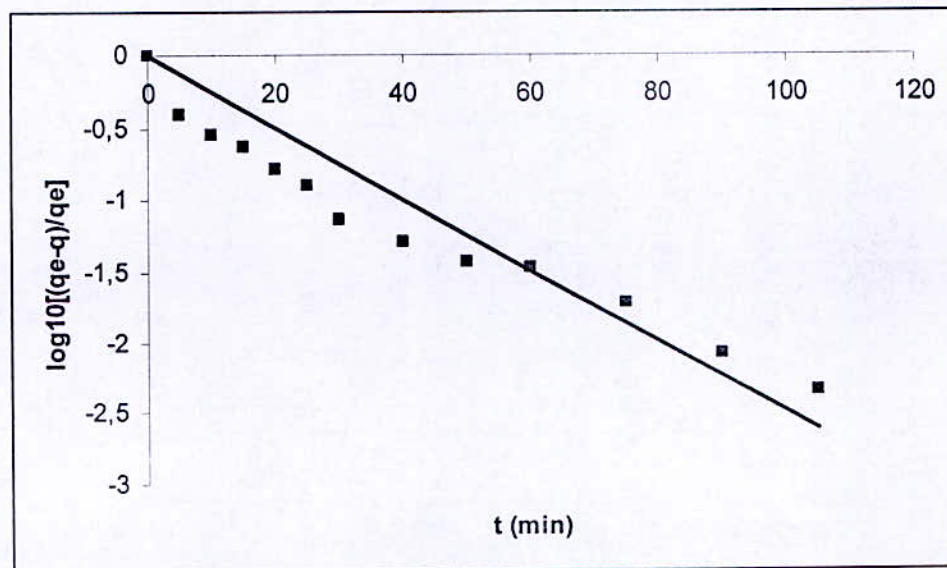


Figure V.22 Détermination de la constante de vitesse de biosorption du Zn (II)

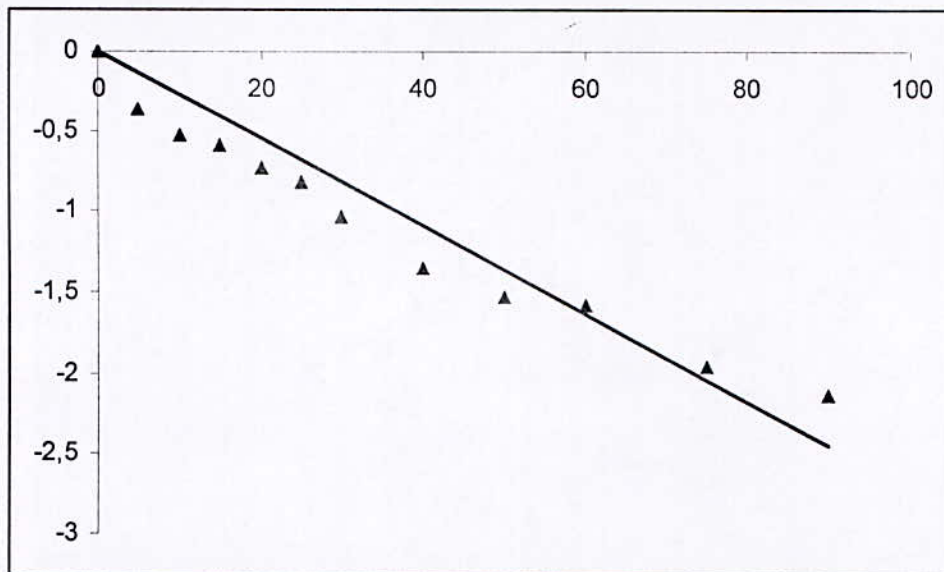


Figure V.23 Détermination de la constante de vitesse de biosorption du Cr(VI)

Nous constatons que les tracés sont deux droites qui passent par l'origine de pente $\frac{k_1}{2,3}$, donc le première ordre est vérifié ce qui élimine la nécessité de passer au deuxième ordre.

Les constantes de vitesses du Cu^{2+} et Zn^{2+} et Cr^{6+} et leurs coefficients de corrélation sont dans le tableau (V.5).

Tableaux (V.5) : Constantes de vitesse d'adsorption

	$k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	R^2
Cuivre	$1.68 \cdot 10^{-3}$	0.9284
Zinc	$9,54 \cdot 10^{-4}$	0.8635
Chrome	$1.042 \cdot 10^{-3}$	0.9029



CONCLUSION GÉNÉRALE

Certains éléments métalliques constituent un danger permanent et leur présence dans l'eau, même à des teneurs extrêmement faibles, peut provoquer une menace importante pour l'écosystème. Devant cette menace sérieuse, de nouveaux matériaux plus performants, moins coûteux biodégradables et ne produisant pas de sous produits plus gênants que les produits de départ sont la condition sine qua non y remédier a cette situation cruelle.

Pour cela l'emploi de la biomasse mycélienne, issue d'un déchet de fermentation industrielle d'un antibiotique, permet l'élimination des polluant métallique dans des effluents aqueux tout en utilisant des procédés de séparation dont « l'adsorption ». C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail qui a pour but l'étude l'adsorption des polluants métalliques/ biomasse mycélienne.

Avant d'entamer l'adsorption des métaux lourds et les effets des paramètres physico-chimiques sur les performances de l'adsorption, nous avons jugé utile et nécessaire de déterminer les caractéristiques physico-chimiques et structurales de notre matériau (biomasse mycélienne), ce qui nous a conduit en évidence les résultats suivants :

- la poudre de granulométrie inférieure à 112 μm
- la biomasse est faiblement hygroscopique (taux d'humidité égale à 4.4%)
- la surface des particules dispersées est chargée négativement.

Nous avons aussi effectué une analyse élémentaire qui consiste à rétablir la formule brute de la biomasse mycélienne. Cette analyse a rendu possible la détermination le pourcentage de chaque élément (carbone, hydrogène, azote, et phosphore) entrant dans la composition de la biomasse mycélienne.

L'analyse du spectre infra rouge montre que la biomasse met en évidence des groupements fonctionnels spécifiques (hydroxyles, méthyles, éthyles, carboxyles et les groupements amines), responsable de l'adsorption des métaux.

L'observation en microscope électronique nous a montré l'existence des agrégats dispersés, d'aspect floconneux dans les contours sont bien définis irrégulières.

L'adsorption des métaux sur la biomasse mycélienne était fortement influencée par des différents paramètres physico-chimiques, a savoir : la concentration initiale en biomasse, la température, pH initiale, la vitesse d'agitation et la concentration initiale en métaux.

La cinétique de la biomasse nous a permis de connaître le temps de saturation des sites par les ions métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cr^{6+} qui sont :

- ♦ 90, 150, 180 min correspondant à des quantités adsorbés de 26.6, 23.54, 23.06 mg/g respectivement pour la biomasse brute.
- ♦ 60, 120, 105 min qui correspond à des quantités adsorbés de 30,08 ; 27,42 ; 26.5 mg/g respectivement avec la biomasse traitée.

Pour un pH basique ($\text{pH} > 7$), une température de 25°C , une concentration en biomasse de 3 g/l, une vitesse d'agitation qui ne dépasse pas 250 trs/min et aussi une concentration de 100 mg/l pour les trois métaux ; la capacité ultime q_e pour le Cu^{2+} et de 30,08 mg/g, 27,42 mg/g pour le Zn^{2+} et de 26.5 mg/g pour le Cr^{6+} .

L'isotherme est décrit par le modèle de langmuir ($R^2 = 0,9859$ pour le cuivre, $R^2 = 0,9914$ pour le zinc et $R^2 = 0,982$ pour le chrome).

En suivant l'évolution du pH et la concentration des ions Na^+ en fonction du temps nous constatons en évidence un processus d'échange d'ions qui a lieu entre la biomasse et la solution métallifère. D'autres mécanismes sont probablement responsables de la fixation de ces ions métallique tels que la complexation.

D'après ces résultats nous pouvons conclure que ce procédé peut être applicable à une industrie de traitement des rejets puisque les effluent deviennent source de métal disponible en grande quantité avec un coût de revient bas.

Annexe

ANNEXE

Tableau 1 Évolution de la concentration, de la capacité d'adsorption et de pH du Cu(II), du Cr(VI) et de Zn(II) en fonction du temps (Biomasse brute)

t (min)	Cuivre		Chrome		Zinc		pH
	C (mg/l)	q (mg/g)	C (m/g)	q (mg/g)	C (mg/l)	q (mg/g)	
0	100	0	100	0	100	0	4.48
5	56,11	14,63	64,9	11,7	59,14	13,62	4.42
10	50,11	16,63	58,69	13,77	55,33	14,89	4.39
15	46,36	17,88	55,78	14,74	53,98	15,34	4.39
20	42,31	19,23	54,43	15,19	51,31	16,23	4.38
25	38,05	20,65	52	16	47,92	17,36	4.38
30	35,77	21,41	50,17	16,61	45,7	18,1	4.37
40	32,29	22,57	47,26	17,58	42,1	19,3	4.36
50	28,84	23,72	44,56	18,48	39,64	20,12	4.36
60	25,48	24,84	40,51	19,83	37,6	20,8	4.36
75	20,71	26,43	37,15	20,95	34,45	21,85	4.35
90	20,2	26,6	35,59	21,47	32,68	22,44	4.35
105	20,2	26,6	33,79	22,07	30,88	23,04	4.36
120	20,2	26,6	32,44	22,52	29,53	23,49	4.36
150	20,2	26,6	30,82	23,06	29,38	23,54	4.37
180	20,2	26,6	30,82	23,06	29,38	23,54	4.38
210	20,2	26,6	30,82	23,06	29,38	23,54	4.38
240	20,2	26,6	30,82	23,06	29,38	23,54	4.38
270	20,2	26,6	30,82	23,06	29,38	23,54	4.37
300	20,2	26,6	30,82	23,06	29,38	23,54	4.37

Tableau 2 Évolution de la concentration, de la capacité d'adsorption et de pH du Cu(II), du Cr(VI) et de Zn(II) en fonction du temps (Biomasse traitée)

t (min)	Cuivre		Chrome		Zinc		pH
	C (mg/l)	q (mg/g)	C (mg/l)	q (mg/g)	C (mg/l)	q (mg/g)	
0	100	0	100	0	100	0	4.65
5	34,9	21,7	54,4	15,2	50,2	16,6	4.87
10	27,79	24,07	43,3	18,9	40,9	19,7	4.89
15	24,16	25,28	40,6	19,8	37	21	5.04
20	20,17	26,61	34,6	21,8	31,3	22,9	5.11
25	18,1	27,3	32,2	22,6	28,3	23,9	5.15
30	16,09	27,97	27,4	24,2	23,8	25,4	5.20
40	11,59	29,47	23,5	25,5	22	26	5.25
50	10,3	29,9	22,3	25,9	20,8	26,4	5.29
60	9,76	30,08	22	26	20,5	26,5	5.34
75	9,76	30,08	20,8	26,4	19,3	26,9	5.38
90	9,76	30,08	20,5	26,5	18,4	27,2	5.43
105	9,76	30,08	19,9	26,7	18,1	27,3	5.46
120	9,76	30,08	19,9	26,7	17,74	27,42	5.48
150	9,76	30,08	19,9	26,7	17,74	27,42	5.53
180	9,76	30,08	19,9	26,7	17,74	27,42	5.55
210	9,76	30,08	19,9	26,7	17,74	27,42	5.59
240	9,76	30,08	19,9	26,7	17,74	27,42	5.61
270	9,76	30,08	19,9	26,7	17,74	27,42	5.64
300	9,76	30,08	19,9	26,7	17,74	27,42	5.66

Tableau 3 Évolution de la concentration et de la capacité d'adsorption de Cu(II), de Cr(VI) et de Zn(II) en fonction du pH initiale

pH	Cuivre		Zinc		Chrome	
	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)
1,57	94,21	1,93	88,72	3,76	84,22	5,26
2,5	88,66	3,78	73,51	8,83	82,69	5,77
3	68,23	10,59	53,23	15,59	61,15	12,95
4	25,24	24,92	32,68	22,44	43	19
5	9,76	30,08	21,1	26,3	27,1	24,3
6	8,44	30,52	11,08	29,64	13,9	28,7
7,3	7,84	30,72	10,24	29,92	11,8	29,4
8,34	5,68	31,44	8,95	30,35	10,6	29,8
9,27	4,54	31,82	9,58	30,14	12,4	29,2

Tableau 4 Évolution de la concentration, de la capacité d'adsorption du Cu(II) et de Zn(II) et Cr(VI) en fonction de la concentration en biomasse

[] en biomasse (g/l)	Cuivre		Zinc		Chrome	
	C _e (mg/l)	Taux d'élimination (%)	C _e (mg/l)	Taux d'élimination (%)	C _e (mg/l)	Taux d'élimination (%)
1	46	54	51.4	48,6	53.78	46,22
2	27.99	72,01	32.5	67,5	34.97	65,03
3	9,76	90,24	17,8	82,2	19,9	80,1
4	9,61	90,39	17,74	82,26	19,99	80,01
5	9,7	90,3	17,74	82,26	19,99	80,01
6	9,55	90,45	17,74	82,26	19,9	80,1
7	9,61	90,39	17,8	82,2	19,99	80,01
8	9,49	90,51	17,74	82,26	19,9	80,1
9	9,61	90,39	17,68	82,32	19,99	80,01
10	9,82	90,18	17,74	82,26	19,84	80,16

Tableau 5 Évolution de la concentration et de la capacité d'adsorption du Cu(II) et de Zn(II) et de (Cr) en fonction de la vitesse d'agitation

vitesse d'agitation (trs/min)	Cuivre		Zinc		Chrome	
	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)
100	20,29	26,57	25,33	24,89	27,34	24,22
200	12,67	29,11	18,91	27,03	21,76	26,08
250	9,76	30,08	17,71	27,43	19,87	26,71
300	10,84	29,72	19,09	26,97	21,67	26,11
400	13,51	28,83	21,01	26,33	24,31	25,23
500	15,61	28,13	24,31	25,23	25,78	24,74
600	19,36	26,88	25,69	24,77	26,8	24,4

Tableau 6 Évolution de la concentration et de la capacité d'adsorption du Cu(II) et de Zn(II) et de (Cr) en fonction de la température

Température (°C)	cuivre		zinc		chrome	
	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)	C _e (mg/l)	q _e (mg/g)
25	9,766	30,078	17,65	27,45	19,99	26,67
30	11,02	29,66	19,18	26,94	20,56	26,48
35	19,66	26,78	22,75	25,75	24,58	25,14
40	25,81	24,73	27,43	24,19	29,86	23,38

Tableau 7 Évolution de la concentration des ions Na^+ en fonction du temps (solution de la biomasse brute)

temps (min)	$[\text{Na}^+]$ en mg/l
0	0
5	0,2
10	0,66
20	1,5
40	1,92
60	2,33
90	2,75
120	3,31
180	3,58
240	3,67

Tableau 8 Évolution de la concentration et de la capacité d'adsorption du Cu(II) et de Zn(II) et de Cr(VI) en fonction de la concentration initiale en métal

C_0 (mg/l)	Cuivre		Zinc		Chrome	
	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)
0	0	0	0	0	0	0
7	1,1	5,6	2,01	3,33	2,18	2,99
14	2,2	10,5	3,45	6,9	4,02	5,2
24	2,6	14,9	4,1	11,8	4,3	9,3
43	3,4	20	5,5	16,07	5,7	14,1
80	5,6	27,5	8,15	23,95	14,6	21,8
90	4,2	29,23	11,742	26,086	16,2	24,2
100	10,9	29,9	17,68	27,44	22	26
140	49,739	30,087	57,68	27,44	59,918	26,694
180	89,739	30,087	97,68	27,44	100,8	26,4
200	109,739	30,087	117,68	27,44	120,5	26,5
250	159,739	30,087	167,68	27,44	169,918	26,694
300	209,739	30,087	217,68	27,44	219,918	26,694

Tableau 9 Isotherme de Langmuir du Cu(II) et de Zn(II) et de Cr(VI)

Cuivre		Zinc		Chrome	
q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/l)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/l)	q_e (mg/g)	C_e/q_e (g/l)
0	0,846	0	0,603	0	0,729
5,6	0,846	3,33	0,862	2,99	0,773
10,5	0,448	6,9	0,773	5,2	0,462
14,9	0,278	11,8	0,478	9,3	0,404
20	0,225	16,07	0,340	14,1	0,669
27,5	0,286	23,95	0,450	21,8	0,669
29,23	0,367	26,08	0,644	24,2	0,846
29,9	1,653	27,44	2,102	26	2,244
30,087	2,982	27,44	3,559	26,694	3,818
30,087	3,647	27,44	4,288	26,4	4,547

Tableau 10 Isotherme de Freundlich du Cu(II) et de Zn(II) et de Cr(VI).

Cuivre		Zinc		Chrome	
$\ln C_e$	$\ln q_e$	$\ln C_e$	$\ln q_e$	$\ln C_e$	$\ln q_e$
0,095	0,262	0,698	0,698	0,779	1,095
0,788	0,955	1,238	1,238	1,391	1,648
0,955	1,757	1,410	1,410	1,458	2,230
1,223	2,501	1,704	1,704	1,740	2,646
1,722	3,210	2,098	2,098	2,681	3,081
1,435	3,353	2,463	2,463	2,785	3,186
2,388	3,391	2,872	2,872	3,091	3,258
3,906	3,404	4,054	4,054	4,092	3,284
4,496	3,404	4,581	4,581	4,613	3,273

Tableau 11 Détermination de la constante de vitesse du Cu(II) et de Zn(II) et de Cr(VI).

t (min)	Cuivre		Chrome		Zinc	
	q (mg/g)	Log ₁₀ [(q _e - q)/q _e]	q (mg/g)	Log ₁₀ [(q _e - q)/q _e]	q (mg/g)	Log ₁₀ [(q _e - q)/q _e]
0	0	0	0	0	0	0
5	21,7	-0,403	15,2	-0,365	16,6	-0,403
10	24,07	-0,550	18,9	-0,534	19,7	-0,550
15	25,28	-0,630	19,8	-0,587	21	-0,630
20	26,61	-0,782	21,8	-0,736	22,9	-0,782
25	27,3	-0,891	22,6	-0,813	23,9	-0,891
30	27,97	-1,132	24,2	-1,028	25,4	-1,132
40	29,47	-1,285	25,5	-1,347	26	-1,285
50	29,9	-1,429	25,9	-1,523	26,4	-1,429
60	30,08	--	26	-1,581	26,5	-1,474
75	30,08	--	26,4	-1,949	26,9	-1,722
90	30,08	--	26,5	-2,125	27,2	-2,095
105	30,08	--	26,7	--	27,3	-2,358
120	30,08	--	26,7	--	27,42	--
135	30,08	--	26,7	--	27,42	--
150	30,08	--	26,7	--	27,42	--
180	30,08	--	26,7	--	27,42	--

BIBLIOGRAPHIE

[1] LES BACTÉRIES.

<http://www.phen.fr/bio/page/p-ib-2html>.

[2] L. LECLERC, D. TIZERD.

Microbiologie générale. Ed. Doin, Paris, 1983.

[3] B. HOYLE J. BEVRIDGE

Binding of metallic ions outer membrane of Escherichia coli. App. Environ. Microbiol. 46,3,749-752. 1983.

[4] L. COMPANELLA, E. CARDARELLI

Environnemental protection by fungal activity. 9th forum of appl. Biotechnol. Gent, 1995

[5] S.G. WALKER C.A. FLEMMING

Physico-chemical of Escherichia coli cell envelopes and Bacillus subtilis cell wall with solution. App. Environ Microbia. 55,11,2976-2984. (1989).

[6] S. SENTHILKUMAAR ET COL.

Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution, bioresource technologie, 75, 163, 165, 2000.

[7] N. BOUDRIES.

Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne, thèse magister. ENP. 1997.

[8] "The Differences in Gram Positive and Gram Negative Cell Walls", site internet

<http://www.arches.uga.edu/~emilyd/theory.html>. 2003

[9] L. LECLERC, D. TIZERD

Microbiologie générale, Ed. Doin, Paris, 1983.

[10] « Le revêtement cellulaire des cellules procaryotes », site Internet

<http://www.bact.wisc.edu/Microtext Book/Bactériale Structure/CellWall.html>

[11] ABD ELKADER GRAID.

Épuration biologique des eaux usées urbaines. Tome 1. Ed 1984.

[12] ARMAND ROTHMAN.

1981- Toxicologie et hygiène industrielle des divers minéraux. Ed. Masson, Paris.

[13] M. DORE

« Chimie des oxydants de traitement des eaux », Ed Lavoier, Paris 1989.

[14] M. DI BENEDETTO

« Méthodes spectrométrique d'analyse et de caractérisation »
Dossier, centre de SPIN, Ecole de mines de saint-Etienne, Canada, 1997.

[15] F. RAMADE.

Ecotoxicologie. 1979.

[16] ABD ELKADER GRAID.

Epuration biologique des eaux usées urbaines. Tome 1. Ed 1984.

[17] LEVESQUE. L.

1978- les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales. Rapport N°4.
Edition A. F. E. E.

[18] MEINCK. M.

1982- les eaux résiduaires industrielles. Ed. Tec et doc, Paris.

[19]] LEVESQUE. L.

1979- les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales. Rapport N°6.
Edition A. F. E. E.

[20] BOEGLING. J.C.

1999- techniques de l'ingénieur (environnement). G₁, G1210.

[21] W W W. Cuivre / propriétés. Fr.

[22] AGNÈS BOYER.

1995- Etude d'une biomasse de thiobacillus ferrooxidans et de sa contribution à la récupération électrochimique de cuivre en solution. Thèse de doctorat. Grenoble.

[23] N. BOUDRIES.

Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne, thèse magister. ENP.1997.

[24]] GAMRASNI. M.

1976- les procédés physico-chimiques d'épuration des eaux usées industrielles.
Edition A. F. E. E.

[25]] MELKI. Z & YACOUBI. N.

Analyse et traitement d'une solution contenant des métaux lourds par des techniques électrochimique. PFE. USTHB, alger.

[26] R. DEJARDINS

Le traitement des eaux, édition de l'école polytechnique de Montréal, 1990.

[27] [http://www.com/dalmeyda/cours/chromato/chromato. Bp. Htm.](http://www.com/dalmeyda/cours/chromato/chromato.Bp.Htm)

- [28] **SADAOUI. M.**
1989- étude comparative d'adsorbants de nature minérale et organique utilisée pour l'élimination de mercure présent dans le condensât algérie. PFE. INH. Alger.
- [29] **TECHNIQUES DE L'INGÉNIEURS.**
Techniques séparatives à membranes, J 2790-4.
- [30] « Directive qualité pour l'eau de boisson ».
« Organisation mondiale de la santé », 2^{ième} Ed. Volume 2. Genève, 2000.
- [31] **S. SOUAG.**
Dépollution des eaux chargées en métaux lourds par biosorption sur une biomasse mycelienne. PFE. ENP. 1995.
- [32] **LOUIS. ROBERT.**
1989, opération unitaire (Adsorption). Technique de l'ingénieur. J2. J2730.
- [33] CD ROM Universalis. 2002.
- [34] **CECA.**
Carbonisation et charbon actif. Paris. 1980.
- [35] **N. MOUSSAOUI, A. BENMOUNAH.**
Contribution à l'étude de la biosorption des produits organiques phénol et 4- Nitrophénol, PFE, USTHB.
- [36] **J. FRIPPIAT.**
Chimie physique des phénomènes de surface. Application aux oxydes et aux silicates. Edition Masson. 1971.
- [37] **Z. BERKANI, A. KHELIFI**
Essais d'adsorption de l'uranium contenu dans H₃PO₄ industriel.
- [38] **CHITOUR. S. E.**
Physico-chimie des surfaces volume II. Ed. OPU.
- [39] **H. CHEBAHI, S. SIAMEUR.**
Dépollution des eaux contaminées par les hydrocarbures. Traitement par charbon actif. PFE. USTHB. 1998.
- [40] **F.E EDLINE**
« L'équation physico-chimiques des eaux » Ed Lavoisier, Paris (1992).
- [41] **Fritz, W., Merk, E.U**
« Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-II. Adsorption kinetics in batch reactors ». Chemical Engineering Science, 36, 731-741, 1981.
- [42] **HAND, D.W., CRITTENDEN, J.C., THACKER, W.E**
« User-Oriented batch reactor solutions to the homogenous surface diffusion model ». Journal of Environmental Engineering Division, 109, 82-101, 1983.

[43] Mc KAY, G

« The adsorption of basic dye onto silica from aqueous solution-solid diffusion model ». Chemical Engineering, Science, 39, 129-138, 1984.

[44] LAGERGREEN.

Polymer J9, 524, 1973.

[45]] YAKUP ARICA M, KAÇAR Y, GENÇ Ö.

Entrapment of white-rot fungus *trametes versicolor* in calcium alginate beads: preparation and biosorption kinetic analysis for cadmium removal from an aqueous solution, bioresource technology, 80 (2001), 121 – 129.

[46] CD ROM encarta.2002

[47] W. J. WEBER, J. C. MORRIS.

Advances in water pollution research ; Ind. Proc.-Int. Conf. On water pollution symp; 2, 213, 266, 1962.

[48] F.MEINK.

Les eaux résiduaires industrielles. Edition Masson. Paris. 1997.

[49] F. EDELINE.

1992- l'épuration physico-chimique des eaux :théorie et technologie. Ed. Cebe doc. Lavoisier.

[50] F. FREUD, CHRCILY.

Echange ionique dans les zéolites. Revues de l'institution Française, pp 247 – 266. Mars – Avril. 1972.

[51] CHITOUR. S. E.

1981- Chimie des surfaces : introduction à la catalyse. Ed. OPU.

[52] W.J.WEBER,J.C.MORRIS

« Advances in water pollution research », ind.Proc.Int.Conf.On water pollution Sym p,2,231-266,162.1992.

[53] MAC KAY,G.,POOTS,V.J.P

« Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as adsorbent » .Journal of Chemical Technology and Biotechnology,30,279-292,1980.

[54]] MAC KAY,G.,BLAIR,H.S.,FIDON,A

« Sorption of metal ions by chitosa.In *Immobilisation of ions by Bio-sorption* ».Ed. H.Eccles and S. Hunt, Ellis Horwood, Chichester, U.K,pp.59-69,1986.

[55] S. SOUAG.

Dépollution des eaux chargées en métaux lourds par biosorption sur une biomasse mycelienne. PFE. ENP. 1995.

[56] F. PAGNANELLI, M. PETRANGELIPAPINI, L. TORO, M. TRIFONI.

Environ. Sci.Tecnol. 2000, 34, 2773 – 2778.