

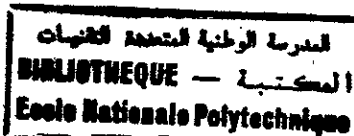
M0012/97A

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
LABORATOIRE DES BIOTECHNOLOGIES



THESE DE MAGISTER

**SPECIALITE: Génie de l'Environnement**  
**OPTION : Biotechnologie**

Présentée par  
**BOUDRIES NADIA**

**THEME**

**BIOSORPTION DES METAUX LOURDS SUR  
UNE BIOMASSE MYCELIENNE**

soutenue publiquement le 08.11.1997 devant le jury

<b>M<sup>me</sup> N. BELHANECHÉ</b>	Maitre de conference - l'ENP	<b>Président</b>
<b>Mr N. MAMERI</b>	Maitre de Conférence- E.N.P	<b>Rapporteur</b>
<b>M<sup>me</sup> N. ABDI</b>	Chargé de Cours - à l'E.N.P	<b>Examinatrice</b>
<b>M<sup>me</sup> BENSMAILI</b>	Maître de conférences - l' U.S.T.H.B	<b>Examinatrice</b>
<b>Mr MECHERI</b>	Maître de conférences -U. M. MAMERI	<b>Examinateur</b>
<b>Mr M. KHENICH</b>	Directeur de Laboratoire - SAIDAL	<b>Invité</b>

## ملخص :

هدف هذا البحث يكمن في إمكانية تطبيق تقنية حديثة لتصفية المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة بواسطة أجسام بيولوجية .  
تطرقنا في دراستنا إلى حذف شوارد الزنك (II) Zn باستخدام خلايا بكتيرية ميتة لستربتوميسس ريموزوس طبيعية و معالجة بالصودا NaOH  
بحثنا تأثير العوامل الفيزيائية الكيميائية و الهيدرودينامكية على الحركية وسعة إمتزاز شوارد الزنك في نظامين ستاتيكي و ديناميكي .  
كما درسنا إمكانية إعادة إستعمال هذه الخلايا و قابليتها لإمتزاز معادن ثقيلة أخرى .نتائج مشجعة تم الحصول عليها بواسطة هذه الأجسام البيولوجية .

### Résumé:

*Dans la perspective de la mise en oeuvre d'un procédé de traitement d'effluent métallifères, des essais de biosorption ont été réalisés sur des matériaux biologiques issu des fermentations industrielles. Cette étude porte sur la biosorption des cations Zn(II) sur une biomasse morte de streptomyces rimosus brute et traitée par NaOH. L'influence des paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques sur la cinétique et la capacité de fixation a été étudiée en mode batch et continu. la régénération du biosorbant ainsi que son aptitude à fixer d'autres métaux lourds a été étudiée. Des résultats très prometteurs ont été obtenus grâce à ce biomatériau a valeur négative.*

### Abstract:

*In order to set a process of purifying wastewater with low heavy metal concentration, biosorption experiments on biological material resulted from industrial fermentations were realized. The aim of this study is the biosorption of Zn(II) cations on dead mycelial biomass of streptomyces rimosus crude and treated by NaOH. The influence of physical, chemical and hydrodynamical factors on the kinetic and biosorption capacity using batch and continuous process is studied. the generation of the biosorbant and the possibility to adsorb other heavy metals were studied. High performances were obtained with this biomaterial.*

## *Avant-Propos*

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Biotechnologies du Département de Génie de l'Environnement de l'école Nationale Polytechnique, sous la direction de Monsieur N. MAMERI, Maître de conférences à l'E.N.P.

Zu'il trouve ici le témoignage de notre gratitude pour les conseils avisés qu'il nous a prodigué tout au long de cette étude faite dans des conditions très difficiles.

Nous remercions Madame BELHANECHÉ, Maître de conférence à l'E.N.P, Monsieur MECHERI chargé de cours à l'Université Mouloud MAMERI, Madame ABDI chargé de cours à l'E.N.P ainsi que Madame BENSMAILI, Maître de conférences à l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail.

Nous remercions particulièrement Monsieur KHENICHE de SAIDAL, Monsieur RADOUANE de l'I.N.A, Monsieur TAGUEMOUNT de l'A.N.R.H, Monsieur BOUBAHRI de DIPROCHIM , les responsables du laboratoire de l'E.P.E.AL ainsi que ceux du département de génie de l'environnement pour l'aide technique apportée à la réalisation de ce travail.

Nous exprimons notre reconnaissance à tous les membres de notre famille pour nous avoir aidé ainsi qu'à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Nos remerciements vont également à tous nos collègues du laboratoire pour leur soutien et leur amitié.

# Sommaire

AVANT PROPOS

LISTE DES SYMBOLES

INTRODUCTION..... 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I.</b>	<b>POLLUTION METALLIQUE DES EAUX.....</b>	<b>3</b>
	<b>I.1 - DÉFINITION DES METAUX LOURDS .....</b>	<b>3</b>
	<b>I.2 - SOURCES DE POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS .....</b>	<b>3</b>
	<b>I.2.1 - SOURCES D'ORIGINE NATURELLE.....</b>	<b>3</b>
	<b>I.2.2 - SOURCES D'ORIGINE ARTIFICIELLE .....</b>	<b>4</b>
	<b>I.3 - TOXICITÉ DES METAUX LOURDS .....</b>	<b>4</b>
	<b>I.3.1 - TOXICITÉ VIS À VIS DES ORGANISMES INFÉRIEURS.....</b>	<b>4</b>
	<b>I.3.2 - TOXICITÉ VIS À VIS DES VÉGÉTAUX.....</b>	<b>5</b>
	<b>I.3.3 - TOXICITÉ VIS À VIS DE L'HOMME .....</b>	<b>5</b>
	<b>I.3.4 - EFFETS DES INTERACTIONS DES MÉTAUX LOURDS DANS L'ORGANISME .....</b>	<b>6</b>
	<b>I.4 - CAS DU ZINC.....</b>	<b>7</b>
<b>II.</b>	<b>PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX METALLIFERES.....</b>	<b>8</b>
	<b>II.1 - PRÉCIPITATION CHIMIQUE.....</b>	<b>8</b>
	<b>II.2 - COAGULATION - FLOCCULATION .....</b>	<b>8</b>
	<b>II.3 - ÉCHANGE D'IONS.....</b>	<b>9</b>
	<b>II.4 - ELECTROLYSE.....</b>	<b>9</b>
	<b>II.5 - ELECTRODIALYSE .....</b>	<b>9</b>
	<b>II.6 - OSMOSE INVERSE.....</b>	<b>9</b>
	<b>II.7 - ADSORPTION.....</b>	<b>10</b>
	<b>II.7.1 - ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF .....</b>	<b>10</b>
	<b>II.7.2 - ADSORPTION SUR ARGILES BENTONITIQUES .....</b>	<b>10</b>
	<b>II.8 - CONCLUSION .....</b>	<b>11</b>

<b>III.</b>	<b>GENERALITES SUR L'ADSORPTION .....</b>	<b>12</b>
	<b>III.1 - DÉFINITION .....</b>	<b>12</b>
	<b>III.2 - TYPE D'ADSORPTION .....</b>	<b>12</b>
	<b>III.2.1 - ADSORPTION PHYSIQUE OU PHYSISORPTION .....</b>	<b>12</b>
	<b>III.2.2 - ADSORPTION CHIMIQUE OU CHIMISORPTION .....</b>	<b>12</b>
	<b>III.3 - EQUILIBRE D'ADSORPTION .....</b>	<b>13</b>
	<b>III.3.1 - ISOTHERME DE LANGMUIR .....</b>	<b>13</b>
	<b>III.3.2 - ISOTHERME DE FREUNDLICH .....</b>	<b>13</b>
	<b>III.3.3 - ISOTHERME DE BRUNAUER-EMMET-TELLER (B.E.T) .....</b>	<b>14</b>
	<b>III.4 - CINÉTIQUE D'ADSORPTION .....</b>	<b>14</b>
	<b>III.4.1 - CONSTANTE DE VITESSE D'ADSORPTION .....</b>	<b>15</b>
	<b>III.4.2 - MODÈLES DE TRANSFERT DE MATIÈRE EXTERNE .....</b>	<b>15</b>
	<b>III.4.3 - MODÈLES DE TRANSFERT DE MATIÈRE INTRAPARTICULAIRE .....</b>	<b>16</b>
	<b>III.5 - THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION .....</b>	<b>17</b>
	<b>III.6 - DYNAMIQUE D'ADSORPTION EN LIT FIXE .....</b>	<b>18</b>
	<b>III.6.1 - MÉTHODE DE LA ZONE DE TRANSFERT DE MATIÈRE .....</b>	<b>18</b>
<b>IV.</b>	<b>BIOSORPTION DES METAUX LOURDS .....</b>	<b>21</b>
	<b>IV.1 - DÉFINITION .....</b>	<b>21</b>
	<b>IV.2 - INTERACTION ENTRE MICRO-ORGANISMES ET METAUX LOURDS .....</b>	<b>21</b>
	<b>IV.3 - BIOSORBANTS ET LEURS DOMAINES D'APPLICATION .....</b>	<b>22</b>
	<b>IV.4 - RESULTATS DES PRINCIPAUX TRAVAUX ANTERIEURS EFFECTUES</b>	
	<b>SUR LA BIOSORPTION .....</b>	<b>23</b>
	<b>IV.4.1 - BIOSORPTION DES MÉTAUX LOURDS SUR LES CELLULES VIVANTES .....</b>	<b>23</b>
	<b>IV.4.2 - BIOSORPTION DES MÉTAUX LOURDS SUR LES CELLULES MORTES .....</b>	<b>26</b>
	<b>IV.4.3 - BIOSORPTION DES ÉLÉMENTS RADIOACTIFS .....</b>	<b>27</b>
	<b>IV.4.4 - RÉSULTATS DE LA BIOSORPTION DES MÉTAUX LOURDS OBTENUS</b>	
	<b>À L'ÉCHELLE PILOTE .....</b>	<b>28</b>
	<b>IV.5 - MÉCANISMES DE BIOSORPTION .....</b>	<b>29</b>
	<b>IV.5.1 - MÉCANISME DE BIOSORPTION DANS LE CAS DES CHAMPIGNONS</b>	
	<b>FILAMENTEUX .....</b>	<b>29</b>
	<b>IV.5.2 - MÉCANISME DE BIOSORPTION DANS LE CAS DES ALGUES .....</b>	<b>30</b>
	<b>IV.5.3 - MÉCANISMES DE BIOSORPTION DANS LE CAS DES BACTÉRIES .....</b>	<b>31</b>
	<b>IV.6 - BIOMASSE SELECTIONNEE : STREPTOMYCES RIMOSUS .....</b>	<b>32</b>
	<b>IV.6.1 - STRUCTURE CHIMIQUE DE LA PAROI CELLULAIRE .....</b>	<b>33</b>

IV.6.1.1- PEPTIDOGLYCANE .....	33
IV.6.1.2- ACIDE TECHOÏQUE .....	35

**PARTIE EXPERIMENTALE**

V. CARACTERISATION DU BIOSORBANT .....	36
V.1 - PRÉTRAITEMENT DU BIOSORBANT .....	36
V.2 - CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU BIOSORBANT .....	36
V.2.1 - MATÉRIELS ET MÉTHODES .....	36
V.2.2 - RÉSULTATS EXPERIMENTAUX .....	39
V.3 - CARACTERISTIQUES STRUCTURALES .....	39
V.3.1 - MATÉRIELS ET MÉTHODES .....	39
V.3.2 - RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS .....	40
V.3.3 - CONCLUSION .....	43
VI ETUDE EXPERIMENTALE DE LA BIOSORPTION STATIQUE DE Zn (II) ...	45
VI.1 - MATÉRIELS ET MÉTHODES .....	45
VI.2 - RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS .....	46
VI.2.1 - PRINCIPAUX FACTEURS RÉGISSANT LA BIOSORPTION .....	46
VI.2.1.1 - INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT .....	46
VI.2.1.2 - INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE .....	47
VI.2.1.3 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN BIOMASSE .....	50
VI.2.1.4 - INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE .....	52
VI.2.1.5 - INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION .....	53
VI.2.1.6 - INFLUENCE DU pH .....	55
VI.2.1.7 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE DE Zn (II) .....	58
VI.2.2 - EQUILIBRE DE BIOSORPTION DE Zn (II) .....	58
VI.2.3 - CINÉTIQUE DE BIOSORPTION DE Zn (II) .....	61
VI.2.4 - INFLUENCE DU TRAITEMENT CHIMIQUE À LA SOUDE SUR LA BIOSORPTION STATIQUE DE Zn (II) .....	68
VI.2.4.1 - OPTIMISATION DE LA CONCENTRATION DE LA SOUDE .....	68
VI.2.4.2 - INFLUENCE DU TRAITEMENT À LA SOUDE SUR L'ÉQUILIBRE DE BIOSORPTION DE Zn (II) .....	69
VI.2.4.3 - INFLUENCE DU TRAITEMENT À LA SOUDE SUR LA CINÉTIQUE DE BIOSORPTION DE Zn (II) .....	72

VI.2.5 - THERMODYNAMIQUE DE BIOSORPTION DE Zn (II).....	75
VI.3 - CONCLUSION.....	78
<b>VII. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA BIOSORPTION DYNAMIQUE      EN LIT FIXE DE Zn (II).....</b>	<b>79</b>
VII.1 - MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	79
VII.2 - RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS.....	81
VII.2.1 - INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE.....	81
VII.2.2 - INFLUENCE DU TRAITEMENT CHIMIQUE PAR LA SOUDE.....	84
VII.2.3 - INFLUENCE DE LA HAUTEUR DU LIT DE BIOSORBANT.....	90
VII.2.4 - INFLUENCE DU DÉBIT D'ALIMENTATION.....	95
VII.2.5 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN Zn (II) DE LA SOLUTION D'ALIMENTATION.....	100
VII.2.6 - VARIATION DU PH EN BIOSORPTION DYNAMIQUE DE Zn (II).....	105
VII.3 - CONCLUSION.....	107
<b>VIII. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REGENERATION DU BIOSORBANT.....</b>	<b>108</b>
VIII.1 - REGENERATION CHIMIQUE PAR ELUTION.....	108
VIII.1.1 - MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	108
VIII.1.2 - RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS.....	109
VIII.2 - ELECTROREGENERATION.....	111
VIII.2.1 - MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	111
VIII.2.2 - RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS.....	113
VIII.3 - CONCLUSION.....	115
<b>IX. MECANISME DE BIOSORBANT DE Zn (II) SUR <i>Streptomyces rimosus</i> ...</b>	<b>116</b>
<b>X. ETUDE DE LA CAPACITE DE BIOSORPTION DES AUTRES      METAUX LOURDS (Cd, Cr, Cu, Ni).....</b>	<b>120</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>124</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>127</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>133</b>

## *Liste des principaux symboles*

<b>b</b>	: Constante de Langmuir (l/mg)
<b>C</b>	: Concentration de l'ion métallique dans la phase liquide au temps t (mg/l)
<b>C<sub>e</sub></b>	: Concentration de l'ion métallique dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)
<b>C<sub>0</sub></b>	: Concentration initiale de l'ion métallique (mg/l)
<b>C<sub>s</sub></b>	: Concentration de l'ion métallique à la surface du biosorbant (mg/l)
<b>C<sub>u</sub></b>	: Capacité utile (mg/g)
<b>D</b>	: Débit d'alimentation (ml/mn)
<b>D<sub>i</sub></b>	: Coefficient de diffusion intraparticulaire (m <sup>2</sup> /s)
<b>d<sub>r</sub></b>	: Densité réelle du biosorbant
<b>d<sub>p</sub></b>	: Diamètre des particules biosorbantes (μm)
<b>E</b>	: Potentiel électrique appliqué (mV)
<b>E<sub>CS</sub></b>	: Potentiel de l'électrode de référence au calomel saturé (mV)
<b>F</b>	: Capacité fractionnaire (%)
<b>H</b>	: Hauteur du lit de biosorbant (cm)
<b>H<sub>z</sub></b>	: Hauteur de la zone de transfert de matière (cm)
<b>K</b>	: Constante de Freundlich (mg/g)(mg/l) <sup>-n</sup>
<b>K<sub>c</sub></b>	: Constante d'équilibre
<b>K<sub>D</sub></b>	: Constante de dissociation (mM)
<b>K<sub>i</sub></b>	: Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg/g/s <sup>1/2</sup> )
<b>K<sub>v</sub></b>	: Constante de vitesse de biosorption (mg/l) <sup>1-α</sup> /s
<b>m</b>	: Masse de biosorbant (g)
<b>n</b>	: Constante de Freundlich
<b>q</b>	: Quantité d'ion métallique biosorbé au temps t par unité de masse de biosorbant (mg/g)
<b>q<sub>e</sub></b>	: Quantité d'ion métallique biosorbé à l'équilibre par unité de masse de biosorbant (mg/g)
<b>q<sub>m</sub></b>	: Quantité ultime d'ion métallique biosorbé par unité de masse de biosorbant (mg/g)
<b>R.T.M.E</b>	: Résistance de transfert de matière externe
<b>t</b>	: Temps (mn)
<b>T</b>	: Température (°C)
<b>t<sub>p</sub></b>	: Temps de percée (mn)
<b>T<sub>R</sub></b>	: Taux de régénération du biosorbant (%)
<b>t<sub>s</sub></b>	: Temps de saturation (mn)
<b>U<sub>Z</sub></b>	: Vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière (cm/mn)
<b>V<sub>p</sub></b>	: Volume de percée (l)
<b>V<sub>s</sub></b>	: Volume de saturation (l)
<b>Z.T.M</b>	: Zone de transfert de matière
<b>α</b>	: Ordre de la cinétique de biosorption
<b>β<sub>L</sub></b>	: Coefficient de transfert de matière externe (m/s)
<b>W</b>	: Vitesse d'agitation (t/mn)



# Introduction

■ L'utilisation intensive des métaux lourds, dont la toxicité n'étant plus à démontrer, pour les besoins du développement industriel, entraîne un accroissement continu de la dissémination des résidus toxiques dans l'environnement.

En Algérie, les rejets déversés dans le milieu naturel par l'usine d'électrolyse de zinc de Ghazaouet, les tanneries et l'usine de sidérurgie d'Annaba sont chargés de nombreux métaux lourds. Les concentrations dépassent largement les normes.

Il en résulte un danger pour les organismes vivants du fait de l'accumulation de ces métaux dans la chaîne alimentaire.

De là, la question de la détoxification des effluents résiduaux métallifères s'est imposée de façon impérieuse.

Les méthodes physico-chimiques classiques telles que la *précipitation*, l'*échange d'ions*, le *traitement électrochimique* et la *floculation* s'avèrent onéreuses et peu performantes surtout lorsqu'il s'agit de solutions peu concentrées en métaux dissous [1]. Certaines peuvent engendrer des problèmes de salinité, de traitement des boues et une valorisation difficile des métaux [2].

Grâce aux récents progrès de la Biotechnologie, on commence à développer des méthodes d'épuration plus efficaces basées sur l'utilisation de matériaux biosorbants. En effet, les parois cellulaires de nombreux micro-organismes morts ou vivants, tels que les bactéries, les levures, les champignons filamenteux et les algues sont capables d'accumuler naturellement les cations métalliques par un mécanisme de biosorption [1-4].

Ces propriétés d'adsorption trouvent leurs applications dans la détoxification des effluents métallifères et la récupération des métaux précieux ou stratégiques.

Les résidus de fermentations industrielles constituent un gisement important de biomasse bon marché.

Dans le cadre du présent travail, il a été question de valoriser un sous-produit issu de la fermentation d'antibiotique à l'échelle industrielle. Les travaux de recherche ont particulièrement porté sur l'étude des capacités sorptives d'une bactérie:

*Streptomyces rimosus* vis à vis du zinc qui pose de sérieux problèmes de pollution à la côte ouest algérienne.

La première partie consiste en la présentation des résultats des travaux antérieurs sur l'élimination des métaux lourds par le biais de biomatériau.

Dans une deuxième partie traitant des résultats de l'étude expérimentale, nous avons présenté, en premier lieu, les caractéristiques physico-chimiques et structurales du biosorbant sélectionné. Nous avons, ensuite, étudié la biosorption statique des ions Zn(II), en nous intéressant à l'influence des paramètres physico-chimiques, de même qu'à l'équilibre et à la cinétique de biosorption. Enfin, nous avons testé les performances de notre biomatériau en opérant en mode continu en lit fixe et avons évalué l'influence des facteurs inhérents au processus de biosorption dynamique.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la régénération du biosorbant saturé après adsorption du Zn(II) par le biais d'acide chlorhydrique en utilisant le procédé classique qu'est l'elution chimique et une nouvelle méthode appelée l'électro-régénération.

Enfin, nous avons déterminé l'aptitude de cette biomasse mycelienne à fixer d'autres métaux lourds toxiques à savoir le cadmium, le cuivre, le chrome et le nickel et déduit l'ordre d'affinité de ce biomatériau vis à vis de ces métaux lourds.

# SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

## CHAPITRE I - *Pollution métallique des eaux*

■ Pour SZENT-GIORGY, prix Nobel, les métaux seraient les principaux acteurs de la vie [4]. Cependant, lorsqu'ils dépassent, dans les eaux et les sols, les seuils tolérables de toxicité, ils présentent une menace réelle pour la flore, la faune et même pour la santé publique.

Il aura fallu attendre la catastrophe de Minamata survenue au Japon en 1954 pour que l'on prenne mieux conscience du danger qu'ils constituent [5].

LEGONIE [6] estime que la toxicité totale de tous les métaux mobilisés chaque année excède la toxicité globale de toutes les pollutions radioactives et organiques réunies d'une année exprimée par la quantité d'eau qui serait nécessaire pour diluer ces toxiques à des concentrations compatibles avec les normes de qualité de l'eau potable.

### **I.1 - DEFINITION DES METAUX LOURDS:**

Les métaux lourds ont été définis dès 1964 par l'Encyclopedia of Chemical Science comme ayant une densité supérieure à 4. En 1974, BOREL enfermait les métaux lourds à l'intérieur d'un rectangle délimité dans le tableau périodique, dont la densité va de 4,5 à 22,5. La définition actuelle est celle qui attribue le terme de «métaux lourds» à ceux qui sont faciles à séparer des autres métaux par formation de sulfures insolubles. Cette propriété montrait déjà leur affinité pour les groupements thiols [6]. On compte actuellement 65 éléments qui possèdent des propriétés métalliques et qui peuvent être considérés comme métaux lourds [7].

La toxicologie a pris l'habitude de désigner sous le nom de «métaux lourds» tous les métaux ayant une action toxique [8].

### **I.2 - SOURCES DE POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS**

Chaque année, des millions de tonnes de métaux lourds sont extraits et ensuite dispersés dans la biosphère [6]. Les sources peuvent être d'origine naturelle ou artificielle.

#### **I.2.1 - SOURCES D'ORIGINE NATURELLE:**

Elles sont dues essentiellement aux éruptions volcaniques, aux météorites, à l'érosion des roches ainsi qu'à la biolixiviation.

## I.2.2 - SOURCES D'ORIGINE ARTIFICIELLE:

Elles sont de loin les plus importantes, et sont générées principalement par les industries minières, les installations de traitement des minerais et les industries de transformation des métaux comprenant les laminaires, les décaperies, les galvanoplasties et les traitements de surface.

Le tableau 1 ci-dessous donne les teneurs des principaux métaux lourds dans l'écorce terrestre, [9,10,11,12], ainsi que les valeurs moyennes des émissions des métaux lourds de sources naturelles et artificielles (tonnes/an) dans le monde. [6]

Tableau I.1 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde

Métal	Teneur dans l'écorce terrestre (%)	Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds (T/an)	
		Sources naturelles	Sources artificielles
Chrome (Cr)	0,02	44.000	30.777
Cuivre (Cu)	0,005	28.000	38.189
Nickel (Ni)	-	30.000	55.642
Plomb (Pb)	0,002	12.000	331.854
Zinc (Zn)	-	45.000	131.866

## I.3 - TOXICITE DES METAUX LOURDS

Chaque métal a des effets toxiques particuliers, nous allons donner les résultats d'études toxicologiques de certains métaux lourds.

### I.3.1- TOXICITÉ VIS À VIS DES ORGANISMES INFÉRIEURS [13]

Pour les bactéries du genre *Echerichia coli*, le seuil de toxicité est de 0,08 mg/l pour Cu. Pour les autres métaux, il est de 0,1 mg Ni/l , 15 mg Cd/l , 1 mg Pb/l et de 0,2 mg Hg/l.

Pour les algues *Scenedesmus*, la toxicité se manifeste à partir de 0,1 mg Cd/l, 0,05 mg Hg/l, 4 mg Cr/l, 1,4 mg Zn/l ou de 0,1 à 0,5 mg Cu/l.

Le zinc présente un effet toxique vis à vis des protozoaires et des bactéries pour une concentration de 1 mg/l .

### **I.3.2 - TOXICITE VIS A VIS DES VEGETAUX [13]**

Pour une concentration dépassant 50 mg/l de Pb, les plantes (pomme de terre, avoine) périssent en l'espace de 8 jours.

En solutions nutritives, 10 mg/l de CuO ou 2,5 mg/l de NiO ont une action détériorante.

L'action toxique des sels chromiques sur les végétaux se manifeste par un dépérissement général et par une destruction graduelle de l'appareil chlorophyllien, 0,1 mg/l de chromate de sodium suffit pour détériorer le blé, le seigle et le maïs.

Le zinc présent à des teneurs allant de 2,0 à 3,3 mg/l influe défavorablement sur la croissance en longueur des végétaux, 5,0 mg/l de Zn représente la limite de toxicité sans exception.

### **I.3.3 - TOXICITE VIS A VIS DE L'HOMME:**

La toxicité chronique, suite à l'ingestion prolongée d'aliments contaminés ou de boissons de concentration en cadmium de l'ordre de 1 mg/l, conduit à la maladie d'Itai-Itai caractérisée par des affections osseuses extrêmement douloureuses [13]. Cette maladie est apparue la première fois au Japon en 1955 suite à l'ingestion d'environ 600 µg Cd/j dû au riz contaminé, soit dix fois plus que l'apport normal [11].

Le chrome trivalent, même en concentration élevée, a peu d'effet. Par contre, l'ingestion de composés de chrome hexavalent peut provoquer une importante irritation du tube gastro-intestinale [14].

Le plomb, ingéré à trop forte dose, provoque le saturnisme. C'est un syndrome neuro-musculaire qui se manifeste par une certaine atrophie des muscles ou leur paralysie [15].

Les manifestations d'une intoxication par le cuivre surviennent après l'ingestion de 10 mg de Cu. L'accumulation de ce métal dans l'organisme, suite au syndrome de WILSON par exemple, entraîne des troubles au niveau du foie, du système nerveux central, des reins et des yeux [12].

Les composés du mercure tel que le méthyle mercure sont des toxiques violents. Ils provoquent chez l'homme, la maladie de Minamata caractérisée par une atteinte nerveuse et digestive. Cette maladie est apparue la première fois au Japon où 200 cas d'intoxication ont été enregistrés, dont plusieurs dizaines ont été mortels, suite à l'ingestion de poissons contenant 10 à 20 mg de méthyle mercure/kg alors que la dose admise est 0,7 mg/kg [5].

Actuellement, on n'a pas encore pu mettre en évidence les effets délétères du zinc lors de l'ingestion répétée de petites doses de ce métal. L'absorption de grandes quantités, par contre, provoque des effets physiologiques tels que les nausées et les vomissements. Des intoxications aiguës survenues à la suite de la consommation d'aliments acides préparés ou conservés dans des récipients en métal galvanisé ont été rapportés [16].

#### **1.3.4 - EFFETS DES INTERACTIONS DES MÉTAUX LOURDS:**

Les effets de combinaison (synergiques) et de neutralisation (antagoniques) sont à prendre en compte dans l'étude de la toxicité.

La présence simultanée du zinc et des sels de cadmium, entraîne une addition normale des effets toxiques. Par contre, en présence des sels de cuivre ou de nickel, l'action toxique est multipliée plusieurs fois [13]. Pour preuve, la dose létale du zinc chez les saumons passerait de 0,6 mg/l à 0,15 mg/l en présence de cuivre.

L'addition de chlorure de calcium a pour conséquence une diminution de l'effet toxique. L'action toxique du cadmium en combinaison avec le cuivre s'accroît vis à vis des poissons [13].

Toutefois la présence de deux métaux peut se traduire dans certains cas par un effet bénéfique. En effet, le Sélénium neutraliserait en partie le mercure en favorisant sa diméthylation dans les organismes marins [14].

Le plomb entraîne un dépôt important du mercure dans le rein [10]. Cependant, le chrome aurait apparemment un effet protecteur vis à vis du plomb. Les mécanismes ne sont pas complètement élucidés [12].

## I.4 - CAS DU ZINC:

Le zinc est un métal bleuâtre dont la masse atomique est 65,38g, le numéro atomique est 30, la masse volumique est 7,14 g/cm<sup>3</sup>, la température de fusion est 419,5°C et le degré d'oxydation est 2. Les minerais de sulfure de zinc (blende) constitue la principale source qui alimente l'industrie hydrométallurgique du zinc.

On estime que les réserves identifiées et exploitables (minerais oxydés et sulfurés) se situent aux environs de 250 millions de tonnes de métal [17]. Si on compare ce chiffre à celui de la consommation annuelle mondiale par les différentes industries citées à la figure I.1, qui est d'environ 4,5 millions de tonnes [12], on se rend compte que la marge de sécurité d'approvisionnement est loin d'être atteinte dans un futur proche, ce qui rend la récupération du zinc rejeté dans les eaux résiduaires une nécessité incontournable.

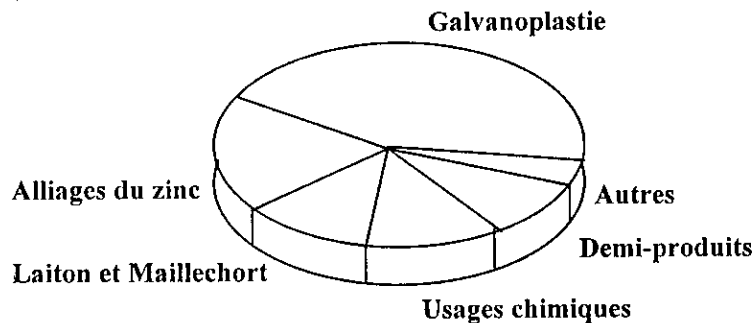


Figure I.1: Principaux usages de zinc dans le monde occidental en 1988 [17]

En Algérie, les eaux résiduaires notamment ceux du complexe d'électrolyse de zinc de Ghazaouet (ne disposant pas d'une station d'épuration) et les laveries des complexes miniers (Zn-Pb) de Kherzet Youcef et d'El-Abed demeurent une grave menace pour les eaux marines, les richesses halieutiques et les zones portuaires dont la vase est fortement contaminée par les métaux lourds, en particulier par le zinc [18].

En effet, une étude faite en 1991 par les Instituts hollandais FORCE révèle que les sédiments superficiels du port d'Alger contiennent 577 mg Zn/kg de matière sèche, environ 4 fois la teneur limite de pollution (normes hollandaises). Les concentrations enregistrées dans les ports de Ghazaouet et d'Annaba sont plus élevées [19]. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de l'élimination de ce métal.



## CHAPITRE II - *Procédés de traitement des eaux Métallifères*

De nombreux procédés sont employés actuellement pour éliminer les métaux lourds des eaux résiduaires parmi lesquelles on trouve la précipitation chimique, la coagulation-floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, l'électrodialyse, l'osmose inverse et l'adsorption.

### II.1 - PRECIPITATION CHIMIQUE

La précipitation chimique est le procédé le plus couramment utilisé. Elle représente, en effet, 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds [20]. Elle consiste à former, par action des réactifs appropriés, des composés insolubles [12,21].

On utilise le plus souvent la soude caustique, la chaux et le carbonate de soude jusqu'au pH de solubilité minimum [11].

La zone de précipitation du zinc est comprise entre un pH de 7,6 et 9,5 lorsqu'on utilise la soude ou le lait de chaux [13].

L'extension à d'autres métaux lourds (As, Cd, Pb, Hg, Sn) se fait par précipitation étagée, avec ajout d'ions sulfurés dans deux intervalles séparés d'acidité ( $1 < \text{pH} < 2,5$  et  $4 < \text{pH} < 4,3$ ) [22].

### II.2 - COAGULATION - FLOCCULATION:

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 et les polymères organiques tels que les polyélectrolytes cationiques ou anioniques [23].

La coagulation du zinc par les sels ferriques 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 les colloïdes.

### **II.3 - ECHANGE D'IONS:**

Ce procédé convient pour Le traitement des eaux résiduelles d'ateliers de galvanoplastie et des usines d'affinage d'or et d'argent ainsi que pour les eaux de mines contenant du cuivre, du nickel et du plomb [24].

Dans le cas des métaux présents à l'état de complexe ou d'acide (chromate), la récupération doit se faire, dans le premier cas, par échange d'anions et dans le second cas par échange de cations [13].

L'utilisation d'une résine fortement acide est préconisée pour l'élimination du zinc [22]. Les échangeurs d'ions peuvent être régénérés et permettent de récupérer les métaux lourds. Cependant, leur emploi est limité par la présence d'impuretés dissoutes et de matières organiques.

### **II.4 - ELECTROLYSE**

Le procédé d'électrolyse est utilisé pour la récupération du cuivre à partir d'eaux résiduelles de décaperie [25]. Il nécessite des dépenses d'installation et d'exploitation relativement élevées. Son application n'est rentable que lorsqu'il y a production d'importantes quantités de bains résiduelles assez concentrés [13].

L'électrolyse peut être appliquée à la récupération du Nickel. Néanmoins, l'efficacité du traitement est relativement faible, permettant dans le meilleur des cas, la récupération de seulement 65 à 70 % du Nickel présent dans les effluents traités [12].

### **II.5 - ELECTRODIALYSE**

L'électrodialyse est un procédé électromembranaire. L'une de ses applications est le recyclage des effluents de galvanoplastie contenant les sels métalliques. Elle permet la récupération de matières premières dans les bains de chromage du zinc et du cadmium ainsi que la régénération des solutions [25].

L'électrolyse est souvent intégrée dans un processus de traitement des eaux, en aval d'un prétraitement.

### **II.6 - OSMOSE INVERSE**

L'osmose inverse est un procédé qui permet de purifier l'eau par passage sous pression à travers une membrane sélective. Il est utilisé pour éliminer les métaux

lourds tels que le cadmium, le cuivre, le nickel, le chrome et le fer contenus dans les eaux usées d'ateliers de galvanoplastie [13].

Ce procédé a permis de réduire la teneur en fer de 67 mg/l à 0,6 mg/l. Il présente l'avantage d'un encombrement réduit avec une faible consommation de réactifs chimiques [22].

## **II.7 - ADSORPTION**

L'élimination des métaux lourds par adsorption a été réalisée sur de nombreux matériaux naturels et synthétiques. Les plus connus sont le charbon actif et les zeolites.

### **II.7.1 - ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF**

Des doses de charbon actif en poudre habituellement utilisées (20 g/m<sup>2</sup>) n'ont que peu d'efficacité pour l'élimination des métaux lourds. Par contre, on obtient une réduction suffisante des ions indésirables ou toxiques grâce au charbon actif en grain [21].

L'enlèvement sur charbon actif est sans effet pour les faibles teneurs du cuivre. Néanmoins, l'essai sur les eaux riches en Cu a donné un rendement d'environ 70 %. Le cadmium et le nickel présentent une affinité pour le charbon actif en grain. La chloration et l'ozonation permettent respectivement d'améliorer l'efficacité [12].

### **II.7.2 - ADSORPTION SUR ARGILES BENTONITIQUES**

STEGER [26], dès 1973 préconisa l'emploi des argiles bentonitiques pour extraire les métaux tels que le cuivre et le zinc présents dans les eaux résiduaires de mines.

En effet, la bentonite contenant comme minéral prédominant, la montmorillonite est apte à adsorber de nombreux métaux. Les bentonites du nord-ouest algérien ont un rendement d'élimination de l'ordre de 90 % pour le zinc et le cadmium [22].

## II.8 - CONCLUSION

Les procédés de traitement conventionnels comme la précipitation et la coagulation deviennent inefficaces quand la concentration en métal sont comprises entre 1 et 100 mg/l [27]. De plus, ils génèrent de grandes quantités de boues résiduelles d'hydroxydes métalliques [20]. Le prix d'exploitation élevé, la complexité et la faible efficacité des procédés membranaires tels que l'ultrafiltration, l'électrodialyse et l'osmose inverse limitent leur utilisation dans l'élimination des métaux [27]. L'emploi de matériaux biologiques dans l'élimination des métaux lourds par biosorption représente une alternative qui concilie les contraintes techniques et économiques.

## CHAPITRE III - *Généralités sur l'adsorption*

Le présent chapitre a pour but de présenter la théorie de base de l'adsorption

### III.1 - DEFINITION

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de fixation de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. La désorption est le procédé inverse [28].

### III.2 - TYPE D'ADSORPTION

La nature des liens entre l'adsorbant et la substance adsorbée, et la grandeur de l'énergie mise en jeu ont permis de distinguer deux types d'adsorption.

#### III.2.1 - ADSORPTION PHYSIQUE OU PHYSISORPTION

Dans la physisorption, il n'y a pas de transfert d'électrons. Elle n'est pas spécifique et peut être multicouche. L'adsorption physique est généralement réversible car l'énergie mise en cause est faible, (de l'ordre de quelques kilocalories par mole). Les forces impliquées sont des forces d'attraction secondaires dites de VAN DER WALLS [28,29].

#### III.2.2-ADSORPTION CHIMIQUE OU CHIMISORPTION

Elle correspond à la création de véritables liaisons chimiques par transfert électronique entre les molécules de l'interface des deux phases. Ces liaisons sont de type covalent, mais elles peuvent être légèrement polarisées. Les énergies mises en jeu sont plus grandes que dans le cas de physisorption. Ce type d'adsorption spécifique n'apparaît le plus souvent qu'à des températures assez élevées et ne devient réversible qu'à des températures encore plus élevées [30].

### III.3 - EQUILIBRE D'ADSORPTION

Pour décrire les performances d'un système adsorbât/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse adsorbât fixé à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit d'isotherme d'adsorption [28].

#### III.3.1 - ISOTHERME DE LANGMUIR

L'isotherme de Langmuir est un modèle théorique d'adsorption en couche monomoléculaire basé sur les hypothèses suivantes [29]:

- l'existence de sites définis d'adsorption;
- une seule molécule adsorbée par site;
- tous les sites sont énergiquement équivalents;
- absence d'interaction entre molécules de sites adjacents.

L'isotherme s'exprime par l'équation suivante:

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

où :

**q** : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

**q<sub>m</sub>** : capacité d'adsorption ultime (mg/g)

**C<sub>e</sub>** : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

**b** : constante de Langmuir.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée par l'équation (1) permet de déduire la capacité ultime  $q_m$  et la constante de dissociation  $K_D$  égale à  $1/b$ .

$$\frac{C_e}{q} = \frac{K_D}{q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

#### III.3.2 - ISOTHERME DE FREUNDLICH

L'isotherme de Freundlich est une isotherme empirique qui, contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites [30].

L'isotherme est décrite par l'équation suivante:

$$q = K C_e^n \quad (3)$$

K et n sont des constantes expérimentales qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation (4)

$$\text{Log } q = \text{Log } K + n \text{ Log } C_e \quad (4)$$

### III.3.3 - ISOTHERME DE BRUNAUER-EMMETT-TELLER (B.E.T)

L'isotherme de B.E.T est un modèle plus récent qui traduit une adsorption de multicouche adsorbât.

Cette isotherme décrite par l'équation (5) admet les hypothèses suivantes [30]:

- chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir (1),
- la chaleur d'adsorption à partir de la 2<sup>e</sup> couche est égale à la chaleur de condensation de vapeur,
- la chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes.

$$X = \frac{Q_m \cdot A \cdot C_0}{(C_s - C_e) \left[ 1 + (A - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (5)$$

où :

- x :Quantité de soluté adsorbé (mg),
- C<sub>e</sub> :Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l),
- C<sub>s</sub> :Concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg/l),et
- A :Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

### III.4 - CINETIQUE D'ADSORPTION

L'équilibre d'adsorption d'un mélange liquide est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption [28].

Cette vitesse globale est régie par:

- les conditions de transfert de matière liées à la turbulence,

- la concentration du soluté adsorbable,
- la surface offerte et qui est liée à la quantité d'adsorbant et à sa surface spécifique.

Pour décrire la cinétique d'adsorption, des modèles de diffusion ont été établis.

### III.4.1 - CONSTANTE DE VITESSE D'ADSORPTION

La constante de vitesse d'adsorption  $K_v$  est donnée par la relation de LAGERGREEN [31] ci dessous.

$$\log \frac{(q_e - q)}{q_e} = -\frac{K_v \cdot t}{2,3} \quad (6)$$

avec:

- $q_e$  : quantité de soluté à l'équilibre (mg/g),
- $q$  : quantité de soluté adsorbé au temps  $t$  (mg/g),
- $t$  : temps (s),
- $K_v$  : constante de vitesse d'adsorption ( $s^{-1}$ ).

### III.4.2 - MODELES DE TRANSFERT DE MATIERE EXTERNE

Le premier modèle de transfert de matière externe proposé [32] repose sur l'application de la loi de Fick (7) en considérant les hypothèses simplificatrices suivantes:

- la concentration du 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.

$$\frac{dC}{dt} = -\beta_L \cdot S \cdot (C - C_s) \quad (7)$$

avec:

- $C$  : concentration du soluté au temps  $t$  (mg/l),
- $C_s$  : concentration du soluté à la surface de la particule (mg/l),
- $\beta_L$  : coefficient de transfert de matière externe (m/s),
- $S$  : surface spécifique ( $m^{-1}$ ).

Le coefficient global de transfert de matière  $\beta_L \cdot S$  est déterminé par la pente de la courbe d'équation (8).

$$\frac{C}{C_0} = -\beta_L \cdot S \cdot t \quad (8)$$



McKAY *et al* [33] ont proposé un autre modèle en considérant toujours que la concentration du soluté au voisinage de la surface de l'adsorbant est nulle.

Le coefficient globale de transfert de matière est déduit à partir de l'équation suivante:

$$\text{Ln} \left[ \frac{C}{C_0} - \frac{1}{1 + mK_v} \right] = \text{Ln} \frac{mK_v}{1 - mK_v} - \frac{1 + mK_v}{mK_v} \cdot \beta_L \cdot S \cdot t \quad (9)$$

avec:

- $K_v$  : constante de vitesse d'adsorption ( $s^{-1}$ ),
- $m$  : masse de l'adsorbant par unité de volume de solution (g/l),
- $S$  : surface externe de l'adsorbant par unité de volume ( $m^{-1}$ ),
- $\beta_L$  : coefficient de transfert de matière externe ( $m/s$ ).

### III.4.3 - MODELES DE TRANSFERT DE MATIERE INTRAPARTICULAIRE

WEBER ET MORRIS [34] ont établis un modèle pour décrire la diffusion intraparticulaire et qui nous permet de déterminer le coefficient de vitesse de diffusion  $K_i$ .

$$q = K_i t^{1/2} \quad (10)$$

avec:

- $q$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant (mg/g),
- $t$  : temps (s),
- $K_i$  : coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire ( $mg \cdot g^{-1} \cdot s^{-1/2}$ ).

URANO et TACHIKAWA [35] ont proposé un autre modèle de diffusion intraparticulaire basé sur l'équation générale du bilan massique décrivant cette étape.

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_{app} \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\rho q}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) + \frac{\varepsilon}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (11)$$

Les deux premiers termes de l'équation (11) expriment respectivement la variation de la concentration dans le fluide et l'accumulation sur le solide. Le premier terme est négligeable devant le second. Le troisième terme représente l'effet de la diffusion superficielle et le quatrième celui de la diffusion poreuse.

Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse d'agitation et la diffusion externe négligeable par rapport à la vitesse globale de sorption. Le modèle d'URANO ET TACHIKAWA décrit par l'équation (12) permet de déduire le coefficient de diffusion intraparticulaire  $D_i$ .

$$\log \left[ 1 - \left( \frac{q}{q_e} \right)^2 \right] = - \frac{4\pi^2}{2,3 \cdot d_p^2} D_i \cdot t \quad (12)$$

avec:

- $q$  : quantité du soluté adsorbé au temps  $t$  (mg/g),
- $q_e$  : quantité du soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g),
- $d_p$  : diamètre de la particule adsorbante (m),
- $D_i$  : coefficient de diffusion intraparticulaire ( $m^2/s$ ).

### III.5 - THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique et c'est le cas le plus fréquent, soit endothermique [28].

La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La chaleur d'adsorption  $\Delta H^\circ$  est donnée par la relation de VANTHOFF [39]

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (13)$$

avec

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e}$$

où :

- $K_c$  : constante d'équilibre
- $\Delta S^\circ$  : l'entropie (cal/mole/K)
- $\Delta H^\circ$  : l'enthalpie (cal/mole)
- $T$  : température absolue ( $^\circ K$ )

L'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  est donnée par la relation (14)

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c \quad (14)$$

Dans le cas de la physisorption, la chaleur d'adsorption est de l'ordre de 2 à 6 Kcal/mole. La chaleur de chimisorption est plus élevée [28].

### **III.6 - DYNAMIQUE D'ADSORPTION EN LIT FIXE**

La méthode habituellement utilisée pour l'étude du comportement d'un lit d'adsorbant est la méthode de la zone de transfert de matière. Cette méthode qui permet une approche mathématique plus simple, tient compte aussi bien des considérations hydrauliques que du déroulement du phénomène d'adsorption [36].

#### **III.6.1 - METHODE DE LA ZONE DE TRANSFERT DE MATIERE**

Ce concept a été élaboré par MICKAELIS pour des lits de résines échangeuses d'ions [37] puis appliqué aux lits d'adsorbants par LUKCHIS [38].

C'est une méthode simple et efficace qui permet de trouver rapidement les corrélations pour les systèmes d'adsorption dynamique. Cette méthode ne peut être appliquée que si les hypothèses suivantes sont vérifiées [37] :

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

L'étude des phénomènes de transfert a permis de distinguer trois zones dans le lit adsorbant:

- Une zone d'adsorbant saturée en équilibre avec la phase mobile,
- Une zone de transfert de matière où a lieu le phénomène d'adsorption,
- Une zone d'adsorption «vierge» non encore utilisée.

La zone de transfert de matière avance progressivement jusqu'à saturation complète de l'adsorbant comme l'indique la figure III.1.

Les différentes relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lit fixe et permettant de caractériser le système sont obtenues à partir de la courbe de percée (figure III.2) qui donne l'évolution de la concentration de adsorbât à la sortie de la colonne.

Ces relations [37] sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

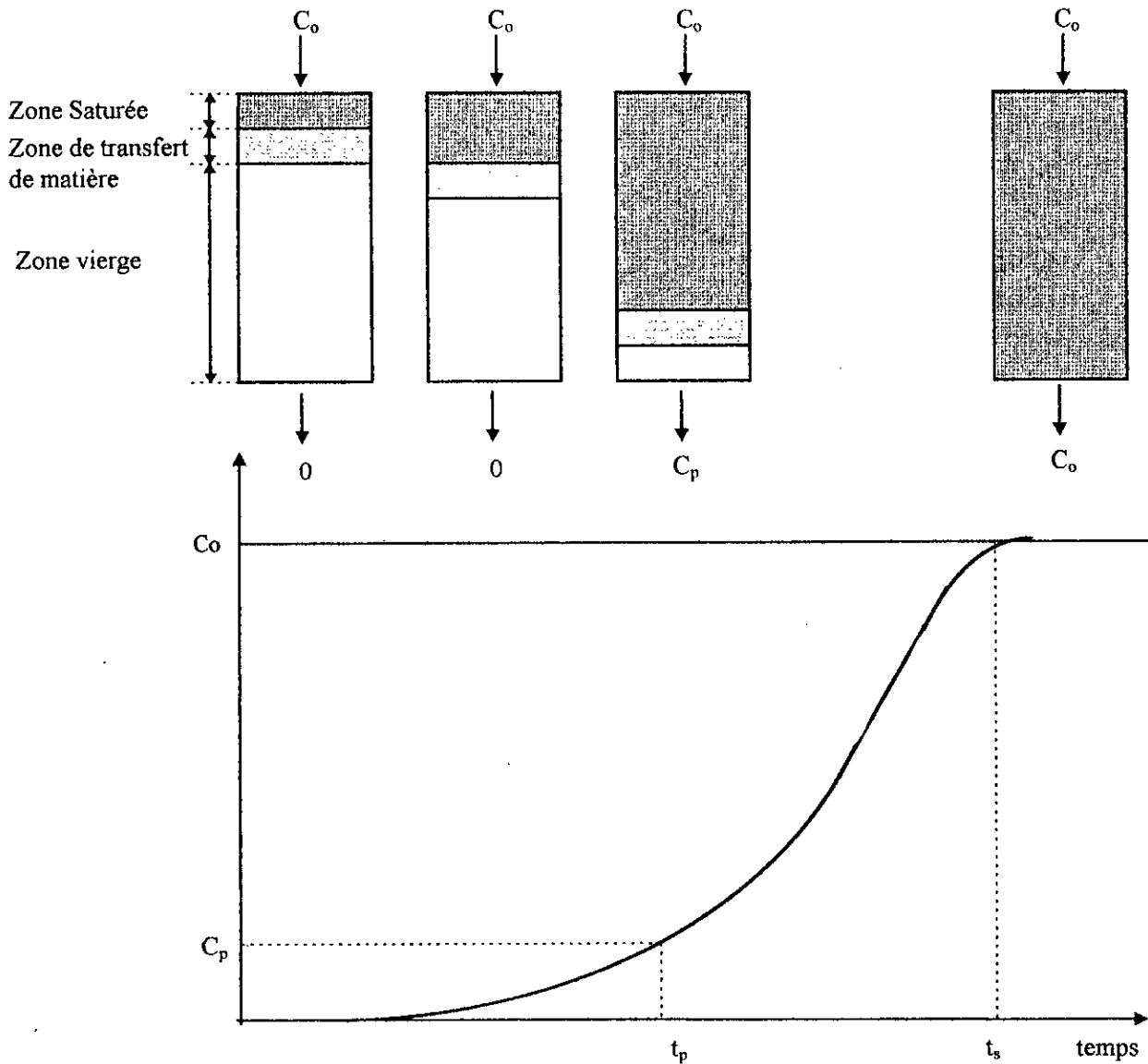
**Tableau III.1: Relations décrivant le comportement d'une adsorption en lit fixe**

Relation	Notation	Définition	Calcul mathématique
Volume de percée	$V_p$	Mesure la quantité d'eau traitée jusqu'au temps de percée	$V_p = D \cdot t_p$
Capacité fractionnaire	F	Mesure l'efficacité d'élimination de l'adsorbant	$F = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV}{C_0 (V_s - V_p)}$
Hauteur de la Z.T.M	$H_z$	Mesure la vitesse d'élimination du soluté par l'adsorbant	$H_z = \frac{(V_s - V_p)}{V_p + F(V_s - V_p)}$
Vitesse de déplacement de la Z.T.M	$U_z$	Mesure la vitesse de saturation du lit adsorbant	$U_z = \frac{H}{V_p + F(V_s - V_p)}$
Capacité utile	$C_u$	Mesure la quantité de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant	$C_u = \frac{1}{m} \int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dV$
Volume de saturation	$V_s$		$V_s = D \cdot t_s$

avec :

- $t_p$  et  $t_s$  : respectivement temps de percée et de saturation
- D : Débit d'alimentation
- $C_0$  : Concentration de la solution à traiter
- H : Hauteur du lit d'adsorbant
- m : Masse de l'adsorbant

**Figure III.1: Progression du front de la zone de transfert de matière à travers un lit d'adsorbant**



**Figure III.2: Courbe de Percée**

## CHAPITRE IV - *Biosorption des Métaux Lourds*

### IV.1 - DEFINITION

Le terme de biosorption a été utilisé pour décrire la propriété que possède certaines biomasses microbiennes à retenir les ions des principaux métaux lourds et des radionucléides [40].

La biosorption correspond soit à l'absorption d'éléments métalliques dans les cellules, soit à leur adsorption ou complexation sur les parois cellulaires. La formation de complexe correspond à la fixation des métaux par des groupements fonctionnels des constituants des parois, qui forment alors avec divers métaux des complexes organométalliques insolubles [41].

L'intérêt croissant porté actuellement sur ces biomatériaux est basé sur les applications technologiques de cette capacité d'accumulation, connue depuis fort longtemps, dans l'élimination et/ou la récupération des métaux lourds à partir des effluents industriels métallifères.

Pour mieux comprendre cette propriété, nous allons préciser les interactions qui existent entre les micro-organismes et les métaux lourds.

### IV.2 - INTERACTIONS ENTRE MICRO-ORGANISMES ET METAUX LOURDS

Certains oligo-éléments métalliques tels que Fe, Mn, Co, Cu, Ni, Zn, Mg, Se, Mo, W sont indispensables au métabolisme cellulaire. Ils entrent dans la composition de certains métabolites et interviennent dans les réactions d'oxydation et de réduction in vivo et/ou in vitro [42]. Présents à des concentrations élevées, ils sont toxiques.

Néanmoins, certains micro-organismes ont développé des systèmes pour résister qui consistent soit à transformer le métal en une forme moins toxique, exemple des organomercuriels qui sont scindés en libérant  $Hg^{2+}$  lequel est réduit en  $Hg^0$  métallique, soit à pomper le métal en dehors du cytoplasme.

Certaines bactéries et champignons possèdent des systèmes de capture et d'adsorption du fer. Une fois à l'intérieur de la cellule, le fer est réduit et séquestré dans des ferritines.

D'autres bactéries magnétotactiques tel que *Aquaspirillum magnétotacticum*, présentent dans leur cytoplasme des granules de magnétite ( $Fe_3O_4$ ) alignés en chapelet [42].

Les bactéries du genre *Thiobacillus* telles que *Thiobacillus ferroxidans* et *Thiobacillus thioxidans* sont capables d'extraire des éléments métalliques en les faisant passer en solution. D'autres micro-organismes complètent leur action en fixant et en accumulant des métaux tout au long de leurs croissances. Ces propriétés ont été mises à profit pour l'extraction des métaux à partir de minerais pauvres. Aujourd'hui, les bactéries participent à plus de 10 % de la production mondiale du cuivre [41].

Le tableau VI.1 présente les métaux lourds capables d'interagir avec les micro-organismes [7].

**Tableau IV.1: Métaux lourds susceptibles d'interagir avec les micro-organismes**

Ag	Am	Au	Bi	Cd	Ce	Cf	Co	Cr	Cu	Dy	Er	Eu	Fe	Ga
Ge	Hf	Hg	Ho	In	La	Mn	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb	Pd	Pr	Pt
Pu	Sb	Sm	Sn	Ta	Tb	Th	Tl	Tm	U	V	W	Yb	Zn	Zr

### IV.3 - BIOSORPTION ET LEURS DOMAINES D'APPLICATION

Il existe des quantités importantes de biomasse qui n'ont pas trouvé jusqu'à présent de valorisation intéressante et qui sont capables d'adsorber naturellement certains éléments toxiques.

Il s'agit de résidus de la fermentation industrielle productrice d'antibiotiques, d'enzymes, de vitamines ou d'acides organiques. Ces biosorbants, pouvant être régénérés, s'avèrent sélectifs, performants et très économiques. Leur utilisation semble particulièrement intéressante dans les domaines d'applications suivants [43]:

- détoxification des eaux usées riches en métaux,
- décontamination des eaux usées radioactives,
- récupération de 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 qu'on ne retrouve pas dans les procédés conventionnels sont [20]:

- la capacité d'adsorber et de concentrer les métaux présents à de très faibles concentrations (<1 mg/l) 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 solution en présence de contaminants organiques ou de concentrations élevées en sels de calcium, magnésium, potassium ou sodium;
- réutilisation du biosorbant plusieurs fois après régénération;
- valorisation facile des métaux adsorbés et possibilité de les recycler;
- biosorbants disponibles et bon marché.

Les procédés de réacteurs batch, de lit fixe et de lit fluidisé sont actuellement utilisés. La récupération des métaux biosorbés se fait par élution en utilisant un acide minéral ou encore par incinération. Cette dernière a été déjà employée comme méthode de récupération et de concentration des métaux tels que l'uranium, l'or et l'argent. Elle est préconisée seulement pour la récupération de métaux à haute valeur stratégique [20].

#### **IV.4 - RESULTATS DES PRINCIPAUX TRAVAUX ANTERIEURS EFFECTUES SUR LA BIOSORPTION**

De nombreuses études très intéressantes ont été menées cette dernière décennie par divers laboratoires européens et nord-américains pour étudier les potentialités de différentes populations de micro-organismes morts ou actifs et les intégrer dans les procédés de décontamination. Les principaux résultats sont présentés ci-dessous.

##### **IV.4.1 - BIOSORPTION DES METAUX LOURDS SUR LES CELLULES VIVANTES**

Dans les procédés qui utilisent les biomasses actives pour l'élimination des métaux lourds, l'apport d'éléments nutritifs nécessaires à leur croissance dans les solutions à traiter et la connaissance approfondie du métabolisme microbien sont d'une importance cruciale.



#### IV.4.1.1 - BIOSORPTION SUR LES BACTERIES VIVANTES

ENGEL *et al* [44] ont étudié l'effet de la présence simultanée du Plomb, cuivre, cadmium, et du zinc sur une souche pure de *Paracoccus denitrificans* dont la source de carbone est l'Histidine. Ils ont obtenu que cette souche est capable d'éliminer 95 % de Pb et Cu ainsi que 70 à 75 % de Zn et Cd à partir d'une solution équimolaire (150  $\mu$ mole/l) à pH=4. L'affinité pour ces métaux suit l'ordre suivant: **Pb > Cu > Zn > Cd**

REMACLE *et al* [45] ont montré que l'espèce *Alcaligènes denitrificans* isolée à partir de boues polluées par les métaux lourds peut fixer plus de 90 % des ions cadmium à partir d'une solution de concentration égale à 240 mg Cd/l.

BERTHELIN [41] relève que *Pseudomonas staphylococcus* a une grande affinité pour l'argent. En effet, au cours de sa croissance, cette biomasse peut accumuler jusqu'à 300 mg Ag/g.

MACASKIE et DEAN [46] de l'Université d'Oxford, ont testé la résistance de *Citrobacter vis à vis* du cadmium. Ils ont constaté que l'organisme a accumulé plus de 1,6 % de son poids sec. L'accumulation est maximale pendant la phase exponentielle et décroît ensuite considérablement. Pour surmonter ce problème, ils ont effectué une pré-culture et une immobilisation de la bactérie constituant ainsi un filtre simple. L'utilisation de 3 filtres en série a permis l'élimination de 99,86 % de plomb et 99,95 % de cadmium à partir d'une solution contenant seulement Cd et Pb.

HARTMEIER et BERENDS [47] ont montré qu'à partir de solutions métalliques de 0,2mM, les cellules natives de *Bacillus amyloliquefaciens* sont capables de fixer entre 43,7 et 48,1  $\mu$ mole/g de  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ou  $Cd^{2+}$ . Les cellules mortes possèdent un potentiel de biosorption plus élevé. Le mercure est fixé en préférence dans le cas où les différents métaux sont présents simultanément

D'après SAUTEL *et al* [2], la souche de *Pseudomonas putida*, possède une capacité maximale d'adsorption d'ions cadmium, déterminé à partir de l'isotherme de Langmuir de 12,5 mg/g. Il a été montré que le cadmium s'adsorbe sur les parois de la souche de *Pseudomonas putida* avec un rendement compris entre 90 et 97 %.

#### IV.4.1.2 - BIOSORPTION SUR LES ALGUES VIVANTES

KHOSHMANESH *et al* [3] ont étudié la biosorption du cadmium sur trois espèces de micro-algues vertes unicellulaires. Ils obtiennent à la saturation des capacités de fixation de 4,16 mg Cd/g pour *Chlorella vulgaris*, 5,17 mg Cd/g pour *Chlorella pyrenoidosa* et 3,71 mg Cd/g pour *Chlamydomonas reinhardtii*.

BROWN [20] a signalé que *Chlorella vulgaris* est connue pour son affinité pour l'or. En effet, cette algue accumule préférentiellement l'or aux autres métaux.

#### IV.4.1.3 - BIOSORPTION SUR LES BOUES ACTIVEES

Les procédés de traitement des eaux usées contaminées par les métaux lourds par boues activées nécessitent une croissance continue de la culture microbologique pour oxyder les composés organiques tout en éliminant les métaux lourds existants. La toxicité des métaux lourds vis à vis des boues activées cause une décroissance dans la diversité des espèces et une augmentation dans la stabilité de la communauté. Cependant, ces boues peuvent s'acclimater en présence de doses élevées en métaux.

Le tableau IV.2 donne l'efficacité moyenne d'élimination de quelques métaux lourds par les boues activées acclimatées.

Dans certains cas, des capacités de 100% d'élimination sont observées [20]. Les temps de séjour courts de 3 jours donnent de meilleures capacités d'adsorption des métaux que les temps de séjour plus longs de 9 à 18 jours [20].

Tableau IV.2: *Elimination des métaux lourds dans un procédé de boues activées*

Métal	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Ni	Zn
Concentration de l'effluent (mg/l)	0,001-012	0,01-38	0,01-0,66	0,46-2,95	0,01-1,1	0,02-0,1	0,0002-0,009	0,02-1,6	0,18 - 8,9
Efficacité d'élimination (%)	50(11-100)	69(33-99)	71(55-98)	86(72-98)	67(42-100)	17(6-31)	62(17-100)	41(0-100)	65(44-99)

#### **IV.4.1.4 - BIOSORPTION SUR LES BOUES ANAEROBIQUES**

Le procédé d'élimination des métaux lourds par biosorption sur des boues anaerobiques a été développé à l'échelle pilote en utilisant des boues provenant d'une digestion en anaerobiose. L'efficacité d'élimination a atteint plus de 99 % pour le cuivre, le nickel, le zinc et le mercure à partir d'effluents de concentration initiale égale à 40 mg/l après une période de plus de 8 mois.

Le lit de boue anaerobique est ainsi efficace dans la récupération des métaux précieux: plus de 90 % des ions argent ont été éliminés à partir d'un effluent de concentration compris entre 12 et 41 mg Ag/l et cela après une période de 3 mois. De même, pas moins de 99 % des ions or ont été récupérés à partir d'une concentration de l'effluent comprise dans l'intervalle 26-54 mg Au/l et cela après 2 mois [20].

#### **IV.4.2 - BIOSORPTION DES METAUX LOURDS SUR LES CELLULES MORTES**

Les biomasses mortes présentent l'avantage d'être insensibles à la toxicité des métaux lourds. Dans ce cas, la fixation est totalement passive. Les micro-organismes morts sont donc stockables à l'état sec et peuvent être recyclés plusieurs fois sans être dégradés.

##### **IV.4.2.1 - BIOSORPTION SUR LES BACTERIES MORTES**

BUTTER *et al* [48] ont montré que la souche de *Streptomyces clavuligerus* peut réduire la concentration du cadmium dans les solutions diluées de 1 à 20 mg/l à une concentration de 10 µg/l. La capacité de fixation des ions Cd (II) par cette souche a été évaluée à environ 55µg Cd/g. Pour récupérer le cadmium concentré dans l'éluant, ces chercheurs ont intégré un procédé d'électrolyse. SAUTEL *et al* [2] ont testé les performances des cellules de *Pseudomonas putida* tuées au formaldéhyde. Ils ont constaté que les cellules mortes présentent les meilleurs rendements d'élimination des ions cadmium que les cellules vivantes. Leur capacité maximale d'adsorption selon le modèle de Langmuir atteint 24mg Cd/g, environ le double de la capacité que possède les cellules vivantes.

##### **IV.4.2.2 - BIOSORPTION SUR LES ALGUES MORTES**

L'algue marine du genre *Ascophyllum nodosum* a montré la plus grande capacité de fixation du cobalt. KUYUCAK et VOLESKY [49] estime cette capacité à 156 mg Co/g.

#### IV.4.2.3 - BIOSORPTION SUR LES CHAMPIGNONS FILAMENTEUX

Les champignons filamenteux ont suscité un intérêt particulier de part leur structure mycelienne et leurs constituants de la paroi cellulaire tels que la chitine et la chitosane qui ont une grande affinité pour les métaux lourds ainsi que pour les éléments radioactifs.

MILANDE, ROUX et FOUREST [50] ont étudié la capacité d'adsorption des champignons filamenteux *Rhizopus*, *Mucor*, *Penicillium* et *Aspergillus* à l'égard du Plomb, du zinc, du nickel et du cadmium. Les résultats comparatifs entre les différentes biomasses pour le zinc montre que *Rhizopus arrhizus* a la plus forte capacité de fixation (13,4 mg). Testé sur d'autres métaux, ce champignon présente des capacités d'adsorption maximales de 26,8 mg/g pour le cadmium, 55,6 mg/g pour le plomb et 18,7 mg/g pour le nickel.

TOBIN et al [51], en utilisant le même champignon filamenteux, à savoir *Rhizopus arrhizus*, ont relevé des capacités de fixation de cadmium, de plomb, et de zinc relativement plus élevées. Leurs expériences ont été élargies à d'autres métaux lourds tels que le chrome, le cuivre, le mercure et l'argent. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau IV.3: Capacité maximale de fixation de certains métaux lourds par *Rhizopus arrhizus* [51].

ion métallique	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)	Cr(III)	Cu(II)	Ag(II)	Hg(II)
Capacité maximale de fixation (mg/g)	30,35	103,6	19,62	30,68	15,87	53,94	58,17

#### IV.4.3 - BIOSORPTION D'ÉLÉMENTS RADIOACTIFS

Les chercheurs TSEZOS et VOLESKY ont axé leurs travaux sur l'élimination des éléments radioactifs sur les champignons filamenteux. Les résultats obtenus ont montré que l'espèce *Rhizopus arrhizus* présente une affinité vis à vis du thorium et de l'uranium, les capacités de fixation sont respectivement de 170 mg Th<sup>2+</sup>/g et 180mg U<sup>6+</sup>/g [40, 52].

TOBIN GUIBAL, ROULPH et CLOIRES [53] ont étudié l'effet du pH sur la fixation de l'uranium sur un autre champignon filamenteux à savoir *Mucor miehei*. Ils ont constaté que la capacité maximale de biosorption de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> est de 53,23 mg/g à pH=3. Elle

augmentait avec la croissance du pH à des rapports 2 et 3 pour respectivement des pH 4 et 5.

En utilisant des souches de *Saccharomyces cerevisiae* et *Pseudomonas aeruginosa* appartenant respectivement aux groupes des levures et des bactéries, GERALD *et al* [54] ont indiqué que la capacité maximale d'accumulation d'uranium (10 à 15% du poids sec des cellules) est la même pour les deux souches.

#### **IV.4.4 - RESULTATS DE LA BIOSORPTION DES METAUX LOURDS OBTENUS A L'ECHELLE PILOTE**

Des essais ont été réalisés sur un pilote de 150 litres, mis au point par la société BERTIN (France). Deux réacteurs à lit fluidisé au fonctionnement alterné (adsorption / régénération) sont associés à des stockages annexes pour le mycelium et la solution de régénération. L'évaluation économique réalisée propose un coût de traitement compris entre 1 et 3,5 Franc/m<sup>3</sup> d'eau traitée pour une concentration en métal variant de 10 à 100 mg/l. Les procédés mis en oeuvre dans ce projet portent principalement sur le zinc. Ils seraient applicables aux traitements de rejets industriels contenant d'autres métaux tels que le plomb, le cadmium, le nickel, le chrome, le cuivre ou l'argent pour des teneurs allant de quelques dizaines de milligrammes à quelques centaines de milligrammes par litre.

On estime que 20.000 tonnes de résidus fongiques permettraient de fixer, afin de récupérer et/ou de les soustraire à l'environnement, 500 à 200 tonnes de métaux par an, pour une seule utilisation de la biomasse. Des valeurs qui peuvent être beaucoup plus importantes si la biomasse fongique est réutilisée [55].

Une autre unité pilote de lit fluidisé de 4,6m de hauteur et 0,5m de diamètre contenant 79 kg de biomasse de *Bacillus subtilis* en forme de grains a été testé. Des capacités d'accumulation de 0,8 mmole Ag/g, 1,9 mmole Cd/g, 2,1 mmole Zn/g, 2,4 mmole Cu/g et 2,9 mmole Pb/g ont été obtenues avec un rendement d'élimination de plus de 99% grâce à ce procédé [20].

Une variété de biomatériaux immobilisés à l'intérieur des pores des grains polysulfoniques et disposés en lit fixe ont montré qu'ils sont durables et très efficaces dans la décontamination d'effluents de raffinage des métaux.

L'algue immobilisée dans une matrice polymérique fixe le métal avec un taux de plus de 10% de son poids sec. Cette algue immobilisée était immergée dans une solution

aqueuse pendant plus de deux ans sans que l'efficacité de la fixation du métal ne décroît [20].

#### **IV.5 - MECANISMES DE BIOSORPTION**

La biosorption est un phénomène physique/chimique très complexe et il n'existe actuellement que peu d'information concernant son mécanisme. En général, les surfaces des cellules microbiennes sont anioniques. Les cations métalliques sont donc attirés et adsorbés [56, 57]. 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.

Il implique des processus dépendant du métabolisme cellulaire (synthèse de polysaccharides qui adsorbent ou complexent les cations) ainsi que d'autres processus qui font intervenir les interactions physico-chimiques tels que l'adsorption, l'échange d'ions ou la précipitation [4,27,58].

Nous allons, dans ce qui suit, décrire les mécanismes de biosorption dans le cas des champignons filamenteux, des algues et des bactéries.

##### **IV.5.1 - MECANISME DE BIOSORPTION DANS LE CAS DES CHAMPIGNONS FILAMENTEUX**

Le mécanisme de biosorption a été étudié de manière approfondie sur *Rhizopus arrhizus*.

Suite à leurs travaux sur l'uranium et le thorium, les chercheurs TSEZOS et VOLESKY ont émis certaines hypothèses pour décrire le mécanisme de biosorption de ces deux éléments radioactifs sur la biomasse morte de *Rhizopus arrhizus* [40, 52].

Le mécanisme de biosorption de l'uranium semble impliquer trois processus:

- **Processus A** : la formation d'un complexe entre l'uranium dissous et la chaîne de chitine de la paroi cellulaire de *Rhizopus arrhizus*.
- **Processus B** : l'adsorption de l'uranium sur la paroi cellulaire.
- **Processus C** : l'hydrolyse du complexe uranium-chitine formé durant le processus

A et la précipitation du produit hydrolysé (hydroxyde d'uranyl) dans la paroi cellulaire.

Ces trois processus apparaissent fortement interdépendants. Le processus A semble contribuer le moins (<6 mg/g ou < 3%) à l'accumulation de l'uranium.

Le mécanisme de biosorption du thorium fait intervenir uniquement deux processus:

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

\* **Processus B** : l'adsorption du Thorium hydrolysé sur la couche extérieure de la paroi cellulaire du *R. arrhizus*.

Dans ce cas, les deux processus apparaissent indépendants. La complexation seule participe avec moins de 8 mgTh/g, ce qui implique que l'adsorption est le processus le plus dominant, elle contribue à plus de 95% à la fixation du thorium.

Ainsi, sur le même champignon filamenteux *R. arrhizus* et pour la même famille d'éléments, le mécanisme de biosorption diffère. Ceci peut être lié à la taille de l'élément hydrolysé.

Dans la biosorption des métaux lourds, les radicaux amines de chaque monomère de la chitine sont supposés être des sites actifs pour la fixation des ions métalliques [52, 55, 59].

La fixation des cations métalliques est possible aussi grâce aux radicaux carboxyles, sulfhydriles, phosphates et amides présents sur les parois cellulaires qui sont constituées de cellulose, de chitine, de chitosane et de glycane [50].

La fixation et l'accumulation diffère au cours de la croissance. CAMPANELLA *et al.* [58] ont constaté que parmi les quatre phases de la croissance des champignons filamenteux, l'accumulation des métaux lourds est la plus élevée pendant la phase exponentielle et décroît pendant la phase stationnaire. Ceci est dû en partie aux changements dans la composition de la paroi cellulaire lors de la croissance des champignons.

#### IV.5.2 - MECANISMES DE BIOSORPTION DANS LE CAS DES ALGUES

La séquestration des métaux lourds par les algues marines est basée sur la complexation ou l'échange d'ions.

Le mécanisme de biosorption du cobalt par l'algue morte *Ascophyllum nodosum* implique de manière prédominante le processus d'échange d'ions. L'expérience a montré

que la fixation de Co (II) s'accompagne d'une libération de calcium et de proton par la biomasse. Le rôle important que joue les polysaccharides alginates dans ce processus a été mis en évidence. Ce mécanisme semble être similaire aux processus de fixation d'autres métaux décrit par la littérature [49].

#### IV.5.3 - MECANISMES DE BIOSORPTION DANS LE CAS DES BACTERIES

Le mécanisme de biosorption diffère selon que les bactéries sont gram-négatives ou gram-positives.

*L'Alcaligenes eutrophus* bactérie gram-négatives dont la paroi cellulaire est constituée seulement de peptidoglycane, combine trois processus de récupération des métaux [4]:

- la précipitation du métal à l'extérieur de la cellule, résultat du métabolisme oxydo-reducteur de la bactérie;
- la bioadsorption ionique sur des structures membranaires;
- La bioaccumulation sur les protéines spécifiques du cytoplasme.

Les résultats obtenus suite à la biosorption sur les parois cellulaires de *Echerichia coli* bactérie gram-négative, suggèrent que la déposition des métaux s'effectue dans les régions des principaux groupements polaires qui constituent la membrane ou le long de la couche de peptidoglycane par un processus de complexation et d'échange d'ions. Le peptidoglycane représente en effet un site potentiel pour la déposition des métaux grâce aux groupements carboxyles anioniques des acides D-glutamiques.

Les principaux sites d'interaction avec les métaux sont donc les groupements anioniques acides des polypeptides [56, 57].

Dans le cas des bactéries gram-positives, les parois cellulaires contiennent, en plus du peptidoglycane, les acides techoïques, WALKER [60] a montré que le mécanisme de biosorption par *Bacillus subtilus*, implique un échange d'ions stoechiométrique ou une réaction chimique suivie par une précipitation ou une réduction chimique du métal. Les groupements carboxyles sont largement responsables de la fixation des cations métalliques. Il a été reporté qu'ils sont les principaux sites de complexation des métaux divalents [54].

Les bactéries gram-négatives ont une capacité de biosorption inférieure à celle des bactéries gram-positives [54, 56, 57, 60]. Le rapport est souvent de 1/10 [54, 57]. Ceci est



attribué à la grande quantité et à la densité de charge élevée du peptidoglycane dans les parois gram-positives [60].

#### IV.6 - BIOMASSE SELECTIONNEE: *Streptomyces rimosus*

*Streptomyces rimosus* est une bactérie mycelienne gram-positif du groupe des actinomycètes de l'ordre des actinomycetales de la famille des Streptomycetaceae du genre Streptomyces [61]. Ce genre est communément rencontré dans la nature et en particulier dans le sol (10 à 30% du total des micro-organismes telluriques [62]). Il possède la particularité d'avoir une organisation qui se rapproche le plus de celle des champignons, de même que l'aspect morphologique de leurs colonies. Ils forment un vrai mycelium dont le développement est à la fois souterrain et aérien [61]. Leur intérêt n'a fait que grandir depuis que WAKSMANN en 1944 a montré qu'une espèce de *Streptomyces griseus* synthétisait un antibiotique actif. La streptomycine [61, 64].

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 [61, 65, 66] qui agit sur la synthèse des protéines.

TIRABY et ETIENNE [67] rapporte qu'environ 60% des antibiotiques connus sont produits par les Streptomyces.

Le procédé d'extraction de l'oxytétracycline base à partir d'un bouillon fermenté, s'accompagne à plusieurs phases de traitement, par la formation d'un bon nombre de sous-produits. Le mycelium, biomasse de *Streptomyces rimosus* issue de la fermentation en constitue la majeure partie.

Le complexe antibiotique de Médéa produit 4 à 5 tonnes par fermentation de 100m<sup>3</sup>.

Dans notre étude, nous avons sélectionné cette biomasse afin de tester ces capacités sorptives vis à vis du zinc pour les raisons suivantes:

- la biomasse a une morphologie filamenteuse, ce qui facilite la formation de floc ainsi que leur séparation de la phase aqueuse,
- la biomasse peut être régénérée, ce qui permet sa réutilisation,
- la paroi cellulaire rigide de ces bactéries gram-positives contiennent de nombreux radicaux négatifs qui servent de sites actifs,
- les sites actifs présentent une affinité pour les cations métalliques divalents [48],

#### IV.6.1.2 - ACIDE TECOÏQUE [68]

L'acide techoïque de *Streptomyces rimosus* est de type 1, il est constitué d'une chaîne de 1, 3 poly(glycerol phosphate) (figure IV.3). Des groupements O-acetyl sont portés par cette chaîne avec un rapport de 3 à 6 groupements par 10 monomères. La propriété des acides techoïques qui peut être déterminante pour leur fonction est leur nature ionique. Le rôle physiologique de ces polymères a été associé à l'échange d'ions dans la cellule.

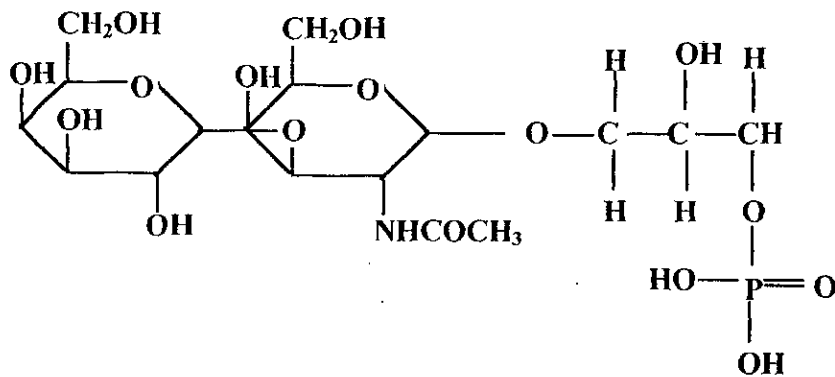


Figure IV.3: Structure chimique du glycérol phosphate

Les groupements O-acetyl ne contribuent pas à la propriété ionique des acides techoïques puisqu'il a été montré qu'ils sont neutres lorsqu'ils sont liés au polymère. Mais il paraît que les liaisons esters entre les groupements O-acetyl et les polyols sont très énergiques.

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

Le rapport entre le peptidoglycane et les acides techoïques varie selon l'espèce et l'état physiologique de la cellule. Généralement, l'acide techoïque est trouvé en plus grande quantité dans les actinomycètes durant la phase exponentielle de croissance et est remplacé progressivement par les polysaccharides à mesure que la croissance continue.

Pour les *Streptomyces rimosus*, au début de la phase de croissance, la paroi contient une chaîne d'acide techoïque pour chaque 20 unités de disaccharides.

# PARTIE EXPERIMENTALE

## CHAPITRE V - *Caractérisation du Biosorbant*

Avant d'entamer l'étude de la biosorption statique et dynamique des ions Zn(II), nous avons jugé nécessaire de présenter le pretraitement subi par la biomasse et de déterminer les caractéristiques physico-chimiques et structurales du biosorbant.

### V.1 - PRETRAITEMENT DU BIOSORBANT

La biomasse mycelienne de *Streptomyces rimosus* utilisée lors de cette étude émane de l'extraction du bouillon fermenté. Elle nous a été fournie par le complexe antibiotiques de Medea-Algérie après avoir été utilisée pour produire l'oxytetracycline base.

Cette biomasse a subi un pretraitement qui consiste en un lavage répété à l'eau distillée, un séchage thermique à 50°C pendant 24 heures, un broyage mécanique et enfin un tamisage pour obtenir des poudres facilement stockables de granulométries comprises entre 22 et 710 µm.

### V.2 - CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU BIOSORBANT

#### V.2.1. MATERIELS ET METHODES

##### \* *Granulométrie*

Les granulométries des poudres testées sont obtenues par tamisage

##### \* *Humidité*

C'est le rapport, exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenue dans un matériau, au poids du solide sec. Le biosorbant de masse  $M_0$  est séché dans l'étuve à une température de 110°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante  $M_1$ . L'humidité est calculée par la relation suivante:

$$h = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \quad (15)$$

### \* *Densité réelle*

La densité réelle est déterminée en mettant le biosorbant dans une étuve à 110°C pour le déshydrater. Une certaine quantité  $M_0$  est mise dans un pycnomètre taré qui va être rempli de méthanol et ensuite pesé. La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol  $\rho_m=0,792 \text{ g/cm}^3$ , permet d'accéder au poids du biosorbant utilisé et connaissant le volume du pycnomètre, la densité réelle  $d_r$  est déduite à partir de la relation suivante:

$$d_r = \frac{M_0 \rho_m}{(P_2 - P_1) \rho} \quad (16)$$

avec:

- $P_1$ : Poids du méthanol à ajouter à  $M_0$  pour remplir le pycnomètre (g),
- $P_2$ : Poids du méthanol remplissant le pycnomètre (g),
- $\rho$ : Masse volumique de l'eau  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$

### \* *Densité apparente*

La méthode consiste à mettre une quantité  $M$  de biosorbant correspondant à un volume  $V$  dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et d'éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette.

La connaissance de la tare et de la masse totale permet de calculer la masse de l'échantillon  $M$ .

La densité apparente  $d_{app}$  s'obtient par la relation suivante:

$$d_{app} = \frac{M}{V \cdot \rho} \quad (17)$$

### \* *Porosité*

La porosité d'un solide est définie comme étant le rapport du volume du vide  $V_1$  au volume total  $V_T$ . Pour la mesure de la porosité  $\varepsilon$ , il faut prendre une éprouvette de 10 ml, la remplir de biosorbant jusqu'à un volume  $V_2$  correspondant à une masse  $M_1$  et ajouter du méthanol jusqu'à un volume  $V_T$  correspondant à une masse  $M_2$ . La porosité  $\varepsilon$  se calcule par:

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_T} = \frac{\frac{M_2 - M_1}{\rho_M} - V_2}{V_T} \quad (18)$$

avec:

- $V_1$  : Volume du vide ( $\text{cm}^3$ ),
- $V_2$  : Volume du solide ( $\text{cm}^3$ ),
- $V_T$  : Volume total ( $\text{cm}^3$ ),
- $\rho_m$  : Masse volumique du méthanol ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

#### \* *Volume poreux total*

Le volume poreux total  $V.P.T$  est déterminé à partir de la densité apparente  $d_{app}$  du solide biosorbant et de la densité réelle  $d_r$  par la relation:

$$V.P.T = \left( \frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_r} \right) \cdot \frac{1}{\rho} \quad (19)$$

#### \* *Porosité totale*

La porosité totale  $\chi$  est égale au rapport du volume poreux total au volume externe.

$$\chi = \frac{V.P.T}{1} = 1 - \frac{d_{app}}{d_r} \quad (20)$$

#### \* *Potentiel Zêta*

Le potentiel zêta  $\xi$  permet de déduire la valeur qui exprime la charge effective à la surface des particules dispersées. Il représente le potentiel nécessaire pour franchir la couche limite entourant la particule.

La mesure du potentiel zêta s'est faite grâce à un analyseur de transfert de masse électrophoretique de type micrométriques modèle 1202. C'est un appareil compact regroupant un générateur de courant continu stabilisé, un resistivimètre, un temporisateur électromécanique et une chambre de transfert de masse fixée sur un support assurant son alimentation électrique et sa rotation. La feuille de données concernant la mobilité électrophoretique et le potentiel zêta se trouve en annexe.

## V.2.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les caractéristiques physico-chimiques du biosorbant déterminées pour les deux granulométries utilisées sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.1 : *Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant*

Granulométrie $d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	140 - 250	560 - 710
Humidité $h$ (%)	6,00	8,20
Densité réelle $d_r$	1,31	1,30
Densité apparente $d_{app}$	0,59	0,64
Porosité $\epsilon$	0,18	0,30
Volume poreux total V.P.T ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,93	0,79
Porosité total $\chi$	0,55	0,51
Potentiel zêta $\xi$ (Volt)	-0,072	-0,035

## V.3 - CARACTERISTIQUES STRUCTURALES

Afin de préciser plus amplement la structure du biosorbant, nous avons effectué une analyse spectroscopique à infrarouge et une analyse au microscope électronique.

### V.3.1 - MATERIELS ET METHODES

#### \* *Spectroscopie infrarouge*

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge permettant de mettre en évidence les groupements chimiques du biosorbant, consiste à préparer des pastilles par compression du biomatériau avec du bromure de potassium (KBr) comme support. On broie ainsi, intimement 300 mg de KBr pur et sec avec 1 mg du solide biosorbant. La pastille transparente ainsi obtenue est fixée délicatement sur un support et placée sur le trajet du faisceau infrarouge. Nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à double

faisceau PERKIN ELMER, modèle 983. Les spectres obtenus sont enregistrés entre 3800 et 300  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **\* Microscope électronique:**

Le microscope électronique permet de faire une observation de surface de l'échantillon. Le biosorbant sous forme de poudre, est d'abord collé avec de la colle conductrice sur un porte échantillon, puis est pulvérisé par de l'air comprimé afin de supprimer le superflus de poudre. Le porte échantillon est alors inséré dans la colonne du microscope électronique où un balayage par faisceau d'électrons est effectué. L'intensité issue du récepteur qui recueille les électrons bombardée, module le faisceau qui balaye un écran de télévision en synchronisation avec le faisceau électronique. L'appareil utilisé pour cette analyse est de type JEOL 580X.

### **V.3.2 - RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

#### **V.3.2.1 - Analyse spectroscopique infrarouge**

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge sont représentés sur la figure V.1. Le spectre obtenu présente de nombreuses bandes d'absorption qui mettent en évidence des groupements fonctionnels spécifiques au biosorbant *S. rimosus*.

#### **\* Groupements hydroxyles OH**

Les vibrations dues aux hydroxyles OH se définissent dans le domaine spectral allant de 3200 à 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Le biosorbant présente une bande large à 3442  $\text{cm}^{-1}$ , elle correspond d'une part aux vibrations de valence des OH de constitution notamment ceux présents dans les molécules de N-acetylglucosamine et N-acetylmuramique et d'autre part à celles des liaisons OH des molécules d'eau adsorbées.

Une autre vibration de valence de OH apparaît à 2854  $\text{cm}^{-1}$ . Celle-ci correspond aux groupements OH des acides carboxyliques que constituent les différents acides aminés et les acides teichoïques présents dans la paroi des cellules.

#### **\* Groupements CH :**

Les vibrations dues aux liaisons C-H dans les alcanes se définissent dans les domaines spectraux:



- - vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH<sub>3</sub> entre 1375 et 1470 cm<sup>-1</sup>,
- - vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH<sub>2</sub> entre 1430 et 1470 cm<sup>-1</sup>,
- - vibration de valence de la liaison C-H dans le groupement CH entre 2850 et 2960 cm<sup>-1</sup>.

Sur le spectre, ces bandes d'absorption de CH caractéristiques des alcanes se situent à 1384 cm<sup>-1</sup> pour les groupements méthyles CH<sub>3</sub>, à 1453 cm<sup>-1</sup> pour les groupements CH<sub>2</sub> et à 2925 cm<sup>-1</sup> pour les groupements CH. Ces différents groupements chimiques se retrouvent dans le peptidoglycane ainsi que les acides techoïques des parois cellulaires.

#### \* *Groupements CO:*

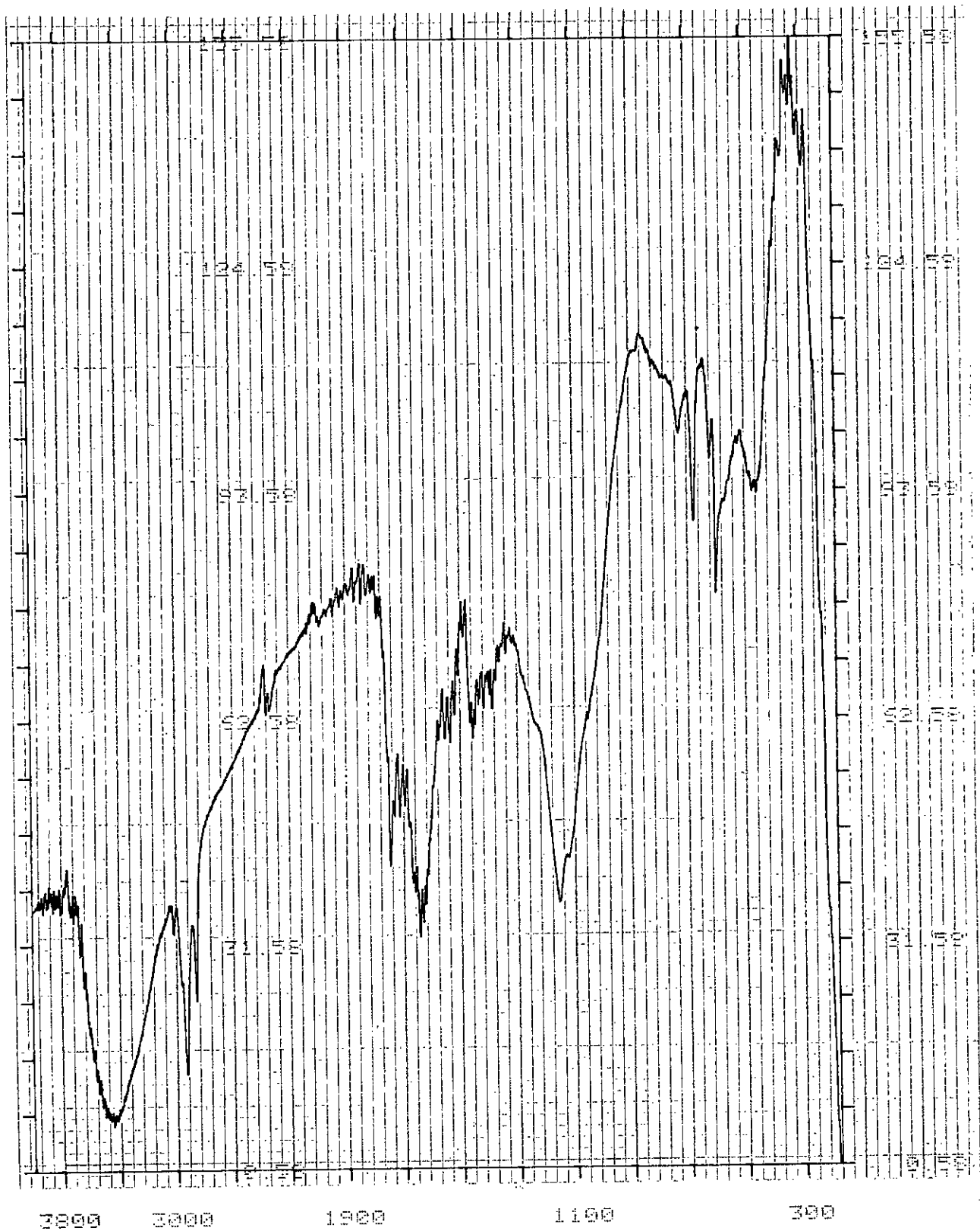
Nous avons enregistré trois vibrations de valence de la double liaison C=O.

Une vibration de valence de C=O apparaît à 1693 cm<sup>-1</sup>, elle correspond à la fonction amide NH<sub>2</sub>-C=O présente au moins 3 fois dans chaque unité de peptidoglycane. Une deuxième bande apparaît à 1711 cm<sup>-1</sup> où la vibration de valence correspond au groupements C=O lié à un radical (chaîne d'hydrocarbure). la dernière vibration de la double liaison du groupement CO se situe à 1745 cm<sup>-1</sup>, elle correspond au groupement CO des acides carboxyliques déjà mis en évidence grâce aux vibrations de valence des OH. La vibration de valence de la simple liaison C-O se manifeste par une bande intense à 1155 cm<sup>-1</sup>.

#### \* *Groupements amines NH :*

La présence des groupements amines dans la biomasse de *S. rimosus* était prévisible à cause des acides aminés constitutifs. Les vibrations de valence des liaisons N-H se définissent dans un domaine spectral de 3300-3500 cm<sup>-1</sup> pour les amines primaires et 1550-1650 cm<sup>-1</sup> pour les amines secondaires.

Nous avons constaté une vibration de valence de NH qui se situe à 1643 cm<sup>-1</sup>. Elle correspond à la fonction amine secondaire =NH qui existe dans chaque molécule d'acetylglucosamine et acetylmuramique. La vibration de valence des groupements NH des amines primaires -NH<sub>2</sub> pourtant présentes dans les acides aminés, n'apparaît pas sur le spectre. Elle doit être masquée par la large bande d'absorption des groupements OH.



**figure V.1- Spectre infrarouge de la biomasse brute.**

### \* Groupements phosphorés

La vibration de valence des groupements phosphores oxygénés apparaît à  $1155\text{cm}^{-1}$ , elle correspond aux groupements phosphates présents dans les acides techoïques qui sont, pour les *S. rimosus*, de type polyglycerol phosphate.

#### V.3.2.2. MICROPHOTOGRAPHIE ELECTRONIQUE

L'observation au microscope électronique est effectuée avec un grossissement de 400. L'examen de la microphotographie portée à la figure V.2 a permis de déterminer la morphologie de la texture des particules biosorbantes des *Streptomyces rimosus*. Il apparaît, en effet, un amas de couleur marron d'aspect floconneux. Les contours sont bien définis et irréguliers et la structure interne n'est pas visible.

### V.3 - CONCLUSION :

Les résultats de l'étude des propriétés physico-chimiques et structurales du biosorbant *S. rimosus*, nous conduisent à faire les remarques suivantes:

- \* le biosorbant est faiblement hygroscopique ( $h = 6,8.2\%$ ),
- \* la poudre de granulométrie comprise entre 560 et 710  $\mu\text{m}$  ( $\varepsilon = 0,3$ ) est un bon support filtrant contrairement à celle comprise entre 140 et 250  $\mu\text{m}$ . ( $\varepsilon = 0,18$ ). On admet en général, une porosité se situant entre 0,2 et 0,3 [13],
- \* la surface des particules dispersées est chargée négativement,
- \* l'analyse spectroscopique infrarouge a permis l'identification des groupements fonctionnels constituant la biomasse et qui sont en parfaite conformité avec la composition chimique donnée par la littérature. Les principaux groupements sont les groupements hydroxyles, méthyles, éthyles, carboxyles, amines et les groupements phosphates.
- \* l'observation au microscope du biosorbant a montré l'existence d'agrégats dispersés d'aspect floconneux. Ce qui lui permet d'être un candidat potentiel aux opérations d'adsorption.



*figure V.2- Microphotographie electronique de la biomasse brute.*

## CHAPITRE VI - *Etude expérimentale de la Biosorption statique de Zn (II)*

De par leur structure, les biosorbants peuvent jouer un rôle prépondérant dans l'élimination des polluants minéraux. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à cet aspect, en étudiant la biosorption de Zn (II) sur une biomasse de *Streptomyces rimosus* prétraitée, selon le protocole expérimental indiqué au paragraphe V.1, dans un système fonctionnant en batch.

L'effet des paramètres physico-chimiques régissant la biosorption, la cinétique, l'équilibre de biosorption et la thermodynamique a été étudié et développé. Les résultats obtenus sont résumés ci-après.

### VI.1.- MATERIELS ET METHODES

Les expériences de biosorption en mode batch ont consisté à mettre en contact dans un réacteur bûcher, sous agitation continue, une quantité précise de biosorbant avec une solution synthétique de chlorure de zinc  $ZnCl_2$  (Fluka, AG. 98% de pureté) de volume et de concentration connus. La solution métallifère est préalablement agitée pendant 20 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique HANNA modèle 190M afin de l'homogénéiser.

#### \* Cinétique et équilibre de biosorption

La détermination de la cinétique de biosorption se fait par l'évaluation de la concentration résiduelle des ions Zn (II) à intervalles de temps réguliers tandis que l'équilibre de biosorption (isotherme) est déterminé par la mesure de la concentration résiduelle à l'équilibre. Pour ce faire, des prélèvements de 3 ml ont été filtrés à l'aide de filtres Wattman de diamètre de pores 0,45  $\mu m$ , et ensuite acidifiés au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique 50% avant d'être dosés [69]. Des dilutions seront nécessaires pour toute concentration de Zn(II) supérieure à 1 mg/l, la capacité de fixation exprimée en mg Zn/g est calculée par:

$$q = (C_o - C_e) V / m \quad (21)$$

$C_o$  et  $C_e$  sont respectivement les concentrations du métal dans la solution à  $t = 0$  et à l'équilibre ( mg/l ),  $V$  est le volume de la solution (l) et  $m$  est la masse du biosorbant introduit (g).

### \* Méthode d'analyse

Les concentrations résiduelles des ions Zn (II) ont été déterminées grâce à un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme air/acétylène de marque PERKIN ELMER modèle 3030B à une longueur d'onde de 213,9 nm.

### \* Stabilisation du pH et de la température

La stabilisation du pH a été assurée par une pompe doseuse péristaltique Watson Marlow modèle 30/PPV/220/1 reliée à deux flacons contenant respectivement une solution d'acide HCl 0,1M (cheminova 37,5%) et de base NaOH 0,1M (Merck 99%).

La température est maintenue constante durant la biosorption à l'aide d'un thermocouple IKAMAG RET muni d'un régulateur de température.

### \* Traitement chimique du biosorbant

Ce traitement chimique à consister à introduire la biomasse sèche dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration fixée dans un rapport biomasse-volume de la solution de l'ordre de 10g/l [70]. La biomasse est maintenue en suspension par agitation et cela pendant 30 minutes à température ambiante. La biomasse récupérée par filtration est ensuite lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée.

## VI.2. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

### VI.2.1. - PRINCIPAUX PARAMETRES REGISSANT LA BIOSORPTION

#### STATIQUE DE Zn(II)

L'influence de divers paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, la granulométrie, la concentration du biosorbant, la température, l'agitation, le pH et la concentration initiale des ions Zn (II) sur la biosorption est développée.

#### VI.2.1.1. - INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT

Dans le but de tester les propriétés d'adsorption de notre biomatériau vis à vis des ions Zn (II) et de déterminer le temps d'équilibre afin de fixer la durée des expériences, la cinétique de biosorption de Zn(II) sur le biosorbant de granulométrie comprise entre 22 et 710  $\mu\text{m}$  a été déterminée à pH libre dans les conditions opératoires suivantes:

- masse du biosorbant  $m = 1,5 \text{ g}$ ,
- volume de la solution de  $\text{ZnCl}_2$ ,  $V = 500 \text{ ml}$ ,

- concentration initiale de Zn(II),  $C_o = 100 \text{ mg/l}$ ,
- pH initial de la solution de  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{pH}_o = 6,5$ ,
- vitesse d'agitation  $W = 200 \text{ t/mn}$ ,
- température  $T = 20^\circ\text{C}$ .

La courbe obtenue (figure VI.1) représentant la quantité de métal fixé par gramme de biosorbant en fonction du temps possède une allure logarithmique, montrant une fixation du zinc maximale après pratiquement 200 mn. Au delà de ce temps de contact, la quantité retenue par le biosorbant n'évolue pas, ce qui indique l'établissement d'un équilibre chimique entre la phase solide et la phase liquide.

Nous avons opté, pour la suite des expériences, pour un temps de 4 heures pour être sûre que l'équilibre est effectivement atteint. La cinétique d'accumulation de Zn (II) est relativement plus rapide dans le cas des champignons filamenteux [50] et des argiles bentonitiques [22] où l'équilibre est atteint après seulement 30 mn. Cependant, ce temps peut être plus élevé, cas de la biosorption de l'uranium sur *R. arrhizus* où l'équilibre est obtenu après 7 jours [71].

#### VI.2.1.2. - INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

La surface de contact entre la phase solide constituée par le biosorbant et la phase liquide joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption [21,24]. Les cinétiques de biosorption ont été déterminées pour les granulométries suivantes: 22-140  $\mu\text{m}$ , 140-250  $\mu\text{m}$ , 450-630  $\mu\text{m}$  et 630-710  $\mu\text{m}$  dans les mêmes conditions opératoires citées auparavant.

Les différentes courbes représentées à la figure VI.2 ont une allure identique et montrent que la capacité de fixation du métal est inversement proportionnelle à la granulométrie.

Pour mieux appréhender l'influence de ce facteur sur la cinétique de biosorption de Zn (II), nous avons déterminé graphiquement la constante de vitesse  $K_v$  et le coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire  $K_i$  selon le modèle de WEBER et MORRIS pour chaque granulométrie respectivement à partir des courbes de  $\log(q_e - q)/q$  en fonction du temps (figure VI.3) et de  $q$  en fonction de  $\sqrt{t}$  (figure VI.4).

Les différentes valeurs sont données par le tableau ci-dessous.

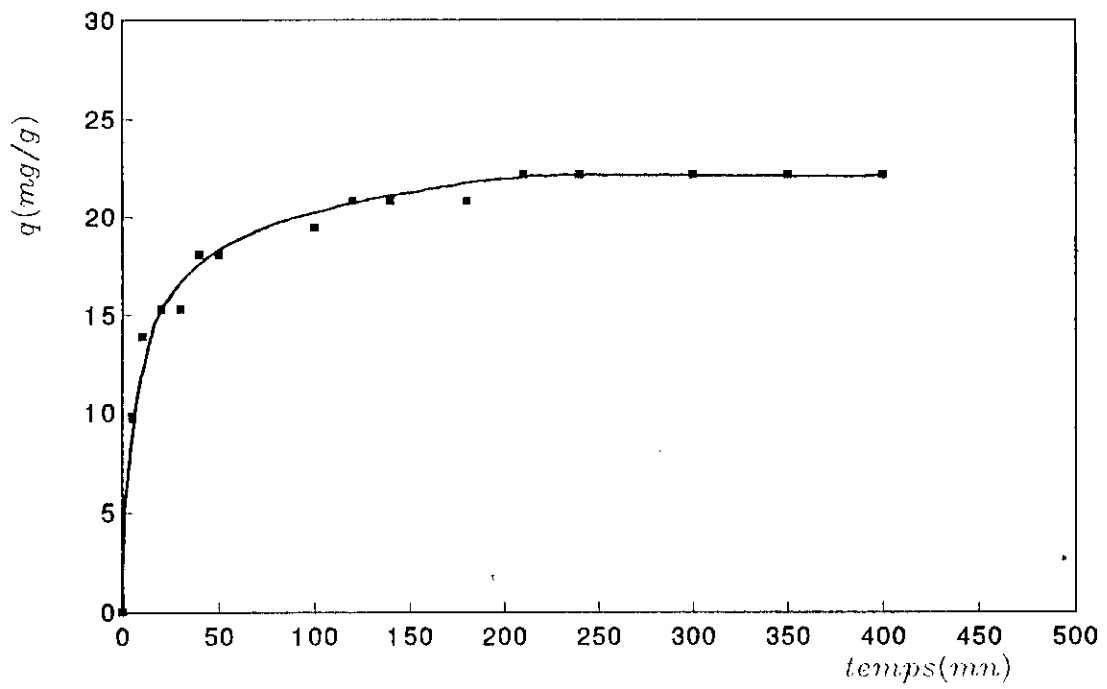


figure VI.1- Cinétique de biosorption de Zn(II).  
 $dp=22-710 \mu m$ .  $Co=100mg/l$ .

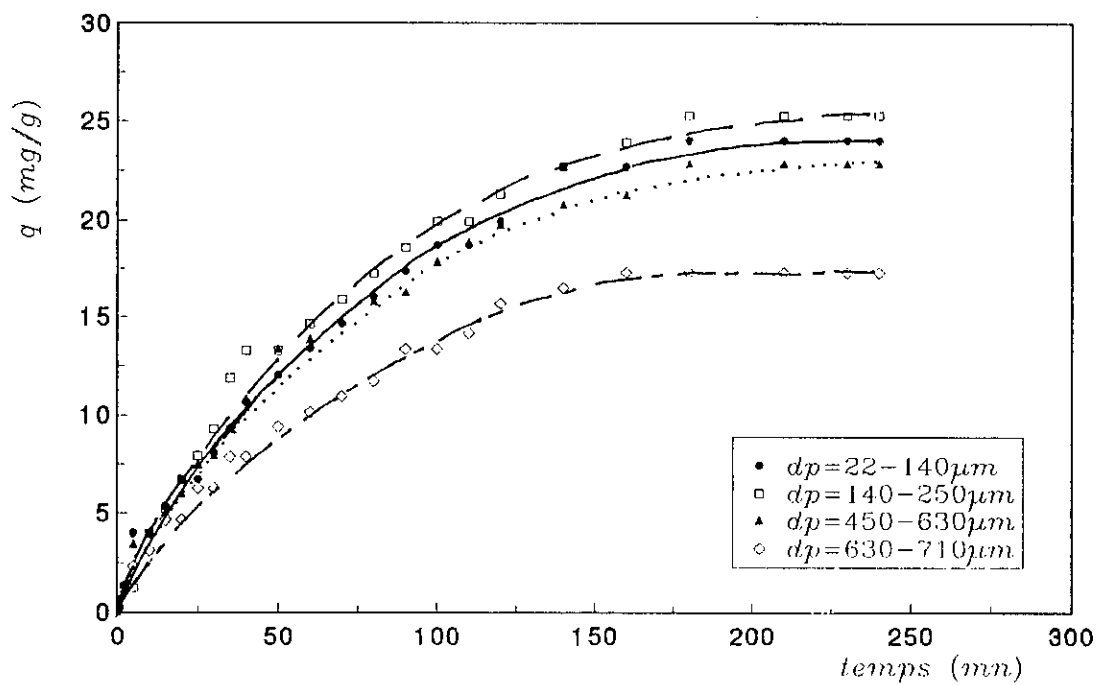


figure VI-2 Cinétique de biosorption de Zn(II) pour  
différentes granulometries.  $Co=100mg/l$ .



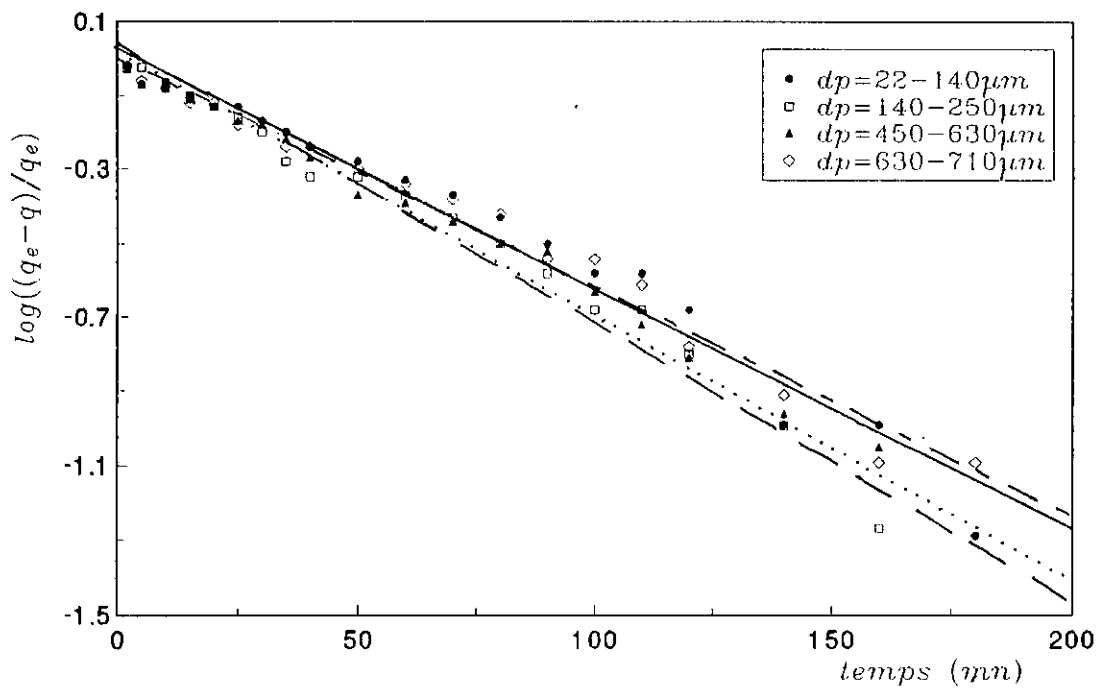


figure VI.3—Détermination des constantes de vitesse à 20°C pour différentes granulometries.

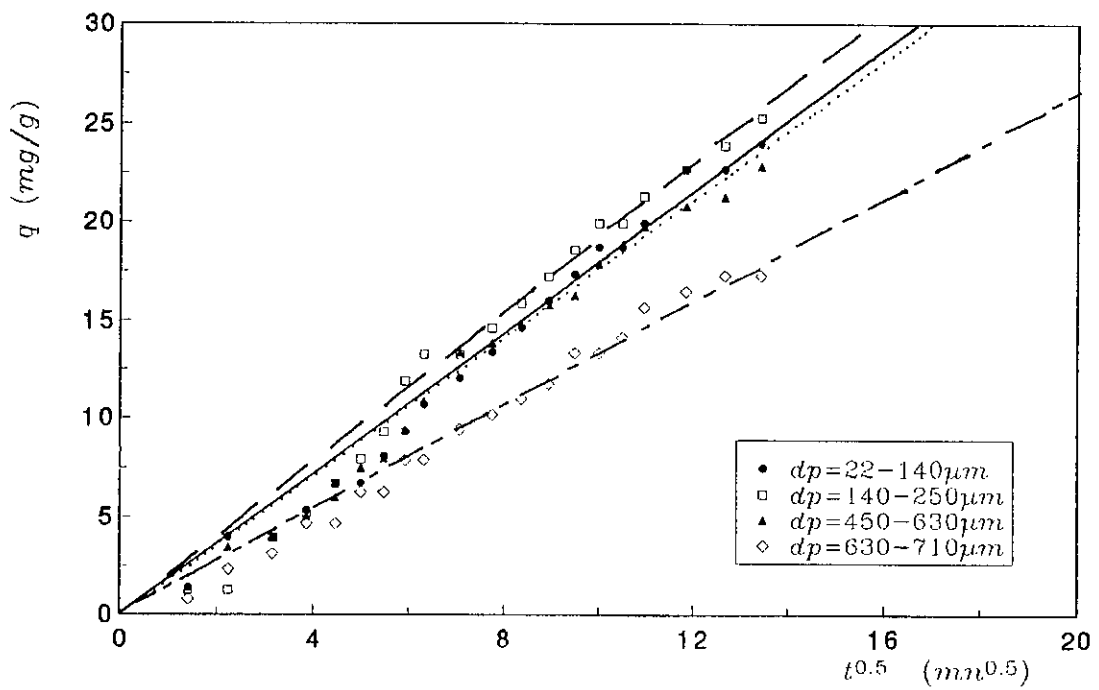


figure VI.4—Détermination du coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire à 20°C pour différentes granulometries.

**Tableau VI.1 : Les constantes  $K_v$  et  $K_i$  pour différentes granulométries**

$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	22 - 140	140 - 250	450 - 630	630 - 710
$10^4 K_v (\text{s}^{-1})$	1,18	1,25	1,08	1,03
$K_i (\text{mg/g/s}^{-1/2})$	0,25	0,26	0,24	0,18

De ces valeurs, on déduit que la cinétique de biosorption est plus lente quand le diamètre des grains augmente. Ce résultat important s'explique par le fait que l'augmentation du diamètre entraîne un cisaillement plus important et par conséquent une résistance à la diffusion externe plus grande [72].

La cinétique est plus lente en raison de la difficulté de l'accessibilité des sites de biosorption. Par ailleurs, la diminution du diamètre des particules favorise la cinétique de transfert de deux façons: d'une part, en augmentant la surface externe, car quand on diminue la taille des grains, on augmente le flux traversant la couche limite externe.

D'autre part, avec des grains plus petits, l'accessibilité des sites est facilitée et l'étape de diffusion superficielle est réduite. La meilleure cinétique de biosorption de Zn (II) a été observée pour la poudre de granulométrie 140-250  $\mu\text{m}$ . La poudre la plus fine (22-140  $\mu\text{m}$ ) devrait théoriquement avoir les meilleures performances, mais la formation de flocons constaté lors de l'expérience a occasionné une diminution de la surface disponible réellement.

### **VI.2.1.3.- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN BIOSORBANT**

Dans le but de déterminer la quantité de biomasse requise pour une fixation maximale du zinc, nous avons étudié l'influence du rapport masse du biosorbant/volume de la solution  $\text{ZnCl}_2$  sur la capacité de fixation pour deux concentrations initiales de Zn(II): 50 et 100 mg/l dans les conditions expérimentales suivantes:

- Volume de la solution  $\text{ZnCl}_2$   $V = 100$  ml
- pH initial de la solution  $\text{ZnCl}_2$   $\text{pH}_0 = 5,8$  pour  $C_0 = 50$  mg/l et  $\text{pH}_0 = 6,5$  pour  $C_0 = 100$  mg/l

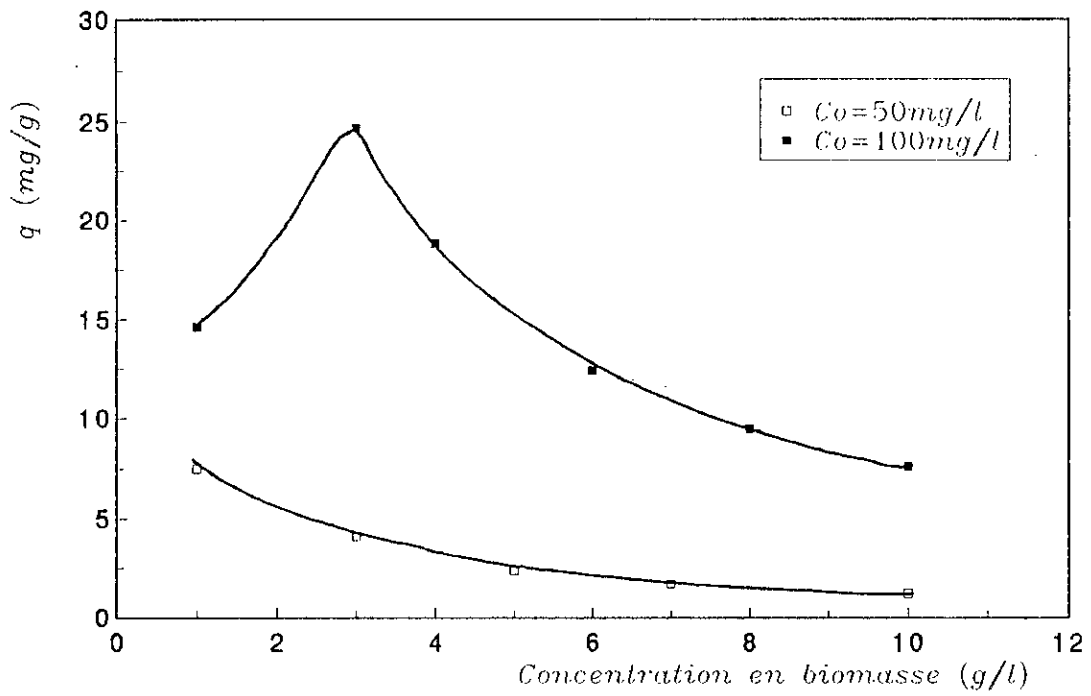


figure VI.5—Influence de la concentration en biomasse sur la capacité de biosorption de Zn(II).

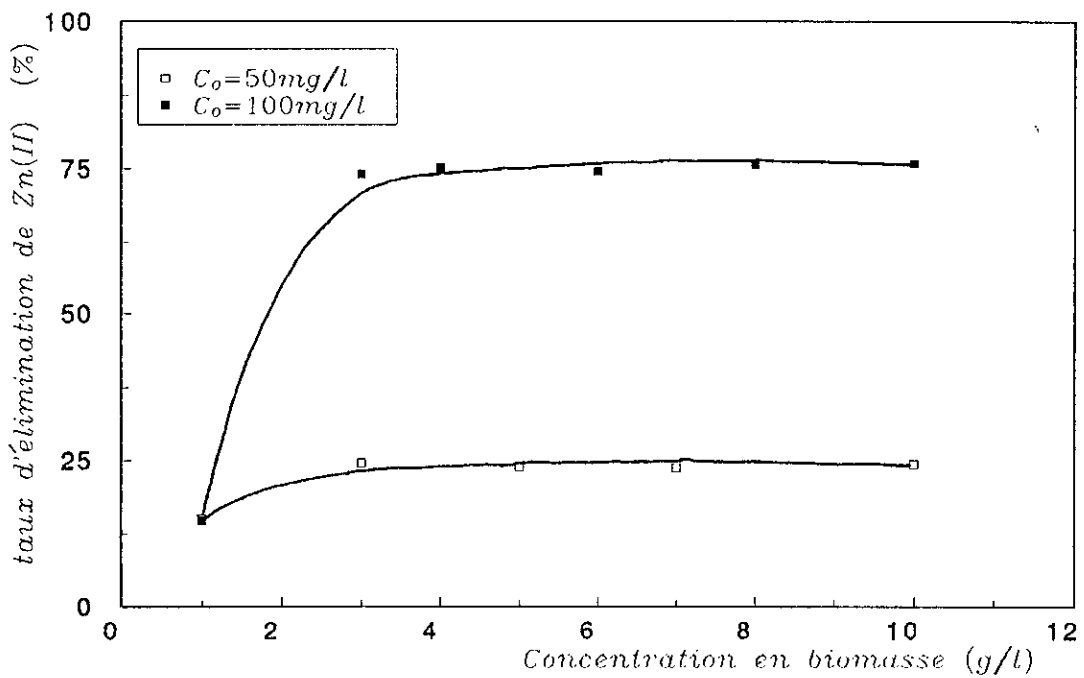


figure VI.6—Influence de la concentration en biomasse sur le taux d'élimination de Zn(II).

- Vitesse d'agitation W = 240 t/mn
- Température T = 23°C

La quantité de Zn (II) fixée par gramme de biosorbant en fonction de la concentration de la solution en biosorbant, présentée à la figure VI.5, montre que la capacité d'accumulation du métal décroît quand la concentration en biosorbant augmente pour les deux concentrations initiales de Zn (II). Par conséquent, la réduction de la concentration en biomasse dans la suspension augmente le rapport de la quantité de métal fixé par gramme de biomasse.

Par ailleurs, en représentant le pourcentage d'élimination des ions Zn (II) en fonction de la concentration en biosorbant (figure VI.6), nous avons constaté que l'accumulation de Zn(II) croît avec la quantité de biomasse introduite. Ceci s'explique par le fait que plus la biomasse augmente, plus la surface de contact offerte est importante. Un palier caractéristique apparaît signifiant que malgré qu'on augmente la masse du biosorbant, le taux d'élimination du métal n'évolue pas. Selon DE ROME et GADD [73], les interactions électrostatiques entre les cellules peuvent être un facteur significatif dans l'influence de la biomasse sur l'adsorption des cations métalliques.

Ce palier correspondant au taux maximum d'élimination de Zn(II) est obtenu à partir d'une concentration de 3 g de biomasse / l pour les concentrations initiales de 50 et 100 mg Zn/l. En pratique, il n'est donc pas utile d'augmenter la concentration du biosorbant au delà de 3 g/l.

#### VI.2.1.4.- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons déterminé la capacité de biosorption de Zn pour des températures, maintenues constantes pendant toute l'expérience et comprises entre 20 et 50 ± 1°C à pH libre dans les conditions opératoires citées ci-dessous:

- Volume de la solution ZnCl<sub>2</sub> V = 100 ml
- Masse du biosorbant m = 300 mg
- Concentration initiale de Zn (II) C<sub>o</sub> = 100 mg/l
- pH initial de la solution ZnCl<sub>2</sub> pH<sub>o</sub> = 6,1
- Vitesse d'agitation W = 250 t/mn.

Les résultats obtenus et portés à la figure VI.7 indiquent que l'élévation de température provoque une diminution considérable de la capacité de fixation de Zn (II). Ce qui signifie que le processus de biosorption de Zn (II) sur la biomasse de *S.rimosus* est exothermique et s'accompagne donc d'une libération de chaleur comme c'est le cas pour la majorité des processus d'adsorption où les hautes températures provoquent un déplacement inverse de l'équilibre d'adsorption et favorise par la même la désorption [28]. La meilleure capacité de biosorption a été obtenue à une température de 20°C.

Pour des températures plus élevées, la composition chimique est influencée. En effet KUYUCAK [49] a constaté que pour une température de 60°C, la structure de la biomasse de l'algue marine commence à changer. A 80°C et plus, un effet négatif de la température a été observé quand la biomasse perd sa forme granulaire et coagule.

#### VI.2.1.5.- INFLUENCE DE L'AGITATION

Les principaux objectifs de l'agitation dans les systèmes solides-liquides sont:

- La suspension uniforme des particules dans le liquide
- La réduction de la résistance diffusionnelle autour des particules solides.

Aussi, il est nécessaire de déterminer la vitesse optimale d'agitation. Pour ce faire, nous avons déterminé les capacités de biosorption de Zn (II) à 20°C et à pH libre pour des vitesses d'agitation allant de 100 à 1200 t/mn. dans les conditions opératoires suivantes:

- |   |                            |
|---|----------------------------|
| • Volume de la solution ZnCl <sub>2</sub>     | V = 100 ml,                |
| • Masse du biosorbant                         | m = 300 mg,                |
| • Concentration initiale de Zn (II)           | C <sub>o</sub> = 100 mg/l, |
| • pH initial de la solution ZnCl <sub>2</sub> | pH <sub>o</sub> = 5,9.     |

D'après les résultats illustrés sur la figure VI.8, nous pouvons déduire que la plus grande quantité de Zn retenue (23,7 mg Zn/g) est obtenue avec une vitesse d'agitation de 250 t/mn. Cette vitesse d'agitation, obtenue par d'autres auteurs [2],[49], assure à la fois une bonne diffusion des ions vers les grains biosorbants autrement dit, une résistance au transfert moindre et une bonne fluidisation de ces derniers.

Pour des vitesses d'agitation plus faibles ou plus grande, nous avons constaté une diminution très significative de la capacité de biosorption de Zn (II).

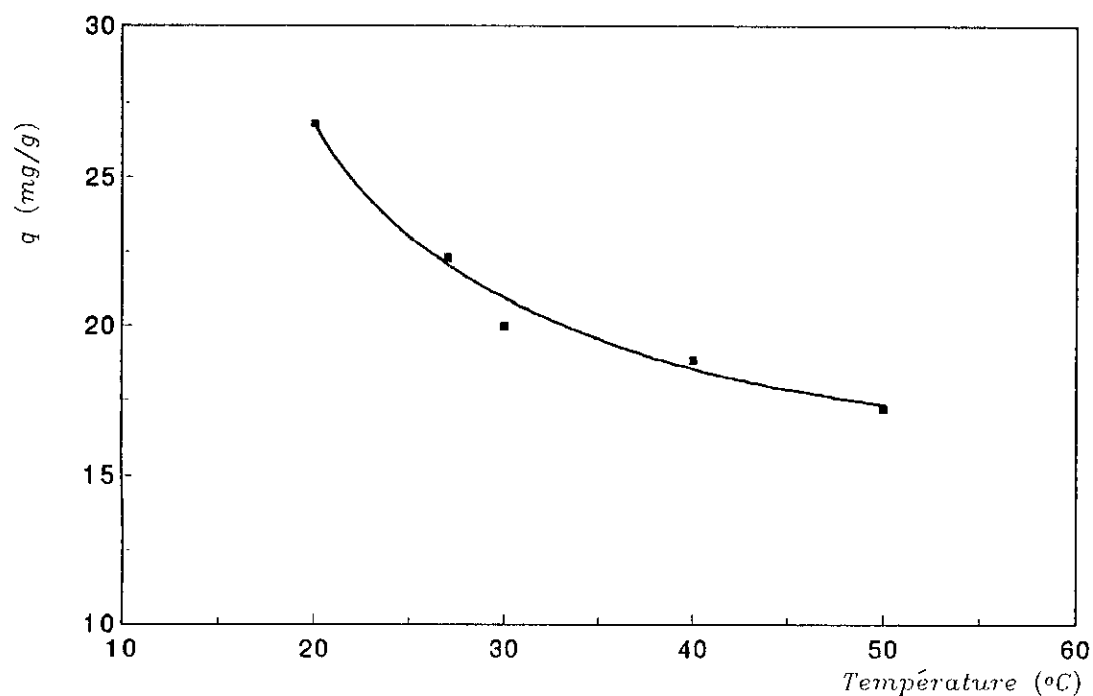


figure VI-7 Influence de la température sur la capacité de biosorption de Zn(II).  $C_0=100\text{mg/l}$ .

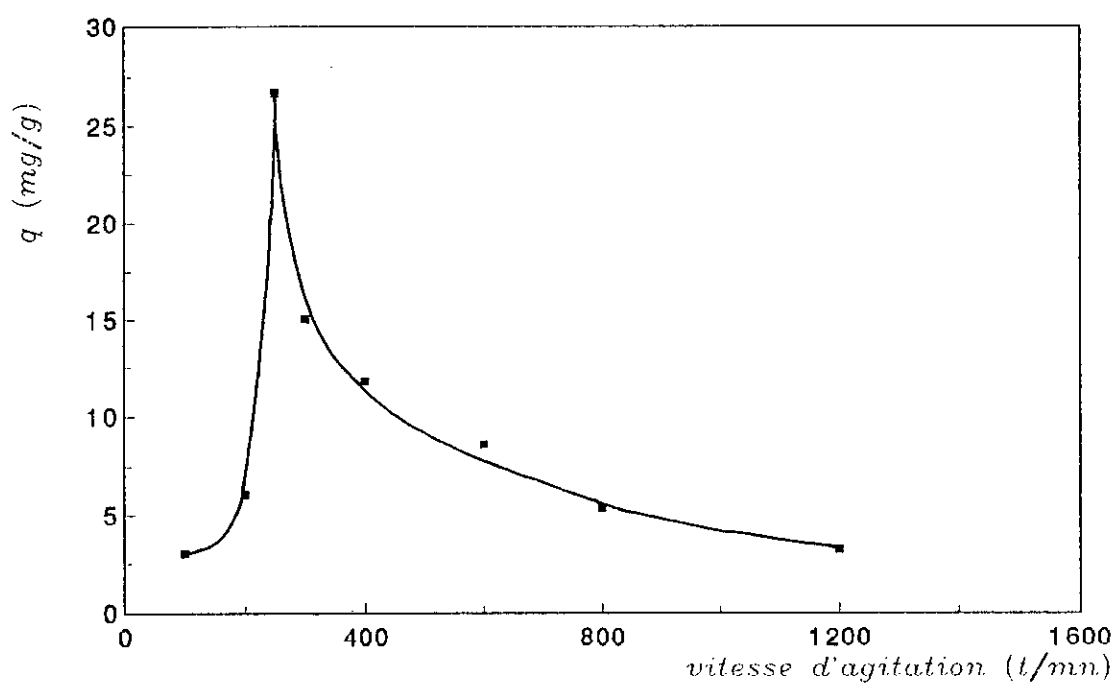


figure VI.8-Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption de Zn(II).  $C_0=100\text{mg/l}$ .

Dans le cas des vitesses d'agitation faible, la suspension des grains n'est pas assurée et la résistance diffusionnelle est importante. Par contre, dans le cas des vitesses d'agitation élevées, il y a formation de vortex déconseillé dans les processus d'adsorption, les grains sont entraînés et les cations Zn (II) n'ont pas le temps de se fixer sur la surface des grains. Une perte de poudre biosorbante par déposition sur les parois du bêcher a été observée dans ce cas.

#### VI.2.1.6.- INFLUENCE DU pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de biosorption des métaux puisqu'il agit à la fois sur la spéciation du métal en solution et sur l'état d'ionisation de la paroi cellulaire des *S. rimosus*. Pour cette raison, nous avons étudié l'évolution du pH au cours de la biosorption ainsi que l'effet de la régulation du pH sur le taux d'élimination de Zn(II).

##### VI.2.1.6.1.- EVOLUTION DU pH

Nous avons suivi simultanément l'évolution de la capacité de biosorption de Zn(II) et le pH de la solution de ZnCl<sub>2</sub>, dont le pH est initialement égale à 6,1 ± 0,1 au cours du temps dans les conditions expérimentales cités ci-dessous:

- volume de solution ZnCl<sub>2</sub>                      V = 500 ml,
- masse du biosorbant                            m = 1,5 g,
- concentration initiale de Zn (II)            C<sub>0</sub> = 100 mg/l,
- vitesse d'agitation                            W = 250 t/mn,
- température                                    T = 20°C.

Les résultats obtenus, présentés sur la figure VI.9, indiquent une diminution du pH de 6,1 à 3,3 tandis que la quantité de Zn fixée augmente jusqu'à atteindre une capacité de 24,73 mg Zn/g à l'équilibre. Une chute rapide de pH de 6,1 à 4,1 a été constatée après les deux premières minutes de contact. L'acidification du milieu réactionnel est due à une libération de protons liés aux groupements chimiques de la paroi cellulaire des *Streptomyces rimosus*. Ces protons seraient substitués par les cations Zn (II) existants en solution. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons étudié la variation du pH d'une eau distillée exempte d'ions métallique en contact du biosorbant dans les mêmes conditions (figure VI.9).

Nous avons constaté la même évolution du pH, ce qui signifie que la libération des protons intense lors des premières minutes de contact même en absence de cations métalliques est provoquée par le pH de la solution aqueuse. Il faut noter que le biosorbant en présence d'ions Zn(II) entraîne relativement une acidification plus importante.

Tous ces résultats illustrent parfaitement le rôle actif du biosorbant qui se comporte en partie comme un faible échangeur de cations. TOBIN et all [51] ainsi que MILANDE et all [50] ont constaté le même phénomène en utilisant des champignons filamenteux et considèrent que les groupements fonctionnels (amines, hydroxyles, carboxyles,...) de la paroi des micro-organismes sont responsables de la libération des protons et de la fixation des cations métalliques.

#### VI.2.1.6.2.- RÉGULATION DU pH

En opérant à des pH stabilisés dans les mêmes conditions opératoires que celles citées précédemment, nous avons constaté une inhibition de la biosorption de Zn(II) à des pH inférieurs à 3 (figure VI.10). Aux pH compris entre 4 et 7,5, la capacité de fixation augmente avec le pH jusqu'à atteindre une valeur maximale de 32,3 mgZn/g à pH=7,5 avec un rendement d'élimination de 91%. Au delà de pH=8, les phénomènes de précipitation chimique de Zn(II) sous forme d'hydroxyde apparaissent. Nous déduisons donc que la disponibilité des sites destinés à fixer les cations métalliques est dépendante du pH. Dans des conditions de forte acidité (pH = 1 à 3), il entraînent une protonation des groupements fonctionnels rendant ainsi la biosorption des cations Zn(II) impossible. Par contre, pour des valeurs de pH plus élevées, ils sont déprotonés et disponibles pour la fixation du zinc. La fixation est maximale lorsque les sites actifs sont déprotonés.

L'influence du pH est aussi liée à la formation de nouvelles espèces chimiques en solution. En effet, aux pH acides, en plus des ions Zn (II), espèce prédominante, il y a présence des espèces chimiques de charges plus faibles ZnCl (I) et ZnOH (I). Il a été rapporté que ces espèces seraient plus facilement adsorbées et pourraient donc jouer un rôle important dans les phénomènes d'adsorption[74] à un pH supérieur à 8, le zinc est complètement précipité en Zn(OH)<sub>2</sub> mais se redissout sous forme de zincate à un pH supérieur à 10,5.



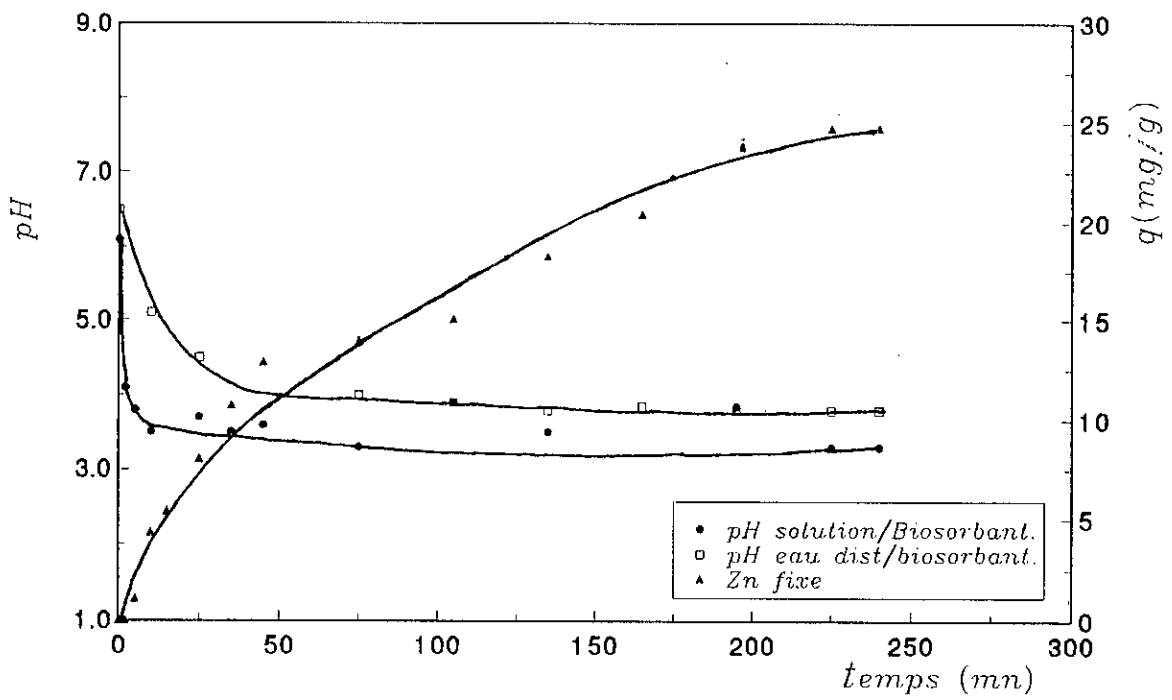


figure VI.9—Evolution du pH et de la capacité de biosorption de Zn(II) en fonction du temps.

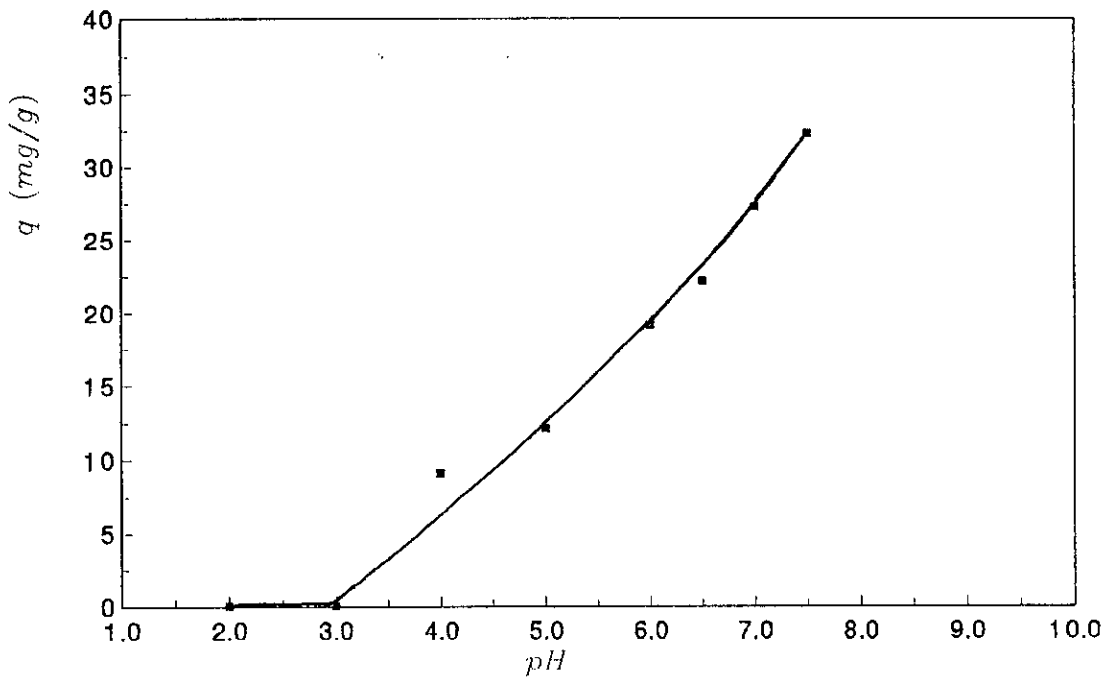


figure VI.10—Variation de la capacité de biosorption de Zn(II) en fonction du pH stabilisé.  $C_0=100\text{mg/l}$ .

### VI.2.1.7.- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE DE Zn (II)

Pour tester la faisabilité d'un procédé de traitement d'effluents métallifères, il est important de déterminer le comportement du biosorbant en fonction de la concentration initiale de Zn(II). Les capacités de fixation sont déterminées pour des concentrations initiales comprises entre 10 et 400 mg Zn/l. Les résultats obtenus dans les conditions opératoires optimales cités ci-dessous sont représentés à la figure VI.11.

- Volume de solution ZnCl<sub>2</sub> V = 100 ml
- Rapport masse de biosorbant / Volume de solution m/V = 3 g/l
- Vitesse d'agitation W = 250 t/m
- Température T = 20°C

Ces résultats indiquent que la capacité de fixation de Zn(II) sur le biosorbant augmente avec la concentration initiale jusqu'à une valeur de l'ordre de 250 mg Zn/l à cause de l'existence d'un certain nombre de sites actifs encore disponibles à la biosorption d'ions Zn(II). Au delà de cette valeur, l'accumulation de Zn(II) reste pratiquement constante, ce qui traduit la saturation de la biomasse. Cette dernière ne peut donc adsorber plus d'une quantité de l'ordre de 27 mg Zn(II)/g. L'utilisation des matériaux biosorbants est envisagé pour le traitement des solutions relativement peu concentrées de l'ordre de 1 à 100 mg/l [43].

### VI.2.2. - EQUILIBRE DE BIOSORPTION DE Zn (II)

Afin de déterminer l'efficacité du système biosorbant *S. rimosus*/Zn (II), nous avons déterminé l'isotherme de biosorption à 20°C dans les conditions opératoires optimales. Cette isotherme illustrée par la figure VI.12 représente, à l'équilibre, une augmentation de la capacité de fixation de Zn (II) aux faibles concentrations et un palier de saturation quand la concentration d'équilibre augmente. L'apparition de ce plateau traduit une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites actifs.

L'étude de la modélisation de cette isotherme, nous a permis d'établir qu'elle suit le modèle de Langmuir. le coefficient de corrélation  $R^2$  est égale à 0,98.

En utilisant la transformation linéaire de l'équation de Langmuir, nous avons porté  $C_e/q$  en fonction de  $C_e$  (figure VI.13). L'inverse de la pente de la droite obtenue donne la capacité ultime d'adsorption  $q_m$  qui représente la quantité de Zn (II) maximale nécessaire à la saturation d'un gramme de biosorbant.  $q_m$  est évaluée à 27,4 mg Zn/g et la constante de Langmuir  $b$  est égale à 0,01 l/mg.

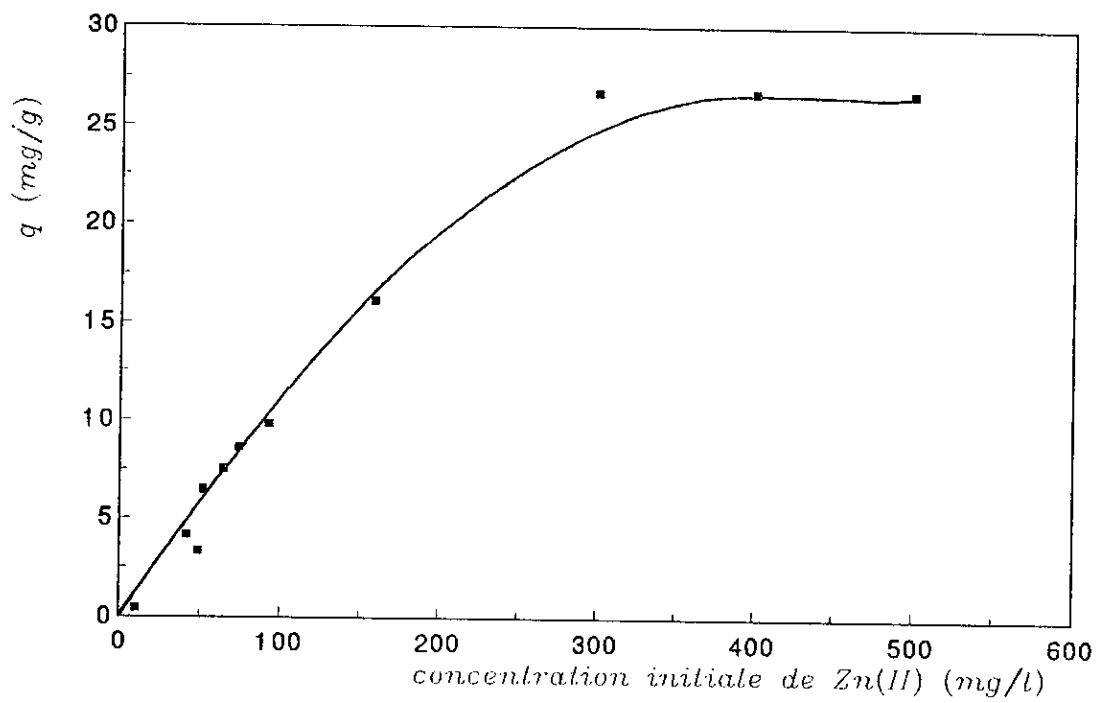


figure VI.11—Influence de la concentration initiale de Zn(II) sur la capacité de biosorption.

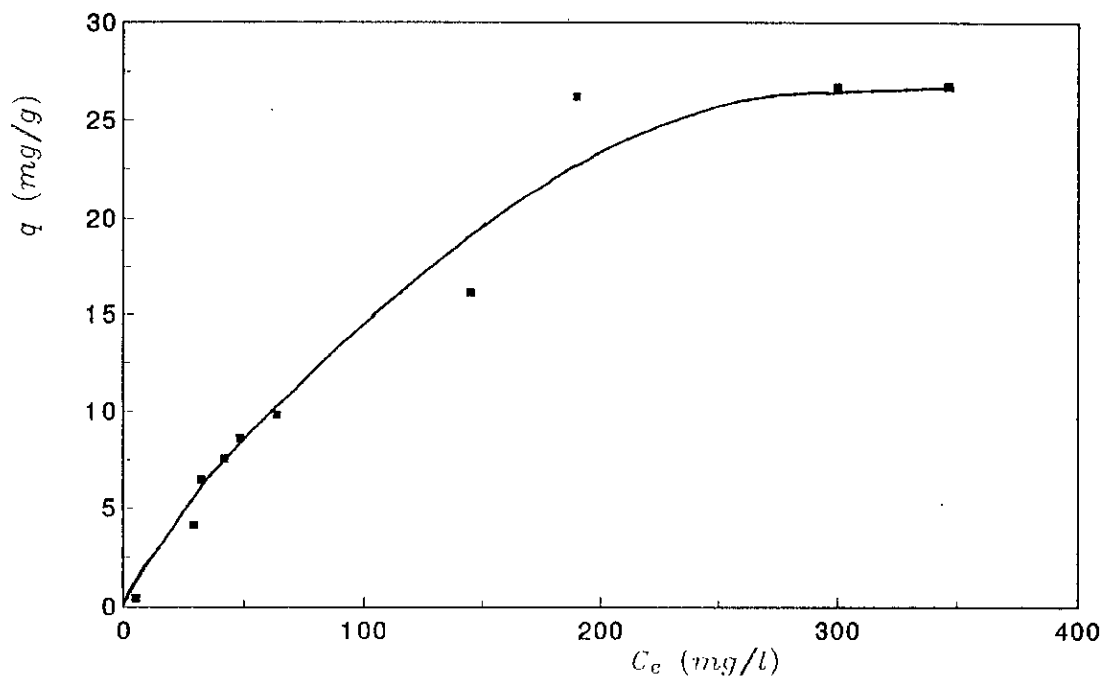


figure VI.12—Isotherme de biosorption de Zn(II) sur une biomasse brute à 20 °C.

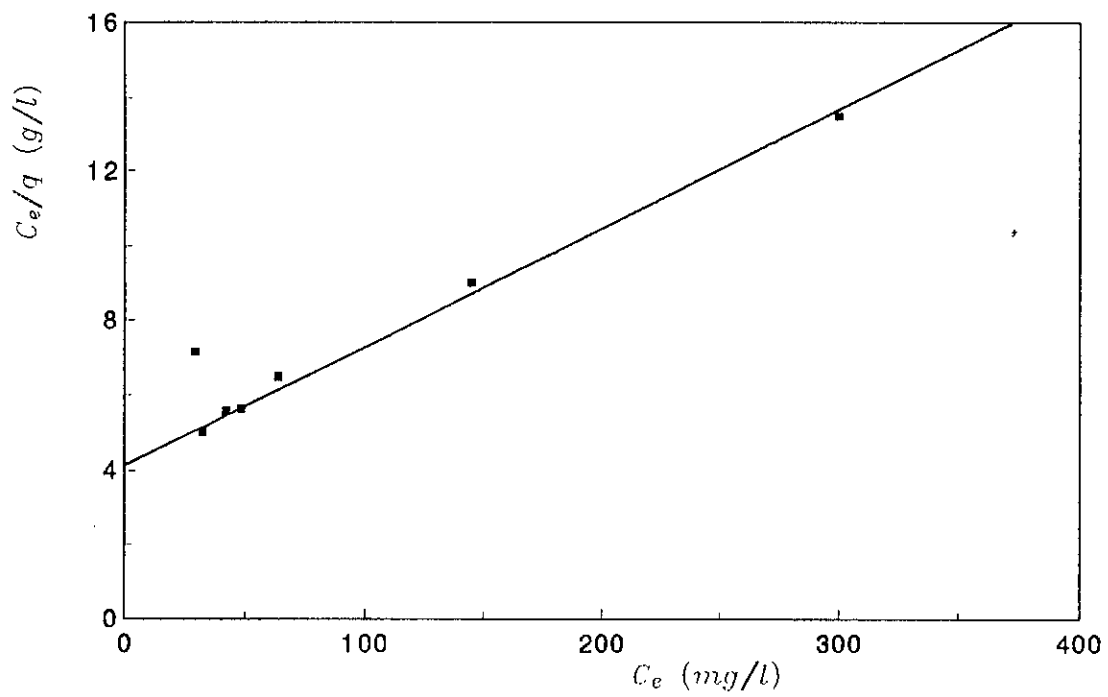


figure VI.13—Transformée lineaire de l'équation de Langmuir pour une biomasse brute.

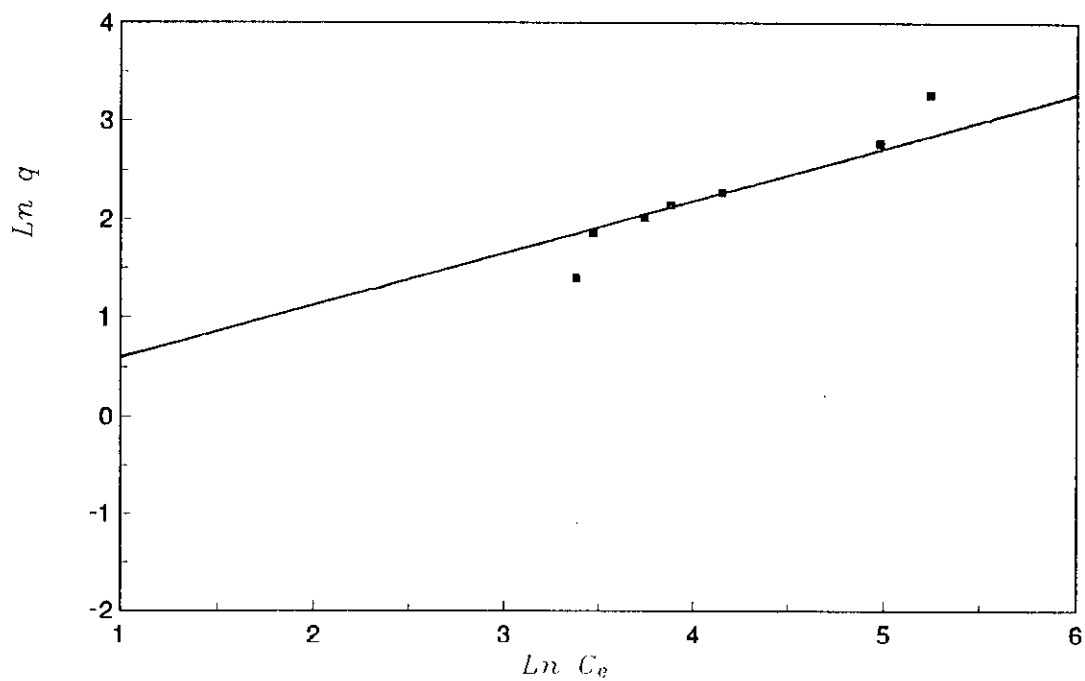


figure VI.14—Transformée de l'équation de Freundlich pour une biomasse brute.

La constante de dissociation  $K_D$  correspond à la concentration de Zn (II) qui assure la mi-saturation du biosorbant est égale à 1,45 mM dans les conditions expérimentales.

L'examen de l'isotherme d'adsorption montre également la validité du modèle de Freundlich. Le coefficient de corrélation  $R^2 = 0,95$ . Les constantes de Freundlich  $n$  et  $K$  obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite  $\text{Log } q$  en fonction de  $\text{Log } C_e$  (figure VI.14) sont respectivement égale à 0,68 et 0,54  $(\text{mg/g})(\text{mg/l})^{-0,68}$ .

Le coefficient de corrélation obtenue lors de l'application du modèle de Langmuir ( $R^2 = 0,98$ ) étant supérieur à celui obtenu avec le modèle de Freundlich ( $R^2 = 0,95$ ). Nous déduisons que le modèle de Langmuir est plus représentatif pour décrire la biosorption de Zn (II) sur la biomasse de *Streptomyces rimosus*.

### VI.2.3.- CINÉTIQUE DE BIOSORPTION DE Zn (II)

La cinétique de sorption est contrôlée par plusieurs étapes impliquant des phénomènes de diffusion. Six (6) étapes peuvent être énumérées et appliquées à la biosorption des métaux notamment du zinc [31]:

1. transfert du zinc de la phase liquide vers le film liquide entourant la surface de la particule biosorbante (convection),
2. transport du zinc au travers de la couche limite à la surface du grain (diffusion externe),
3. transfert du zinc de la surface aux sites actifs (diffusion intraparticulaire).
4. fixation des ions Zn (II) aux sites actifs par des phénomènes de complexation, d'adsorption, d'échange d'ions et de précipitation intraparticulaire,
5. diffusion de la chaleur dans la particule (processus exothermique),
6. diffusion de la chaleur dans la solution.

L'étape 1 est liée à l'agitation et à l'homogénéité de la solution. L'agitation procurée à la solution dans ces expériences (250 t/mn) est suffisante pour ne pas considérer cette étape comme étant limitante.

Les étapes 5 et 6 de transfert de chaleur peuvent être négligées puisque l'eau est un bon conducteur de chaleur. De même, le processus de fixation de Zn (II) est très rapide, l'étape 4 n'est pas donc limitante. Par conséquent, la cinétique de biosorption est contrôlée principalement par la diffusion intragranulaire et la diffusion au travers du film.

Pour l'étude de la cinétique de biosorption de Zn (II), nous avons déterminé la capacité de fixation  $q$  en fonction du temps (figure 15). L'équilibre chimique est pratiquement atteint après 3 heures de contact biosorbant/solution  $ZnCl_2$ . La constante de vitesse de biosorption, le coefficient de transfert de matière externe et le coefficient de diffusion intraparticulaire sont déduits à partir des modèles établis respectivement par LAGERGREEN [31] WEBER et MORRIS [34], URANO et TACHIKAWA [35] et MACKAY [33].

Ces modèles ont été choisis pour l'étude de la cinétique de biosorption, d'une part, parcequ'ils sont simples puisque ce sont des modèles à une résistance (résistance externe ou bien résistance intraparticulaire), et d'autre part, ils sont applicables à la biosorption des métaux [32].

#### VI.2.3.1.- CONSTANCE DE VITESSE DE BIOSORPTION

La constante de vitesse de biosorption de Zn(II)  $K_v$  est déterminée graphiquement en portant le  $\text{Log}(q_e - q)/q_e$  en fonction du temps. Nous avons obtenu une droite passant par l'origine (figure VI.16). Ce qui nous permet d'affirmer que la cinétique de biosorption de Zn (II) sur la biomasse brute de *S. rimosus* est du premier ordre. La constante de vitesse  $K_v$  correspond à la pente de la droite. Elle est égale à  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur de  $K_v$  relativement faible indique une cinétique de biosorption lente.

#### VI.2.3.2.- COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIÈRE EXTERNE

##### \* Modèle de résistance de transfert de matière externe (R.T.M):

Pour déterminer le coefficient de transfert de matière externe  $\beta_L$  à partir de ce modèle, nous avons représenté  $C / C_0$  en fonction du temps (figure VI.17). La pente de la droite obtenue permet de déterminer le coefficient global de diffusion externe  $\beta_L \cdot S$ . La valeur de ce produit  $\beta_L \cdot S = 1,67 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

L'obtention du coefficient de diffusion externe  $\beta_L$  doit passer par la connaissance de la surface spécifique  $S$  du biosorbant. Comme il n'a pas été possible

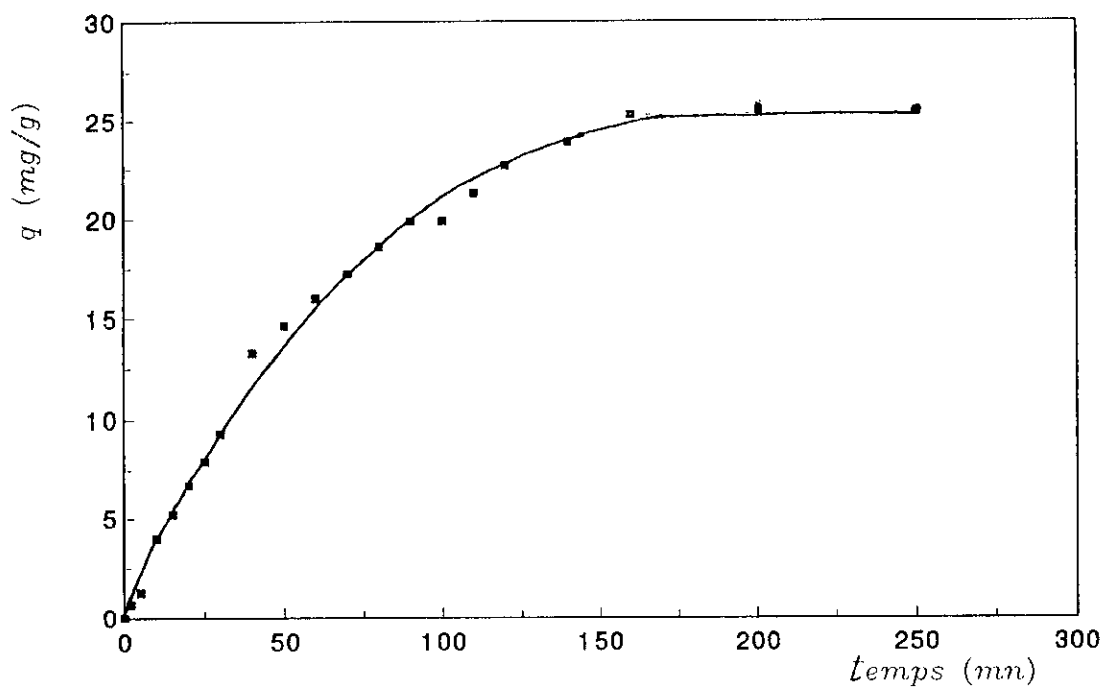


figure VI.15 - Cinétique de biosorption de Zn(II) sur une biomasse brute.  $C_0=100\text{mg/l}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ .

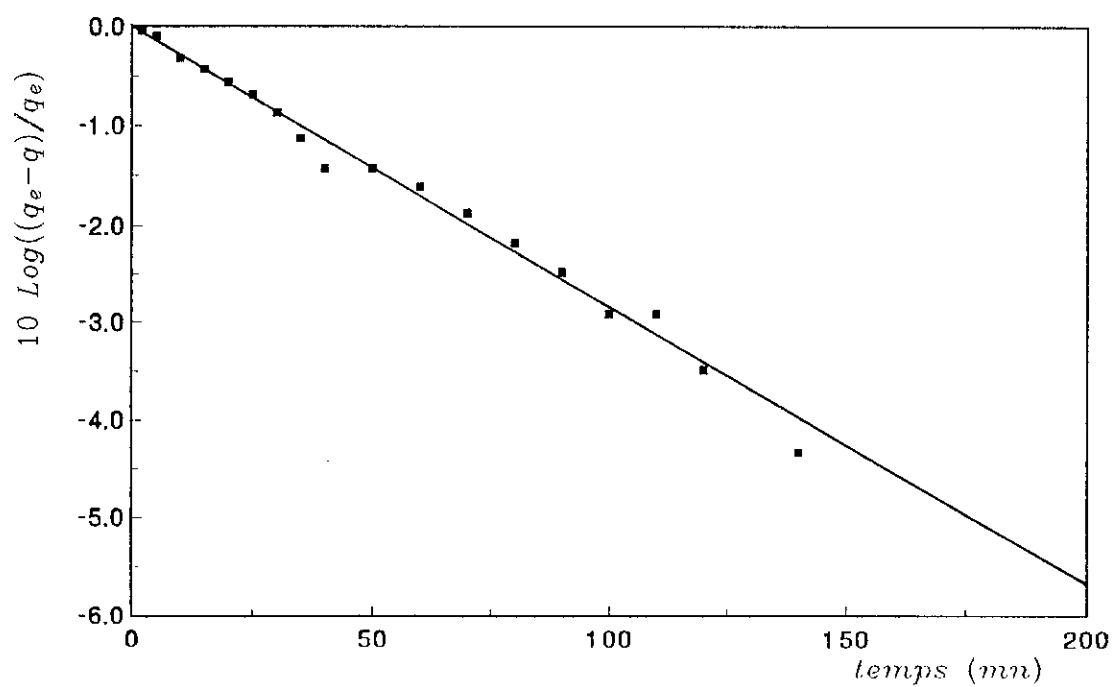


figure VI.16 - Détermination de la constante de vitesse de biosorption de Zn(II) sur une biomasse brute a  $20^\circ\text{C}$ .

de déterminer la surface spécifique par la méthode B.E.T, la valeur de la surface externe a été considérée [32].

$$S = \frac{6m}{d_p \varphi_{app}} \quad (22)$$

avec :

$m$	: la concentration en biomasse de la solution	$m = 3 \text{ kg/m}^3$ ,
$d_p$	: le diamètre moyen de la particule biosorbante	$d_p = 195 \text{ }\mu\text{m}$ .
$\varphi_{app}$	: la masse volumique apparente du biosorbant	$\varphi_{app} = 0,59 \text{ kg/m}^3$

Le calcul donne une valeur de surface externe  $S = 156,450 \text{ m}^{-1}$ . La valeur du coefficient de transfert de matière externe ainsi déduite est  $\beta_L = 1,07 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$

**\* Modèle de McKay:**

En utilisant un second modèle, celui de McKay, nous avons porté  $\text{Ln}\left(\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1 + mK_v}\right)$  en fonction du temps (figure VI.17).

En connaissant  $m$  : la concentration de la solution en biomasse  $m = 3 \text{ kg/m}^3$  et  $K_v$  : constante de vitesse de biosorption  $K = 0,015 \text{ mn}^{-1}$ .

La pente de la droite obtenue conduit au coefficient global de transfert de matière  $\beta_L \cdot S = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Dans ce modèle, McKay prend en considération la porosité du biosorbant dans la calcul de la surface externe.

$$S = \frac{6m}{d_p \varphi_{app} (1 - \varepsilon)} \quad (23)$$

avec la porosité du biosorbant  $\varepsilon = 0,18$ .

Le calcul donne une valeur de la surface externe plus élevée relativement au modèle précédent  $S = 190,8 \text{ m}^{-1}$ . Le coefficient de transfert de matière déduit à partir du modèle de McKay  $\beta_L = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ .

D'après l'ensemble de ces résultats, nous pouvons déduire que les valeurs du coefficients de transfert de matière externe calculé à partir de deux modèles sont pratiquement égales. En utilisant de la chitosane comme biosorbant, McKay *et al* ont calculé des coefficients  $\beta_L$  plus élevés égales à  $8,5 \cdot 10^{-5}$  et  $4 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$  respectivement



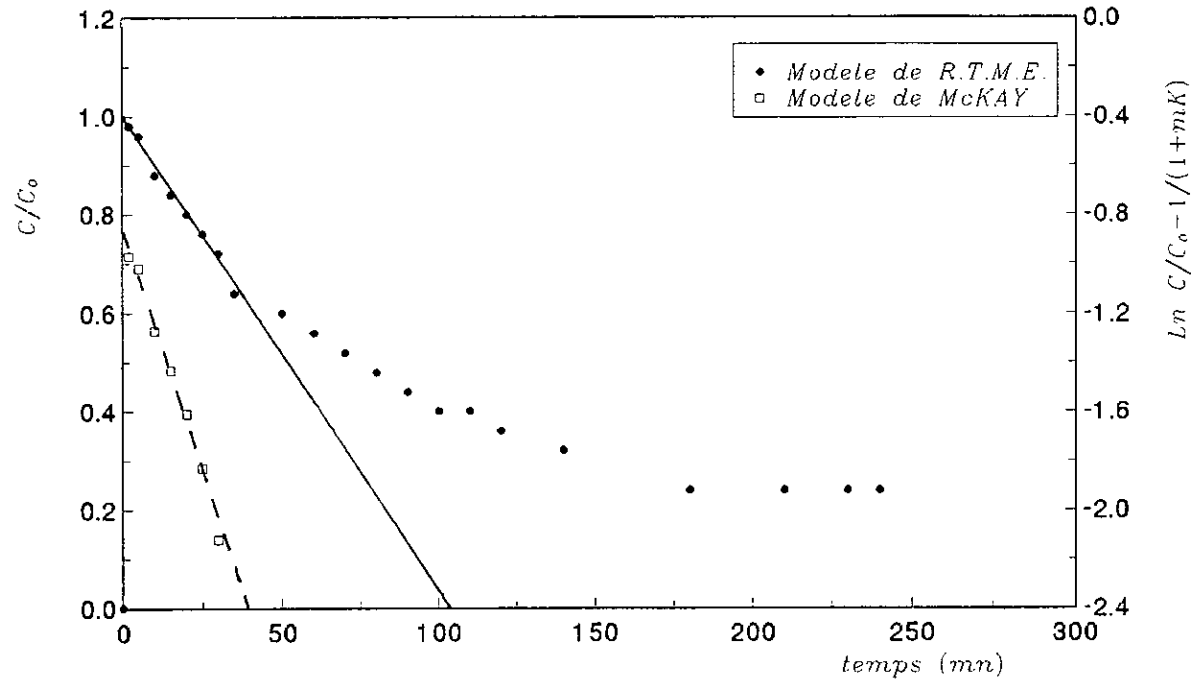


figure VI.17—Détermination du coefficient de transfert de matière externe selon le modèle de R.T.M.E. et de McKAY a 20°C pour une biomasse brute.

pour le cuivre et le mercure. JONSON *et al* [32] ont obtenu une valeur de  $\beta_L$  de  $1,6 \cdot 10^4$  m/s pour le vanadium avec une vitesse d'agitation de 200 t/mn.

Par ailleurs, nous avons remarqué que les valeurs du produit  $\beta_L \cdot S$  obtenus sont sensiblement identiques à celle de la constante de vitesse de biosorption  $K_v$ . Cette observation amène à admettre l'hypothèse que la cinétique dépend grandement des phénomènes de diffusion intraparticulaire [22]. Cette déduction nous conduit à proposer dans ce qui suit, la détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire des ions Zn (II).

### VI.2.3.3. - COEFFICIENT DE DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE

En se proposant de déterminer le coefficient de diffusion intraparticulaire en utilisant le modèle de WEBER et MORRIS et celui d'URANO et TACHIKAWA, nous avons tracé les courbes de la quantité de métal fixé par gramme de biosorbant  $q$  en fonction de  $\sqrt{t}$  (figure VI.18) et  $\ln(1 - (\frac{q}{q_m})^2)$  en fonction du temps (figure VI.19).

Sur les deux courbes obtenues, nous avons observé une multilinearité autrement dit plusieurs parties de la courbe sont linéaire dans un intervalle de temps limité.

D'après JONSON [32], ceci montre que deux phénomènes ou plus surviennent successivement. En effet, l'accumulation du métal impliquant l'adsorption et la complexation est suivie par une étape de précipitation plus longue qui complique l'interprétation de la cinétique de biosorption.

Une discontinuité similaire a été observé par MCKAY dans le cas de biosorption des ions Cu (II) et Hg (II) sur un biopolymère (chitosane). Il a considéré la première partie linéaire de la courbe pour la détermination approximative des coefficients de diffusion intraparticulaire.

#### \* Modèle de WEBER et MORRIS:

Pour déterminer le coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire  $K_i$ , le modèle de WEBER et MORRIS a été appliqué (figure VI.18). Il a permis d'obtenir une valeur de  $K_i = 0,31 \text{ mg/g/s}^{1/2}$ , YANK et ZALL trouve une valeur de  $K_i$  plus élevée dans le cas de biosorption de Zn (II) sur la chitosane, elle est de  $1,02 \text{ mg/g/s}^{1/2}$  [32].

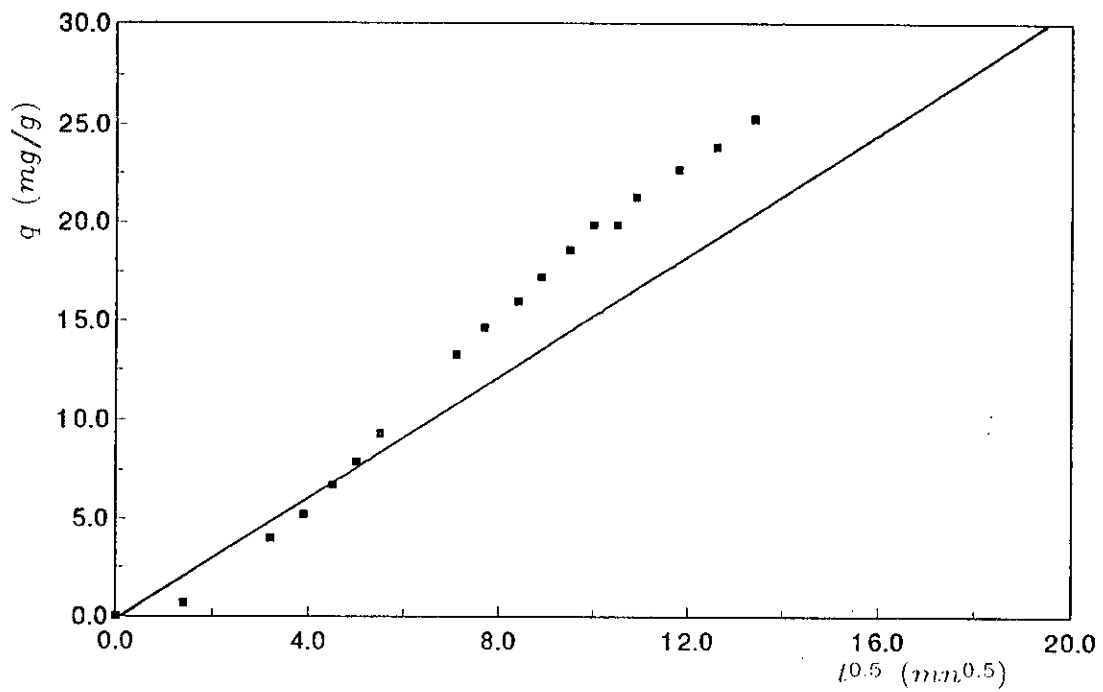


figure VI 18-Détermination du coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire de Zn(II) selon le modèle de WEBER et MORRIS

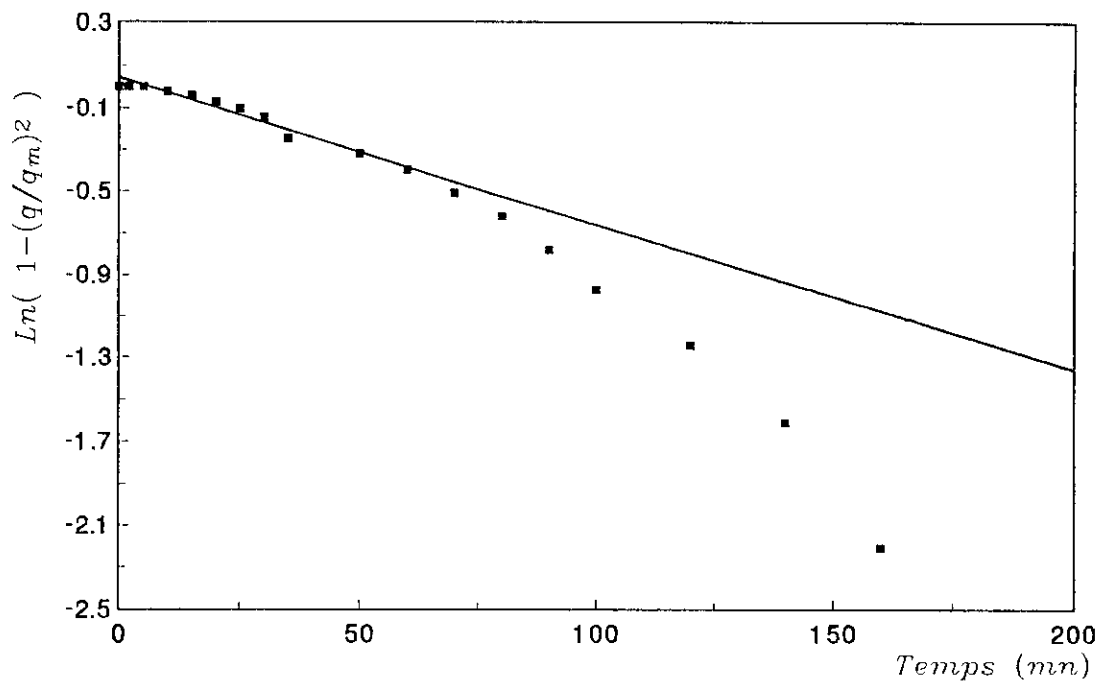


figure VI.19-Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire selon le modèle d'URANO et TACHIKAWA à 20°C.

#### \* Modèle d'URANO et TACHIKAWA:

Ce modèle permet de déterminer graphiquement le coefficient de diffusion intraparticulaire  $D_i$ . La pente de la première partie linéaire de la courbe  $\text{Ln}(1 - (\frac{q}{q_m})^2)$  en fonction du temps (figure VI.19) conduit à la valeur de  $D_i$  qui est obtenue égale à  $9,63.10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ . Avec le système chitosane/vanadium. JONSON [32] trouve  $D_i = 0,79.10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  ce qui signifie que la résistance à la diffusion intraparticulaire de Zn(II) sur *S. rimosus* est moins élevée que lorsqu'il s'agit du vanadium sur la chitosane.

Rappelons enfin que le modèle de URANO et TACHIKANA et celui de WEBER et MORRIS ne décrivent pas parfaitement les résultats expérimentaux puisqu'ils ne tiennent pas compte de la diffusion externe.

### VI.2.4 - INFLUENCE DU TRAITEMENT CHIMIQUE À LA SOUDE SUR LA BIOSORPTION STATIQUE DE Zn(II)

De nombreux chercheurs ont constaté que le traitement de la biomasse fongique avec NaOH pour générer d'autres sites de fixation sans changement de la structure des parois, est efficace [1,50]. C'est pourquoi, nous nous sommes proposés d'étudier l'influence du traitement de la biomasse *S. rimosus* avec NaOH sur l'équilibre et la cinétique de biosorption.

#### VI.2.4.1. - OPTIMISATION DE LA CONCENTRATION DE LA SOUDE

Nous avons déterminé la capacité de biosorption de Zn(II) pour une biomasse brute et pour une biomasse traitée avec des solutions de NaOH de concentrations de 0,5, 1, et 2 moles/L dans les conditions expérimentales suivantes:

##### \* conditions expérimentales du traitement chimique du biosorbant:

- |                                 |               |
|---------------------------------|---------------|
| • volume de la solution de NaOH | V = 100 ml,   |
| • masse du biosorbant           | m = 1 g,      |
| • vitesse d'agitation           | W = 250 t/mn, |
| • temps de contact              | t = 30 mn.    |

Les conditions expérimentales utilisées lors des essais de biosorption du Zn(II) à l'aide de la biomasse traitée à la soude sont comme il suit:

• volume de la solution de $ZnCl_2$	$V = 100$ ml
• masse du biosorbant	$m = 300$ mg
• vitesse d'agitation	$W = 250$ t/m.
• temps de contact	$t = 240$ mn
• concentration initiale de la solution de $ZnCl_2$	$C_o = 100$ mg/l

Nous avons obtenu une capacité de biosorption de Zn (II) de 24,1 mg/g avec une biomasse brute. Par contre, en faisant subir à la biomasse un traitement chimique à la soude, les capacités de biosorption obtenues sont plus élevées, elles sont de 25,7 mg/g et 27 mg/g respectivement pour une biomasse traitée avec une solution de NaOH de 0,5 M et 1 M. Ces résultats montrent qu'effectivement, ce traitement est efficace.

La solution de NaOH 1M a présenté la meilleure performance puisque la biomasse a atteint sa capacité ultime et par conséquent, elle est saturée en présence de 100 mg Zn/l. En utilisant la solution de NaOH plus concentrée (2M), nous avons observé que le biosorbant a perdu son aspect granulaire. Pour mieux quantifier l'impact du traitement du biosorbant avec la solution de NaOH de concentration optimale 1M, nous avons déterminé l'isotherme d'équilibre et la cinétique de biosorption.

#### VI.2.4.2. - INFLUENCE DU TRAITEMENT À LA SOUDE SUR

##### L'ÉQUILIBRE DE BIOSORPTION DE Zn(II)

L'isotherme d'adsorption de Zn(II) sur la biomasse traitée à la soude 1M à 20°C, représentée à la figure VI.20, possède la même allure que celle obtenue en utilisant la biomasse non traitée chimiquement (figure VI.10). Cette isotherme suit le modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation  $R^2=0,98$ .

La capacité ultime d'adsorption  $q_m$  déterminée grâce à la transformée linéaire de l'équation de Langmuir (figure VI.21) atteint une valeur de 80 mg Zn/g et la constante de Langmuir  $b=0,025$  l/mg. La constante de dissociation qui exprime aussi l'affinité du biosorbant pour les ions Zn(II) a diminué, elle est égale à 0,61 mM.

L'isotherme obtenue suit moins bien le modèle de Freundlich. Le coefficient de corrélation  $R^2 = 0,90$ . Les constantes de Freundlich  $n$  et  $k$  obtenue à partir de la droite  $\log q$  en fonction de  $\log C_o$  (figure VI.22) sont respectivement égale à 0,37 et  $9,54(mg/g)(mg/l)^{-0,37}$ . On a constaté que  $K$  a augmenté de 0,54 à 9,54. Ce qui prouve une meilleure adsorption de Zn(II) dans le cas de biomasse traitée par NaOH.

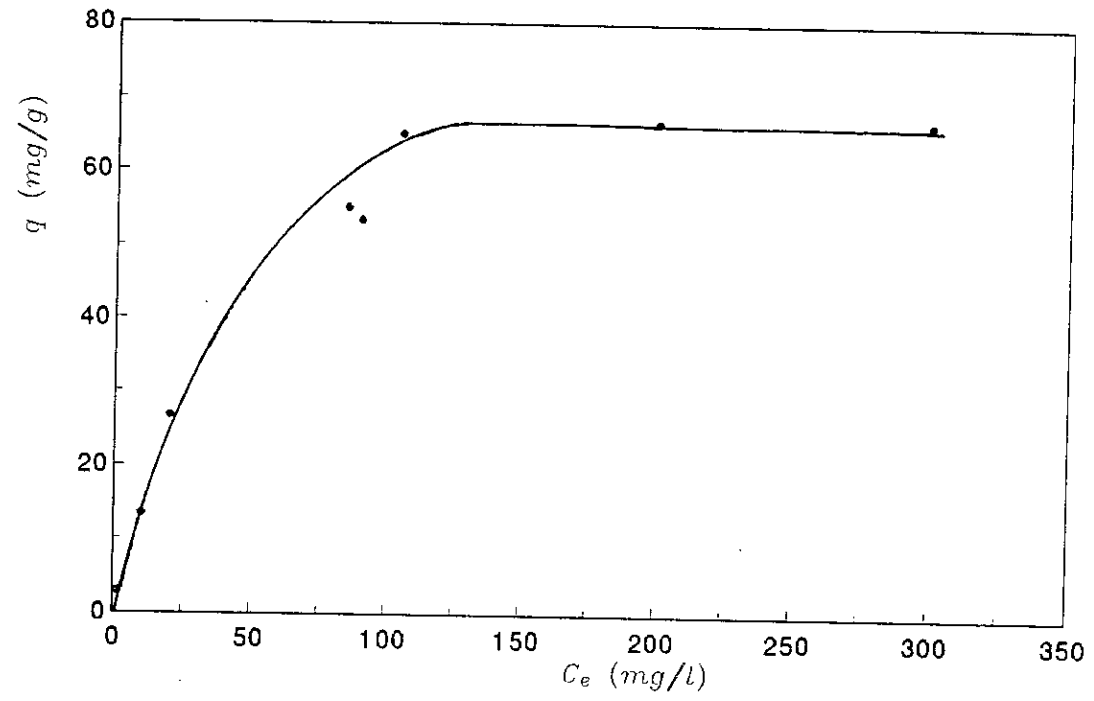


figure VI.20—Isotherme de biosorption de Zn(II) à 20°C pour une biomasse traitée par la soude.

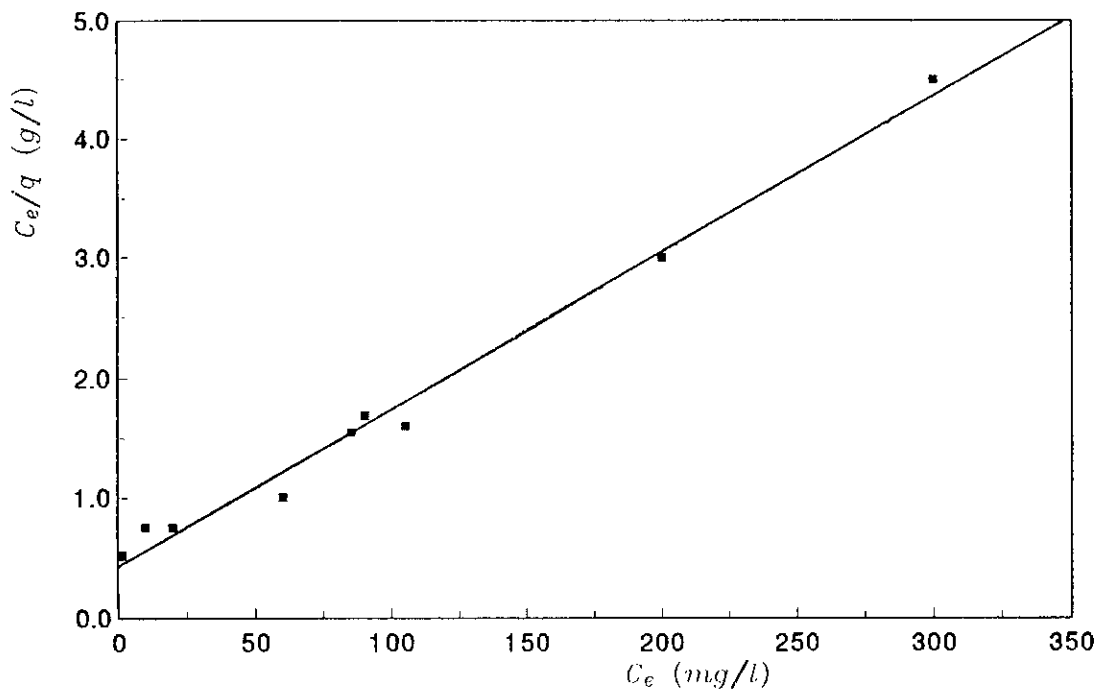


figure VI.21—Transformée linéaire de l'équation de Langmuir pour une biomasse traitée par la soude.

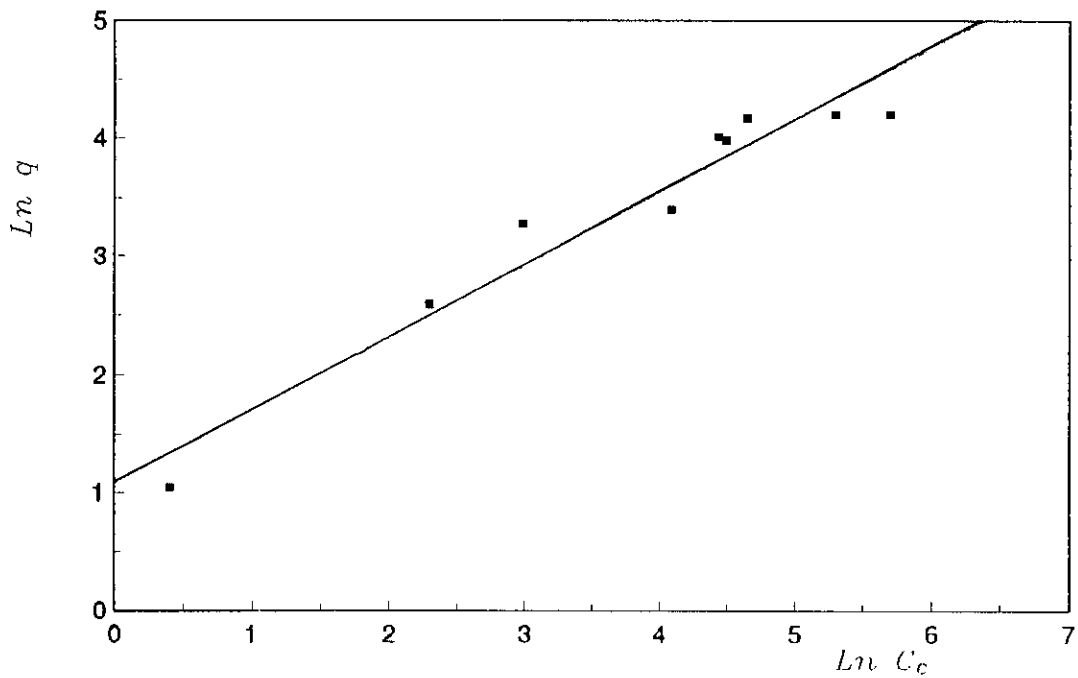


figure VI.22—Transformée de l'équation de Freundlich pour une biomasse traitée par la soude.

### VI.2.4.3. - INFLUENCE DU TRAITEMENT À LA SOUDE SUR LA CINÉTIQUE DE BIOSORPTION

Nous avons suivie la cinétique de biosorption de Zn(II) sur la biomasse de *S.rimosus* traitée. Les résultats sont représentés à la figure VI.23. A partir de la cinétique, nous avons déterminé la constante de vitesse ainsi que les coefficients de transfert de matière externe et de diffusion intraparticulaire.

#### VI.2.4.3.1. - CONSTANCE DE VITESSE DE BIOSORPTION

La cinétique de biosorption de Zn(II) dans le cas de la biomasse traitée par NaOH n'est pas d'ordre 1 puisque  $\log(q_e - q)/q_e$  en fonction du temps ne correspond pas à une droite. Afin de déterminer l'ordre de la cinétique et la constante de vitesse de biosorption, nous avons utilisé la relation suivante:

$$v = K_v \cdot C^\alpha \quad (24)$$

où  $v$  est la vitesse de réaction donnée par l'équation 25,  $K_v$  est la constante de vitesse,  $\alpha$  est l'ordre de la réaction et  $C$  la concentration résiduelle de Zn(II).

$$v = dc/dt \quad (25)$$

Nous avons porté  $\ln v$  en fonction de  $\ln C$  (figure VI.24) et nous avons obtenu une droite dont la pente représentant l'ordre de la réaction est égale à 2, et l'ordonnée à l'origine conduit à la constante de vitesse  $K_v$ . Cette constante a été évaluée graphiquement à  $5 \cdot 10^{-5}$  l/mg/s. Ces résultats permettent de déduire que la cinétique de biosorption de Zn(II) sur la biomasse traitée chimiquement est plus rapide relativement à celle sans traitement. Les constantes de vitesse obtenues et dimensionnées différemment ne peuvent être comparées.

#### VI.2.4.3.2. - COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIÈRE EXTERNE

Afin d'étudier l'influence du traitement chimique par la soude de la biomasse, nous avons déterminé graphiquement le coefficient de transfert de matière externe à partir de la courbe  $C/C_0$  en fonction du temps (figure VI.25). Les valeurs obtenues sont de  $2,30 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $1,49 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$  respectivement pour le coefficient globale de transfert de matière externe  $\beta_L \cdot s$  et le coefficient de transfert de matière externe  $\beta_L$ . Ces valeurs proches de celles obtenues dans le cas de la biomasse brute et montre que le traitement chimique de la biomasse n'influe pas de manière très significative sur la diffusion externe.



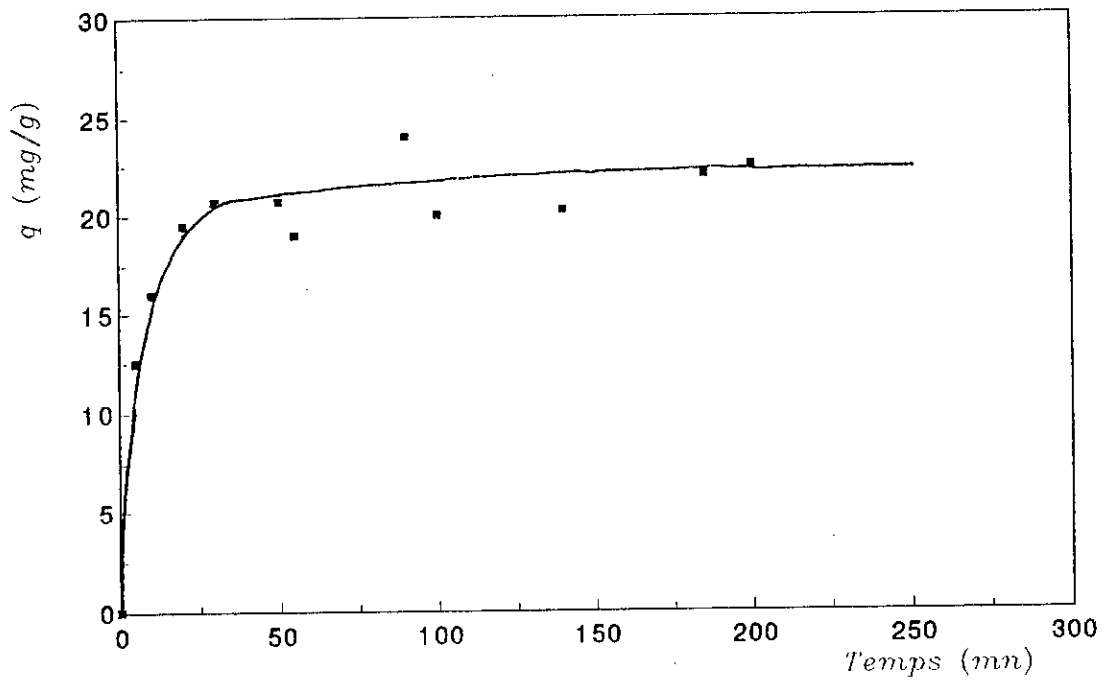


figure VI.23—Cinétique de biosorption de Zn(II) sur une biomasse traitée par NaOH.  $C_0=100\text{mg/l}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ .

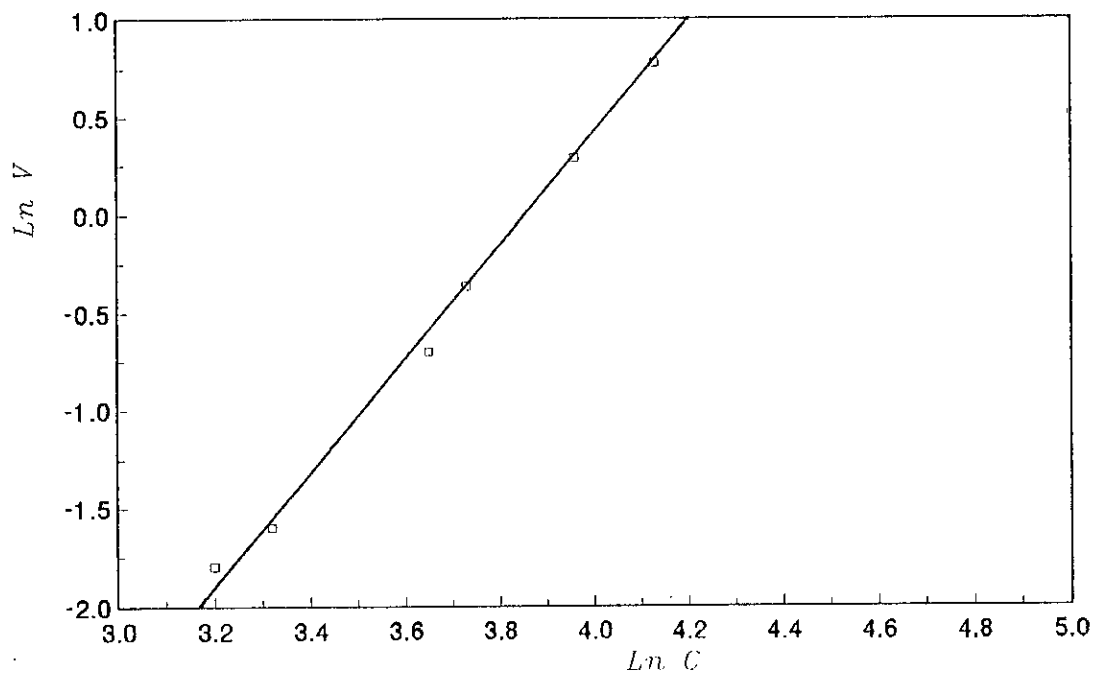


figure VI.24—Détermination de la constante de vitesse de biosorption de Zn(II) sur une biomasse traitée par la soude.

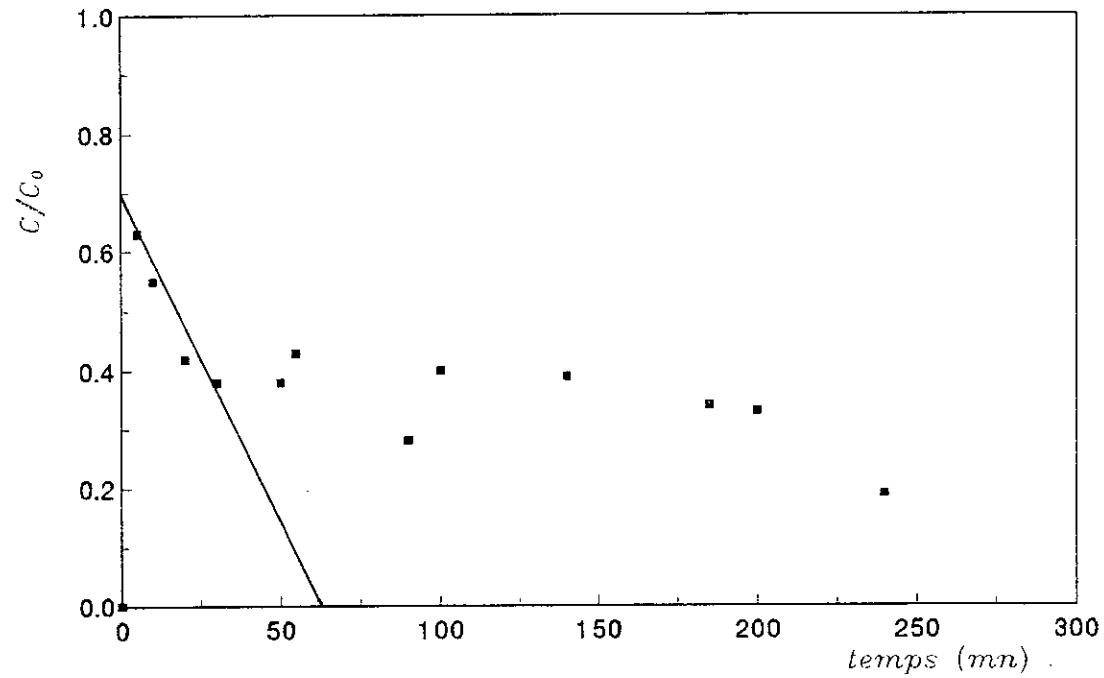


figure VI.25—Détermination du coefficient de transfert de matière externe à 20°C selon le modèle de R.T.M.E pour une biomasse traitée par la soude.

#### VI.2.4.3.3. - COEFFICIENT DE DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE

La diffusion intraparticulaire dans le cas de biomasse traitée par la soude a été étudiée selon le modèle de WEBER et MORRIS et le modèle de URANO et TACHIKAWA. Le coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire  $K_i$  déterminé selon le modèle de WEBER et MORRIS à partir de la courbe  $q$  en fonction de  $\sqrt{t}$  (figure VI.26) est égale à  $0,40 \text{ mg/g/s}^{1/2}$ . Cette valeur est supérieure à celle obtenue dans le cas d'une biomasse non traitée et qui était de  $0,31 \text{ mg/g/s}^{1/2}$ .

D'après le modèle d'URANO et TACHIKAWA, le coefficient de diffusion intraparticulaire  $D_i$  déterminé à partir de la courbe  $\ln [1 - (q / q_e)^2]$  en fonction du temps (figure VI.27) est égale à  $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ . Cette valeur, 5 fois plus élevée que celle obtenue avec une biomasse brute montre que le traitement chimique à la soude du biosorbant améliore efficacement la diffusion intraparticulaire et par conséquent, la biosorption du zinc.

#### VI.2.5 - THERMODYNAMIQUE DE BIOSORPTION DE Zn(II)

La biosorption est un processus physique ou chimique. Afin de connaître le type de biosorption de Zn(II) sur la biomasse de *Streptomyces rimosus*, nous avons déterminé la chaleur de biosorption  $\Delta H^\circ$  à partir de l'équation de VANT'HOFF donnée ci dessous:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

$\Delta H^\circ$  représente la pente de la droite  $\ln K_c$  en fonction de  $1/T$  (figure VI.28). La gamme de température utilisée dans cette étude est comprise entre  $20$  et  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ . Cette chaleur de biosorption  $\Delta H^\circ$  a été évaluée graphiquement à  $-3,810 \text{ Kcal/mole}$  avec un coefficient de corrélation  $R^2$  de  $0,79$ . La valeur négative de  $\Delta H^\circ$  confirme que la biosorption de Zn(II) est exothermique, ce qui signifie que le système cède la chaleur au milieu extérieur, la valeur faible de cette chaleur suggère l'existence d'une biosorption physique qui mettrait en jeu des forces d'attractions secondaires de VAN DER WALLS ou des liaisons hydrogène entre les cations de Zn(II) et la surface des particules biosorbantes. Cependant, le processus réel de fixation est beaucoup plus complexe.

L'entropie  $\Delta S^\circ$  déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine est égale à  $-11,86 \text{ cal/mole/K}$ . La faible valeur de l'entropie traduit une augmentation de l'ordre à

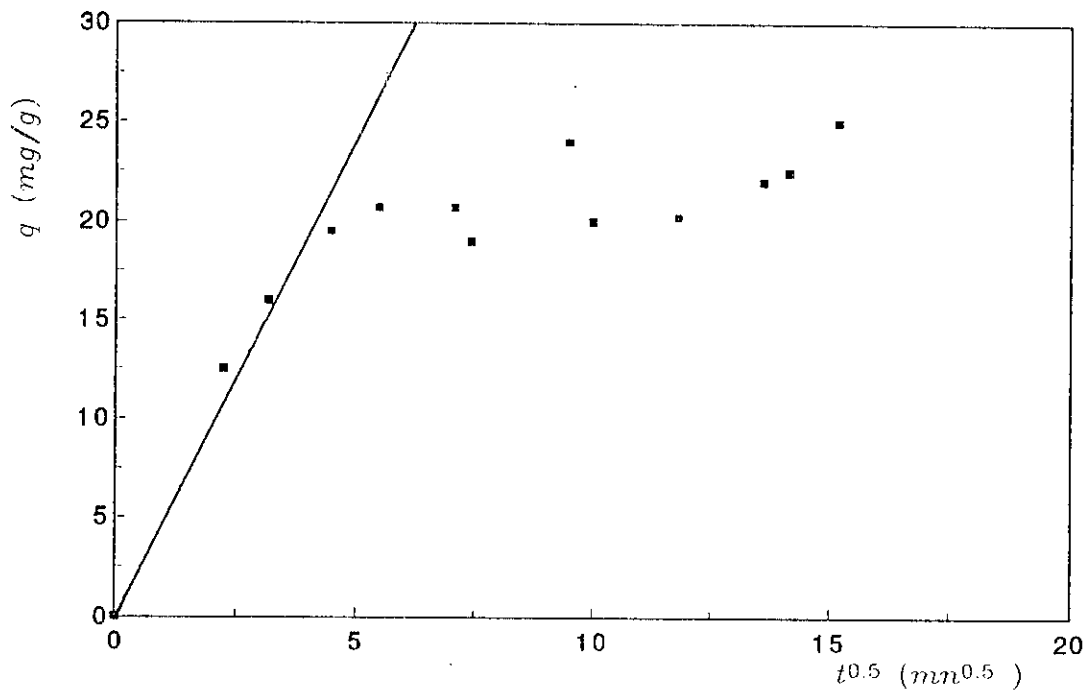


figure VI.26—Détermination du coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire selon le modèle de WEBER et MORRIS pour une biomasse traitée par la soude .

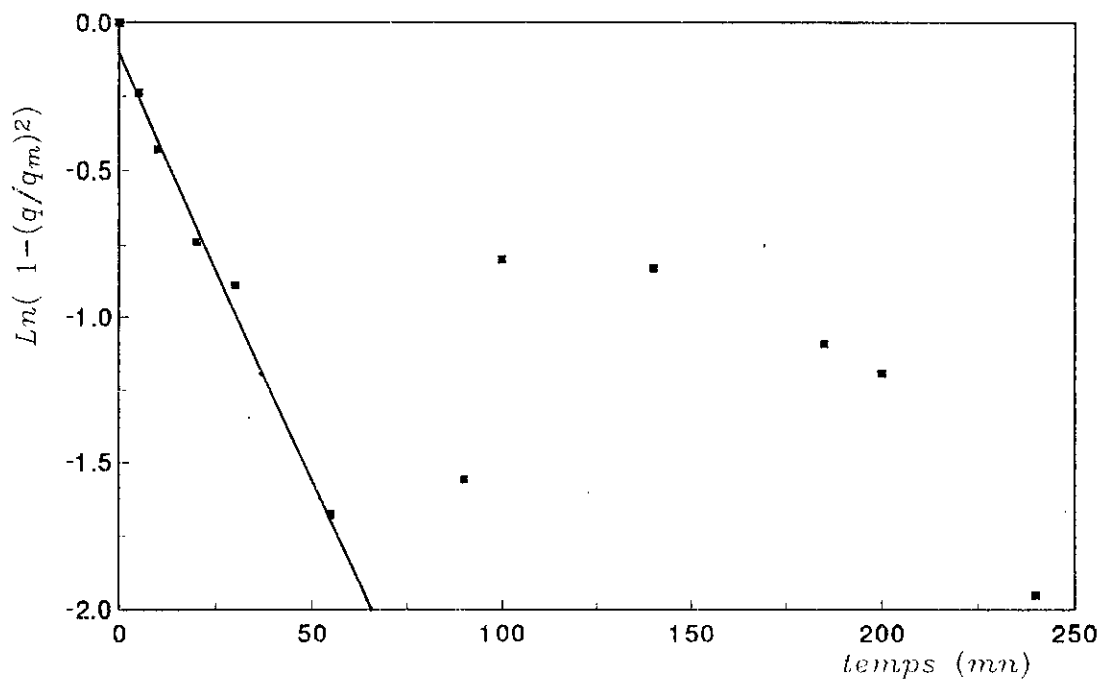


figure VI.27—Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire selon le modèle d'URANO TACHIKAWA à une biomasse traitée par la soude.

l'interface solide/liquide durant la biosorption de Zn(II) et les valeurs négatives de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  indique que la biosorption de Zn(II) sur la biomasse s'effectue spontanément. Les paramètres thermodynamiques déterminés sont rassemblés dans le tableau suivant:

Tableau VI.2 : Paramètres thermodynamiques

Température (°C)	Kc	$\Delta G^\circ$ (cal/mole)	$\Delta H^\circ$ (Kcal/mole)	$\Delta S^\circ$ (cal/mole/K)
20	4,10	-826,84	-3,81	-11,86
30	1,50	-245,43		
40	1,30	-165,89		
50	1,07	-41,34		

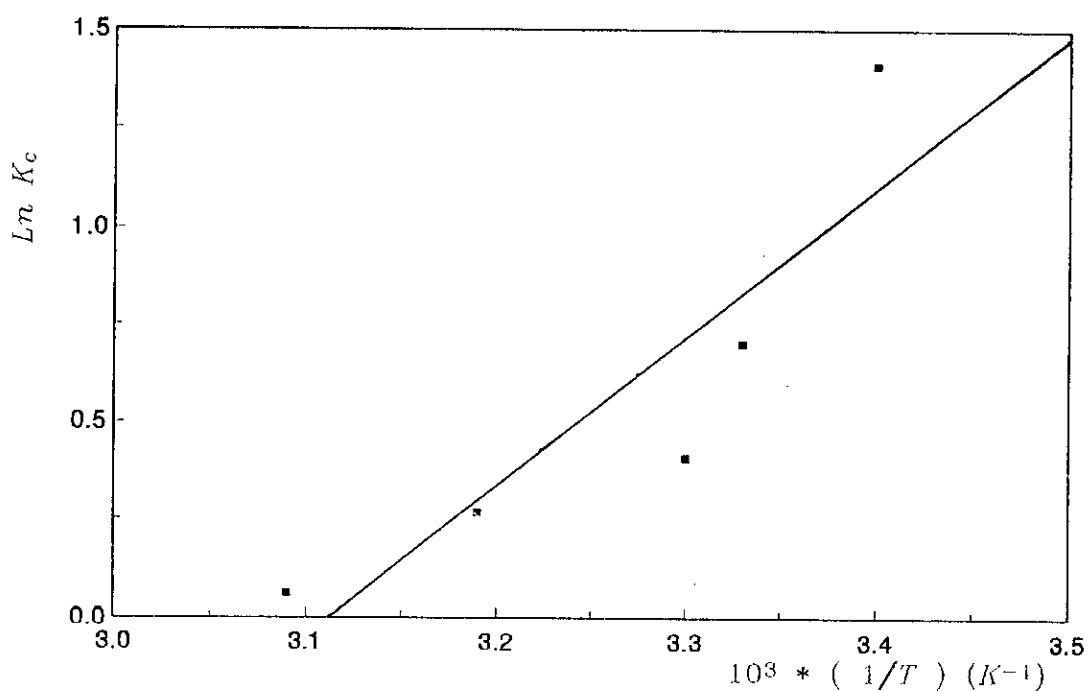


figure VI.28—Détermination de l'enthalpie et de l'entropie de biosorption de Zn(II).

### VI.3 : CONCLUSION :

Les essais de biosorption de Zn (II) en mode batch nous ont permis de constater que la capacité de biosorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et au biosorbant.

En effet, la capacité de biosorption est inversement proportionnelle à la granulométrie et diminue avec la température. Par ailleurs, elle augmente considérablement avec le pH et atteint une valeur de 32,3 mg Zn/g à pH = 7,5 avec un rendement de 91% alors qu'il était de 75% à pH libre.

L'isotherme d'adsorption suit le modèle de Langmuir et celui de Freundlich . La capacité ultime est de 27,4 mg Zn/g. L'étude comparative montre que cette capacité ultime est de loin meilleure que celles obtenues pour les différentes espèces de micro-organismes testés et parmi lesquels le champignon filamenteux *Rhizopus arrhizus* présente la plus forte capacité de fixation de Zn (II) qui est de 13,4 mg/g d'après ROUX [50] et de 19,62 mg/g d'après TOBIN [52].

La cinétique de biosorption de Zn (II) est du premier ordre. La constante de vitesse est de  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Les valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire suggèrent une cinétique relativement lente. Le traitement du biosorbant par NaOH 1M a permis d'améliorer l'efficacité de biosorption de Zn (II) en augmentant la capacité ultime d'adsorption jusqu'à atteindre une valeur de 80 mg Zn/g. La constante de dissociation a diminué de 1,45 à 0,61 mM, ce qui se traduit par une augmentation de l'affinité du biosorbant pour les cation Zn(II).

De même, ce traitement a fait apparaître une cinétique d'ordre deux plus accrue. Le coefficient de diffusion intraparticulaire a augmenté de 500% après ce traitement chimique à la soude.

Les résultats intéressants obtenus en biosorption statique permettent d'envisager la biosorption dynamique en lit fixe.

## CHAPITRE VII - *Etude expérimentale de la biosorption dynamique en lit fixe de Zn(II)*

Ce chapitre a pour objet l'étude de la biosorption de Zn (II) en dynamique. L'influence des variables opératoires tels que la granulométrie, le traitement du biosorbant, la hauteur du lit fixe, le débit d'alimentation et la concentration initiale des ions Zn(II) a été examinée. Dans ce but, les courbes de percée ont été déterminées et le traitement des données expérimentales a été effectué selon la méthode de la zone de transfert de matière.

Les paramètres caractérisant le lit sont:

- le temps de percée  $t_{p,i}$ ;
- le volume de percée  $V_{p,i}$ ;
- la capacité fractionnaire  $F$ ;
- le rapport de la hauteur de la zone de transfert de matière  $H_z/H$ ;
- la vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière  $U_z$ ;
- la capacité utile  $C_u$ ;
- le temps de saturation  $t_s$ ;
- le volume de saturation  $V_s$ .

### VII.1 - MATERIEL ET METHODES

Les essais de biosorption dynamique en lit fixe ont été réalisés sur une colonne de laboratoire en verre de 2,1 cm de diamètre intérieur et de 58 cm de longueur.

la procédure suivie a consisté à:

1. Introduire dans la colonne une quantité de biosorbant correspondant à la hauteur désirée en solution avec l'eau distillée de manière à éviter la présence de bulles d'air tout en effectuant un lavage.
2. Régler les débits d'alimentation et de sortie. Ces derniers sont maintenus constants pendant toute la durée de l'expérience à l'aide

d'une pompe péristaltique a vitesse de rotation variable de type Watson Marlow modèle 503 U.

3. Le lit de biosorbant est traversé ensuite par une solution synthétique de chlorure de zinc  $ZnCl_2$  (FULKA, AG. 98% de pureté) de concentration connue. Des échantillons sont recueillis périodiquement à la sortie de la colonne et sont analysés de la même manière que précédemment. Nous avons utilisé le dispositif expérimental suivant, dont les différents éléments sont explicités ci-dessous:

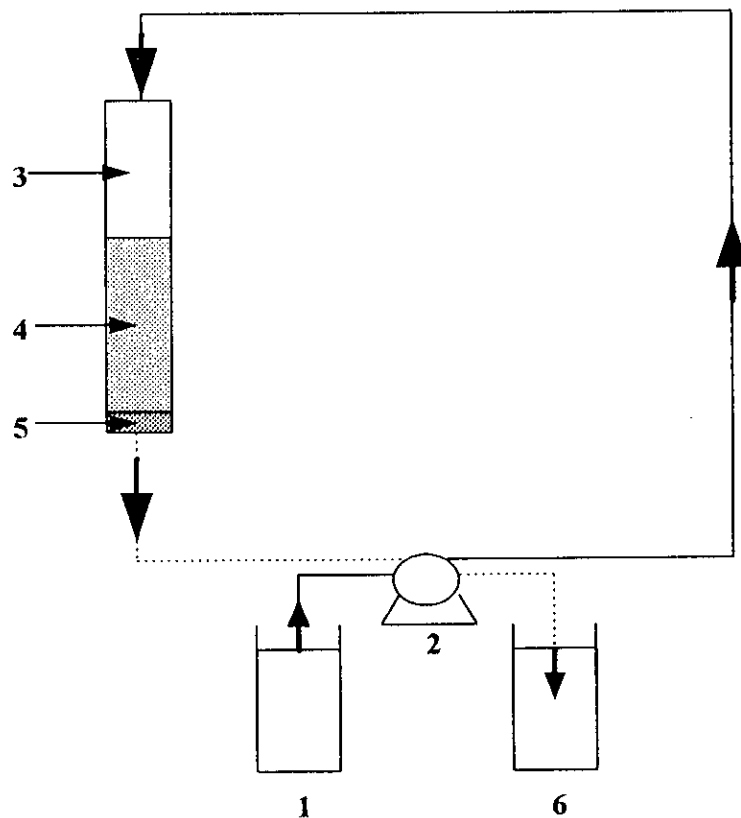


Figure VII.1. Schéma du dispositif

1 - réservoir d'alimentation  
3 - colonne en verre  
5 - verre fritté

2 - pompe péristaltique  
4 - lit de biosorbant  
6 - réservoir de récupération



## VII.2 - RESULTATS ET INTERPRETATIONS

### VII.2.1 - INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

- Le colmatage du lit de biosorbant constaté lors de l'essai réalisé avec le biosorbant de granulométrie 140-250  $\mu\text{m}$  optimisé en mode batch, nous a contraint à tester des granulométries plus élevées 310-560 $\mu\text{m}$  et 560-710 $\mu\text{m}$ . Les conditions opératoires sont les suivantes:
- hauteur du lit  $H = 7 \text{ cm}$ ,
- débit d'alimentation  $D = 12 \text{ ml/mn}$ ,
- concentration initiale de la solution à traiter  $C_0 = 25 \text{ mg/l}$ .

Les courbes de percée déterminées en portant en fonction du temps le rapport de la concentration de Zn (II) à la sortie de la colonne C et de la concentration initiale  $C_0$  pour les deux granulométries sont confondues (figure VII.2). Ce qui signifie que les paramètres caractérisant les deux systèmes sont identiques pour des concentrations initiales faibles. En utilisant une concentration initiale de Zn(II) plus élevée  $C_0 = 100 \text{ mg/l}$  dans les mêmes conditions hydrodynamiques, nous avons obtenu les courbes de percée représentées à la figure VII.3.

La caractérisation du lit de biosorbant sous l'influence de la granulométrie est déterminée par le calcul des paramètres suivants:

#### VII.2.1.1. TEMPS DE PERCÉE, $t_p$ :

Le temps de percée  $t_p$  est directement lu sur la courbe de percée, il correspond au temps pour lequel la concentration de sortie atteint 5 mg Zn/l. Cette valeur a été fixée conformément à la norme algérienne de rejets industriels [75].

On constate que les deux granulométries 310-560 $\mu\text{m}$  et 560-710 $\mu\text{m}$  conduisent pratiquement à un même temps de percée de l'ordre de 2,5 minutes.

#### VII.2.1.2. VOLUME DE PERCÉE, $V_p$ :

Le volume de percée est le volume de la solution de  $\text{ZnCl}_2$  traité au bout duquel la concentration de sortie atteint la valeur de 5 mg Zn/l. Il est déterminé à partir de la relation :  $V_p = D t_p$

le volume de percée déterminé pour les deux granulométries est de 30 ml. Ce volume est relativement faible.

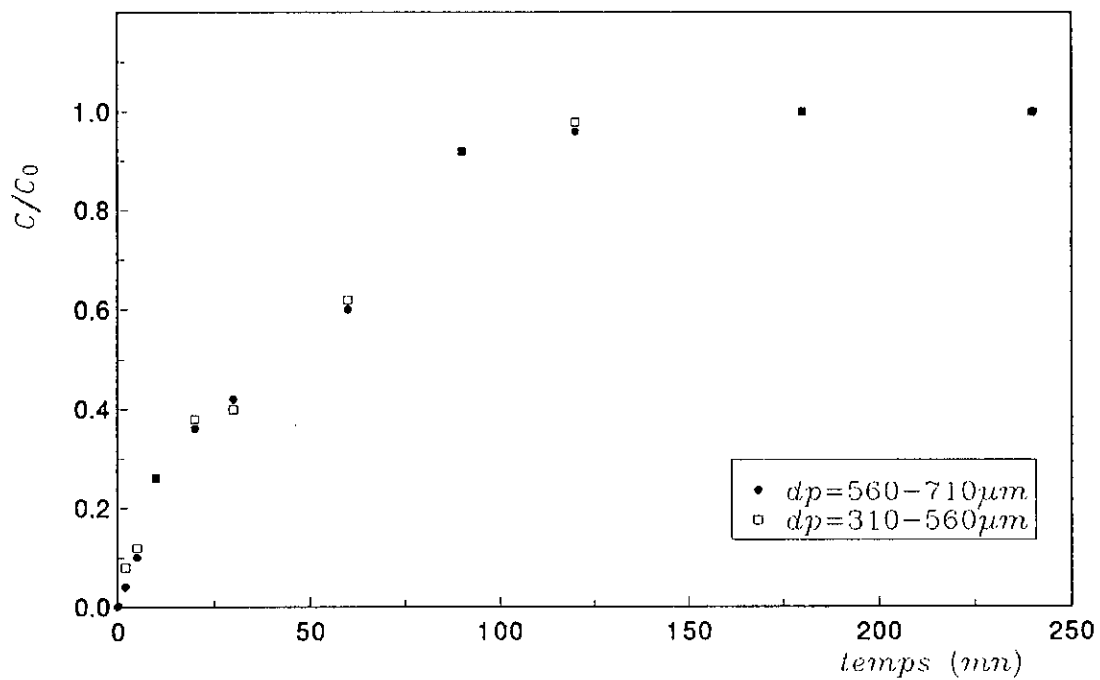


figure VII.2—Courbe de percée pour différentes granulometries.  $C_0=25mg/l$ ,  $H=7cm$ ,  $D=12ml/mn$ .

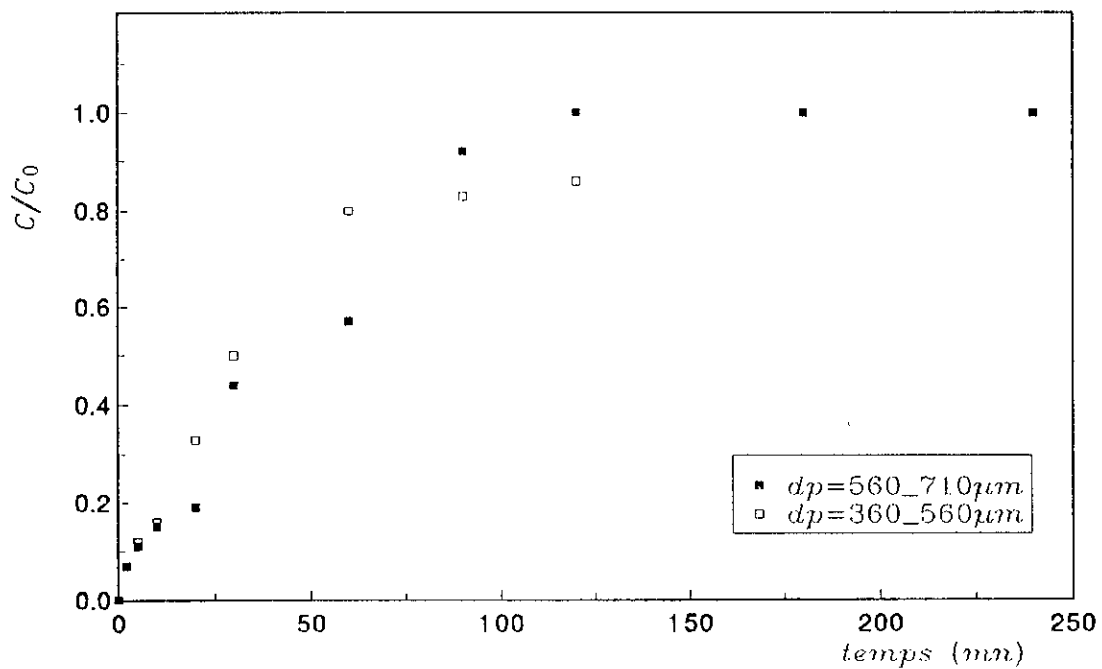


figure VII.3—Courbes de percée pour différentes granulometries.  $C_0=100mg/l$ ,  $H=7cm$ ,  $D=12ml/mn$ .

### **VII.2.1.3. CAPACITÉ FRACTIONNAIRE, $F$ :**

Nous avons obtenu pour les deux gammes de granulométries suivantes 360-560  $\mu\text{m}$  et 560-710  $\mu\text{m}$ , les capacités fractionnaires respectives 32% et 47%. De ces résultats, on constate que le biosorbant de granulométrie comprise entre 560 et 710  $\mu\text{m}$  est plus efficace.

### **VII.2.1.4. CAPACITÉ UTILE, $C_u$ :**

La capacité utile  $C_u$  représente la quantité de Zn (II) fixée par gramme de biosorbant entre le temps de percée et le temps de saturation du lit.

Les capacités utiles sont évaluées à 0,76 mg Zn/g et 1,11 mg Zn/g respectivement pour les granulométries de 360-560  $\mu\text{m}$  et 570-710  $\mu\text{m}$ .

### **VII.2.1.5. RAPPORT DE LA HAUTEUR DE LA Z.T.M $H_z/H$ :**

La hauteur de la zone de transfert de matière  $H_z$  représente la hauteur minimale nécessaire à mettre en oeuvre et plus le rapport  $H_z/H$  est faible plus l'adsorption est efficace. Dans ces conditions, les rapports  $H_z/H$  obtenus sont égaux à 3,1 et 2 respectivement pour des diamètres de particules biosorbantes allant de 360 à 560  $\mu\text{m}$  et 560 à 710  $\mu\text{m}$ .

### **VII.2.1.6. VITESSE DE DÉPLACEMENT DE LA Z.T.M ; $U_z$ :**

La vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière  $U_z$  mesure la vitesse de saturation du lit de biosorbant. Plus cette vitesse est grande, plus la saturation du lit est rapide. Les valeurs de  $U_z$  obtenues sont de même ordre, elles sont égales à 0,16 et 0,12 cm/mn pour les diamètres de grains respectifs 360-560  $\mu\text{m}$  et 560-710  $\mu\text{m}$ .

### **VII.2.1.7. TEMPS DE SATURATION, $t_s$ :**

Le temps de saturation est directement lu sur la courbe de percée. Il représente le temps au bout duquel la concentration de sortie est égale à la concentration de la solution d'alimentation. Ce qui indique que le biosorbant est saturé.

Pour les deux granulométries testées, la saturation du lit biosorbant est atteint après 125 mn de fonctionnement.

### VII.2.1.8. VOLUME DE SATURATION $V_S$ :

Le volume de saturation est le volume de la solution de  $ZnCl_2$  recueilli au bout duquel la concentration de sortie est égale à la concentration de la solution d'alimentation. Il est déterminé à partir de la relation:

$$V_S = D t_s$$

Le volume recueilli à la saturation est de 1,5 l pour les deux granulométries.

### VII.2.1.9. CONCLUSION :

Lors de l'étude de l'influence de la granulométrie sur la dynamique de biosorption en utilisant deux biomasses de dimensions différentes, nous avons constaté que la biomasse dont le diamètre des grains est compris entre 560 et 710  $\mu m$  est la plus efficace si l'on se réfère à la capacité fractionnaire la plus élevée (47%), au rapport  $H_2/H$  le plus faible et à la capacité utile maximale (1,11 mg Zn/g). Mais ceci, ne nous permet pas de dire pour autant que le fait d'augmenter la granulométrie entraîne une meilleure biosorption, vu la diminution de la surface spécifique. Ce résultat obtenu, sachant que la biomasse la plus fine développe une surface de contact plus importante, est dû probablement à un colmatage partiel qui empêche une fraction de biomasse de participer au processus de biosorption et gêne le transfert de matière.

## VII.2.2 - INFLUENCE DU TRAITEMENT CHIMIQUE PAR LA SOUDE

Vu les résultats assez médiocres obtenus avec une biomasse brute et l'efficacité du traitement chimique à la soude mise en évidence en mode batch, nous nous sommes proposés d'en étudier l'effet sur la biosorption dynamique de Zn(II). Il ya lieu de préciser que le traitement de la biomasse par la soude 0,5 et 1M est effectué selon la même procédure décrite au paragraphe VI.2.4.1.

Les courbes de percée obtenues avec un biosorbant brut et traité par la soude dans les conditions opératoires reportées ci-dessous sont représentées à la figureVII.4.

- Hauteur du lit H = 7 cm,
- Débit d'alimentation D = 12 ml/mn,
- Concentration initiale de la solution de  $ZnCl_2$  C<sub>0</sub> = 25 mg Zn/l,
- Température T = 21°C.

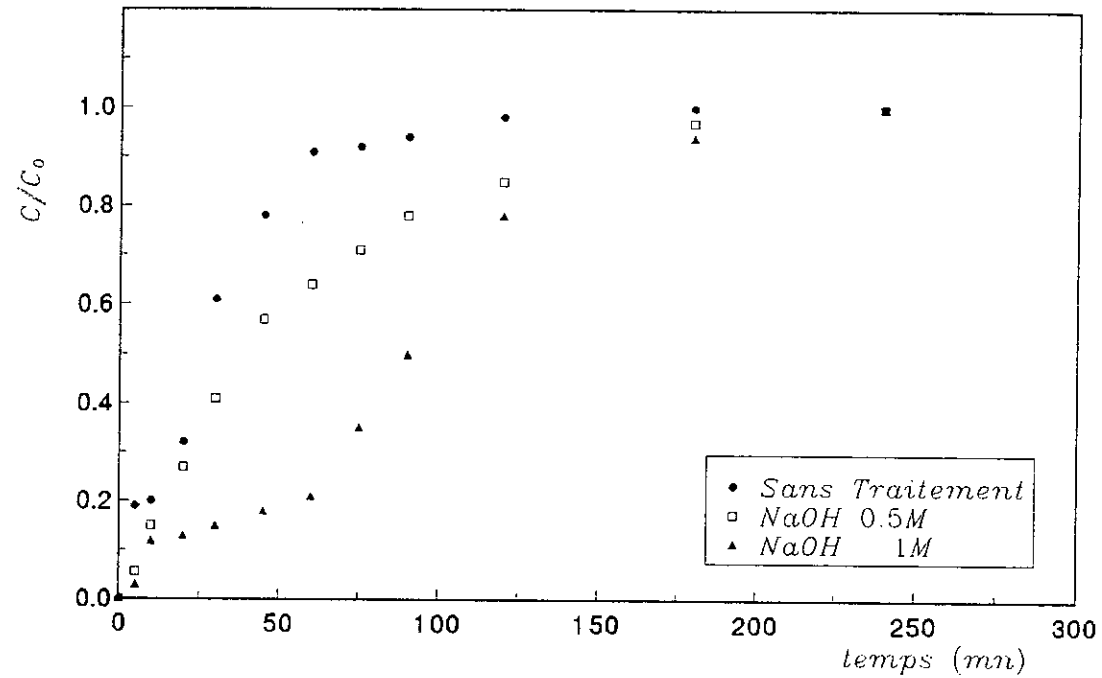


figure VII.4—Courbes de percée pour une biomasse brute et traitée par la soude.  $C_0=25\text{mg/l}$ .  $H=7\text{cm}$ ,  $D=12\text{ml/mn}$ .

Pour illustrer l'efficacité de ce traitement chimique, les paramètres caractéristiques suivants ont été déterminés:

#### **VII.2.2.1 - TEMPS DE PERCÉE, $t_p$ :**

D'après les résultats représentés à la figure VII.5, on constate que le traitement de la biomasse de *S. rimosus* avec une solution de soude a pour effet d'augmenter le temps de percée. La valeur maximale du temps de percée est obtenue en utilisant le biosorbant traité par NaOH 1M. Elle est égale à 50 mn. Avec une solution NaOH 0,5 M cette valeur est égale à 13 mn.

#### **VII.2.2.2 - VOLUME DE PERCÉE, $V_p$ :**

Le volume de percée évolue de la même façon que le temps de saturation, vu que le débit volumique est constant (figure VII.5). Le biosorbant traité avec la solution de NaOH 1M a permis de récupérer un volume de solution traitée maximal de 0,6 l.

#### **VII.2.2.3 - CAPACITÉ FRACTIONNAIRE, $F$ :**

Les valeurs de la capacité fractionnaire obtenues après calcul (figure VII.6) montrent que le traitement chimique préalable du biosorbant par NaOH entraîne une amélioration de l'élimination des ions Zn(II) du fait de la génération d'autres sites actifs. La capacité fractionnaire du lit de biosorbant traité par une solution de NaOH 1M est d'environ le double de celle du biosorbant sans traitement.

#### **VII.2.2.4 - CAPACITÉ UTILE, $C_u$ :**

Les valeurs de la capacité utile déterminées graphiquement à partir des courbes de percée et représentées à la figure VII.6, montrent que le traitement préalable par la soude augmente la quantité de Zn(II) éliminé par gramme de biosorbant. Cette capacité  $C_u$  a doublé en utilisant une solution de NaOH 0,5M et triplé en utilisant une solution de NaOH 1M.

#### **VII.2.2.5 - RAPPORT DE LA HAUTEUR DE LA Z.T.M $H_z/H$ :**

Le rapport de la hauteur de la Z.T.M  $H_z/H$  diminue en fonction de la concentration molaire de NaOH utilisée pour le traitement du biosorbant (figure VII.7).

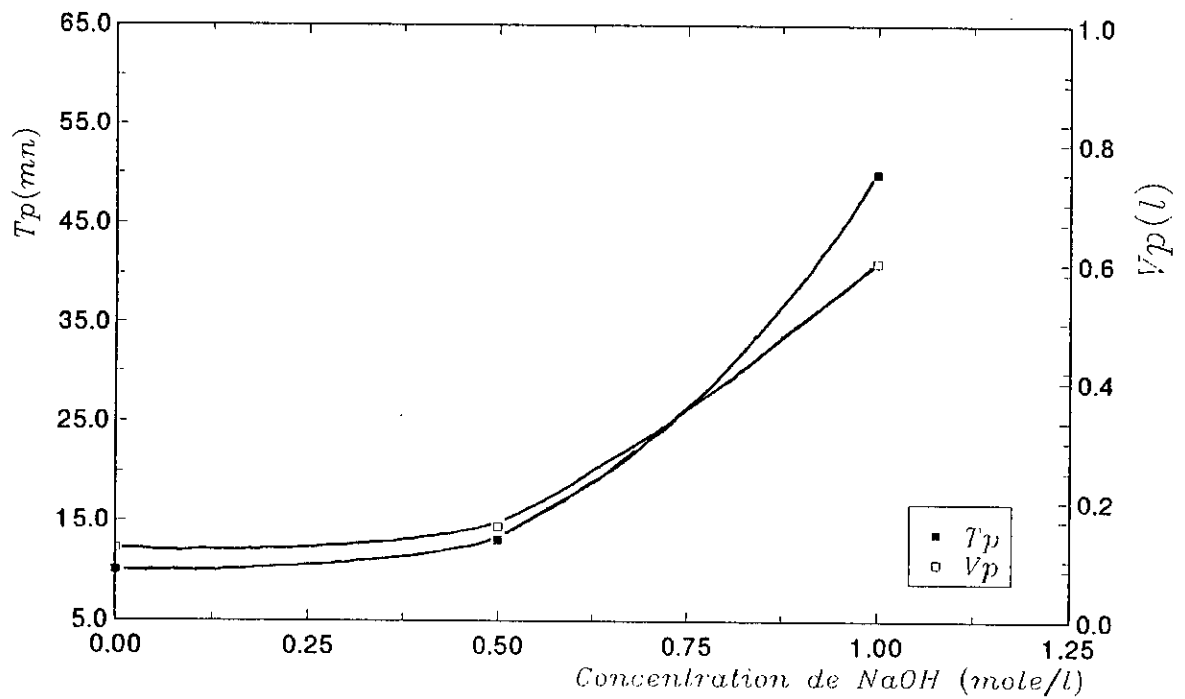


figure VII.5—Variation du temps et du volume au point de percée en fonction de la concentration de NaOH.

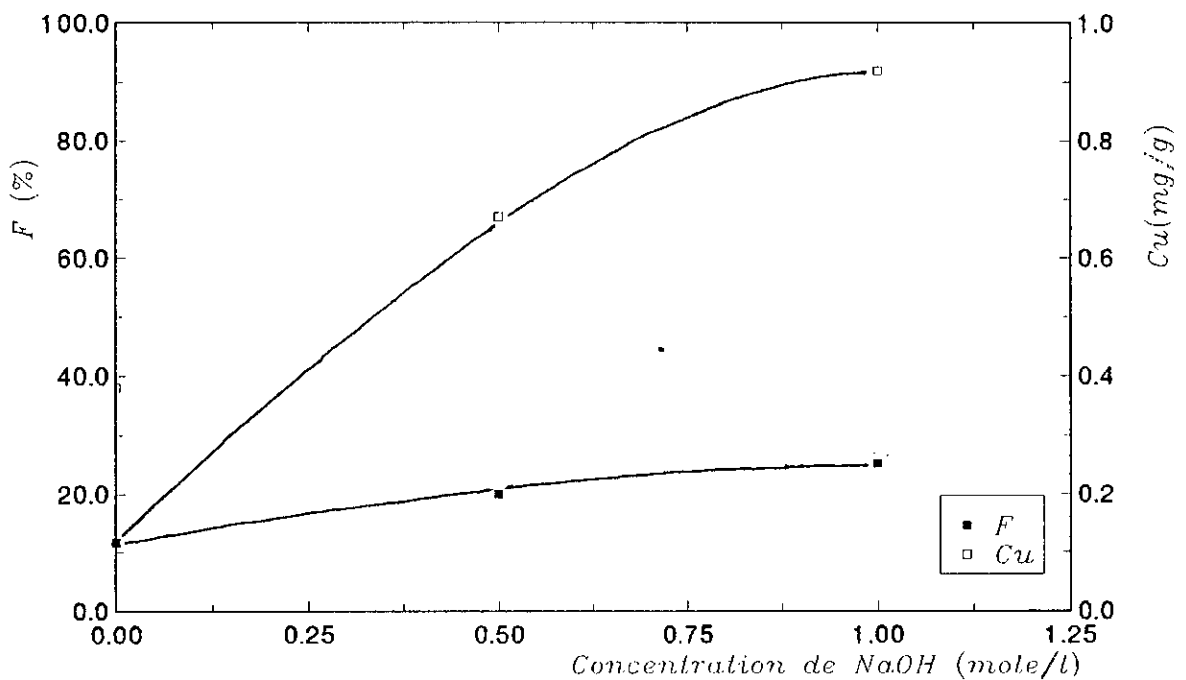


figure VII.6—Variation de la capacité fractionnaire et utile en fonction de la concentration de NaOH.

Sachant que plus le rapport est faible et plus l'élimination de Zn(II) est meilleure, on déduit que la solution de NaOH 1M donnant la plus faible valeur de  $H_z/H=1,8$  est la plus efficace dans la gamme des concentrations de NaOH utilisées au cours de cette étude.

#### **VII.2.2.6 - VITESSE DE DÉPLACEMENT DE LA Z.T.M, $U_z$ :**

De même que le rapport  $H_z/H$ , la vitesse de déplacement de la Z.T.M,  $U_z$  diminue (figure VII.7). Elle passe de 0,24 cm/mn pour le biosorbant brut à 0,072 cm/mn. Cette dernière valeur est obtenue avec le biosorbant traité par NaOH 1M. Elle signifie que la durée de fonctionnement du lit est plus importante.

#### **VII.2.2.7 - TEMPS DE SATURATION, $t_s$ :**

On constate que le traitement préalable du biosorbant par NaOH augmente le temps de saturation de manière très significative et par conséquent la durée de fonctionnement du lit (figure VII 8). Un temps de saturation maximal de 240 mn est obtenu grâce à la solution de NaOH 1M.

#### **VII.2.2.8 - VOLUME DE SATURATION, $V_s$ :**

De même que le temps de saturation, le volume de saturation augmente avec la concentration de la solution de NaOH traitante de 2,16 à 2,88 l (figure VII.8).

#### **VII.2.2.9 - CONCLUSION :**

Comme nous l'avons constaté en mode batch, le traitement chimique par NaOH de la biomasse augmente l'efficacité d'élimination de Zn(II) en dynamique. La solution de NaOH 1M a permis d'obtenir les meilleurs résultats. Le temps de percée est 5 fois plus élevé relativement à celui obtenu avec une biomasse brute.

La fraction participant au processus de biosorbant a augmenté de 200% et la capacité de 300%. Ce traitement préalable du biosorbant par la NaOH 1M améliore efficacement la biosorption dynamique de Zn(II) par la génération de nouveaux sites actifs.



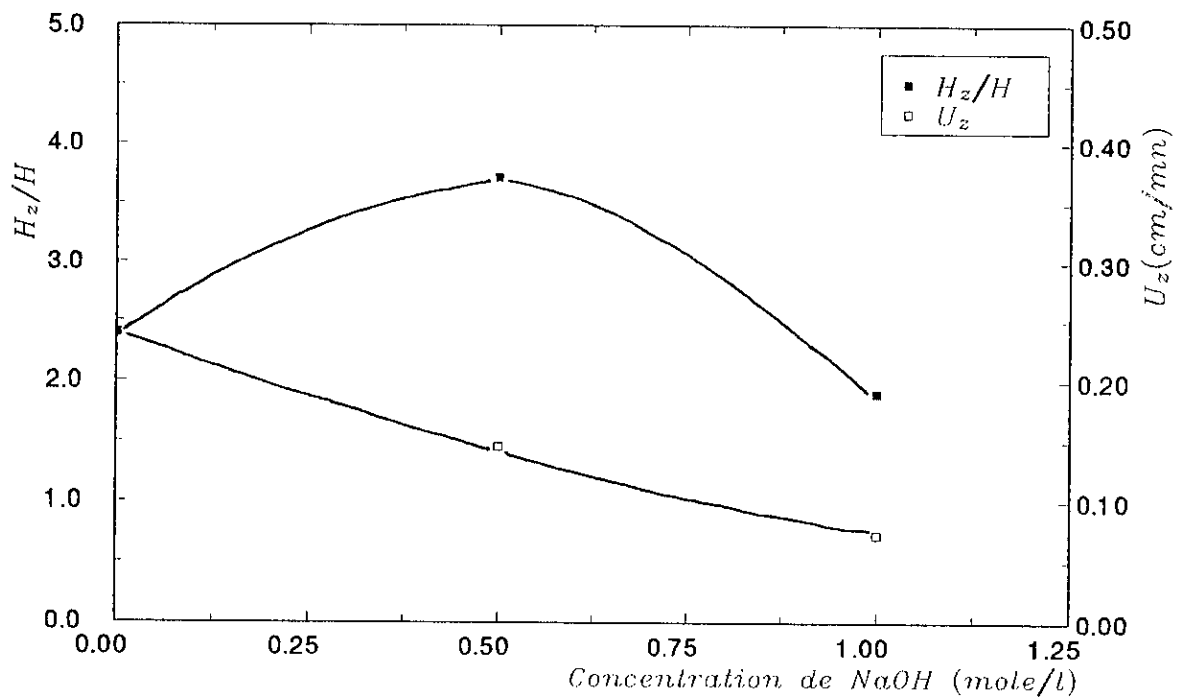


figure VII.7—Variation du rapport  $H_z/H$  et de la vitesse  $U_z$  en fonction de la concentration de NaOH

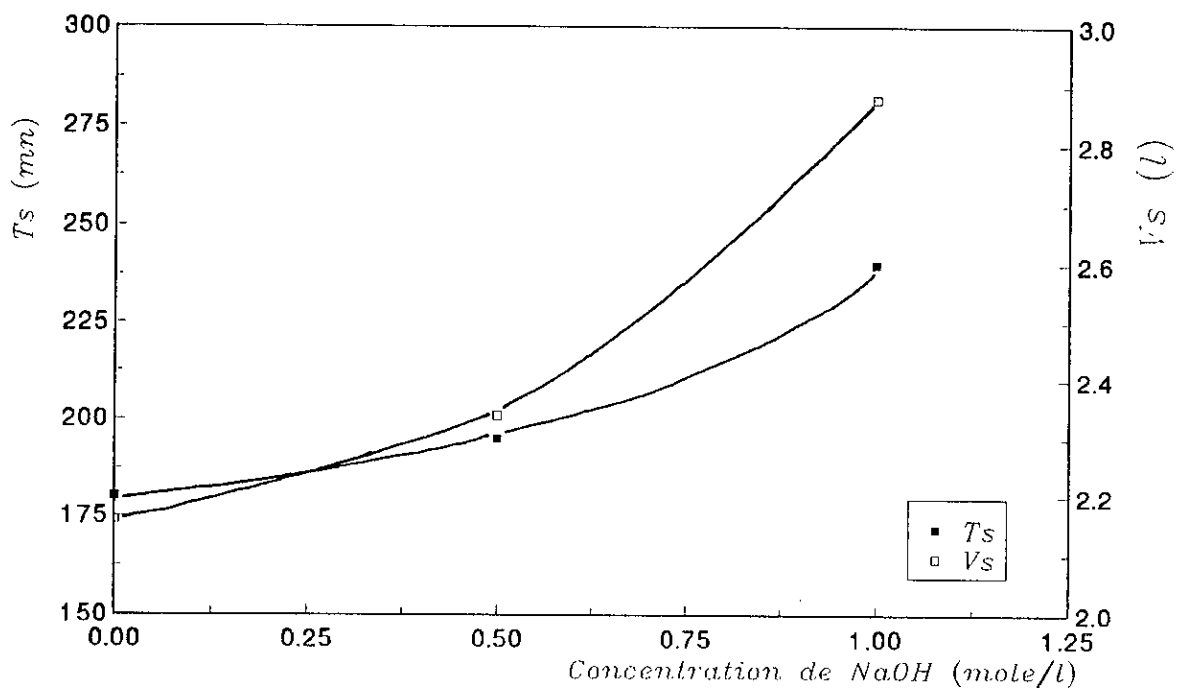


figure VII.8—Variation du temps et du volume à la saturation en fonction de la concentration de NaOH.

## VII.2.3 - INFLUENCE DE LA HAUTEUR DU LIT DE BIOSORBANT

La biosorption dynamique des ions Zn(II) sur un lit fixe de biomasse préalablement traitée avec une solution de NaOH 1M a été étudiée pour différentes hauteurs de lit allant de 3 à 20 cm.

Le débit volumique est maintenu constant à 12 V/V/H et la concentration initiale de la solution métallique est de 25 mg Zn/l.

Les courbes de percée obtenues à 20°C dans ces conditions opératoires sont représentées à la figure VII. 9.

### VII.2.3.1 - TEMPS DE PERCÉE, $t_p$ :

Le temps de percée est directement lié à la hauteur du lit, les résultats de l'évolution du temps au point de percée appelé aussi breakpoint en fonction de la hauteur du lit le confirme parfaitement (figure VII.10). Il apparaît que le temps de percée évolue en cloche. La valeur maximale du temps de percée (25 mn) est obtenue pour une hauteur de lit de 9 cm.

### VII.2.3.2 - VOLUME DE PERCÉE, $V_p$ :

En suivant l'évolution du volume de percée en fonction de la hauteur du lit illustrée à la figure VII.11, on constate que le volume de percée augmente de 30 à 156 ml et atteint ensuite un palier à partir de la hauteur  $H = 9$  cm. Ce palier montre qu'au delà de cette valeur, la hauteur n'influence pas le volume de percée. Ceci est dû en partie aux pertes de charges occasionnées par les hauteurs de lit élevées.

### VII.2.3.3 - CAPACITÉ FRACTIONNAIRE, $F$ :

L'étude de l'influence de la hauteur du lit sur la capacité fractionnaire  $F$  fait ressortir qu'elle varie légèrement en fonction de la hauteur du lit (figure VII.12). On peut dire que la capacité fractionnaire est indépendante de la hauteur du lit de biomasse dans la gamme de hauteurs testées. A la limite, pour un système travaillant dans les conditions opératoires optimales, la capacité fractionnaire est une caractéristique de l'adsorbant [36].

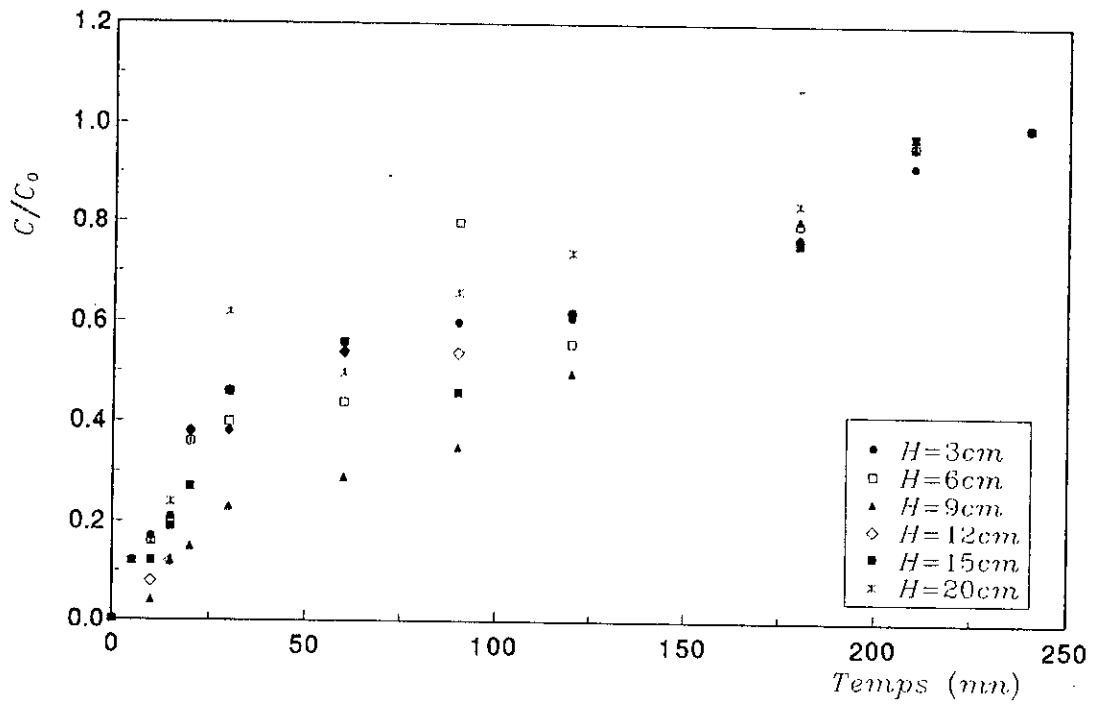


figure VII.9—Courbes de percée pour différentes hauteurs de lit biosorbant.  $C_0=25mg/l$ , Débit Volumique 12 V/V/H.

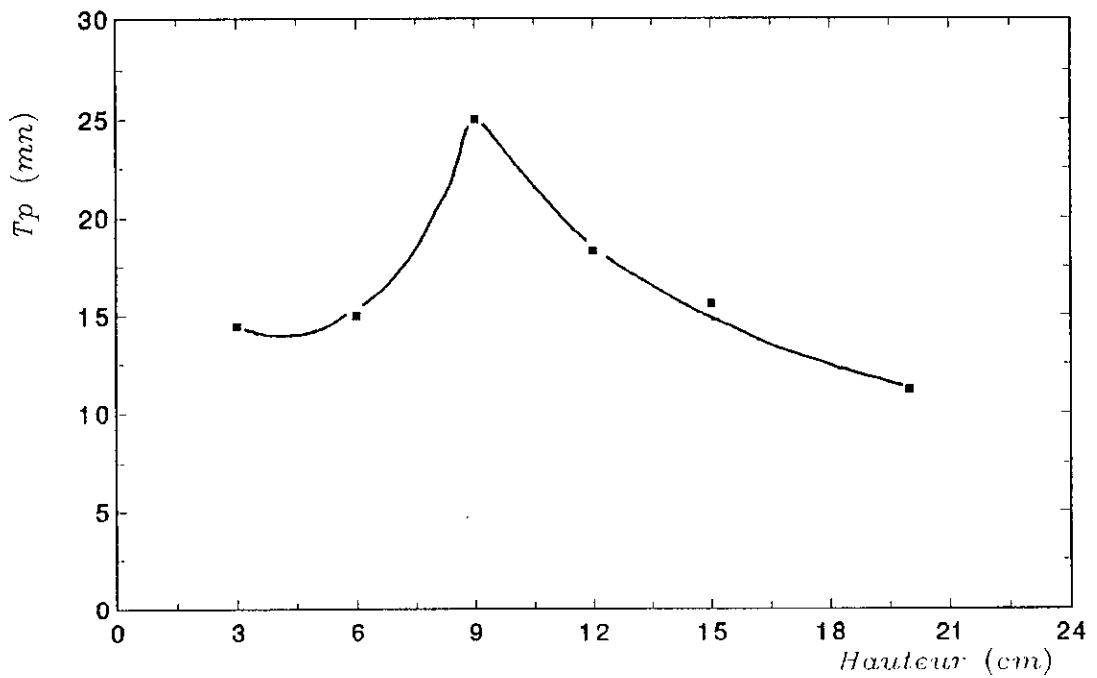


figure VII.10—Variation du temps de percée en fonction de la hauteur.

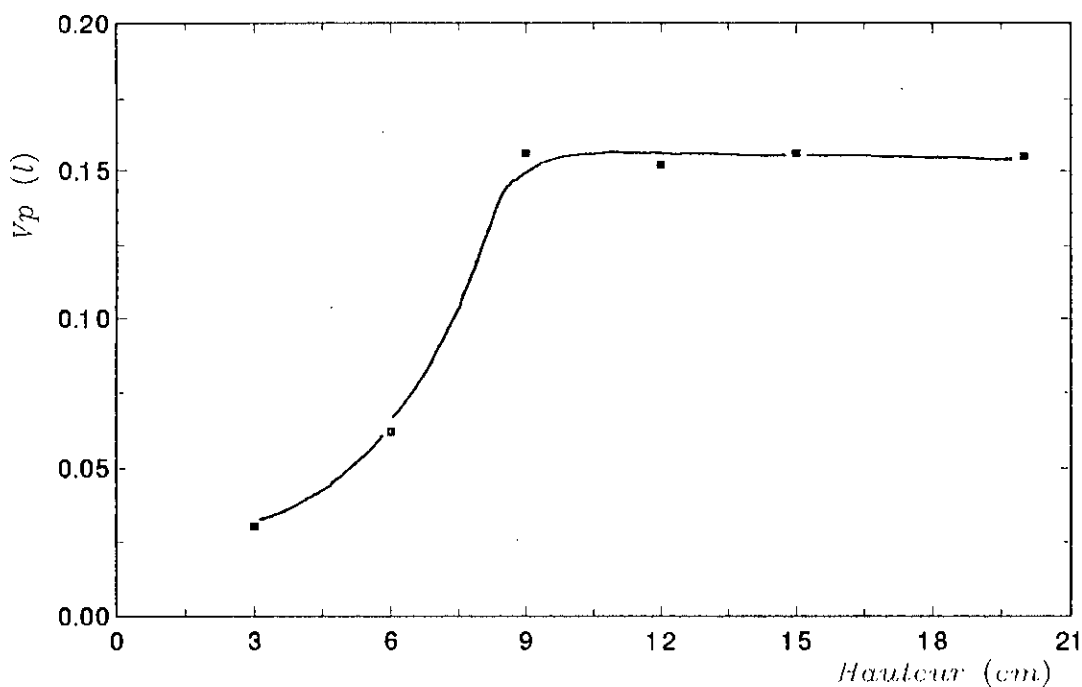


figure VII.11—Variation du volume de percée en fonction de la hauteur.

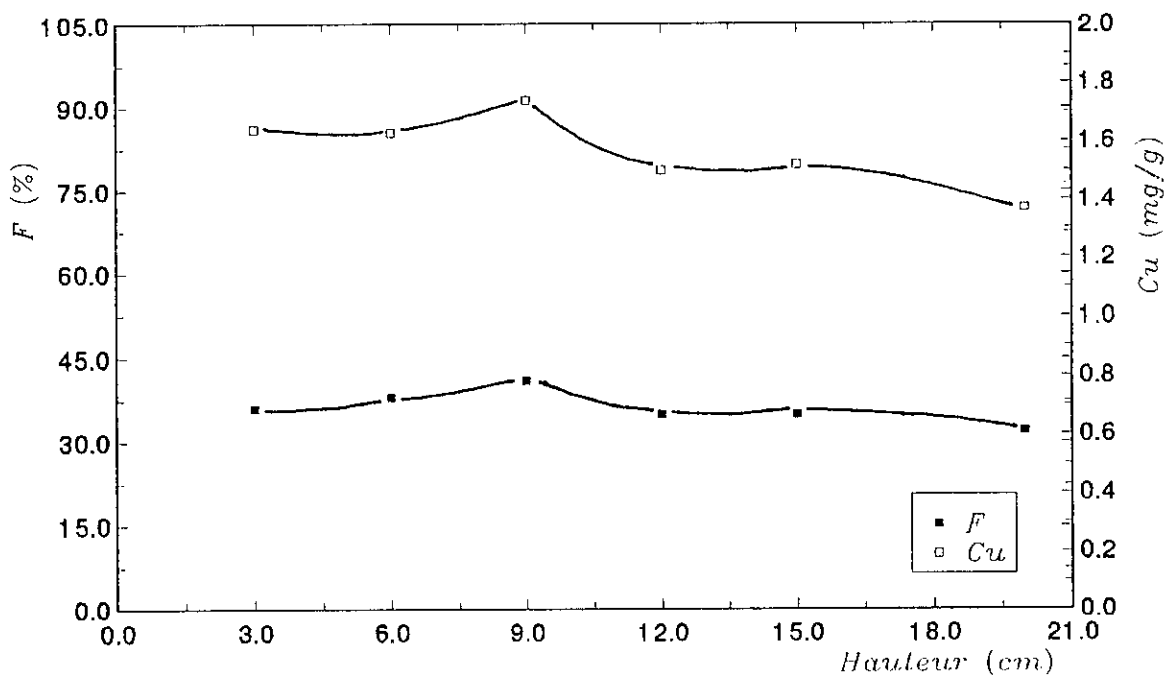


figure VII.12—Variation de la capacité fractionnaire et utile en fonction de la hauteur.

#### **VII.2.3.4 - CAPACITÉ UTILE, $C_u$ :**

La capacité utile est fonction de la profondeur du lit de biosorbant. On constate d'après la figure VII.12, représentant l'évolution de la capacité utile  $C_u$  en fonction de la hauteur du lit, que  $C_u$  diminue quand la hauteur du lit augmente. Ce résultat est lié à l'augmentation de la hauteur de la Z.T.M. La valeur maximale de 1,74 mg Zn/g est obtenue avec une hauteur de 9 cm.

#### **VII.2.3.5 - RAPPORT DE LA HAUTEUR DE LA Z.T.M $H_z/H$ :**

Le rapport  $H_z/H$  est l'un des plus importants paramètres dans l'étude de la dynamique d'adsorption.

La hauteur  $H_z$  mesure la vitesse d'échange du soluté entre les deux phases. Comme on le constate d'après la figure VII.13, le rapport  $H_z/H$  varie entre 1,86 et 2,68 pour la gamme de hauteur allant de 3 à 20 cm avec un temps de séjour constant égale à 5 mn. La valeur minimale du rapport  $H_z/H$  est obtenue pour une hauteur de lit  $H = 9$  cm.

#### **VII.2.3.6 - VITESSE DE DÉPLACEMENT DE LA Z.T.M, $U_z$ :**

La vitesse de saturation  $U_z$  est directement liée à la hauteur de la Z.T.M  $H_z$ . En portant la vitesse de déplacement de la Z.T.M en fonction de la hauteur du lit (figureVII.13), on constate que  $U_z$  augmente avec la hauteur du lit et par la même occasion la hauteur de la Z.T.M entraîne un accroissement de la vitesse de saturation.

#### **VII.2.3.7 - TEMPS DE SATURATION, $t_s$ :**

Le temps de saturation obtenu est pratiquement constant lorsque la hauteur du lit varie. Il est de l'ordre de 225 mn (figure VII.14). Ceci est dû au fait que le temps de séjour est constant pour toutes les hauteurs du lit.

#### **VII.2.3.8 - VOLUME DE SATURATION, $V_s$ :**

contrairement au temps de saturation, le volume de saturation augmente de 0,47 à 3,08 l avec l'augmentation de la hauteur dans la gamme de 3 à 20 cm (figureVII.14).

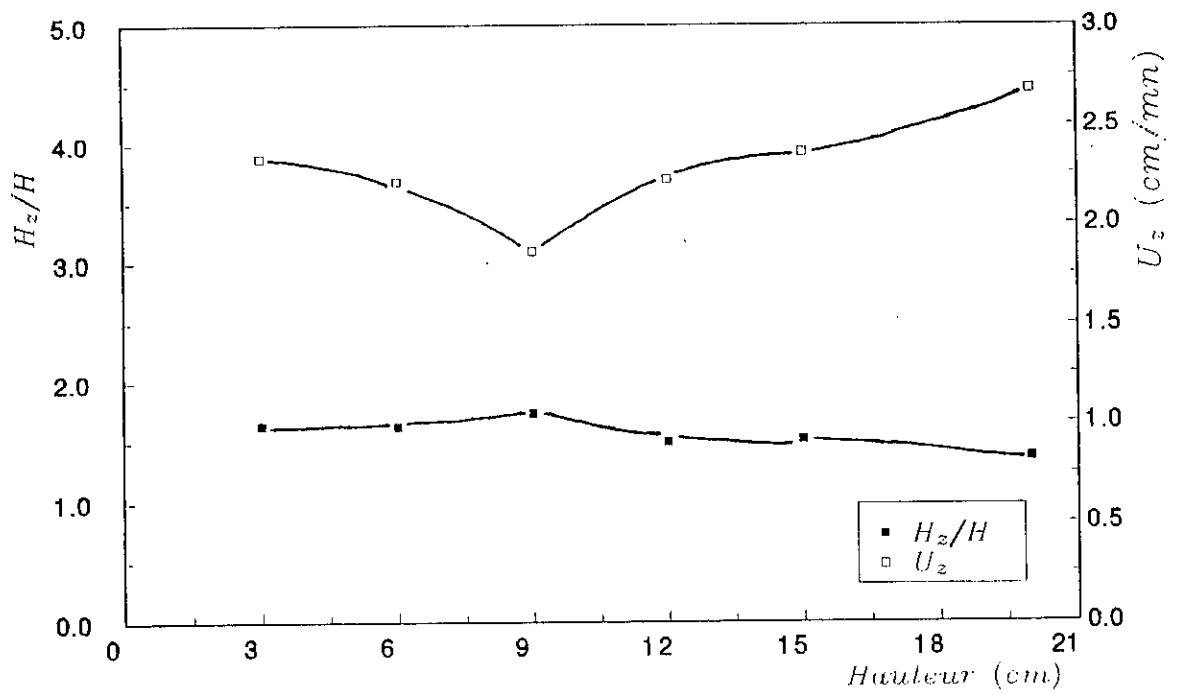


figure VII.13—Variation du rapport  $H_z/H$  et de la vitesse  $U_z$  en fonction de la hauteur.

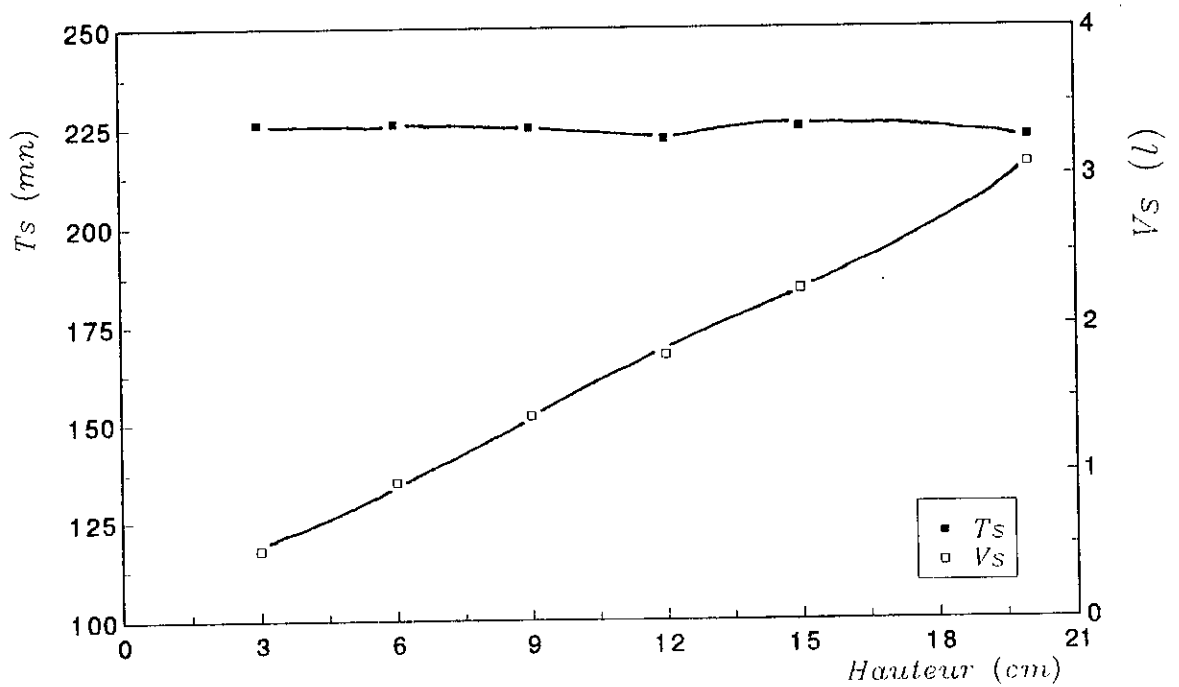


figure VII.14—Variation du temps et du volume à la saturation en fonction de la hauteur.

### VII.2.3.9 - CONCLUSION :

Les résultats obtenus, suite à l'étude de l'influence de la hauteur permettent de constater que l'efficacité du lit biosorbant augmente avec la hauteur conformément à la théorie qui montre que plus un lit est profond, plus il tolère des fronts d'adsorption allongés sans fuite excessive tout en assurant une parfaite saturation de la couche supérieure [21]. Cependant, au delà d'une hauteur  $H=9$ , l'efficacité d'élimination diminue. Ceci peut être attribué essentiellement aux pertes de charges ou au compactage du lit sous l'effet de son propre poids.

On peut déduire que la hauteur optimale dans ces conditions est  $H = 9$  cm. En effet, le temps de percée est le plus élevée  $t_p = 25$  mn, le rapport  $H_z/H$  est minimal et la capacité fractionnaire  $y$  est maximale  $F = 41\%$  de même que la capacité utile  $C_u=1,74$ mg Zn/g. Cette hauteur a été donc choisie pour la suite de notre étude.

### VII.2.4 - INFLUENCE DU DÉBIT D'ALIMENTATION :

Le débit joue un rôle très important dans les processus d'adsorption dynamique. Il est lié à la vitesse de passage et au temps de séjour et intervient dans le dimensionnement des colonnes d'adsorption. L'influence de ce facteur a été étudiée pour des valeurs de débit comprises entre 3 et 15 ml/mn avec :

- hauteur de lit  $H = 9$  cm
- concentration de la solution de  $ZnCl_2$   $C_o = 25$  mg Zn/l

Les courbes de percées obtenues à  $20^\circ C$  sont illustrées à la figure VII.15. La caractérisation du lit biosorbant sous l'influence du débit est déterminée par le calcul des paramètres suivants :  $t_p$ ,  $V_p$ ,  $F$ ,  $H_z/H$ ,  $U_z$ ,  $C_u$ ,  $t_s$  et  $V_s$ .

#### VII.2.4.1 - TEMPS DE PERCÉE, $t_p$ :

Nous avons relevé à partir des courbes de percée, le temps correspondant à  $C/C_o = 20\%$  pour chaque débit. Les résultats sont représentés sur à figure VII.16. En suivant l'évolution du temps de percée en fonction du débit, il apparaît qu'un temps de percée maximal de 30 mn est obtenu avec un débit de 10ml/mn. Pour des débits plus élevés, le temps de percée diminue.

Ceci s'explique par le fait que l'augmentation du débit entraîne une diminution du temps de séjour.

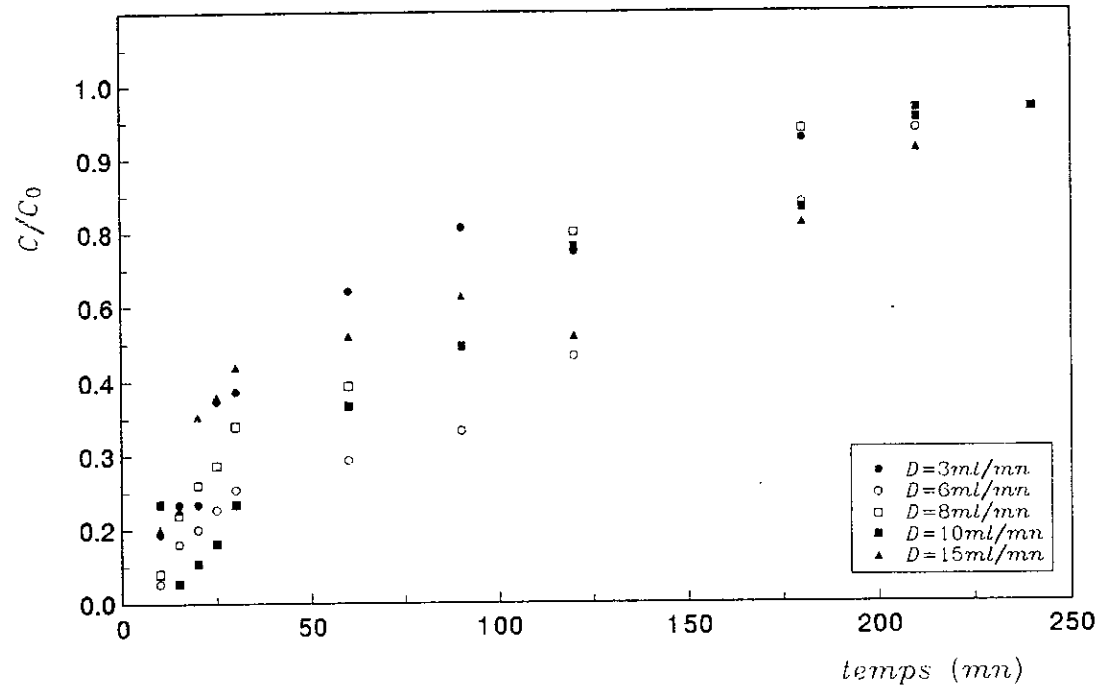


figure VII.15—Courbes de percée pour différents débits  
 $C_0=25\text{mg/l}$ ,  $H=9\text{cm}$ .



#### **VII.2.4.2 - VOLUME DE PERCÉE, $V_p$ :**

L'évolution du volume de percée en fonction du débit est similaire à celle du temps de percée (figure VII.16). Un volume de solution traitée maximal de 0,3 l a été recueilli au bout de 30 mn avec un débit d'alimentation de 10 ml/mn, le temps de séjour correspondant est de l'ordre de 12 mn.

#### **VII.2.4.3 - CAPACITÉ FRACTIONNAIRE, $F$ :**

On observe d'après la figure VII.17 représentant la capacité fractionnaire  $F$  en fonction du débit que ce dernier influence de manière significative la capacité  $F$ . Cette variation peut être dû à la nature de l'adsorbant utilisé en l'occurrence un biomatériau qui est complexe et très sensible à la variation du débit qui dénature ce biomatériau. La plus grande fraction participant à l'élimination des ions  $Zn(II)$  égale à 45% est obtenue en opérant avec un débit d'alimentation de 10 ml/mn.

#### **VII.2.4.4 - CAPACITÉ UTILE, $C_u$ :**

L'évolution de la capacité utile en fonction du débit (figure VII.17) montre que cette capacité est influencée de manière notable par le débit. Elle augmente de 0,46 à 3,8 mg  $Zn/g$  avec l'augmentation du débit dans la gamme de 3 -15 ml/mn. En effet, plus le débit augmente, plus la quantité d'ions  $Zn(II)$  susceptible d'être fixée est grande.

#### **VII.2.4.5 - RAPPORT DE LA HAUTEUR DE LA Z.T.M $H_z/H$ :**

L'étude de l'évolution du rapport  $H_z/H$  en fonction du débit (figure VII.18) indique que l'augmentation du débit de 3 à 10 ml/mn a pour conséquence de diminuer le rapport  $H_z/H$  de 3,25 à 1,64. Cette diminution est due à la réduction du temps de séjour. Au delà de  $D = 10$  ml/mn, on observe que la hauteur de la zone de transfert  $H_z$  augmente. Ce résultat est causé par l'encombrement stérique. On remarque que la hauteur de la Z.T.M est très sensible aux conditions hydrodynamiques.

#### **VII.2.4.6 - VITESSE DE DÉPLACEMENT DE LA Z.T.M, $U_z$ :**

La vitesse de déplacement de la Z.T.M est directement liée au débit. En suivant l'évolution de  $U_z$  en fonction du débit (figure VII.18), on constate que la vitesse de saturation diminue légèrement quand le débit augmente. La plus faible vitesse de déplacement de la Z.T.M ( $U_z = 0,078$  cm/mn) est obtenue avec un débit de 10 ml/mn.

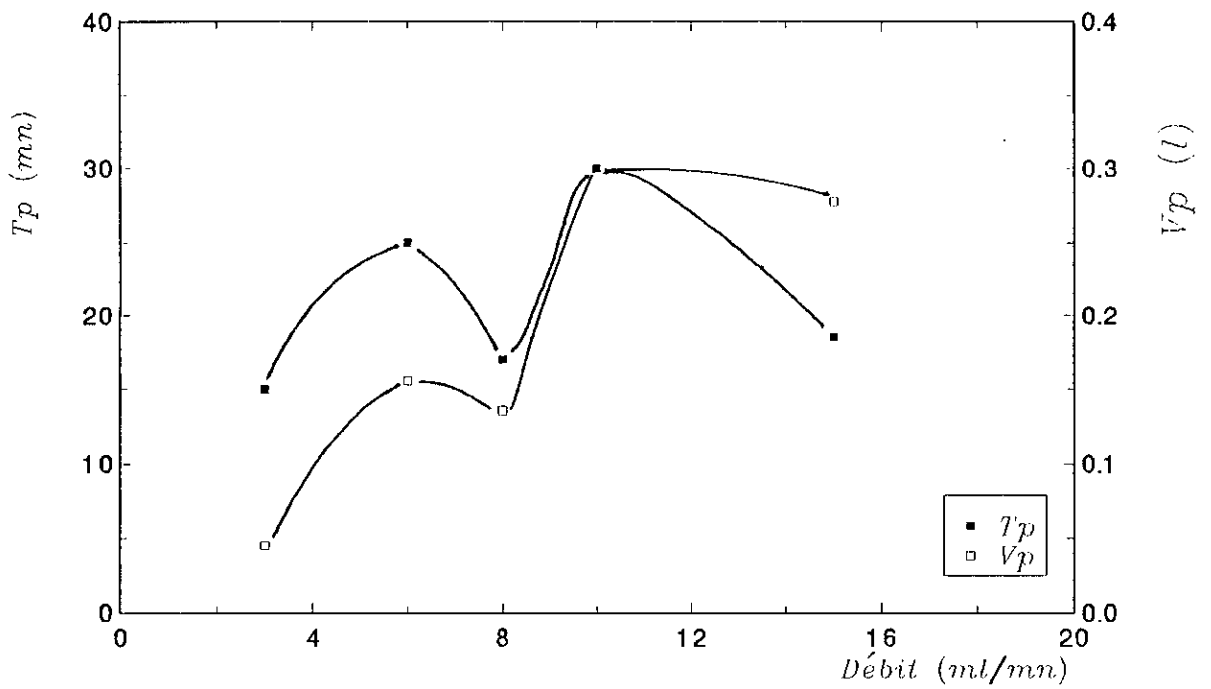


figure VII.16—Variation du temps et du volume au point de percée en fonction du débit.

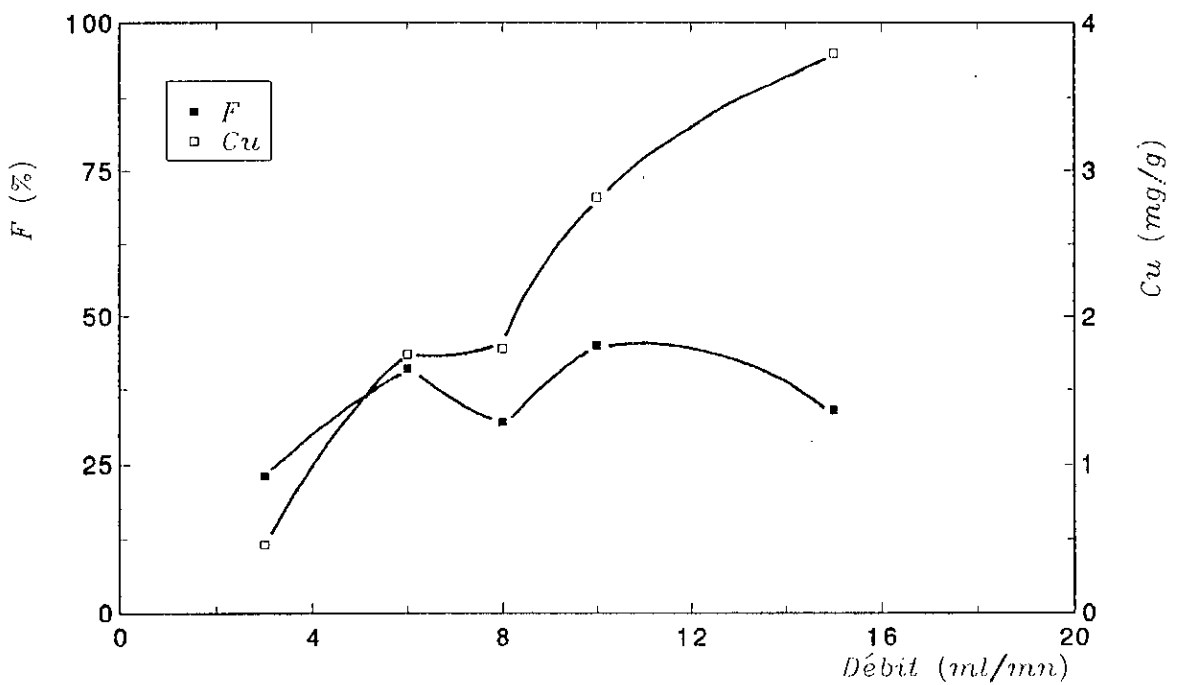


figure VII.17—Variation de la capacité fractionnaire et utile en fonction du débit.

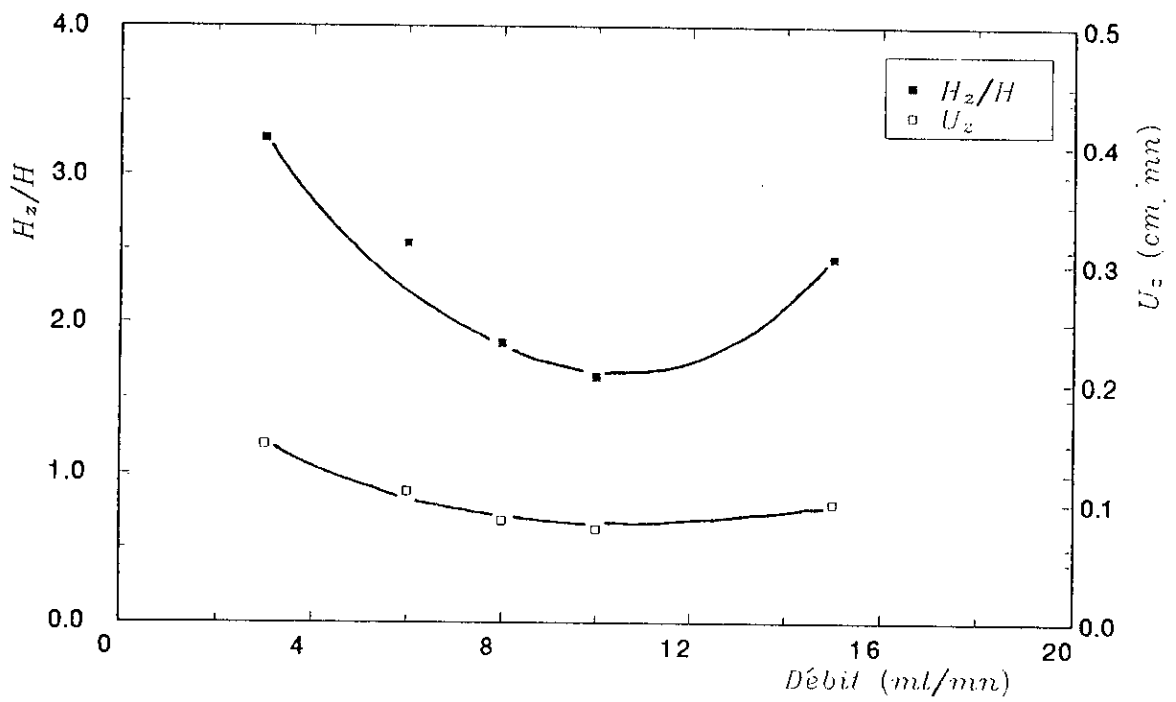


figure VII.18—Variation du rapport  $H_z/H$  et de la vitesse  $U_z$  en fonction du débit.

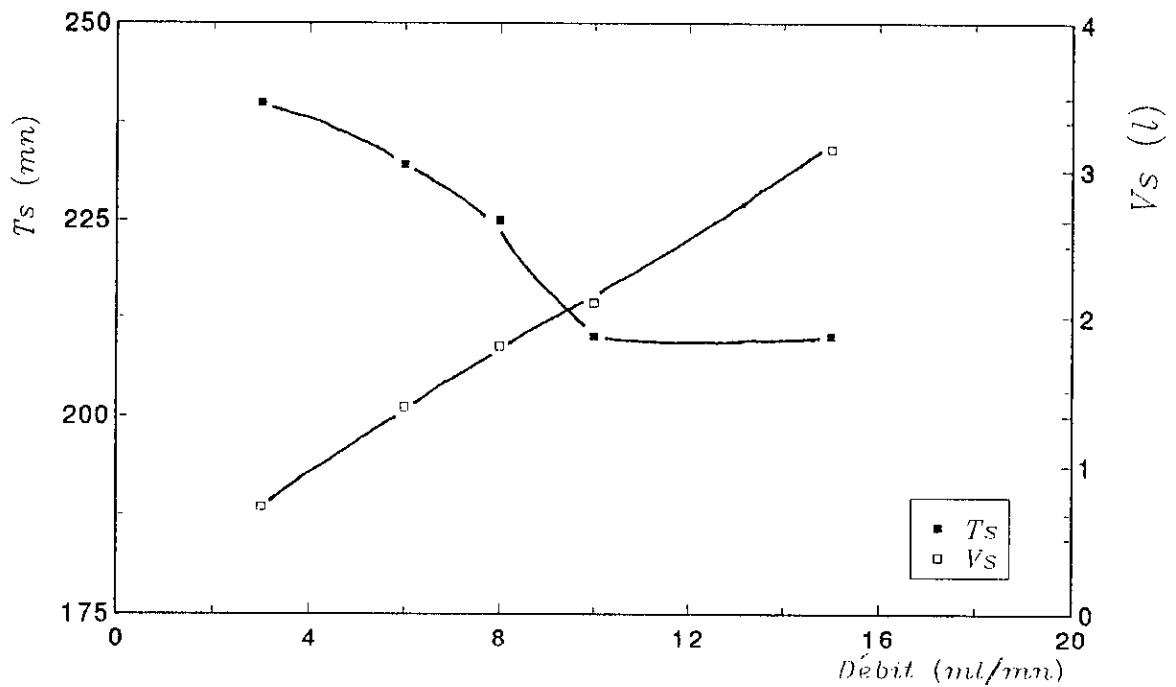


figure VII.19—Variation du temps et du volume à la saturation en fonction du débit.

#### VII.2.4.7 - TEMPS DE SATURATION, $t_s$ :

L'augmentation du débit d'alimentation a pour effet de diminuer le temps de saturation et par la même la durée de fonctionnement de la colonne d'adsorption (figure VII.19). Il passe de 240 mn pour un débit de 3 ml/mn à 210 mn pour un débit de 15 ml/mn. On peut déduire donc que les débits élevésaturent plus rapidement le lit de biosorbant.

#### VII.2.4.8 - VOLUME DE SATURATION, $V_s$ :

Le volume de solution nécessaire à la saturation du lit de biosorbant augmente avec le débit (figure VII.19). Il passe de 0,72 à 3,15 l quand le débit d'alimentation augmente de 3 à 15 ml/mn.

#### VII.2.4.9 - CONCLUSION :

Il ressort de ces expériences que le débit d'alimentation a une grande influence sur l'efficacité d'élimination de Zn(II). L'augmentation du débit diminue le temps de séjour. Les différents paramètres caractérisants le système Zn(II)/biomasse *S.rimosus*, montrent que le débit  $D = 10$  ml/mn présente les meilleures performances. C'est en effet en opérant avec ce débit que le temps de percée est maximal ( $t_p = 30$  mn). La capacité fractionnaire  $F = 45\%$  et la capacité utile  $C_U = 3,8$  mg/l sont les plus élevées. Le rapport  $H_z/H$  et la vitesse de saturation sont minimaux et respectivement égaux à 1,64 et 0,078 cm/mn.

#### VII.2.5 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN Zn (II) DE LA SOLUTION D'ALIMENTATION

Afin d'étudier l'influence de la concentration initiale en ions Zn (II) de la solution d'alimentation sur la biosorption dynamique, nous avons déterminé les courbes de percée pour les concentrations initiales comprises entre 10 et 200 mg Zn/l dans les conditions opératoires suivantes:

- |                        |                          |
|------------------------|--------------------------|
| - hauteur du lit       | $H = 9$ cm,              |
| - Débit d'alimentation | $D = 10$ ml/mn,          |
| - Température          | $T = 20^\circ\text{C}$ . |

Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés à la figure VII.20.

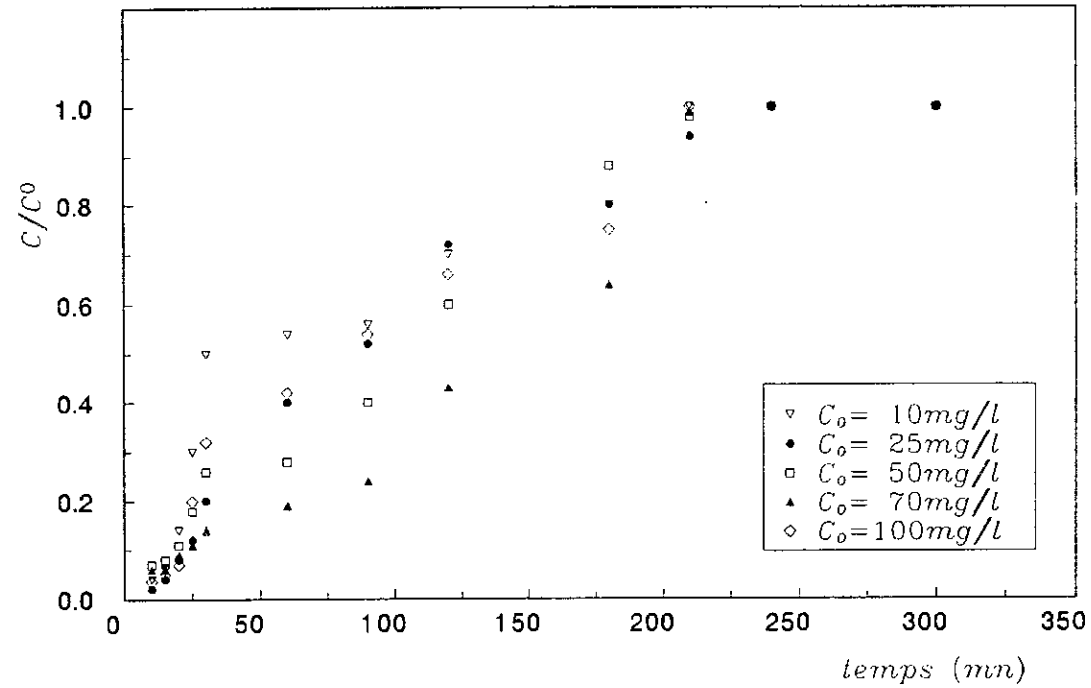


figure VII.20—Courbes de percée pour différentes concentrations initiales de Zn(II).  $H=9\text{cm}$ ,  $D=10\text{ml/mn}$ .

#### **VII.2.5.1 - TEMPS DE PERCÉE, $t_p$ :**

En portant le temps de percée en fonction de la concentration initiale  $C_0$  (figure VII.21), il apparaît que lorsque  $C_0$  augmente de 10 à 200 mg Zn/l le temps de percée diminue de façon très significative de 60 à 8 mn. Ceci peut être justifié par le fait que l'augmentation de la concentration d'entrée entraîne l'augmentation de la quantité de soluté pour un même volume de biomasse. Il ya donc occupation très rapide des sites actifs, ce qui a pour conséquence une fuite rapide et excessive des ions Zn(II).

#### **VII.2.5.2 - VOLUME DE PERCÉE, $V_p$ :**

De même que le temps de percée, le volume de percée diminue de 600 à 80 ml quand la concentration initiale en Zn (II) augmente de 10 à 200 mg /l (figureVII.21). Il en ressort que des volumes de solution important sont recueillis lorsqu'on traite des effluents, faiblement chargés en ions Zn (II).

#### **VII.2.5.3 - CAPACITÉ FRACTIONNAIRE, $F$ :**

En suivant l'évolution de la capacité fractionnaire en fonction de la concentration initiale en Zn (II) (figure VII.22), il apparaît que la capacité fractionnaire augmente de 34 à 50% et atteint un palier à partir de la concentration initiale  $C_0 = 100$  mg Zn/l ce qui signifie qu'au-delà de cette valeur la capacité  $F$  est indépendante de la concentration initiale en Zn (II).

#### **VII.2.5.4 - CAPACITÉ UTILE, $C_u$ :**

La capacité utile est dépendante de la concentration d'entrée en Zn(II). La figureVII.22 représentant la capacité utile  $C_u$  en fonction de la concentration d'entrée  $C_0$ , montre que lorsque la concentration  $C_0$  augmente de 10 à 200 mg Zn/l, la capacité utile augmente de 0,31 à 12 mg Zn/g.

#### **VII.2.5.5 - RAPPORT DE LA HAUTEUR DE LA Z.T.M $H_z/H$ :**

La figure VII.23 représentant la variation du rapport  $H_z/H$  en fonction de la concentration d'entrée en Zn (II) montre que le rapport  $H_z/H$  augmente avec la concentration  $C_0$  et atteint un palier à partir d'une concentration initiale de 70 mg Zn/l.

#### **VII.2.5.6 - VITESSE DE DÉPLACEMENT DE LA Z.T.M, $U_z$ :**

La vitesse  $U_z$  détermine le temps de fonctionnement du filtre. On observe d'après la figure VII.23 que la vitesse de saturation n'est pas influencée de manière

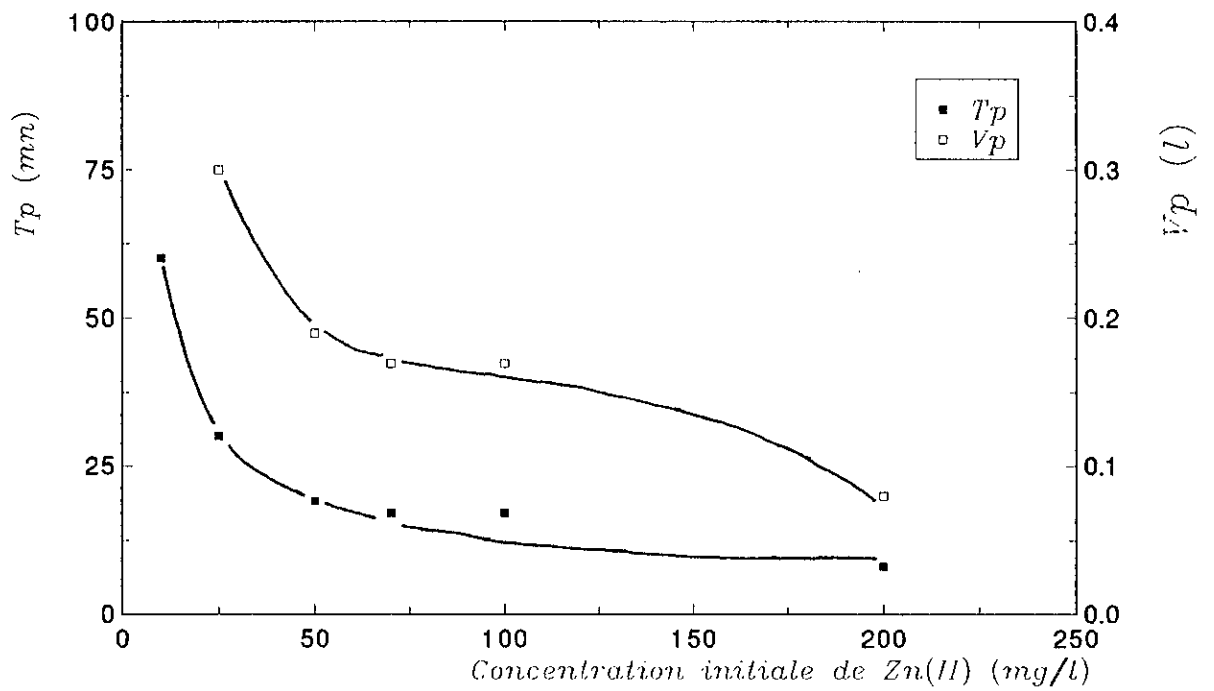


figure VII.21-Variation du temps et du volume au point de percée en fonction de la concentration initiale de Zn(II).

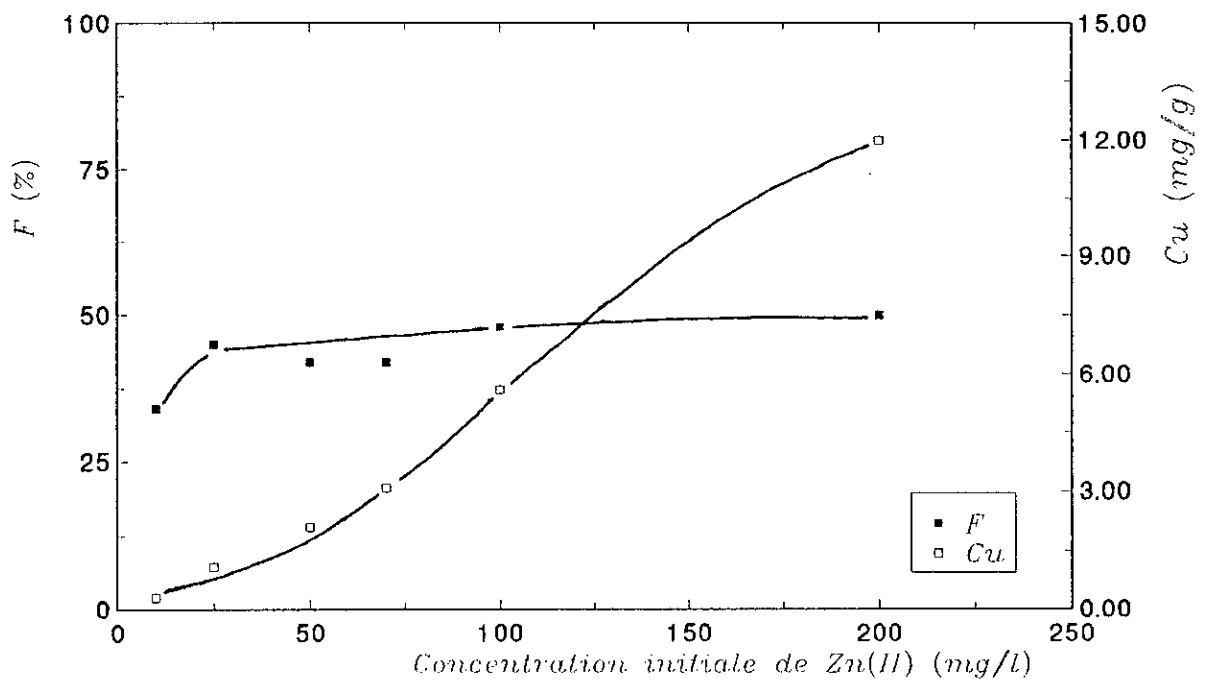


figure VII.22-Variation de la capacité fractionnaire et utile en fonction de la concentration initiale de Zn(II).

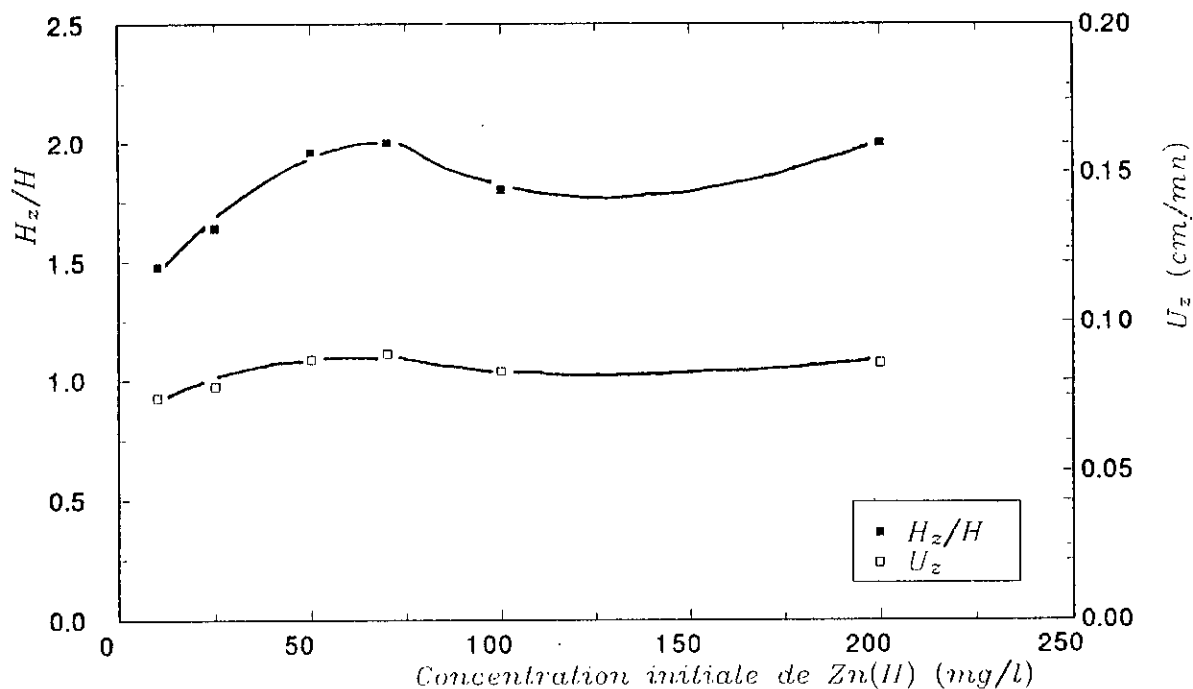


figure VII.23—Variation du rapport  $H_z/H$  et de vitesse  $U_z$  en fonction de la concentration initiale de Zn(II).

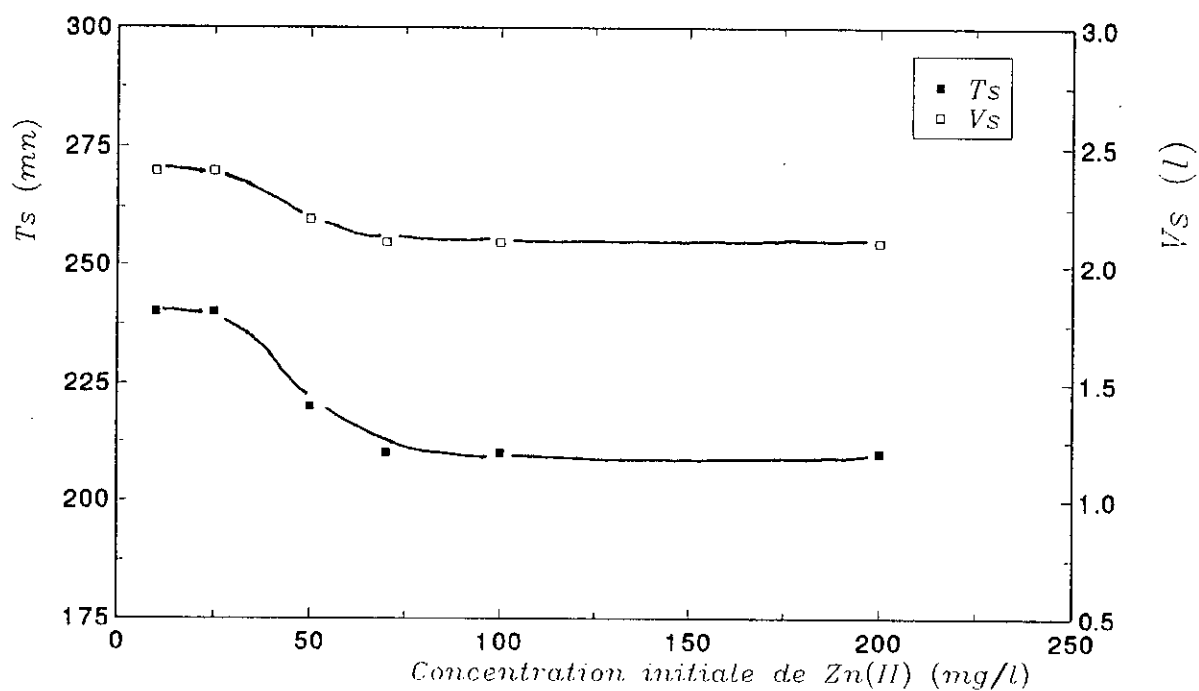


figure VII.24—Variation du temps et volume a la saturation en fonction de la concentration initiale de Zn(II)



significative par la concentration  $C_0$ . Elle est pratiquement constante, de l'ordre de 0,08 cm/mn.

#### **VII.2.5.7 - TEMPS DE SATURATION, $t_s$ :**

On constate à partir de la figure VII.24 représentant le temps de saturation en fonction de la concentration d'entrée en Zn (II) que le temps de saturation décroît lorsque la concentration initiale  $C_0$  augmente. Il passe de 240 à 210 mn. Ce résultat est logique. En effet, les solutions fortement chargées en ions saturent plus rapidement l'adsorbant comparativement à celles faiblement chargées.

#### **VII.2.5.8 - VOLUME DE SATURATION, $V_s$ :**

Le volume de saturation évolue dans le même sens que le temps de percée (figure VII.24) vu que le débit est constant et égale à 10 ml/mn.  $V_s$  décroît de 2,4 à 2,1 l quand  $C_0$  augmente de 10 à 200 mg Zn/l.

#### **VII.2.5.9 - CONCLUSION :**

L'examen de l'influence de la concentration initiale sur la biosorption dynamique des ions Zn (II) indique que l'augmentation de la concentration d'entrée provoque la diminution du temps et du volume au point de percée et l'élévation de la hauteur de la zone de transfert de matière ainsi que sa vitesse de déplacement. Ce qui voudrait signifier que plus la solution métallifère est concentrée, plus rapide est la saturation du lit de biosorbant. On en déduit que ce procédé est plus efficace pour le traitement des eaux faiblement chargées en zinc ( $C_0 < 100$  mg/l), ce qui avantage ce procédé par rapport aux procédés de traitement classiques qui s'avèrent être inefficaces et onéreux dans cette gamme de concentration.

#### **VII.2.6 - VARIATION DU pH EN BIOSORPTION DYNAMIQUE DE Zn (II)**

Nous avons suivi l'évolution du pH au cours de la biosorption dynamique de Zn(II) sur la biomasse brute et prétraitée. Les courbes donnant la variation du pH en fonction du temps dans les deux cas (figure VII.25) ont été établies aux conditions expérimentales suivantes:

- |                                     |                  |
|-------------------------------------|------------------|
| - hauteur du lit                    | H = 9 cm,        |
| - débit d'alimentation              | D = 10 ml/mn,    |
| - concentration initiale de Zn (II) | $C_0 = 25$ mg/l, |
| - température                       | T = 20°C.        |

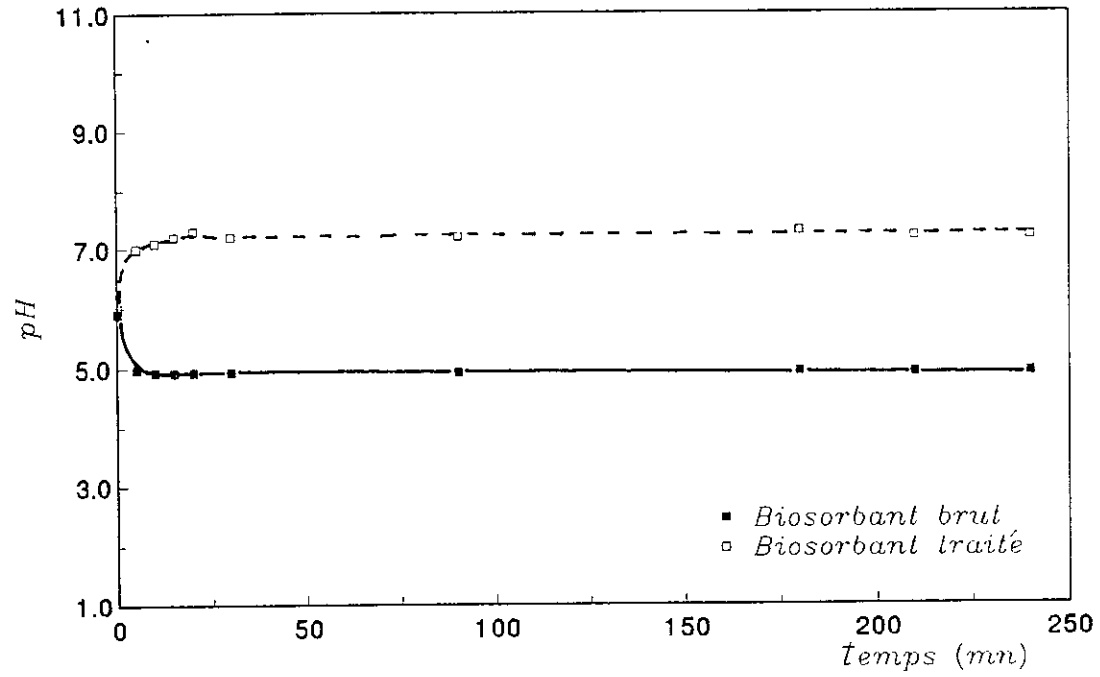


figure VII.25—Evolution du pH au cours de la biosorption dynamique de Zn(II)

Ces courbes nous permettent d'affirmer que lors de la biosorption dynamique de Zn(II) sur une biomasse brute, comme c'est le cas en biosorption statique, le pH diminue de 5,9 à 4,92 et où une chute notable est observée dès les premières minutes. Le pH reste ensuite relativement constant. Par contre, en utilisant la biomasse préalablement traitée par NaOH 1M, le pH ne varie pas. Il est égale à 7,2 et ceci même si on change les conditions hydrodynamiques.

### VII.3 - CONCLUSION

L'étude de la biosorption dynamique en lit fixe de Zn(II) a permis de tirer les conclusions suivantes:

- \* toutes les courbes de percée obtenus ont une forme sigmoïde
- \* le traitement chimique du biosorbant améliore la biosorption dynamique de Zn (II).
- \* l'augmentation de la hauteur n'entraîne pas nécessairement une amélioration de la capacité d'élimination de Zn(II)
- \* l'augmentation du débit d'alimentation conduit à une diminution de l'efficacité de biosorption de Zn(II)
- \* l'augmentation de la concentration d'entrée de Zn (II) entraîne une saturation plus rapide du lit de biosorbant.

Signalons enfin que vu la non disponibilité des résultats effectués par d'autres chercheurs sur la biosorption dynamique en lit fixe, des métaux lourds, nous n'avons pas pu faire d'étude comparative.

## CHAPITRE VIII - *Etude expérimentale de la régénération du biosorbant*

La régénération du biosorbant saturé par désorption des ions Zn(II) adsorbés est une opération qui permet la réutilisation du biosorbant plusieurs fois. C'est dans ce but que nous avons entrepris cette étude en utilisant deux méthodes dynamiques à savoir la régénération chimique par élution et la régénération par élution assistée par un potentiel électrique appelée aussi électrorégénération. L'influence de la teneur du régénérant et du potentiel électrique sur le taux de régénération du lit biosorbant sera examinée.

### VIII.1 - REGENERATION CHIMIQUE PAR ELUTION :

L'élution des métaux lourds fixés sur les matériaux biologiques se fait à l'aide d'acides minéraux. Le choix de l'éluant s'est porté sur l'acide chlorhydrique parce qu'il s'est avéré plus efficace selon les résultats de nombreux chercheurs [20, 76, 77].

#### VIII.1.1 - MATÉRIELS ET MÉTHODES

Les essais de régénération ont été réalisés après avoir effectué sur la biomasse prétraitée une biosorption dynamique en lit fixe des ions Zn (II) pendant une durée de 3h30mn correspondant au temps de saturation du lit biosorbant aux conditions opératoires suivantes:

- hauteur du lit	H = 9 cm,
- débit d'alimentation	D = 10 ml/mn,
- concentration initiale de la solution de ZnCl <sub>2</sub>	C <sub>0</sub> = 100 mg Zn//l,
- température	T = 20°C.

Une fois le biosorbant saturé, il est lavé à l'eau distillée. La procédure de désorption des ions Zn (II) par élution a consisté à faire passer à travers le lit de biosorbant saturé, une solution d'acide chlorhydrique de concentration connue avec un débit d'entrée et de sortie maintenus constants et égales à 10 ml/mn. Pour ce faire, nous avons utilisé pour la biosorption dynamique et la régénération par élution le même dispositif expérimental décrit à la figure VII.1. Des échantillons sont recueillis à des intervalles de temps réguliers et dosés de la même manière que précédemment.

## VIII.1.2 - RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

### VIII.1.2.1 - INFLUENCE DE LA TENEUR DU RÉGÉNÉRANT

#### HCL SUR LE TAUX DE RÉGÉNÉRATION

Nous avons suivi l'évolution de la concentration de sortie des ions Zn (II) en fonction du temps pour trois solutions d'acide chlorhydrique HCl de concentrations respectives 0,1, 0,5 et 1M aux conditions hydrodynamiques citées précédemment. Les résultats sont reportés sur la figure VIII.1. Au vu des courbes obtenues, on constate pour chaque teneur de HCl, une forte désorption les premières minutes d'elution, ensuite la quantité d'ions Zn (II) desorbée diminue au cours du temps jusqu'à s'annuler après 4 heures d'elution. Afin de mieux rendre compte de l'efficacité des différentes solutions de HCl, nous avons déterminé le taux de régénération  $T_R$  défini par la relation:

$$T_R = \frac{m_d}{m_b} \times 100 \quad (26)$$

avec :

$m_d$  : quantité d'ions Zn (II) désorbé (mg),

$m_b$  : quantité d'ions Zn (II) biosorbé (mg),

$m_d$  et  $m_b$  sont déterminés graphiquement.

Le taux de régénération obtenu après calcul pour chaque teneur de HCl (figure VIII.2) montre que l'augmentation de la concentration de HCl diminue l'efficacité de la régénération de la biomasse. On déduit, d'après les résultats, que la solution de HCl 0,1M conduit à la meilleure efficacité de régénération, le taux de désorption obtenu dans ce cas atteint 88%.

A noter que plus de la moitié de la quantité de Zn (II) fixée est desorbée au bout de 25 mn d'elution seulement.

Par contre en utilisant les solution de HCl 0,5 et 1M comme régénérant, le lit de biosorbant n'est restauré qu'à environ 50% de sa capacité initiale. A signaler enfin que la perte de masse est estimée à environ 20% pour toutes les solutions de HCl expérimentées.

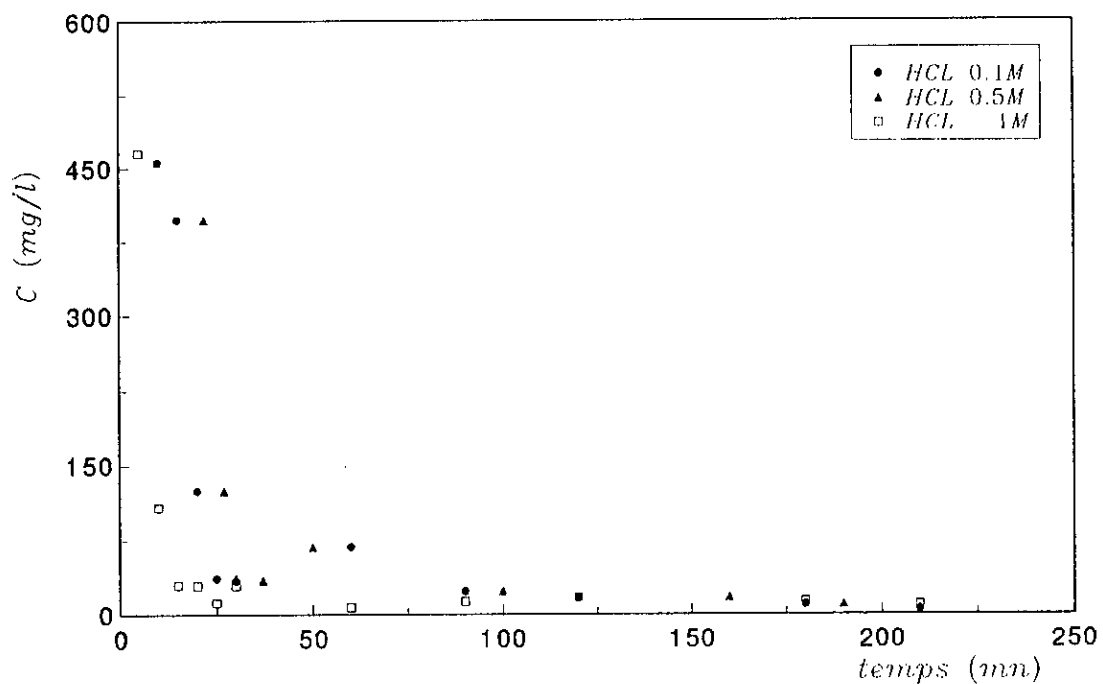


figure VIII.1—Courbe de régénération du biosorbant par HCL à différentes concentrations.  $C_0=100\text{mg/l}$ ,  $H=9\text{cm}$ ,  $D=10\text{ml/mn}$ .

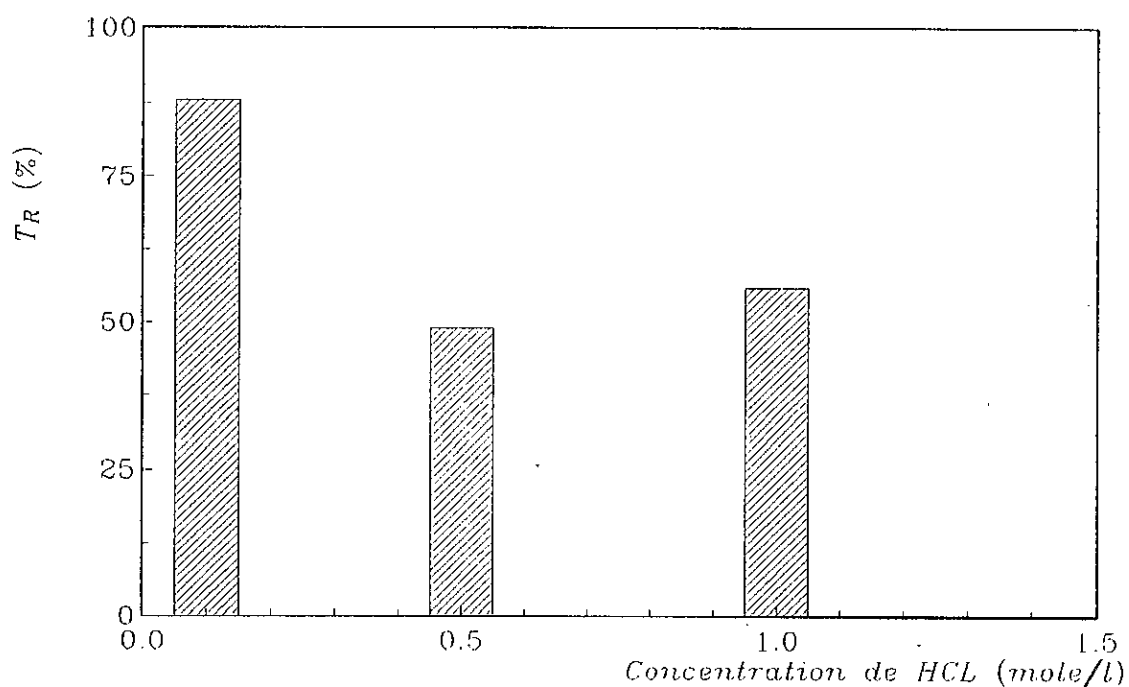


Figure VIII.2—Taux de régénération en fonction de la concentration de HCL.

## VIII.2- ELECTROREGENERATION :

Ce procédé récent permet la régénération du biosorbant électro-chimiquement par application d'un potentiel électrique. Son utilisation vise à atteindre deux objectifs:

- \* améliorer l'efficacité de désorption,
- \* récupérer les ions Zn (II) desorbés par électrodéposition.

### VIII.2.1 - MATERIEL ET METHODES

Les essais d'électrorégénération ont été réalisés en utilisant le dispositif expérimental représenté à la figure VIII.3.

La procédure a consisté à transférer le biosorbant saturé dans les conditions opératoires citées auparavant, dans une cellule constituée d'une colonne en acier inoxydable de diamètre intérieur 1,5 cm et d'une hauteur de 20 cm.

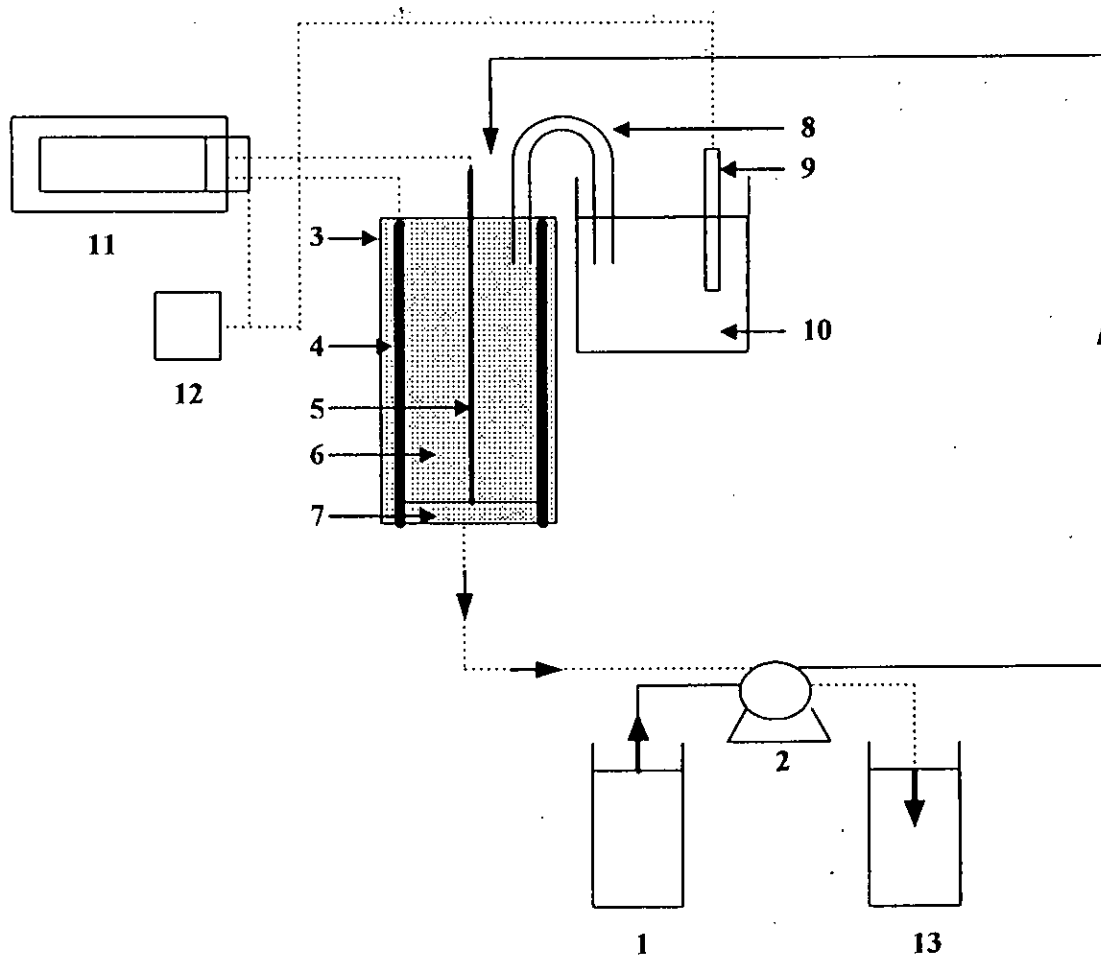
les électrodes composant la cellule d'électrorégénération sont les suivantes:

- la colonne en acier inoxydable qui joue le rôle d'électrode de travail caractérisée par un potentiel  $E_{col}/E_{CS}$ .
- l'électrode au calomel saturée prise comme électrode de référence. Le potentiel de référence  $E_{CS}$  placé à l'extérieur de la cellule est reliée à la colonne par un pont salin <sup>(1)</sup>,
- la tige en acier inoxydable placée au centre de la colonne joue le rôle de la colonne auxiliaire. Le potentiel de l'électrode de travail est réglé à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL PRT.20-2X. Ce potentiel est lu sur un millivoltmètre METROHM HERISAU E510 et la différence de potentiel entre les deux électrodes colonne et tige est lue directement sur le potentiostat.

La cellule contenant le biosorbant saturé est alimentée de haut en bas par la solution de HCl avec un débit maintenu constant à l'aide de la pompe péristaltique Watson Marlow 503 U avec application d'un potentiel électrique constant.

(1) la composition du pont salin de jonction et son mode de préparation sont données ci-dessous:  
- 2 g d'Agar Agar, 10 g de nitrate d'ammonium et 25 ml d'eau distillée.

Ce mélange chauffé et agité jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse est mis dans un tube de verre en U.



**Figure VII.3. Schéma du dispositif expérimental de la cellule d'électrorégénération**

1. réservoir d'alimentation
2. pompe péristaltique
3. colonne en Néoprène
4. colonne en inox (électrode de travail)
5. tige en inox (électrode auxiliaire)
6. lit de biosorbant
7. laine de verre
8. pont salin
9. électrode de référence au calomel saturé
10. solution de KCl (3M)
11. potentiostat
12. Voltmètre
13. réservoir de récupération



## VIII.2.2 - RESULTATS ET INTERPRETATIONS

### VIII.2.2.1 - INFLUENCE DU POTENTIEL ELECTRIQUE SUR LE TAUX DE REGENERATION

Trois potentiels électriques appliqués en même temps que l'élution par HCl ont été expérimentés. Un potentiel cathodique -600 mV/Ecs et deux potentiels anodiques de 250 et 600 mV/Ecs aux conditions opératoires suivantes:

- |                                   |               |
|-----------------------------------|---------------|
| - Concentration de la solution de | HCl 0,1M,     |
| - Hauteur du lit                  | H = 17,6 cm,  |
| - Débit d'alimentation            | D = 10 ml/mn. |

On a reporté sur la figure VIII.4 la cinétique de désorption pour chaque potentiel électrique appliqué. On constate que les concentrations de sortie des ions Zn(II) sont plus faibles comparativement à celles obtenues lors de la désorption des Zn (II) sans l'intervention du potentiel et qui constitue le témoin. En appliquant un potentiel électrique  $E = -600$  mV/Ecs, sachant que le potentiel standard  $E^\circ_{Zn(II)/Zn} = -763$  mV/ENH, l'électrode de travail qui est la colonne en inox constitue la cathode siège de la réaction de réduction. On a déduit, à partir d'un calcul graphique que la fraction de Zn (II) éliminée à l'extérieur de la colonne est de 45,5%.

Par contre, lorsque le potentiel appliqué prend les valeurs de 250 ou 600 mV/Ecs, c'est la tige en inox qui constitue la cathode, la colonne devient par conséquent l'anode. Dans ce cas, la fraction de Zn(II) éliminée devient égale respectivement à 58,2 et 42% (figure VIII.5). Ce qui voudrait signifier qu'une quantité d'ions Zn(II) desorbée par HCl s'est déposée sur la cathode par simple réduction cathodique. Cette quantité exprimée en % a été évaluée à 42,5 , 29,8 et 46 pour les potentiels respectifs de -600 , 250 et 600 mV/Ecs.

Suite à ces résultats, on déduit que dans la gamme des potentiels expérimentés, la plus grande fraction récupérée par électrodéposition (46%) a été obtenue avec un potentiel de 600 mV/Ecs d'autant plus que dans ce cas le dépôt de Zn s'effectue sur la tige.

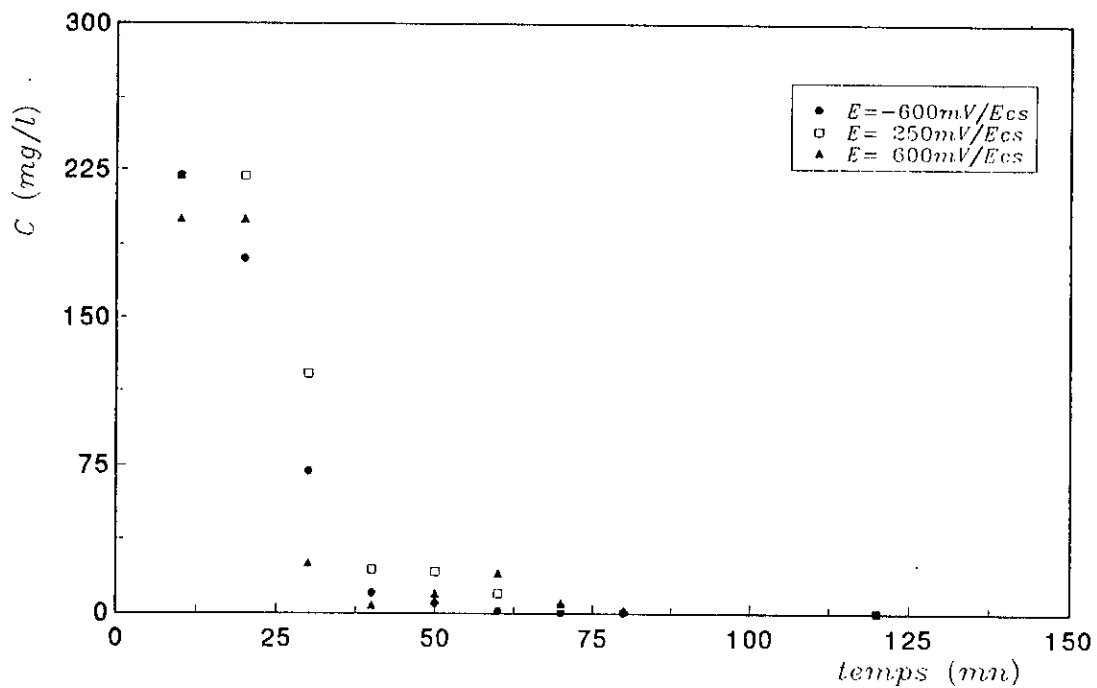


figure VIII.4—Courbes d'électrorégénération du biosorbant pour différents potentiels électriques

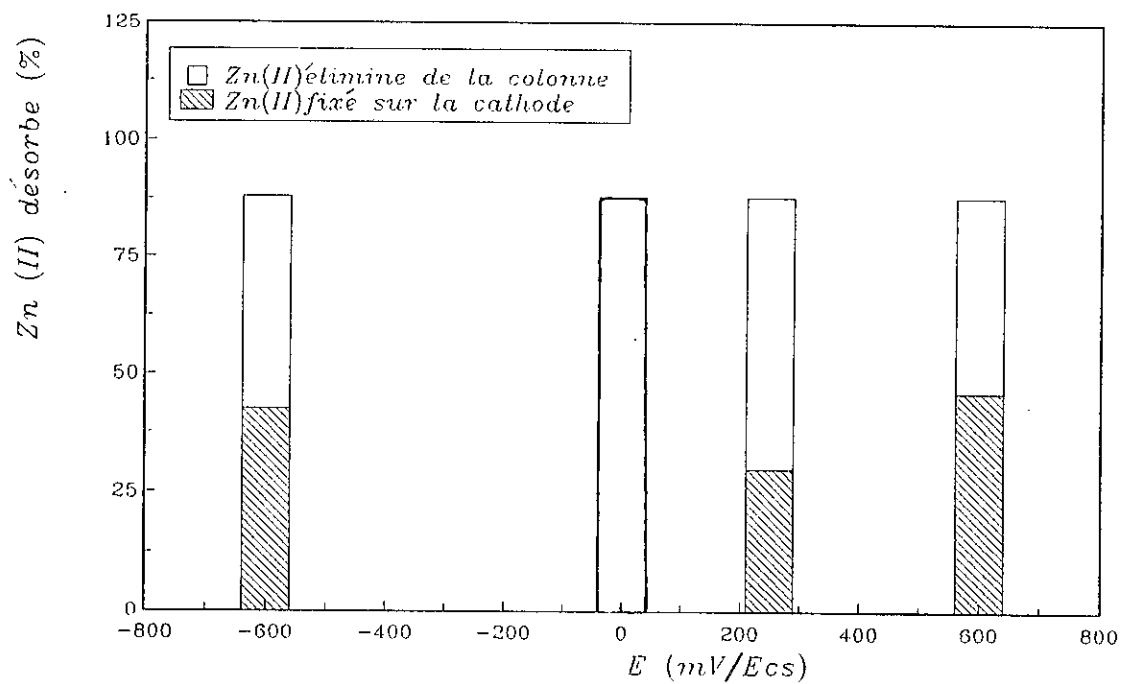


Figure VIII.5—Taux de Zn (II) désorbe en fonction du potentiel appliqué

### VIII. 3 - CONCLUSION

L'étude de la régénération par élution a montré que le lit biosorbant saturé est restitué à 88% de sa capacité initiale en utilisant la solution d'acide chlorhydrique 0,1M.

D'autre part, l'electrorégénération a permis, pour l'application d'une différence de potentiel de 600 mV/ $E_{CS}$  de fixer par électrodéposition 46% de Zn (II) désorbé sur la tige.

## CHAPITRE IX - *Mécanisme de biosorption de Zn(II) sur Streptomyces rimosus*

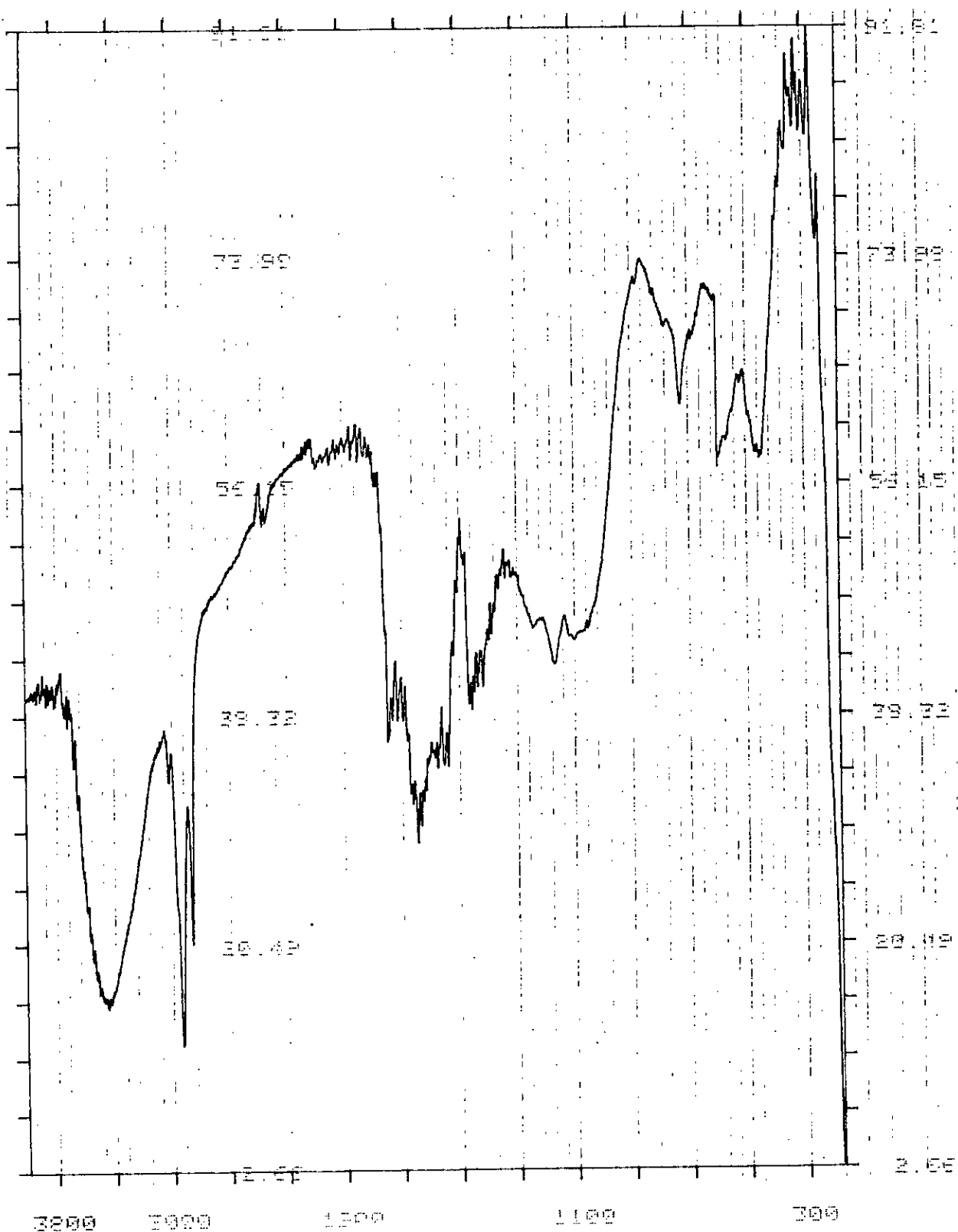
Nous ne pouvons, au stade actuel qu'émettre des hypothèses fondées sur les résultats expérimentaux obtenus pour décrire le mécanisme. La biosorption des ions Zn (II) sur la biomasse de *S.rimosus* est un phénomène physique. Ce dernier semble impliquer plusieurs processus dont l'adsorption, l'échange d'ions et probablement la précipitation et la complexation.

### ADSORPTION

L'isotherme de biosorption de Zn(II) est décrite parfaitement par le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir et de Freundlich. Ceci indique, comme l'a constaté TSEZOS et VOLESKY [40, 52], que l'adsorption est un des processus qui contribue à la biosorption du zinc d'autant plus que la paroi cellulaire a une structure poreuse puisqu'elle permet le passage des métabolites intracellulaires tel que les enzymes. Cette structure poreuse offre des sites actifs d'adsorption aux métaux lourds.

### ECHANGE D'IONS

L'implication de l'échange d'ions dans le mécanisme de biosorption du zinc a été mise en évidence lors de l'étude de l'influence du pH. Il a été montré, en effet, que le pH diminue en même temps qu'une fixation de Zn(II) sur la biomasse. De plus, l'analyse du spectre infrarouge obtenu pour une biomasse saturée (figure IX.1) a révélé la disparition du pic correspondant au groupe amine, ce qui s'explique par le fait que les cations  $H^+$  ont été libérés et échangés par les cations  $Zn^{2+}$ ,  $ZnCl^+$  ou  $ZnOH^+$ . Cela confirme que notre biomatériau se comporte comme un faible échangeur de cations. Le rapport de  $[H^+]/[Zn^{2+}]$  est de 1/3, ce qui signifie que le processus d'échange d'ions participe à environ 33% dans le mécanisme de biosorption de Zn. La complexation et la précipitation peuvent aussi être impliquées. Des analyses complémentaires sont nécessaires pour mettre en évidence la participation de la complexation et la précipitation.



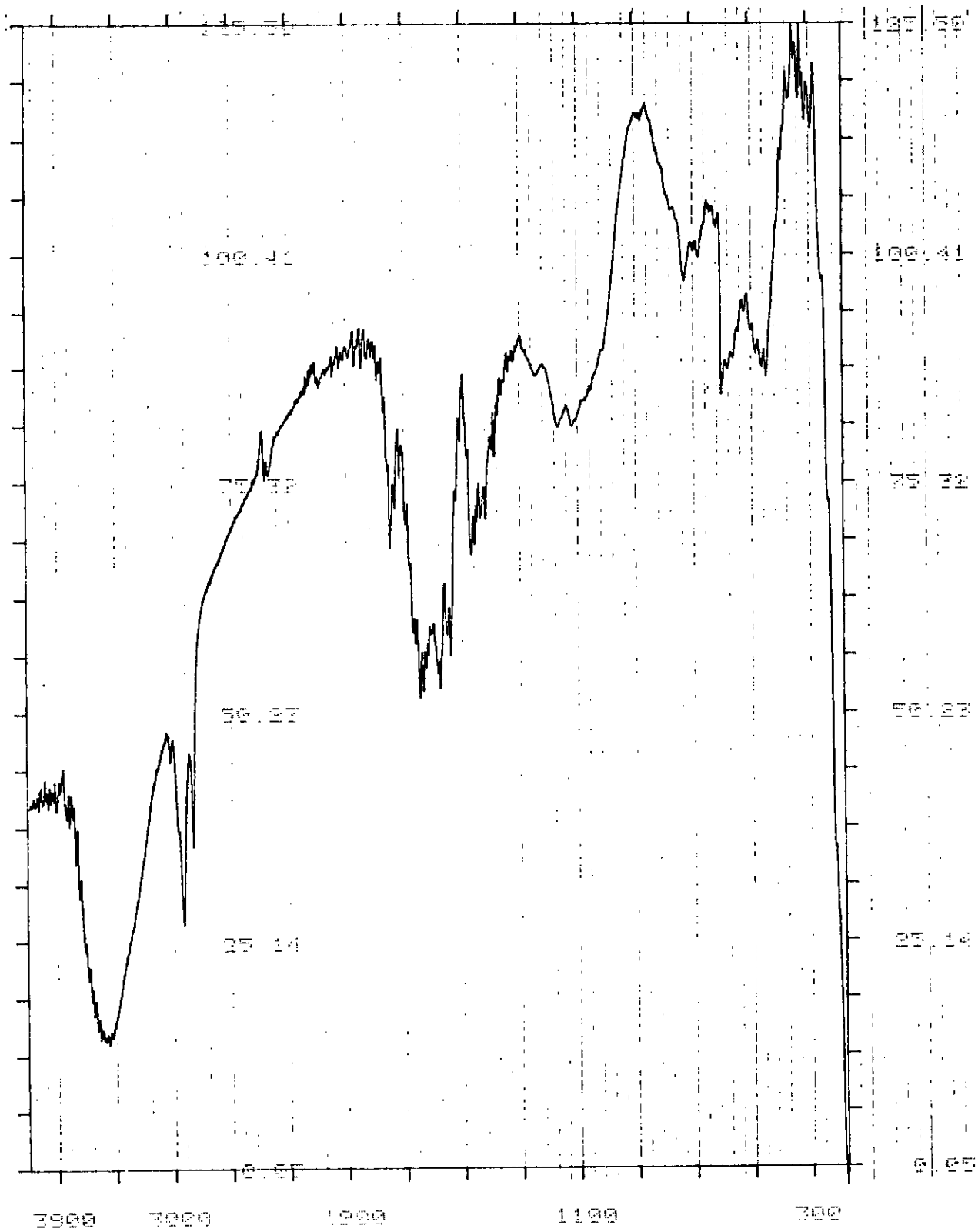
**figure IX.1- Spectre infrarouge de la biomasse saturee par les ions  $\text{Zn(II)}$ .**

## MECANISME DU TRAITEMENT CHIMIQUE A LA SOUDE

L'efficacité de biosorption du zinc se trouve améliorée par le traitement préalable de la biomasse par NaOH. En fait, les pH extrêmes sont connus pour dénaturer les protéines [78] et les polysaccharides [79]. Cet effet, peut être associé à l'apparition de groupes chargés au sein de la structure de la molécule. Effectivement, la dénaturation des protéines constituant la paroi cellulaire a pour conséquence d'augmenter la réactivité des groupes ionisables préalablement masqués et enfouis dans la conformation native suite à la configuration compacte des molécules. De même, les atomes d'hydrogène engagés dans les liaisons d'hydrogène à l'intérieur des molécules deviennent instantanément échangeables alors qu'ils sont lentement ou nullement échangeable dans la structure native [80].

L'examen des spectres infrarouge de la biomasse traitée par NaOH 1M (figure IX.2) a permis de déceler la disparition des pics situés à 1843 , 1711 et 1693  $\text{cm}^{-1}$  correspondants aux vibrations de valence de la double liaison C=O des fonctions acides, amides ainsi que le pic de vibration de déformation de la liaison C-H des groupes méthyles situés à 1384  $\text{cm}^{-1}$ . L'effet de la base qu'on explique en partie par la variation de la charge globale de la molécule entraîne l'effondrement de la structure tridimensionnelle des protéines [80]. D'après YON [78], les liaisons intramoléculaires se relâchent et la molécules se dilatent ce qui conduit à une augmentation du rayon de la molécule. Cette dernière explication a été confirmée par l'observation au microscope électronique que nous avons effectué sur des grains de biomasse traitée et qui montre que les grains sont devenus plus volumineux. Ce qui se traduit par une diminution de la résistance à la diffusion intraparticulaire.

Pour les polysaccharides, les solutions alcalines diluées produisent des isomérisations. Par contre, aux concentrations élevées ou à chaud, elles les soumettent à divers réarrangements moléculaires ou à des dégradations [79]. Ce qui peut expliquer les résultats obtenus lors de la régénération de la biomasse.



**figure IX.2- Spectre infrarouge de la biomasse traitée par NaOH 1M.**

## CHAPITRE X - *Etude de la capacité de biosorption des autres métaux lourds (Cd,Cr,Cu,Ni)*

L'aptitude de la biomasse mycelienne *Streptomyces rimosus* à fixer le cadmium, le chrome, le cuivre, et le nickel a été testée.

### X.1 - MATERIELS ET METHODES

L'étude a été effectuée pour les solutions synthétiques des sels métalliques suivants:  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NiCl}_2$ . Les longueurs d'ondes utilisées pour la détermination des concentrations des ions de cadmium, du chrome, du cuivre et du nickel sont respectivement égales à 228,8 ; 357,9 ; 324,7 ; 232 nm.

Les isothermes de biosorption ont été déterminées en utilisant la même procédure que celle décrite au paragraphe VI.1.

### X.2 - RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Les isothermes de biosorption des différents métaux lourds étudiés et obtenues aux conditions opératoires optimales sont illustrées à la figure X.1. Les isothermes obtenues suivent bien le modèle d'adsorption de Langmuir. Les coefficients de corrélation sont de 0,89 ; 0,99 ; 0,99 ; 0,93 respectivement pour le cadmium, le nickel, le cuivre et le chrome.

Pour ces mêmes métaux, l'application du modèle de Freundlich a donné des coefficients de corrélation de 0,93 ; 0,81 ; 0,93 et 0,98.

La transformée linéaire de l'équation de Langmuir nous a permis de déterminer les capacités ultimes pour les différents métaux lourds (figure X.2). De la transformée de l'équation de Freundlich (figure X.3), nous avons déduit les constantes K et n. Les valeurs sont reportées dans le tableau suivant :



Tableau X.1 : Constantes et paramètres caractéristiques obtenus à partir des modèles de Langmuir et de Freundlich

Métal	Cd(II)	Cr(VI)	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)
Masse atomique(g)	112.41	51.99	63.55	58.71	65.38
Qm(mmole/g)	0.74	0.63	0.21	0.32	0.42
K <sub>D</sub> (mmole/l)	3.13	2.37	0.01	0.18	1.45
K(mg <sup>1-n</sup> /g/l <sup>-n</sup> )	0.19	0.80	4.70	4.40	0.54
n	0.97	0.60	0.19	0.27	0.68

De l'ensemble de résultats, il ressort que la biomasse de *Streptomyces* possède une affinité vis à vis des cations de cadmium, de nickel, de cuivre et de chrome. Les capacités de fixation sont importantes. Comparées aux résultats obtenus par TOBIN [51], le biosorbant *S. rimosus* est plus performant dans l'élimination du cadmium et du zinc que *Rhizopus arrhizus*. Cependant, ce dernier a relativement une meilleure affinité pour le cuivre.

De même, en se basant sur les valeurs des constantes de dissociation K<sub>D</sub> qui sont inversement proportionnelles à l'affinité, nous avons déduit l'ordre de l'affinité de la biomasse brute de *S. rimosus* vis à vis des métaux lourds testés. cet ordre est le suivant : **Cu > Ni > Zn > Cr > Cd**

Cette affinité est en relation avec la masse atomique et l'énergie de solvation des ions métalliques en corrélation avec leurs densité de charge [50].

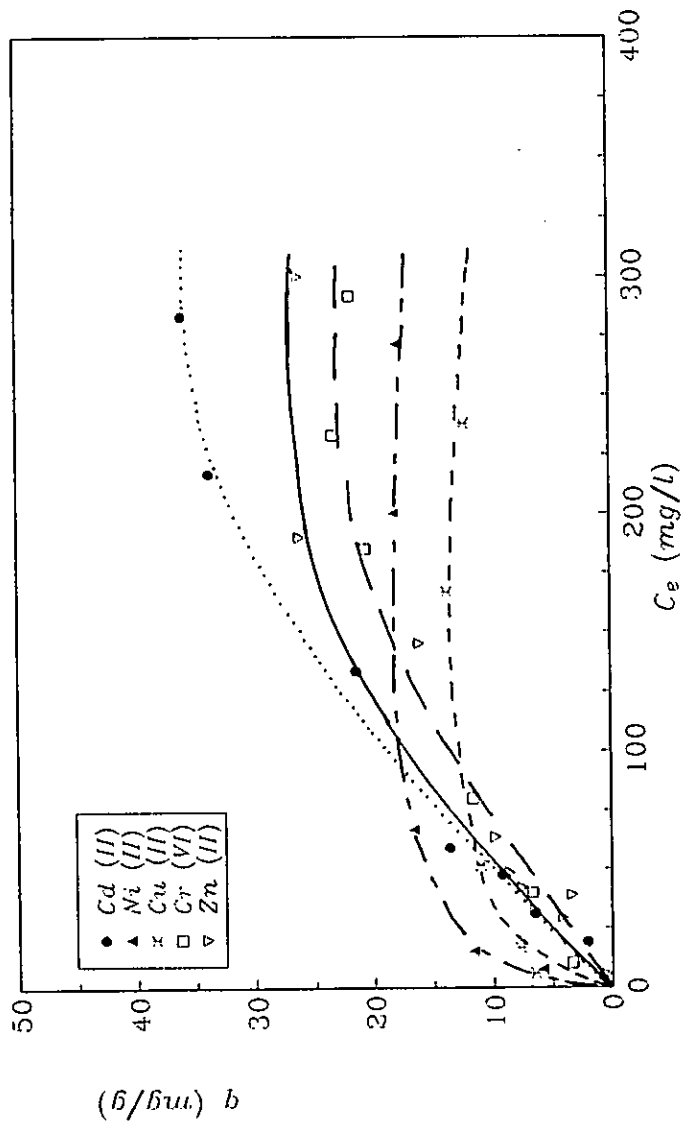


Figure X.1—Isotherme de biosorption des différents métaux lourds à 20°C.

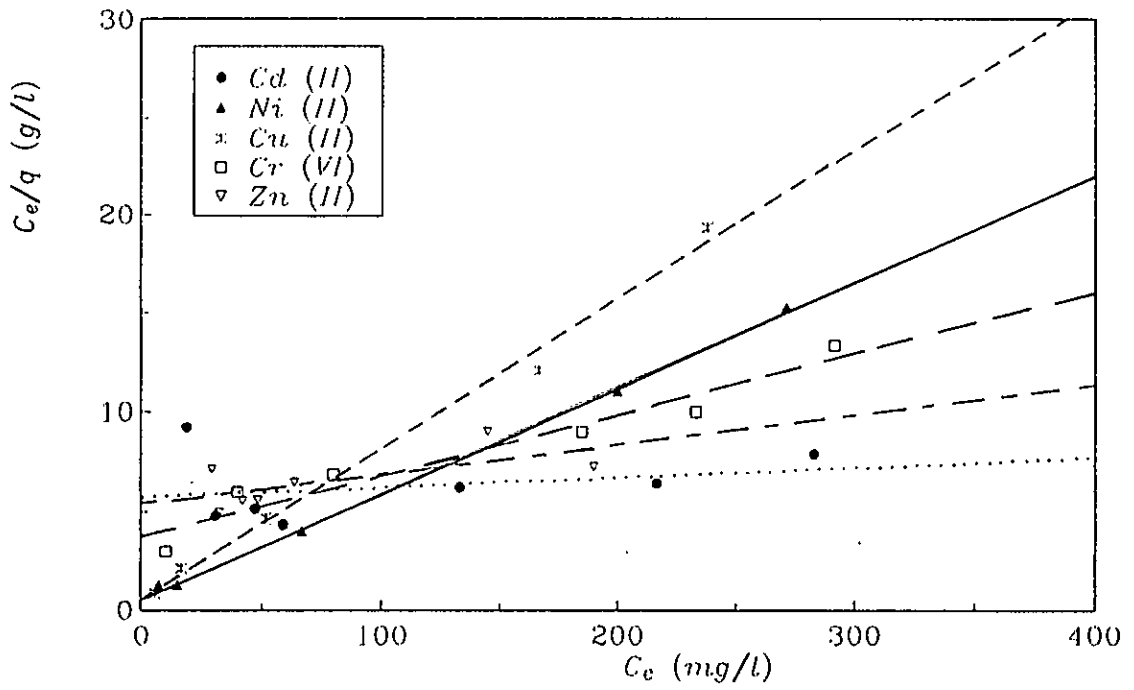


Figure X.2—Transformée lineaire de l'équation de Langmuir pour les différents métaux lourds.

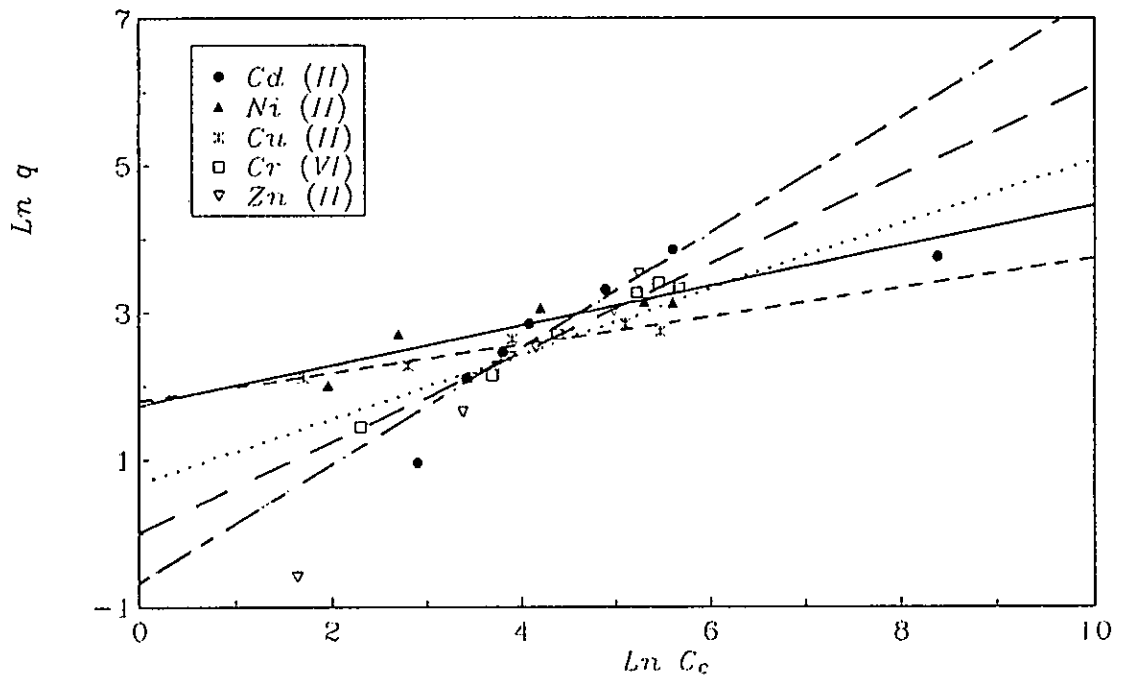


Figure X.3—Transformée de l'équation de Freundlich pour les différents métaux lourds

# Conclusion Générale

L'objectif de notre étude était d'évaluer les performances d'élimination des cations métalliques de zinc par une biomasse morte de *Streptomyces rimosus*, sous-produit de la fermentation industrielle productrice d'antibiotiques.

L'étude des propriétés physico-chimiques et structurales de la biomasse prétraitée a montré que la surface des particules est chargée négativement. Les principaux groupements chimiques identifiés par analyse infra-rouge sont les hydroxyles, les méthyles, les carboxyles, les amines et les groupements phosphorés. Ces groupements fonctionnels constituant la paroi cellulaire des *Streptomyces* sont responsables de la fixation des ions métalliques par un mécanisme de biosorption physique qui implique l'adsorption, l'échange d'ions et probablement la précipitation et la complexation.

Nous avons étudié l'influence des paramètres liés au milieu réactionnel et au biosorbant, les meilleurs rendements d'élimination des ions Zn(II) ont été obtenus dans les conditions suivantes: granulométrie comprise entre 140-250 $\mu$ m, concentration en biosorbant de 3g/l, température de 20°C et vitesse d'agitation de 250t/mn.

La stabilisation du pH à 7.5 améliore considérablement la capacité de biosorption de Zn(II), en effet le rendement d'élimination du zinc atteint 91% alors qu'il était de 75% à pH libre.

L'isotherme de biosorption obtenue à 20°C peut être décrite parfaitement par le modèle d'adsorption de Langmuir ( $R^2=0.98$ ) et de Freundlich ( $R^2=0.95$ ), modèles qui traduisent une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites actifs.

La capacité ultime  $q_m$  obtenue dans ces conditions a été évaluée à 27.4mg/g. Cette capacité est plus grande que celle obtenue pour diverses espèces de micro-organismes testés.

La cinétique de biosorption de Zn(II) est du premier ordre, l'équilibre est atteint au bout de 3 à 4 heures.

Le traitement chimique préalable par NaOH 1M du biosorbant a permis d'obtenir de meilleures performances, en effet la capacité ultime est trois fois plus importante que celle obtenue avec la biomasse brute. De même ce traitement alcalin fait apparaître une cinétique du deuxième ordre plus accrue et ceci en améliorant particulièrement la diffusion intraparticulaire. En effet, le coefficient de diffusion intraparticulaire  $D_i$  déterminé est cinq fois plus important avec une biomasse traitée comparativement à une biomasse brute et où de nouveaux sites actifs préalablement masqués dans la conformation native sont générés.

L'étude relative à la biosorption des ions Zn(II) en mode continu montre que les conditions optimales pour la colonne utilisée sont : granulométrie comprise entre 630-710 $\mu$ m, hauteur du lit biosorbant 9cm, débit 10ml/mn, le rapport H/d retenu est de 4,3.

L'étude de l'influence de la concentration initiale indique que la biosorption dynamique en lit fixe est plus efficace aux faibles concentrations de Zn(II) de l'ordre de 10mg/l.

Le lit de biosorbant saturé a été régénéré à 88% en utilisant l'acide chlorhydrique de concentration 0.1 M. L'électrorégénération a permis en appliquant un potentiel électrique de 600mV/Ecs de fixer à la cathode 46% du Zn(II) élué. Cependant, l'utilisation des biosorbants en dynamique en lit fixe à l'échelle industrielle n'est pas sans poser de problèmes, vu la faible résistance mécanique de ces biomatériaux et leur tendance à se colmater sous un poids élevé. La biomasse de *Streptomyces rimosus* possède aussi l'aptitude à fixer d'autres ions métalliques hormis le Zn(II) en quantité appréciable. Les isothermes d'adsorption suivent le modèle de Langmuir et de Freundlich. Nous avons obtenu des capacités ultimes de 0.74 mmole/g pour le cadmium, 0.63 mmole/g pour le chrome hexavalent, 0.32 mmole/g pour le nickel, 0.13 mmole/g. Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire confirme l'intérêt technique et économique de la biosorption par rapport aux procédés classiques. En effet, le biosorbant utilisé présente l'avantage d'être disponible en grande quantité et bon marché. Par un procédé simple à mettre en oeuvre, il est capable d'épurer des eaux métallifères. La valorisation des métaux retenus est relativement plus facile ce qui permet leurs reutilisation.

Il est clair que les biotechnologies avatar moderne de nos anciens procédés biologiques, apportent de nouveaux outils à la dépollution des eaux métallifères et à la récupération des métaux lourds dont les réserves sont en voie d'épuisement.

Cependant, ces méthodes devront toujours être utilisées en concurrence ou en complémentarité avec les procédés physiques ou chimiques permettant de constituer des filières de traitement qui seront efficaces.

# Bibliographie

- [1] **E. FOUREST, C. CANAL et J.C. ROUX**, (1994) Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*R. arrhizus*, *M. miehei*, *P. chrysogenum*) : pH control and cationic activation. F.E.M.S Microbiol. Rev., **14**, **4**,325-332.
- [2] **G. SAUTEL, C. ROULPH et P. LECLERC**, (1991). Biofixation du cadmium par la bactérie *Pseudomonas putida*. Récents progrès en génie des procédés.,**15**, 203-208.
- [3] **A. KHOSHMANESH, F.LAWSON et I.G. PRINCE** (1996) Cadmium uptake by unicellular green microalgae. Chem. Eng. J. **62** ; 81-88.
- [4] **F. LATTUDY** (1990) La précipitation des métaux lourds. Biofutur **93**; Sept 36-37.
- [5] **J.M, PERES**, (1996) La pollution des eaux marines; Éd. GHAUTIER VILLARDS, Paris.
- [6] **R, LEYGONIE** (1993). Les métaux lourds dans l'air. Sources, émissions, mesure, effets. Pollution atmosphériques Juil-Sept 63-70.
- [7] **T. DUXBURY** (1986). Microbes and heavy metals: an ecological overview. Microbiol Sci., **3** , **11** , 330 - 333.
- [8] **F. RAMADE** (1979), Ecotoxicologie, Éd MASSON,Paris.
- [9] **L. LEVESQUE** (1975). Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles. Rapport N°1 AFEE.
- [10] **L. LEVESQUE** (1976). Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles. Rapport N°3 AFEE.
- [11] **L. LEVESQUE** (1978). Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles. Rapport N°4 AFEE.
- [12] **L. LEVESQUE** (1979). Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles. Rapport N°6 AFEE.
- [13] **F. MEINK, N. STOOF, H. KOHLSCHÜTTER**, (1982). Les eaux résiduaires industrielles. Ed. MASSON, Paris
- [14] **I. BOURDIAL** (1988). Tous empoisonnés aux métaux lourds. Sci. et Vie, 852, 25-30
- [15] **O.M.S** (1978). Critères d'hygiène de l'environnement. 3 plomb. Ed. O.M.S. Genève.

- [16] **J. LEDERER** (1978). L'hygiène alimentaire: Les intoxications alimentaires. Encyclopédie moderne Tome 4. Ed. MALOINE, Paris.
- [17] **K, ZAOURAR, M. FOURAR et S. CHEGROUCHE** (1996). Détermination du mécanisme d'extraction par solvant du zinc par un acide organophosphoré. Congrès GAGEP Alger.
- [18] **A.P.S.** (1996) Alerte à la pollution. Journal LIBERTE 28 Fev.
- [19] Symposium International sur la pollution des eaux marines (1991).Casablanca
- [20] **V, MOSES et R.E.CAPE.** (1991). Biotechnology: the science and the business. Éd HARWOOD Academic publisher.
- [21] **DEGREMONT** (1978) Memento technique de l'eau. Éd. Techn. et Doc. Lavoisier, Paris.
- [22] **C. ABDELOUAHAB** (1987). Elimination sur quelques argiles bentonitiques algériennes de métaux lourds présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd (II) et Zn (II). Thèse de Magister U.S.T.H.B Alger.
- [23] **R. THOMAZEAU** (1981). Stations d'épuration: eaux potables - eaux usées. Éd. Techn. et Doc. Lavoisier, Paris.
- [24] **W.W. ECKENFELDER** (1982). Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Éd. Techn. et Doc. Lavoisier, Paris.
- [25] **R. WEINER** (1975). Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux . Éd. EYROLLES, Paris
- [26] **H. F. STEGER** (1973). Fourth mines branch seminar on environmental improvement . REP-ADM, 73,1.
- [27] **A. KAPOOR et T. VIRARAGHAVAN** (1995) Fungal biosorption - an alternative treatment option for heavy metal bearing wastwaters: A review. Bioresource technol., 53 , 195-206
- [28] **C.E. CHITOUR** (1992). Physico-chimie des surfaces. Éd. O.P.U, Alger.
- [29] **D.M. RUTHVEN** (1984). Principales of adsorption and adsorption processes. Éd. WILLEY, New York.
- [30] **D. PIOT.** (1988). Etude de l'adsorption rapide d'un filtre au charbon actif biologique. Mémoire de M. Sc. A. École Polytechnique Montréal.
- [31] **LAGERGREEN** (1973). Eur. Polymer J., 9, 524.



- [32] **M. JANSON-CHARRIER, E. GUIBAL, J. ROUSSY, B. DELANGHE et P.LECLOIREC** (1996) Vanadium (IV) Sorption by chitosan: Kinetics and equilibrium. *Wat. Res.*, **30**, 2, 465-475
- [33] **G. Mc KAY** (1991). Two solutions to adsorption equations for pore diffusion. *Water, air and soil pollution*. **60**, 12, 117.
- [34] **W. J. WEBER et J.C. MORRIS** (1962). Advances in water pollution research: *Ind. Proc. Int. Conf. on water pollution Symp.*, **2**, 231-266.
- [35] **K. URANO et H. TACHIKAWA** (1991). Process development for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbant. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**. 1897-1899.
- [36] **A. NAMANE** (1991). Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique du système phenol-charbon actif. Thèse de Magister. E.N.P. Alger.
- [37] **A.S. MICHAELIS** (1952). Simplified method of interpreting Kinetic data in fixed-bed. *Ind. and Eng. Chem.*, **44**, 8, 1922-1929
- [38] **G. M. LUKCHIS** (1952). *Chem. Eng.*, **80**, 6, 111-115
- [39] **C. NAMASIVAYAM et K. RANGANATHAN** (1995). Removal of Cd (II) from wastewater by adsorption on waste Fe (III)/Cr (III) hydroxyde. *Wat. Res.*, **29**, 7, 1737-1744
- [40] **M. TSEZOS et B. VOLESKY** (1982). The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotech. Bioeng.*, **24**, 385-405.
- [41] **J. BERTHELIN** (1987). Des bactéries pour extraire des métaux. *La recherche*, **18**, 188, 720-724
- [42] **J. PELMONT** (1993). Bactéries et environnement. Éd. P.U.G., Grenoble.
- [43] **J.C. ROUX** (1993). Purification of heavy metal loaded waste water by biosorption on fungal by-products. *CEA.CENG.*, 1-2.
- [44] **A. ENGL, C. THOMAS et B. KUNZ** (1995) Biosorption of heavy metal by *Paracoccus denitrificans*. 9<sup>th</sup> forum for appl. biotechnol. *Gent.*pp.2589-2592.
- [45] **J. REMACLE, I.MUGURUZA et M. FRANSOLET.** (1992). Cadmium removal by a strain of *Alcaligenes Denitrificans* isolated from a metal-polluted pond. *Wat. Res.*, **26**, 7, 923-929
- [46] **J. REDFEARN** (1984). *Citrobacter* accumulates heavy metals. *Microbiol. Sci.*, **1**, 2, 53

- [47] **W. HARTMEIER et A. BERENDS** (1995). Biosorption of heavy metals by *Bacillus Amylolique faciens*: Contribution of cell wall components. 9<sup>th</sup> forum for app. biotech. F.A.A.B.S, Gent. pp 2585-2588.
- [48] **T.J. BUTTER, L.M. EVISION, T.C. HANCOCK et F.C. HOLLAND.** (1995). Removal and recovery of cadmium from dilute aqueous streams by biosorption, elution and electrolysis. 9<sup>th</sup> forum for appl. biotechnol., Gent. pp.2581-2583.
- [49] **N. KUYUCAK et B. VOLESKY.** (1989). Accumulation of Cobalt by marine alga. *Biotech. Bioeng.*, **33**, 315-822.
- [50] **N. MILANDE, J.C. ROUX et E. FOUREST.** (1993). Utilisation de champignons filamenteux pour la récupération de métaux dans les effluents industriels. Récent progrès en génie des procédés. **25**, 7, 19-24.
- [51] **J.M. TOBIN, D.G. COOPER et R.J. NEUFELD.** (1984). Uptake of metal ions by *Rhizopus* biomass. *App. Environ. Microbiol.*, **47**, 4, 821-824.
- [52] **M. TSEZOS et B. VOLESKY.** (1981). The mechanism of thorium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotech. Bioeng.*, **23**, 583-604.
- [53] **E. GUIBAL, C. ROULPH et P. LECLOIREC.** (1992). Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor miehei*, pH effect on mechanisms and performances of Uptake. *Wat. Res.*, **26**, 8, 1139-1145
- [54] **W, GERALD, STRANDBERG, E. STARLING, I.I. SHUMATE, R. JOHN et J.R. PARROTT.** (1981). Microbial cells as biosorbents for heavy metals: accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. *App. Environ. Microbiol.*, **41**, 1, 237-245
- [55] **J.C. ROUX, E. FOUREST et N. MILANDE** (1993). Le champignon prise le métal. *Biofutur. Dec.*
- [56] **B. HOYLE et J.J. BEVERIDGE** (1983). Binding of Metallic ions to the outer membrane of *Echerichia coli*. *App. Environ. Microbiol.*, **46**, 3, 749-752
- [57] **T.J. BEVERIDGE et S.F. KOVAL** (1981). Binding of metals to cell envelopes of *Escherichia coli* K-12. *App. Environ. Microbiol.* **42**, 2, 325-335.
- [58] **L. COMPANELLA, E. CARDARELLI, M. CORDATORE et L. PATROLECCO** (1995). Environmental protection by fungal activity. 9th forum of appl. Biotechnol., Gent. pp2545-2553.
- [59] **M. TSEZOS** (1983). The role of chitin in uranium adsorption by *R. arrhizus*. *Biotech. Bioeng.*, **25**, 2025-2040.

- [60] **S.G. WALKER, C.A. FLEMMING, F.G.FERRIS, T.J. BEVERIDGE et G.W. BAILEY** (1989). Physico-chemical interaction of *Escherichia coli* cell envelopes and *Bacillus subtilis* cell walls with two clays and ability of the composite to immobilize heavy metals from solution. *App. Environ. Microbiol.*, **55**, **11**, 2976-2984.
- [61] **L. LECLERC, D. TIZERD** (1983) *Microbiologie générale*. Éd. DOIN, Paris
- [62] **M. DOMMERGUES et L. MANGE** (1970). *Ecologie microbienne du sol*. Éd. Masson. Paris.
- [63] **MEYER** (1984). *Cours de microbiologie générale*. Éd. DOIN, Paris.
- [64] **H. HACENE** (1986). Détermination des actinomycètes producteurs d'antibiotiques isolés du sol de trois palmerais du sud-ouest Algérien. Thèse de Magister U.S.T.H.B. Alger.
- [65] **R. SCRIBAN** (1982). *Biotechnologie*. Tech. et Doc. Lavoisier. Paris. pp.591.
- [66] **J.P. LARPENT et J.J. SANGLIER** (1989). *Biotechnologie des antibiotiques*. Éd. MASSON. Paris. pp.481
- [67] **TIRABY et ETIENNE** (1983). L'avenir des *Streptomyces*. *Biofutur*. **33**,37.
- [68] **I. NAUMOVA** (1988). The teichoic acids of actinomycetes. *Microbiol. Sci.*, **5**, **9**, 275-278.
- [69] **J. RODIER** (1984). *L'analyse de l'eau*. Éd. DUNOD. Paris.
- [70] **M.A. SAMPEDRO, A. BLANCO, M.J. LAMA et J.L. SERRA**. (1995). Sorption of heavy metals to *Phormidium laminosum* biomass. *Biotech. App. Biochem.* **22**, 355-366.
- [71] **M. TSEZOS, R.G.L. Mc CREDY et J.P. BELL**. (1989). The continuous recovery of uranium from biologically leached solutions using immobilized biomass. *Biotech and Bioeng.*, **34**, 10-17
- [72] **A. WOLBOSKA**. (1989). Adsorption on activated carbon of p-Nitrophenol from aqueous solution. *Wat. Res.*, **23**, **1**, 85.
- [73] **L. DE ROME, G.M. GADD** (1987). Copper adsorption by filamentous fungi. *Appl. Microbiol. Biotech.* **26**, 84-90.
- [74] **A. MAES, A. CREMERS** (1975). *Soil Sci.*, **119**, **8**, 198
- [75] Journal officiel de la république algérienne N°46 du 14 juillet 1993.

- [76] **N. KUYUCAK et B. VOLESKY** (1988). Desorption of cobalt-Laden Algal Biosorbent. *Biotech. and Bioeng.*, **33**, 815-822.
- [77] **J.C. ROUX, B. LHOMME, E. FOUREST.** Biosorption of heavy metals (Co(II), Zn(II), and Ni(II)) by the mycelial dead biomass of filamentous fungus: *Rhizopus arrhizus*. IX international symposium Biohydrometallurgy. September 9-13, 1991 TROIA. Portugal.
- [78] **J. YON** (1969). Structure et dynamique conformationnelle des protéines. Éd. HERMANN, Paris.
- [79] **A. L. LEHNINGER** (1977) *Biochimie*. 2<sup>e</sup> Édition. FLAMMARION, Paris.
- [80] **F. CHAPEVILLE, H. CLAUSER** (1974) *biochimie*. Éd. HERMANN, Paris.

# ANNEXES

ELECTROPHORETIC MOBILITY AND ZETA POTENTIAL DATA SHEET

for

ZETA POTENTIAL ANALYZER

Sample Identification STREPTOMYCES RIMOSUS Date \_\_\_\_\_

~~BIOMASS SUSPENSION~~ By \_\_\_\_\_

Slurry Preparation 1 g IN 150 CC DE IONISED WATER  
 $d_p = 140 - 250 \mu m$

Slurry Resistance 4000 ohms Liquid Density,  $\rho_1$  0.9982 g/cc

Concentration 20 wt % solids Viscosity,  $\eta$  0.01005 poise

Temperature 20 °C Dielectric Constant, D 80.36

Sample Density,  $\rho_p$  . . . . . 1.31 g/cc

Conductivity Cell Constant 0.803 cm<sup>-1</sup> Current, I 0.006 amperes

Function Switch Set to + Test Time of Test, t 150 seconds

Final Weight of Cell, Sample and Filling Stem . . . . . 34.4300 g

Initial Weight of Cell, Sample and Filling Stem . . . . . 34.3483 g

Weight Change . . . . .  $\Delta W =$  0.0817 g

$$\phi = \frac{(\text{weight fraction solids} \div \rho_p)}{(\text{weight fraction solids} \div \rho_p) + (\text{weight fraction liquid} \div \rho_1)}$$

Volume Fraction of Solids . . . . .  $\phi =$  0.1320

$$v_E = \frac{\Delta W \cdot \text{conductivity cell constant}}{\text{slurry resistance} \cdot t \cdot I \cdot \phi(1-\phi) (\rho_p - \rho_1)}$$

Electrophoretic Mobility . . . . .  $v_E =$   $-5.1 \cdot 10^{-4}$  cm/sec per volt/cm

$$\zeta = \frac{(36 \times 10^4) \pi \cdot v_E \cdot \eta}{D} = \frac{(1.131 \times 10^6) v_E \cdot \eta}{D} = \frac{-1.131 \times 10^6 \times 5.1 \times 10^{-4} \times 0.01005}{80.36}$$

Zeta Potential . . . . .  $\zeta =$  -0.072 volt(s)

NOTE: When the cell electrode is positive (+) and material migrates into the cell, the particles are negatively charged and, by convention, the electrophoretic mobility is negative (-).



ELECTROPHORETIC MOBILITY AND ZETA POTENTIAL DATA SHEET

for

ZETA POTENTIAL ANALYZER

Sample Identification STREPTOMYCES RIMOSUS Date \_\_\_\_\_

BIOMASS SUSPENSION By \_\_\_\_\_

Slurry Preparation 1g IN 150 CC DESIONISED WATER  
 $d_p = 630 - 710 \mu m$

Slurry Resistance <u>1315</u> ohms	Liquid Density, $\rho_1$ <u>0.9982</u> g/cc
Concentration <u>20</u> wt % solids	Viscosity, $\eta$ <u>0.010050</u> poise
Temperature <u>20</u> °C	Dielectric Constant, D <u>80.36</u>
Sample Density, $\rho_p$ . . . . .	<u>1.30</u> g/cc
Conductivity Cell Constant <u>0.803</u> cm <sup>-1</sup>	Current, I <u>0.007</u> amperes
Function Switch Set to <u>+</u> Test	Time of Test, t <u>150</u> seconds

Final Weight of Cell, Sample and Filling Stem . . . . . 34.3528 g  
 Initial Weight of Cell, Sample and Filling Stem . . . . . 34.3400 g  
 Weight Change . . . . .  $\Delta W =$  0.0128 g

$$\phi = \frac{(\text{weight fraction solids} \div \rho_p)}{(\text{weight fraction solids} \div \rho_p) + (\text{weight fraction liquid} \div \rho_1)}$$

Volume Fraction of Solids . . . . .  $\phi =$  0.133

$$v_E = \frac{\Delta W \cdot \text{conductivity cell constant}}{\text{slurry resistance} \cdot t \cdot I \cdot \phi(1-\phi) (\rho_p - \rho_1)}$$

Electrophoretic Mobility . . . . .  $v_E =$   $-2.14 \cdot 10^{-4}$  cm/sec per volt/cm

$$\zeta = \frac{(36 \times 10^4) \pi \cdot v_E \cdot \eta}{D} = \frac{(1.131 \times 10^6) v_E \cdot \eta}{D} = \frac{-1.131 \times 10^6 \times 2.14 \cdot 10^{-4} \times 0.010050}{D}$$

Zeta Potential . . . . .  $\zeta =$  -0.024 volt(s)

NOTE: When the cell electrode is positive (+) and material migrates into the cell, the particles are negatively charged and, by convention, the electrophoretic mobility is negative (-).

