

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

M0022/03A



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

LABORATOIRE DES BIOTECHNOLOGIES  
ENVIRONNEMENTALES ET DE GENIE DES PROCÉDES

**Thèse de Magistère**

Spécialité : Génie de l'Environnement

Option : Biotechnologie

Présentée par MOHAMED ZAID BAKHTI

**THEME**

**Couplage biosorption - filtration  
d'une biomasse mycélienne pour le  
traitement des eaux chargées en zinc**

Proposée par :  
Pr. N.MAMERI

Dirigée par :  
Pr. M. N.MAMERI  
Dr. H. LOUNICI

Soutenu devant le jury composé de :

R. KERBACHI  
N. MAMERI  
H. LOUNICI  
T. AHMED ZAID  
A. SAHMOUN  
J. ARRAR

Professeur ENP  
Professeur ENP  
Maître de conférence UMMTO/ ENP  
Maître de conférence ENP  
Maître de conférence UMMTO  
Chargée de cours ENP

Président de jury  
Directeur de thèse  
Codirecteur de thèse  
Examineur  
Examineur  
Examinatrice

Décembre 2003

E.N.P, 10, AVENUE HASSEN BADI. BP182. ELHARRACH. ALGER

الهدف من هذا العمل هو دراسة مزج تقنيتين لتطهير المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة (حالة القصدير). أحدهما فيزيائية (الترشيح) والأخرى بيولوجية (الإمتزاز البيولوجي). وذلك بواسطة جسيمات أحادية الخلية "ستربتومسس ريموزوس". حيث قمنا أولاً بالدراسة التحليلية للمادة الحية الناتجة عن صناعه مضاد حيوي. ودراسة الإمتزاز البيولوجي للزنك على المواد الحية المعالجه بواسطة مادة (AET) والتنشيط بواسطة HCl. دراسة الترشيح والترشيح مع الإمتزاز البيولوجي كانت باستعمال خلية مخبر حيث قمنا بدراسة العوامل المؤثرة على الترشيح مثل الضغط والتركيز. فى المرحلة الاخيرة قمنا بدراسة الترشيح والإمتزاز البيولوجي للزنك على مرشح مكبس.

### مفاتيح الكلمات

القصدير ترشيح تحت الضغط ستربتومسس ريموزوس الإمتزاز البيولوجي

### Abstract:

The aim of this work is the study of the filtration of biomass to the biosorption of Zinc. First we start by a physicochemical analysis of the biomass *Streptomyces rimosus*; a rejection of the manufacture of antibiotics. The second stage is focalised on the biosorption in batch of zinc (II) by the pre-treated biomass by the AET (surface-active anion); and regeneration with HCl and the study the coupling of two proceed: filtration-biosorption with an aim of treating Zn(II) water charged, by using a cell of filtration. We studied the operational parameters such as the pressure and the concentration of the biomass on the properties of the cake. In the last stage, we studied the filtration of the rough biomass coupled by the biosorption of zinc on a filter press with pilot scale.

**Key words :** Zinc, AET, filtration under pressure, *Streptomyces rimosus*, biosorption.

### Résumé:

Cette étude a pour objectif l'étude de la filtration d'une boue mycélienne dans le but de traiter des eaux chargées en zinc. Au préalable, nous avons procédé à l'analyse physico-chimique de la biomasse *Streptomyces rimosus* épuisée par la sorption du métal Zn(II). Une étude sur la régénération de cette biomasse a été effectuée, nous avons optimisé l'étape de prétraitement en ajoutant un tensio-actif anionique le TEA.

Nous avons procédé à l'étude de la filtrabilité de cette boue à l'échelle laboratoire à l'aide d'une cellule type DU PONT de notre conception avant d'étudier le couplage des deux procédés: filtration-biosorption en utilisant une cellule de filtration. On a étudié les paramètres opératoires tels que l'influence de la pression et la concentration de la biomasse sur les propriétés du gâteau. Dans la dernière étape, nous avons étudié la filtration de la boue brute couplée par la biosorption du zinc sur un filtre-pressé à l'échelle pilote.

**Mots clés :** Zinc, TEA, filtration sous pression, *Streptomyces rimosus*, biosorption.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# INTRODUCTION

# Dédicaces

• *Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents.*

- *Mes chères sœurs et frères.*
- *A toute ma grande famille.*
- *Et à tous mes amis.*
- *Et enfin à ceux et celles qui m'ont aidé et soutenu.*
- *Sans oublier mes adorables nièce Samira Maroua et neveu Mohammed Amine Hassan.*
  
- *Et à la mémoire des gens qui me sont chers.*

# Remerciements

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

*Ce travail a été réalisé d'une part au Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procèdes (BIOGEP) de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la Direction de Monsieur le Professeur N.Mameri et du Monsieur le Docteur H.Lounici et d'autre part au niveau du hall de génie chimique.*

*Mes premiers remerciements vont au Pr. N.Mameri de m'avoir proposé ce sujet et de m'avoir accepté au sein de son laboratoire et de m'avoir soutenu tout au long de mon parcours. Son encadrement et ses conseils m'ont beaucoup appris.*

*Je ne peux oublier mon co-promoteur le Dr H. Lounici qui était à mes côtés et qui m'a beaucoup aidé dans la réalisation pratique de ma thèse, sans oublier la correction du manuscrit.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur R. Kerbachi, pour l'honneur qui il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Je suis très honoré de compter parmi les membres du jury Mr A. Sahmoun et Melle Arrar, ainsi que Mr Ahmed Zaid dont je le remercie pour sa disponibilité à mon égard et son aide.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement les membres du jury qui ont accepté de juger mon travail.*

*J'adresse aussi mes remerciements à Mme Djabari pour son aide.*

*Les gens et les amis qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre sont nombreux: je ne peux les citer tous et qui ils trouvent ici tous mes remerciements et ma gratitude.*

*Mais je tiens à citer quelques-uns :*

*Élhadj, Hanni, Abdelkader, Mohamed, Amine, Abdearhman. Rhéda, Yacine.,*

*Mon ami Mohamed Kodja, chercheur au CRD, pour les analyses.*

*Mes remerciements s'adressent également à Mahfoud et Hamida*

*Et enfin mes collègues du Département de Génie de l'Environnement.*

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Principaux Abréviations et Symboles	
Introduction Générale	1

## Revue Bibliographique

<b>Chapitre I</b>	
<b>Généralité Sur La Pollution Des Métaux Lourds En Milieu Aquatique</b>	<b>3</b>
I.1 Introduction	3
I.2 Définition des métaux lourds :	3
I.3 Normes de rejet	4
I.4 Toxicité des Métaux lourds	5
I.4.1 Notions de Toxicité :	5
I.4.2 Manifestation de la toxicité	5
I.5 La pollution des métaux lourds :	6
I.5.1 L'Aluminium (Al)	6
I.5.2 L'arsenic (As):	6
I.5.3 Le Cadmium	7
I.5.4 Le Chrome	8
I.5.5 Le Cobalt	8
I.5.6 Le Cuivre	9
I.5.7 Le Fer	9
I.5.8 Le Mercure	10
I.5.9 Le Nickel	11
I.5.10 Le plomb	11
I.5.11 Le Zinc	11
I.6 La pollution par les métaux lourds en Algérie :	14

<b>Chapitre II</b>	
<b>Méthode D'élimination Des Métaux Lourds</b>	<b>15</b>
II.1 Introduction	15
II.2 Méthodes de traitement des eaux métallifères	15
II.2.1 L'adsorption	15
II.2.2 La coagulation	15
II.2.3 La Précipitation Chimique	15
II.2.4 La Réduction	16
II.2.5 L'électrolyse	16
II.2.6 L'électroflottation l'électrocoagulation- l'électrofloculation	17
II.2.7 L'échange d'ions	18
II.2.8 Les techniques électromembranaires ou électrolyse avec séparation	19

II.2.8.a L'électrodialyse	19
II.2.8.b L'électro-électrodialyse	21
II.2.9. Les techniques membranaires	21
II.2.9.1 Les techniques de filtration	22
II.2.9.2 L'osmose inverse	22
II.2.10. L'évaporation	23

### Chapitre III

<b>Aperçu sur l'adsorption</b>	<b>25</b>
III.1 Définition	25
III.2 Les types d'adsorption	25
III.2.1 Adsorption physique	26
III.2.2 Adsorption chimique	26
III.3 Les Isothermes D'adsorption	27
III.4 Les principales équations des isothermes d'adsorption	28
III.4.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir	28
III.4.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich	29
III.4.3 Isotherme De Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.)	29
III.5 Cinétique De L'adsorption En Phase Liquide	30

### Chapitre IV

<b>Biosorption des Métaux Lourds</b>	<b>31</b>
IV.1 Définitions	31
IV.2 Mécanisme de la Biosorption	32
IV.3 Revue bibliographiques sur la biosorption des métaux lourds	33
IV.3.1 Bio sorption sur les bactéries	33
IV.3.2 Bio sorption sur les Champignons	34
IV.3.3 Biosorption sur les levures	36
IV.3.4 Biosorption sur les algues	37
IV.3.5 Interaction boues et métaux lourds	37
IV.4 Biomasse Streptomyces rimosus	38
IV.4.1 Structure chimique de la paroi cellulaire de streptomyces rimosus	38
IV.4.1.1 Peptidoglycane	38
IV.4.1.2 Acide Téichoïques	40

### Chapitre V

<b>Généralité sur la Filtration</b>	<b>42</b>
V.1 Introduction et Généralité	42
V.2 - Les modes de filtration	43
V.2.1 Filtration sur support	43
V-2-2 Filtration en profondeur	43

V.3	Mécanismes de filtration	43
V.3.1	Mécanisme de capture	43
V.3-2	Mécanisme de fixation	44
V.3-3	Mécanisme de détachement	44
V.4	Eléments de la théorie de la filtration idéale	44
V.4.1	Équation Différentielle De Base	44
V.4.2	Types de filtration	48
V.4.2.1	Filtration à débit et à pression variables	48
V.4.2.2	Filtration à débit constant	48
V.4.2.3	Filtration à pression constante	48
V.4.3.	Les Paramètres de Filtration	48
V.3.1	La Résistance Spécifique À La Filtration ( r ou RSF )	48
V.3.2	Le Coefficient De Compressibilité ( S )	50
V.3.3	La Siccité Limite ( S <sub>l</sub> )	51
V.3.4	Évaluation et développement du coefficient de recouvrement $\beta$	51
V.5	Gâteaux compressibles	52
V5.1	Relations de bases	52
V.5.2	Le calcul des propriétés locales du gâteau de filtration	54
V.6	Test de Filtrabilité	57
V.7	Principaux Types De Filtres Industriels	58
V.8	Filtre-presse	58

## Partie Expérimentale

### Chapitre VI

<b>Analyse de la biomasse</b>	<b>62</b>	
VI.1	Prétraitement du biosorbant	62
VI.2	Caractéristiques physiques du biosorbant	62
VI.2.1.	Matériels et méthodes	62
VI.2.1.a	Granulométrie	62
VI.2.1.b	Humidité	62
VI.2.1.c	Densité réelle	62
VI.2.1.d	Densité apparente	63
VI.2.1.e	Porosité	63
VI.2.1.f	Volume poreux total	63
VI.2.1.g	Porosité totale	64
VI.2.2	Caractéristiques physiques de la biomasse S rimosus	64
V.3	Propriétés structurales de la biomasse	65
V.3.1	Analyse par fluorescence X	65
VI.3.2	Microscope électronique à balayage (M. E. B.)	65
VI.3.3	Analyse par I.R	71

## Chapitre VII

<b>Etude de la biosorption</b>	<b>76</b>
VI.1- Introduction	76
VI.2- Matériels et méthodes	77
VII.3- Influence du prétraitement chimique du biosorbant	77
VII.4 Influence de la concentration du TEA	82
VII.5 Influence du rapport biomasse/volume du TEA	84
VII.6 Influence de la granulométrie	86
VII.7 Influence du temps de contact	88
VII.8 Equilibre de biosorption du Zn (II)	89
VII.10 Application de la loi de Langmuir à l'adsorption du zinc par la biomasse traitée par le TEA	90
VII.11 Application de la loi de Freundlich à l'adsorption du zinc par la biomasse traitée par le TEA	91
VII.12. Régénération de la biomasse	93

## Chapitre VIII

<b>Essai de Filtration de la Biomasse sur une Cellule de Filtration</b>	<b>95</b>
VIII.1 But des essais de la cellule de filtration	95
VIII.2 Hypothèses de travail	95
VIII.3 Matériels et méthodes	95
VIII.3.1 L'appareillage de filtration	95
VIII.3.2 Mode opératoire	96
VIII.4 Résultats et Discussion	97
VIII.4.1 Calcul de la résistance spécifique à la filtration	97
VIII.4.2 Le Calcul du coefficient de tassement et son évolution	98
VIII.3 Les variations du taux d'humidité et de la siccité avec la pression et la concentration	100
VIII.4 La Variation de la porosité en fonction de la pression et de la teneur en boue	101
VIII.5 Etude du couplage-biosorption filtration sur cellule	102
VIII.5.1 Essai de décantation	103
VIII.5.2 Combinaison de réacteur en batch et processus de la filtration	104

Chapitre IX	
Etude du Couplage-Biosorption sur Filtre-presse	105
IX.1 Matériel et méthodes	105
IX.2.1 Description De L'unité De Filtration	105
IX.2.2 Mode Opératoire	107
IX.1.3 Analyse	108
IX.1.4- Paramètres d'étude	108
IX.1.5- Hypothèses de travail	109
IX.1.6- Prétraitement du biosorbant	109
IX.2. Résultats et Interprétation	109
IX.2.1 Commentaire	109
IX.2.2 Evolution du volume et temps de filtration	110
IX.2.3 Humidité, Siccité et Porosité	110
IX.2.4- pH et turbidité	115
IX.2.5- Filtrabilité et quantité de gâteau déposé	115
IX.2.6- Résistance spécifique à la filtration	117
IX.2.7- Coefficient de tassement	120
IX.2.8- Quantité de zinc fixé	122
Conclusion Générale	123
Références	126
Annexe	133
Publication	136

## Liste des Figures

### Chapitre I

- Figure 1 : Schéma d'une électrolyse simple
- Figure 2 : Schéma d'un électrocoagulateur
- Figure 3 : Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur
- Figure 4 : Schéma de l'électro-électrodialyseur dans le cas de la régénération du chrome
- Figure 5 : Principe de fonctionnement des filtrations frontales et tangentielles
- Figure 6 : Place de l'évaporateur dans une chaîne de traitement de surface

### Chapitre IV

- Figure 1 : Principes de l'architecture du peptidoglycane
- Figure 2 : Structure chimique du glycérol phosphate

### Chapitre V

- Figure 1 : Filtration sur support : Schéma de principe
- Figure 2 : Courbe donnant  $t/V$  en fonction de  $V$ .
- Figure 3 : Détermination du coefficient de compressibilité
- Figure 4 : Diagramme schématique du gâteau de filtration

### Chapitre VI

- Figure 1 : Analyse granulométrique de la biomasse
- Figure 2 a : Observation de *S. rimosus* au microscope électronique à balayage (Gx1463)
- Figure .2 b : Observation de *S. rimosus* au microscope électronique à balayage (G x 2403)
- Figure .2c : Observation de *S. rimosus* au microscope électronique à balayage (GX 2842)
- Figure .2 d : Observation de *S. rimosus* au microscope électronique à balayage (G x 4807)
- Figure 3.a : Spectre IR de la biomasse brute (1998)
- Figure 3.b : Spectre IR de la biomasse prétraitée par le TEA (1998)
- Figure 3.c : Spectre IR de la biomasse brute (2000)
- Figure 3.d : Spectre IR de la biomasse brute saturée par le zinc (gâteau) (2000)

### Chapitre VII

- Figure VII.1 : Dispositif Expérimental pour la biosorption en batch
- Figure VII.2.a : Capacité d'adsorption de Zn (II) pour les différents prétraitements de *S.rimosus*
- Figure VII.2.b : Pourcentage de biomasse récupérée pour les différents prétraitements de *S.rimosus*
- Figure VII.3.a : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration du TEA
- Figure VII.3.b : Evolution de pourcentage de biomasse récupérée en fonction de la concentration du TEA
- Figure VII.4 : L'allure de l'évolution du pH du filtrat après prétraitement en

- fonction de la concentration en TEA
- Figure VII.5 : Effet du rapport R sur la capacité de fixation du zinc et sur la perte de masse après prétraitement avec TEA
- Figure VII.6 : Evolution du pH du filtrat en fonction du rapport de masse du biosorbant/volume du TEA
- Figure VII.7 : Variation de la capacité d'adsorption des ions Zn(II) en fonction des différentes granulométries pour une biomasse brute et prétraité par le TEA.
- Figure VII.8 : Evolution de la capacité d'adsorption des ions Zn (II) par *S. rimosus* prétraitée par le TEA en fonction du temps
- Figure VII.9 : Isotherme d'adsorption des ions Zn (II) par *S.rimosus* prétraitée par Le TEA à T =22°C
- Figure VII 10 : Transformée linéaire du modèle de Langmuir pour la biomasse prétraitée (TEA) à 22°C
- Figure VII 11 : Transformée linéaire du modèle de Freundlich pour la biomasse prétraitée (TEA) à 22 °C.
- Figure VII12 : Régénération de la biomasse à différents rapports de la masse du biomatériau sur le produit de lavage (Rc). HCl 0.1mo ldm-3

### Chapitre VIII

- Figure 1 : Cellule de test de filtration sous pression
- Figure 2 : Volume occupé par la biomasse en fonction temps dans l'essai de décantation

### Chapitre IX

- Figure IX.1 : Description De L'unité De Filtration
- Figure IX.2 : Evolution du volume du filtrat avec le temps dans le cas du filtre-  
presse
- Figure IX.3.a : Evolution de la pression avec le temps pour différentes teneurs en  
biomasse et types de toiles (essais 1 et 2)
- Figure IX.3.b : Evolution de la pression avec le temps pour différentes teneurs en  
biomasse et types de toiles (essais 2 et 3) .
- Figure IX.4 : Evolution du débit en fonction du temps dans le cas du filtre-  
presse
- Figure. IX.5 : Evolution du pH avec les conditions opératoires
- Figure. IX.6 : Evolution de la Turbidité avec les conditions opératoires
- Figure X.7 : Evolution de t/V en fonction de V dans le cas du filtre-presse
- Figure X.8 : Détermination du coefficient de tassement  $\beta$  dans le cas du filtre-  
presse

### Annexes :

- Figure A.1 : Schéma de l'appareillage du dosage potentiométrique du Zn (II)
- Figure A.2 : Courbe d'étalonnage du rotamètre

## Chapitre I

Tableau 1 : Normes Algériennes

Tableau 2 : Normes européennes sur les métaux lourds

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du Zinc

## Chapitre II

Tableau.1 : Avantages et inconvénients de l'électrolyse simple

Tableau 2 : Avantages et inconvénients de l'électroflottation-électrocoagulation

Tableau 3 : Avantages et inconvénients de l'électrodialyse

Tableau 4 : Les avantages et les inconvénients de l'électro-électrodialyse

Tableau.5 : Avantages et inconvénients des techniques de filtration

Tableau 6 : Avantages et inconvénients de l'osmose inverse

Tableau 7 : Avantages et inconvénients de la technique d'évaporation

Tableau 8 : Comparaison des différentes technologies D'élimination des métaux

## Chapitre III

Tableau 1 : Comparaison entre la physicosorption et la chimiosorption

## Chapitre IV

Tableau 1 : Capacité maximale de fixation de certains métaux lourds par R.arrhizus

Tableau 2 : Capacité maximale de fixation du zinc par différentes biomasses

## Chapitre V

Tableau 1 : Principaux types de filtres industriels

## Chapitre VI

Tableau 1 : Caractéristiques physiques de la biomasse brute S.rimosus

Tableau 2 : Granulométrie de la biomasse

Tableau 3 : Résultats de l'analyse par fluorescence X de la biomasse.

Tableau 4 : Composition de la biomasse en éléments volatils.

Tableau 5 : Identification des spectres IR

## Chapitre VII

Tableau 1 : Conditions des différents prétraitements du biosorbant

Tableau 2 : Les colorations et les problèmes de filtration rencontrés au cours des prétraitements chimiques.

Tableau 3 : cycles de biosorption-régénération du Zn avec les bioparticules en mode batch

## Chapitre VIII

Tableau 1 : Les résistances spécifiques à différentes pressions et à différentes teneurs en boue. ( $\times 10^{12}$ )

Tableau 2 : Coefficients de tassement à différentes pressions et à différentes teneurs en boue

Tableau 3 : La variation de l'humidité H en fonction de la pression et de la teneur en boue.

Tableau 4 : La variation de la siccité S en fonction de la pression et de la Teneur en boue.

Tableau 5 : La variation de la porosité  $\varepsilon$  en fonction de la pression et de la teneur en boue

Tableau 6 : Effet du temps de contact sur les performances du biosolide avec le procédé complet combinant un réacteur en batch et une filtration sous pression.  $\Delta P = 0.5 \times 10^5$  Pa

## Chapitre IX

Tableau.1 : Humidité, siccité et porosité des gâteaux de filtration du filtre-presse en fonction de la pression et de la teneur de la boue

Tableau. 2 : Variation du pH et de la turbidité du filtrat du filtre-presse en fonction de la pression et de la teneur de la boue

Tableau. 3 : Caractéristiques du filtrat en fonction de la pression et la concentration  $C_B$

Tableau.4 : Variations de la RSF pour les essais du filtre-presse en fonction de la pression et de la teneur de la boue

Tableau.5 : Variations du coefficient de tassement pour les essais du filtre-presse en fonction de la pression et de la teneur de la boue

Tableau.6 : Capacité de fixation du Zn par la biomasse (Analyse par fluorescence des rayons x du gâteau).

## Principaux Abréviations et Symboles

- A : Surface de filtration ( $m^2$ )  
 B : perméabilité du gâteau ( $m^2$ )  
 C : Concentration de Zn(II) au temps t ( $mg\ dm^{-3}$ );  
 C<sub>c</sub> : Concentration de l'agent de désorption ( $mg\ dm^{-3}$ );  
 C<sub>TEA</sub> : Concentration initiale du tensio-actif anionique enzymatique ( $mg\ dm^{-3}$ );  
 C<sub>B</sub> : Concentration initiale de la biomasse ( $mg\ dm^{-3}$ );  
 C<sub>o</sub> : Concentration initiale de Zn(II) ( $mg\ dm^{-3}$ );  
 H : rapport du gâteau humide sur le gâteau sec  
 I<sub>M</sub> : Indice de Mohlman (ml/g).  
 M : Mass de la biomasse (kg);  
 MS : Matière sèche (g/l).  
 PS : Taille de la particule (m);  
 P<sub>s</sub> : Pression de compression (de contact) (Pa)  
 Q : Débit du filtrat ( $m^3/l$ ).  
 R : Rapport de la biomasse au volume de la solution de TEA ( $mg\ dm^{-3}$ );  
 R<sub>c</sub> : Rapport de la biomasse au volume de l'agent de désorption HCl  
 0.1 mol  $dm^{-3}$  ( $mg\ dm^{-3}$ );  
 R<sub>g</sub> : Résistance du gâteau ( $m^{-1}$ )  
 R<sub>f</sub> : Résistance du filtre ( $m^{-1}$ )  
 r : Résistance spécifique à la filtration ( $m\ kg^{-1}$ );  
 r<sub>o</sub> : Résistance spécifique à  $\Delta P = 0$  ( $m\ kg^{-1}$ );  
 s : Coefficient de compressibilité (adimensionnel)  
 S : Siccité  
 T : Température ( $^{\circ}C$ );  
 t : Temps expérimental (s);  
 t<sub>c</sub> : Temps de désorption (s);  
 V30 : Volume occupé par la boue après 30mn de décantation (ml/l).  
 V : Volume du filtrat ( $cm^3$ );  
 V<sub>i</sub> : Volume initial du réacteur batch ( $cm^3$ );  
 X : Capacité de fixation du Zn(II) par la biomasse ( $mg\ Zn(II)\ g^{-1}\ biomass$ );  
 w : Poids de la biomasse fixée par unité du volume du filtrat (g/l);  
 $\alpha$  : Résistance spécifique à V=0 ( $m\ kg^{-1}$ );  
 $\beta$  : Coefficient tassement du gâteau de filtration (adimensionnel)  
 $\epsilon$  : Porosité du gâteau  
 $\eta$  : Viscosité (Pa s);  
 $\rho$  : Masse volumique du filtrat ( $kg/m^3$ )  
 $\rho_s$  : masse volumique du gâteau sec ( $kg/m^3$ )  
 $\omega$  : quantité de gâteau sec déposé par unité d'aire de filtration ( $kg/m^2$ )..  
 $\Delta P$  : Pression transe membranaire (Pa)

# REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

## Introduction Générale

---

De nos jours, la pollution de l'environnement est devenue par la force des choses, une réalité quotidienne. Elle touche presque tous les aspects de la vie naturelle ; et comme cette pollution a de multiples formes, on trouve que celle des eaux occupe une place importante à cause des dégâts qu'elle peut occasionner. Particulièrement la pollution engendrée par les métaux lourds. Ces derniers sont vitaux pour les êtres vivants à des doses faibles ; mais ils deviennent toxiques à des teneurs élevées.

Les espèces métalliques rejetées dans l'environnement par les activités industrielles ont tendance à persister indéfiniment, faisant circuler et s'accumulent finalement dans la chaîne alimentaire, devenant une menace sérieuse à l'environnement (**Kapoor et Virarghaven, 1995**).

L'utilisation des métaux et les éléments radioactifs pour les besoins du développement industriel a entraîné un accroissement de la dissémination des résidus toxiques dans l'environnement (**Roux et al. 1993**). Il en résulte un danger important pour les organismes vivants, du fait de l'accumulation des métaux lourds dans la chaîne alimentaire (**Roux et al. 1993**). La récupération des métaux lourds – zinc, cadmium, nickel, plomb, argent...dissous dans l'eau à de faibles concentrations (de 1 à 20 mg/l), s'avère peu performante et onéreuse avec les techniques actuelles (**Roux et al. 1993**).

Les traitements technologiques conventionnels comme la précipitation, la coagulation, la réduction, l'échange d'ions, les procédés membranaires (comme l'ultrafiltration, l'électrodialyse et l'osmose inverse) et l'adsorption deviennent de moins en moins efficaces et plus chères quant les concentrations sont de l'ordre de 1-100mg/l (**Kapoor et Virarghaven, 1995**).

Des prix élevés, des procédés complexes, et une efficacité d'élimination faible des procédés membranaires ont limité leur utilisation dans le déplacement des métaux lourds (**Kapoor et Virarghaven, 1995**).

Or il existe des quantités importantes de matériaux biologiques encombrants, peu ou mal valorisés, qui sont capables d'adsorber naturellement ces métaux dissous dans les effluents. Il s'agit des résidus de fermentations industrielles, constitués principalement de boues de mycélium de divers champignons filamenteux, cultivées pour produire des enzymes, des antibiotiques ou des acides organiques. (**Roux et al. 1993**). Ces propriétés d'adsorption sont liées à la composition des parois, formées de longues chaînes de polysaccharides

(chitine, chitosane, glycanes, polyuronides, mannanes, cellulose.). Ceux-ci portent de nombreux groupements anioniques, véritables pièges à cations métalliques, même lorsque ces champignons sont morts, donc insensibles à la toxicité des polluants (**Roux et al.** 1993).

Depuis que la vie est apparue sur terre, il y a environ 3.5 milliards d'années, certaines bactéries qui prolifèrent naturellement dans les roches, sont capables d'extraire des éléments métalliques en les faisant passer en solution. Ce phénomène d'extraction dans l'eau est ce qu'on appelle la lixiviation bactérienne. De même d'autres microorganismes (eubactéries, cyanobactéries, champignons filamenteux, levures, algues) ont la propriété de fixer et d'accumuler en eux des métaux tout au long de leur croissance et ainsi de participer activement à la formation de gisements métallifères (**Berthelin**, 1987).

Ces matériaux, pouvant être régénérés, s'avèrent sélectifs, performants et plus économiques que les matériaux classiques puisque ce sont des sous-produits déjà valorisés par d'autres industries. Leur utilisation semble particulièrement intéressante dans les domaines d'applications suivantes :

- Détoxification des eaux usées riches en métaux,
- Décontamination des eaux usées radioactives,
- Récupération de métaux dans les solutions de traitements des minerais,
- Récupération de métaux précieux en solutions très diluées (**Roux**, 1993).

Cette étude est une suite logique des études faites en batch et en colonne de la biosorption du zinc par *Streptomyces rimosus* (**Mameri et al.** 1999, **Adour et al.** 1999).

Le but de ces travaux de recherche consiste à réaliser des tests de biosorption du zinc par *Streptomyces rimosus*, une bactérie utilisée pour la fabrication d'un antibiotique (l'oxytétracycline), en mode batch avec traitement avec un agent tensioactif enzymatique (TEA). La deuxième partie de l'étude consiste, d'une part, à étudier la filtration de cette boue mycélienne traitée par TEA sur une cellule de filtration ; et étudier l'influence des paramètres opératoires telles que la pression et la teneur initiale de la boue sur la résistance spécifique qui permettra de mettre en évidence la compressibilité du gâteau de filtration.

En deuxième étape, des essais ont été réalisés sur une installation pilote de filtre-presse. Une attention particulière est accordée à la turbidité du filtrat, ainsi que l'évolution du pH.

Des analyses sur microscope électronique à balayage (MEB), infrarouge (IR), granulométriques ainsi qu'une analyse des éléments organiques et minéraux ont été effectuées.

# CHAPITRE I

---

---

## Chapitre I : Les métaux lourds

### I.1 - INTRODUCTION :

Des métaux dits « lourds » accompagnent de très nombreuses eaux usées industrielles ou urbaines, et même des eaux qu'on pourrait considérer « naturelles » comme le drainage des mines. Les eaux d'origine urbaine concernées sont surtout les lixiviats de décharges d'ordures ménagères, qui contiennent surtout du Zn, mais aussi du Pb, du Cu et parfois du Hg. Parmi les eaux industrielles, la métallurgie n'est pas la seule concernée. D'autres industries utilisent des métaux comme catalyseurs, la tannerie fait usage du chrome. La production des insecticides entraîne des rejets de cuivre, de même que l'élevage industriel de certains animaux dont la ration contient généralement du cuivre comme accélérateur de métabolisme. Certains colorants textiles contiennent jusqu'à 10 % de Cu et posent de ce fait problème. La préparation traditionnelle du chlore sur des cathodes de mercure entraîne évidemment des rejets de cet élément. L'industrie des peintures est également très productrice de métaux puisque les couches protectrices et pigmentaires sont souvent à base de Pb, de Cd ou de Zn [Edeline, (1993)].

Ces éléments (métaux lourds) sont soumis à des normes de rejets industriels des eaux, pour les boues d'épuration valorisables en agriculture, pour l'épandage de boues de curage de rivière... [Gaujous, (1993)].

La pollution environnementale par des métaux toxiques arrive généralement par des processus industriels et agricoles ainsi que par le traitement des ordures. Les hydrocarbures et les industries lourdes produisent 2.4 millions de tonnes de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V et Zn annuellement [Brower *et al.* (1997) cité par Pagnanelli *et al.* (2000)]. L'industrie métallurgique ajoute 0.39 millions de tonnes par an des mêmes métaux à l'environnement, tandis que l'agriculture contribue à 1.4 millions de tonnes par an. L'industrie manufacturière produit 0.24 millions de tonnes par an et le traitement des ordures ajoute 0.72 millions de tonnes par an. [Brower *et al.* (1997) cité par Pagnanelli *et al.* (2000)].

### I.2 - DEFINITION DES METAUX LOURDS :

Les métaux lourds ont été définis dès 1964 par L'*Encyclopedia of Chemical Science* [cité par Leygonie, (1993)] comme ayant une densité supérieure à 4.

Borel (1974) 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 qui est la plus communément admise est celle qui attribue le terme métaux lourds à ceux qui sont faciles

communément admise est celle qui attribue le terme 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 [Leygonie, (1993)]. La toxicologie a pris l'habitude de désigner sous le nom métaux lourds tous les métaux ayant une action toxique [Ramade, (1979)].

### I.3 - NORMES DE REJET :

Le problème de l'élimination des métaux lourds est rendu délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basses. Cependant certains métaux, tels que le Fe ou le Mn, qui les accompagnent presque toujours, peuvent être tolérés à des doses bien plus élevées.

En général les normes de rejets varient d'un pays à un autre; de même d'une industrie à une autre. Les normes de rejet prévoient généralement des seuils à ne pas dépasser pour chaque métal, ainsi qu'une valeur maximale pour la somme des concentrations individuelles, afin de tenir compte d'éventuels effets de synergie.

Les tableaux I.1 et I.2 reprennent les normes algériennes ainsi que les normes belges, italiennes et allemandes.

Tableau N°I.1 : Normes Algériennes [JO, N°46,14-07-1993]

Métal	Concentration (mg/l)
Aluminium, Al	5.0
Cadmium, Cd	0.2
Chrome III, Cr (III)	3.0
Chrome VI, Cr (VI)	0.1
Fer, Fe	5.0
Manganèse, Mn	1.0
Mercure, Hg	0.01
Nickel, Ni	5.0
Plomb, Pb	1.0
Cuivre, Cu	3.0
Zinc, Zn	5.0

Tableau n°I.2 : Normes européennes sur les métaux lourds (en mg/l)  
[Edeline, (1993)]

Pays	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr	Mn	Hg	As
Belgique	2	2	3	5	1	1	2	-	2	-	0.1	1
Italie	2	0.1	2	0.5	0.02	0.2	1	-	2	2	-	-
Allemagne	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	-	0.05	0.1

## **I.4 - TOXICITE DES METAUX LOURDS :**

### **I.4.1 - Notions de toxicité :**

A partir d'une certaine concentration, certains éléments contenus dans l'eau deviennent toxiques vis-à-vis des êtres vivants dans le milieu. Cette notion de dose est fondamentale, car la plupart des éléments, y compris les métaux lourds sont toxiques à partir de certaines doses ou vis-à-vis de certains organismes (y compris le sel, l'oxygène...).

A contrario, l'ensemble des éléments dits toxiques, ne le sont pas en deçà d'une certaine quantité, et peuvent même être utiles à faibles doses [Gaujous, (1993)].

### **I.4.2 - Manifestation de la toxicité :**

La toxicité peut se manifester :

Directement au niveau d'une espèce : on distingue alors :

- toxicité aiguë (mortalité violente de toute la population),
- toxicité subaiguë (une proportion de la population subsiste),
- Toxicité chronique (la toxicité n'apparaît qu'après une exposition à de faibles doses ayant un effet cumulatif).

• Par accumulation tout au long d'une chaîne alimentaire (bioaccumulation).

L'apparition des effets toxiques se fait au niveau des éléments terminaux de la chaîne trophique. [Gaujous, (1993)].

En ce qui concerne les métaux lourds, les risques que peuvent présenter pour l'homme dépendent non seulement de leur toxicité propre mais aussi de leur absorption et métabolisme chez l'homme. Ceci est illustré par deux exemples :

a) Les métaux alcalins forment surtout des sels solubles qui se répandent aisément dans l'environnement, sont rapidement absorbés par l'organisme et distribués dans tous les organes : ils sont également excrétés très vite ; Les métaux peuvent entrer dans l'organisme par diverses voies [Leonard, (1984)], l'absorption intestinale dépend de leur solubilité, des caractéristiques pharmacodynamiques et peut varier de quelques pourcentages à moins de 0,01 % pour les actinides.

b) Les métaux inhalés dans les poumons sont beaucoup mieux absorbés (jusqu'à 50% pour le plomb) puisqu'ils restent longtemps au même endroit ; certains métaux peuvent d'ailleurs exercer leurs effets directement dans les poumons. C'est le cas pour le chrome, le nickel ou le béryllium, l'absorption par la peau n'est pas importante que pour les composés liposolubles et en cas de contact prolongé notamment pour le chrome et le nickel [Leonard, (1984)].

La distribution dans le corps dépend du composé :

- Les métaux lourds s'accumulent souvent dans le foie et les reins ;
- Quelques-uns, comme le manganèse, présentent une affinité particulière pour le système nerveux central ou le pancréas ;
- Beaucoup de métaux se déposent dans les os et peuvent séjourner durant d'assez longues périodes de temps ; comme c'est le cas pour les terres alcalines, le plomb, les actinides, etc.... à moins qu'ils ne puissent agir sur les os eux même. Ces

métaux peuvent être complètement inertes mais continueront souvent à diffuser lentement dans le corps [Leonard, (1984)].

Les métaux lourds sont excrétés via les voies naturelles, et bien souvent, par les glandes salivaires et la bile, ce qui permet une certaine réabsorption ou encore via l'urine, les cheveux, la transpiration ou même les poumons (mercure) [Leonard, (1984)].

La toxicité d'un métal qui pénètre dans le corps dépend des propriétés spécifiques de chaque élément et notamment de son état électrochimique, de sa solubilité, de sa capacité à se lier aux biomolécules et de la stabilité de ces composés.

## **I.5 - LA POLLUTION DES METAUX LOURDS :**

### **I.5.1 - L'aluminium (Al) :**

#### **a) Origine :**

- roches, sols ;
- industrie : traitement de surface, métallurgie, industrie de l'aluminium, colorants, industrie pétrochimique ;
- traitement par floculation A.E.P (Alimentation en Eau Potable).

**b) Effets écologiques :** peu d'effets toxiques pour les doses de plusieurs dizaines de mg/l et jusqu'à 1 g/l sur la plupart des organismes suivants [Gaujous, (1993)].

Pour les végétaux, les sels solubles d'aluminium aussi bien que l'hydrate d'alumine, abaissent fortement l'absorption de l'acide phosphorique. L'aluminium exerce en outre, sur les végétaux, une action physiologique toxique indirecte (intoxication des racines) [Meinck *et al.*, (1977)]. Un début d'action létale a été signalé pour de jeunes Saumons dans l'eau douce en présence de concentrations en Al de 0,6mg/l [Meinck, *et al.* (1977)].

### **I.5.2 - L'arsenic (As) :**

#### **a) Origine**

- naturelle : très répandu au niveau des roches (pollution naturelle).
- industrielle : colorants, tannerie, peinture, industrie du verre et de la céramique,
- industrie électronique (composants électroniques),
- Divers : papiers peints, fleurs artificielles,
- Agriculture : raticides, fongicides, insecticides,
- Additifs alimentaires (moins cependant que le passé),
- En médecine... [Rodier, (1984) ; Gaujous, (1993) ; Meinck *et al.* (1977) ; Leonard, (1984) ; Domart *et Bourneuf*, (1990)].

#### **b) Effets sur l'homme**

La toxicité de l'arsenic varie selon qu'il s'agit d'un dérivé minéral, d'un dérivé organique ou de l'hydrogène arsénié.

Les sels minéraux : complications digestives ; le système nerveux, la peau et le système digestif sont sensibles à une intoxication chimique par l'arsenic.

- Les dérivés organiques : (par les médicaments entre autres,) altèrent la peau et le système articulaire ... [ Domart *et Bourneuf*, (1990)]

# CHAPITRE I

- En général, les composés organiques arsenicaux sont moins toxiques que les sels minéraux [Rodier, (1984)].
- L'arsenic est considéré comme un Poison pour l'homme, à effet cumulatif.

### c) Effets écologiques :

Des teneurs supérieures à 2 mg/l peuvent déclencher des phénomènes toxiques chez certains poissons, et l'arsenic peut se fixer dans les coquillages jusqu'à 200 mg/kg. Il y a une toxicité aiguë à partir de 1mg/l chez les poissons et de quelques milligrammes par litre/l chez les crustacés. La toxicité est par contre très faible pour des doses inférieures à 1g/l sur les algues et les organismes inférieurs (bactéries, champignons).

La toxicité peut être également chronique par effet cumulatif [Gaujous, (1993)].

Le métal exerce aussi un effet phototoxique vis-à-vis de certaines plantes (blé, maïs, orge,...), en causant un trouble qui porte généralement sur l'appareil chlorophyllien [Meinck *et al.* (1977)], lorsque, par exemple, il se substitue au phosphore dans les composés cellulaires [Rodier, (1984)].

### I.5.3 - Le Cadmium :

#### a) Origine :

- naturelle : traces ; associé au zinc [Rodier, (1984) ; Gaujous, (1993)].
- Industrielle : métallurgie du zinc, du plomb, traitement de surfaces
- Industries chimiques (matières plastiques, pigments, batterie alcalines, alliages).
- Industrie atomique : ralentisseurs de neutrons.
- Détecteurs photographiques [Rodier, (1984) ; Gaujous, (1993) ; Leonard, (1984)] ;
- Electroniques (photopiles [Leonard, (1984)]).
- Agricoles : engrais chimiques ;

#### b) Effets sur l'homme :

L'intoxication par ingestion de cadmium se produit après décapage de plats métalliques à l'aide de vinaigre ou de jus de fruits [Domart et Bourneuf, (1990)] entraînant une intoxication aiguë et chronique, et l'inhalation de vapeurs industrielles peut entraîner une irritation broncho-pulmonaire ou un œdème [Domart et Bourneuf, (1990)].

Le cadmium est très toxique, c'est un poison cumulatif (cycle biologique 10-30ans).

Il engendre des atteintes rénales (néphrite), troubles digestifs, hypertension artérielle et aussi des altérations osseuses (déformation du squelette) ; responsable de la maladie de ITAI-ITAI (1955). [Gaujous, (1993)].

#### c) Effets écologiques :

- Toxicité aiguë sur les organismes supérieurs et des algues à partir de 0,1 mg/l ; les bactéries y sont moins sensibles. Le cadmium se concentre, comme le mercure, dans la chaîne trophique [Gaujous, (1993)].
- Chez l'animal, les intoxications aiguës peuvent provoquer des dommages à d'autres organes (système cardio-vasculaire, reins, foie, système nerveux, système hématopoïétique, et système reproducteur). Les intoxications chroniques peuvent produire des dommages pulmonaires, rénaux, de l'ostéomalacie et de l'anémie [Leonard, (1984)].

#### **I.5.4 - le Chrome :**

##### **a) Origine naturelle :**

En petite quantité, dont la teneur représente 0.02% (en masse) de l'écorce terrestre [Rodier, (1984) et Leygonie, (1993)].

- Origine industrielle : métallurgie : aciers inoxydables et alliages ([Leonard, (1984)]).
- Chimique : tanneries, raffineries, colorants, peintures, textile [Gaujous, (1993)] et produits chimiques (dichromates...) [Leonard, (1984)].

##### **b) Effets sur l'homme :**

- Le chrome trivalent est un constituant essentiel du facteur de tolérance au glucose [Leonard, (1984)]. Une dose de 50g de bichromate de potassium est mortelle pour l'homme [Domart et Bourneuf, (1990)]. Dans le sang, le Cr (III) se lie à la sidérophiline tandis que le Cr hexavalent (VI) se lie à la globine. Le chrome se concentre dans le foie, et les reins [Leonard, (1984)].

##### **c) Effets écologiques :**

- Toxique, surtout sous forme de Cr (VI).
- Chromates, il passe sous forme de Cr (III) – sels chromiques, en milieu naturel.
- Sensibilité des organismes inférieurs (bactéries, algues) à des doses de l'ordre de 1 mg/l, elle est moins forte chez les poissons [Gaujous, (1993)].
- Agriculture : action toxique sur les végétaux.

#### **I.5.5 - Le Cobalt (Co) :**

##### **a) Origine :**

- naturelle : en petites quantités dans la nature,
- Teneur faible ou nulle dans les eaux naturelles [Rodier, (1984)].
- Industrie : métallurgie : aciers spéciaux.
- Industrie chimique : pigments, coloris (peintures, céramiques) et catalyseurs [Rodier, (1984)].

##### **b) Effets sur l'homme :**

Il intervient comme oligo-élément dans certains nombres de catalyses enzymatiques et constitue un élément de la vitamine B12.

Il agit sur le sang (polyglobulie) et, sur le système nerveux neurovégétatif et sur le système cardio-vasculaire [Rodier, (1984)].

L'intoxication par le cobalt sous forme de vapeurs est exceptionnelle (gêne respiratoire...) [Domart et Bourneuf, (1990)].

L'ingestion de ses sels entraîne une hypotension ... [Domart et Bourneuf, (1990)].

##### **c) Effets écologiques :**

La présence de cobalt est générale dans les règnes animal et végétal.

En conjonction avec les sels de cobalt, il exerce une action cumulative.

En général les poissons tolèrent des doses de quelques milligrammes par litre et par jour de Co et même plus (?). [Meinck *et al.* (1977)].

Pour les végétaux :

2,0mg/l Co sous forme de sulfate de cobalt dans l'eau, freine la croissance des végétaux ou fait périr les plantes [Meinck *et al.*, (1977)].

### **I.5.6 - Le Cuivre (Cu<sup>2+</sup>) :**

Teneurs naturelles jusqu'à 50µg/l dans l'eau douce.

a) **Origine :** [Rodier, (1984) ; Gaujous, (1993)]

b)

- industrielle : métallurgie, traitements de surface, galvanoplastie ;
- Traitements agricoles ;
- Corrosion des tuyaux ;
- Traitement des algues (sulfate de cuivre).

b) **Effets sur l'homme :**

- L'homme contient 150 mg de cuivre ( pour un poids moyen de 75 Kg).
- Il joue un rôle dans plusieurs métabolismes.
- Peu dangereux sauf ses vapeurs (nausées...) [Domart et Bourneuf, (1990)]
- Le sulfate de cuivre (fongicide) cause des troubles physiologiques.

c) **Effets Ecologiques :**

- Toxique sur les végétaux, les animaux et les micro-organismes à des doses inférieures à 1mg/l.
- Diminue l'activité photosynthétique (utilisé comme algicide) ;
- Provoque une altération des bronchites de poissons,
- Retarde la ponte des poissons [Gaujous, (1993)].
- Le cuivre rentre dans la composition des pigments respiratoires des mollusques et provoque le verdissement des huîtres.
- Phénomènes de régulation chez certaines espèces par excrétion au-delà d'un certain seuil (chez les crustacés) [Gaujous, (1993)].
- Le cuivre est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il est complexé avec la matière organique ou qu'il précipité sous forme de carbonate (dans les eaux dures) [Gaujous, (1993)].
- Agriculture : le cuivre a une action stimulante mais perturbe à fortes doses, la croissance des végétaux [Gaujous, (1993)].
- Il engendre des phénomènes de corrosion et est susceptible de perturber l'épuration des eaux résiduaires par les boues activées, cela à des teneurs faibles (1mg/l) et la digestion des boues avec des teneurs plus élevées (100mg/l) [Rodier, (1984)].

### **I.5.7 - Le fer (Fe) :**

a) **Origine**

- Naturelle : le fer se classe au 1<sup>er</sup> rang des éléments de la croûte terrestre [Rodier, (1984)], il est fréquent dans les eaux souterraines [Gaujous, (1993)].
- Industrielle :
- Métallurgie, industrie minière, chimie...
- Lessivage des dépôts d'ordures ;

b) **Effets sur l'homme :**

- Le corps d'un homme adulte contient 4 à 5 g de fer [Domart et Bourneuf, (1990)].
- Il joue un rôle physiologique important.
- Etant donné, les quantités importantes apportées par l'alimentation (viande, 20 à 40 mg/kg, poisson, 10mg/kg, lait 1 à 4mg/kg, fruits et légumes 5 à 10mg/kg, le pain 20 à

40 mg/kg, le fer de l'eau ne présente aucun inconvénient au point de vue physiologique [Rodier, (1984)].

**c) Effets écologiques :**

- Élément indispensable à la photosynthèse et à la respiration, qui peut être un facteur limitant de la production. Pas de toxicité directe [Gaujous, (1993)].  
En milieu alcalin, il y a formation d'hydroxyde ferrique colloïdal qui peut se fixer sur les branches des poissons ; en milieu anaérobie, le sulfure ferreux donne une couleur noire.
- Problème de corrosion des conduites d'eau.
- la toxicité pour la vie aquatique est difficile à préciser, car elle est fonction de l'état chimique du métal (ferreux ou ferrique) et la présence de précipité d'hydroxyde de fer qui tend à se déposer sur les branches des poissons et à entraîner leur colmatage [Rodier, (1984)].

**1.5.8 - Le Mercure (Hg) :**

**a) Origine :** teneur naturelle 0,1µg/l [Gaujous, (1993)]

- Mercure minéral : thermomètre, utilisé comme fongicide, dans les peintures, les matières plastiques, en papeterie, industrie électriques (lampes batteries) [Rodier, (1984)].
- Mercure organique : industrie pharmaceutique, industrie chimique, fongicides.

**b) Effets sur L'homme**

Toxicité connue depuis longtemps.

- poison cumulatif → intoxication chimique = hydrargyrisme : atteinte rénale, troubles neurologiques et caractériels, gingivites et stomatites. Les organomercurals ( $H_3Hg^+$ ) passent la barrière placentaire → effets tératogènes et foetotoxiques.
- Les sels mercuriques, comme le sublime ou chlorure mercurique, le cyanure sont les plus dangereux. [Domart et Bourneuf, (1990)].
- Utilisé en thérapeutique de moins en moins.

La toxicité des sels varie très largement en fonction de leurs caractéristiques chimiques, minérales ou organiques, et de leur absorption par le tractus gastro-intestinal. [Rodier, (1984)].

- La consommation de poisson représente la source la plus importante d'ingestion de méthyle de mercure et on a pu montrer que dans les populations consommant beaucoup de poissons, il y a une relation directe entre la quantité de mercure ingérée et la quantité de poissons consommée, exemple le cas de MINA MATA (Japon) [Leonard, (1984)].

**c) Effets Ecologiques :**

- Le mercure minéral, déposé dans les sédiments, est transformé-en diméthylmercure par les bactéries. Le diméthylmercure est incorporé aux chaînes alimentaires (phytoplancton, zooplancton, poisson...).
- Toxicité chez les organismes supérieurs (oiseaux, mammifères marins) [Gaujous, (1993)].

- La production mondiale annuelle serait d'environ  $10^4$  tonnes ; et seulement 20% est recyclée, [Rodier, (1984)]. Par exemple, après son emploi comme électrode dans la préparation de la soude caustique il en résulte en général un rejet qui contient quelques 250g de ce métal par tonne d'alcali produit.

#### **I.5.9 - Le Nickel (Ni) :**

a) Origine industrielle : traitement de surface, galvanoplastie [Gaujous, (1993)], batterie-catalyseur [Leonard, (1984)].

#### **b) Effets sur L'homme**

- allergie ; il est responsable de 5% de tous les eczémas et 10% des personnes seraient allergiques au nickel.

- Effets cancérogènes et tératogènes expérimentaux chez l'animal [Gaujous, (1993)]

#### **c) Effets Ecologiques ;**

Oligo-élément essentiel ; toxicité pour des doses de 1mg/l chez les algues et poissons.

#### **I.5.10 - Le Plomb (Pb) :**

##### **a) Origine**

- Fréquent dans les roches (galène...);
- Industrie chimique : (colorants, explosifs) ;
- Raffinerie- traitement de surfaces, mines,
- Corrosion des canalisations,
- Eaux de ruissellement (essence), suite à son utilisation comme agent antidétonant [Gaujous, (1993)].
- La corrosion des branchements en plomb peut être à l'origine de teneurs excessives.

##### **b) Effets sur L'homme :**

Il ne constitue pas un élément essentiel pour l'homme [Rodier, (1984)] et tous ses sels sont toxiques [Domart et Bourneuf, (1990)], c'est un poison cumulatif [Gaujous, (1993)], et se fixe en particulier sur le squelette 90% chez l'adulte). il est responsable du saturnisme [Gaujous, (1993)].

Si les intoxications aiguës sont rares, les intoxications chroniques se traduisent avant tout par des symptômes liés à son action sur le système hématopoïétique [Leonard, (1984)].

##### **c) Effets Ecologiques :**

Toxicité aiguë sur les organismes à partir de 0,1mg/l ; il se concentre de plus le long de la chaîne alimentaire.

Cas particulier : saturnisme des oiseaux qui ingèrent les plombs de chasse.

#### **I.5.11 - Le Zinc (Zn) :**

\* Le zinc est l'élément le plus léger du sous-groupe IIB de la classification des éléments.

##### **a) Origine :** il a pour origines principales

- corrosion des canalisations et des toitures ;
- industrie : métallurgie, traitement de surface, galvanoplastie, savonneries, fabrique de bougie.

- Le zinc est un métal qui ne se distingue pas par ses propriétés physiques, mais qui possède, avec quelques autres métaux, la particularité de bien résister aux attaques des agents naturels : l'atmosphère, l'eau, la terre.
- Le zinc est très utilisé car il présente les avantages suivants :
- Sa bonne tenue à la corrosion, sous divers environnements ;
- Son aptitude à former des alliages avec le fer, en galvanisation à chaud ;
- Les caractéristiques particulières de certains de ses alliages (Laiton, Kayem, Zamak...);
- Sa malléabilité à froid ;
- Son point de fusion relativement bas (416°C) ;
- Ses caractéristiques de soudabilité par les méthodes classiques ;
- Son prix abordable.

\* Ses utilisations industrielles se réclament de ces propriétés, et lui font appel, sous de nombreuses formes :

La protection contre la corrosion, par diverses techniques : galvanisation à chaud, métallisation au pistolet, zingage électrolytique, peinture riche en zinc, protection cathodique, shérardisation (La shérardisation est un traitement thermo-chimique anti-corrosion et anti-abrasion de diffusion et de pénétration du zinc dans l'acier);

- Les alliages de zinc, zmack, kayem, laitons ;
- Les laminés de zinc ;
- Les oxydes et poussières de zinc ;
- Les produits chimiques.

#### b) Propriétés du Zinc :

Le tableau ci-dessous (tableau I.3) résume les principales propriétés physico-chimiques du zinc.

**Tableau. I.3 Propriétés physico-chimiques du Zinc [Dreulle, (1997)]:**

Propriétés	Unité	Valeur
Numéro atomique	-	30
Masse atomique	g/mol	65,38
Rayon atomique	nm	0,138
Volume atomique	cm <sup>3</sup> /at.g	9,17
Température de fusion	°C	419
Température d'ébullition	°C	907
Système cristallin ( a = 0,2664 nm ; c= 0,49469 nm ; c/a= 1,8569).	-	hexagonal compact
Valence	-	+II
Densité à 20°C	-	7,14
Densité é à l'état liquide	-	6,92
Capacité thermique massique entre 20°C et 100°C	J/(kg.K)	389
Enthalpie de fusion	kJ/kg	108
Enthalpie de vaporisation	kJ/kg	1799.8
Viscosité (à 450 °C)	Pa.s	3.17.10 <sup>-3</sup>
Tension superficielle	mM/cm	7.8
Potentiel chimique normal à 25°C	V/E <sub>NH</sub>	-0,763

### **c) Effets sur L'homme :**

Les vapeurs de zinc dégagées dans diverses industries peuvent causer la «fièvre des fondeurs», son évolution se fait vers la guérison en un ou deux jours. Par contre l'inhalation de vapeurs de dérivés orthiques (en particulier les chlorures) peut entraîner un œdème aigu du poumon mortel. Il n'existe pas d'intoxication chronique par le zinc.

### **d) Effets Ecologiques du Zinc :**

Même mode d'action que le cuivre. Il est concentré par les organismes à partir de l'eau il génère :

- Toxicité aiguë sur la plupart des organismes aquatiques à partir de quelques milligrammes par litre.
- Diminue l'activité photosynthétique.
- Provoque une altération des branchies de poissons.
- Le zinc, se concentre dans les sols, perturbe la croissance des végétaux.

### **e) Action des sels du zinc sur les poissons :**

- Toxicité aiguë sur la plupart des organismes aquatiques à partir de quelques milligrammes par litre.
- Pour les poissons, le zinc présente une certaine toxicité, cette dernière est fonction de la minéralisation de l'eau, de l'espèce considérée et de la durée de l'exposition...
- S'il y a présence simultanée de sels de cuivre, les effets toxiques s'additionnent,
- En présence de sels de Cd les effets toxiques s'additionnent normalement ; en présence de sels de cuivre ou de nickel, par contre, l'action toxique est multipliée plusieurs fois. L'addition de chlorure de calcium a pour conséquence une diminution de l'effet toxique

### **f) Action du zinc sur les organismes inférieurs :**

Des quantités de zinc jusqu'à 1mg/l ont une action nettement stimulante sur la nitrification ; des teneurs dépassant 10 mg/l, par contre provoquent déjà des détériorations graves. Des phénomènes d'intoxications apparaissent pour des quantités supérieures à 20 mg/l. il se produit un ralentissement des processus biologiques dans l'eau ; se traduisant par une diminution de la respiration aérobie et une forte perturbation de l'assimilation de l'azote. Dans les eaux résiduaires épurées biologiquement, la teneur en zinc avait très peu diminué.

Vis-à-vis de la digestion des boues, des quantités allant jusqu'à 0,1% de la substance sèche, ont une action stimulante, que le zinc soit présent sous forme dissoute ou non dissoute. De 0,3 à 1%, il y a détérioration des organismes chargés de la dégradation ou vivant en symbiose : les protozoaires accusent une régression, mais les bactéries se développent de manière plus intense. A partir de 1% de zinc dans la matière sèche, la production de gaz et la dégradation des graisses cessent pratiquement.

- La digestion des boues n'est pas affectée par la présence de 1% de zinc ajouté ; mais ce n'est pas le cas si elles sont contaminées par des eaux résiduaires de fabrication de viscose (dont la teneur en zinc est de 2,5% par rapport à la matière sèche des boues).

### **g) L'effet des sels de zinc sur les végétaux :**

Les sels de zinc provoquent, chez les végétaux, une détérioration de l'appareil chlorophyllien, et, par suite compromettent l'activité d'assimilation. Une dose de 1mg/l Zn, sous forme de sel soluble, est inoffensive pour tous les végétaux ; une quantité de 2,0 à 3,3 mg/l Zn influe défavorablement sur la croissance en longueur, et 5,0 mg/l Zn représente la limite de toxicité, sans exception.

En dilution plus forte, par contre, les sels de zinc ont une action favorable sur la croissance des plantes. Le développement de petits pois, en culture dans l'eau est favorisé par des additions de 0,03 et 0,015mg/l de ZnSO<sub>4</sub>. Il a été possible, par des adjonctions de 0,2 à 4mg/kg de terre, d'obtenir une augmentation du rendement de graminées. D'après **Carcanin**, [Meinck *et al.* (1977)], l'ion zinc a un effet sur la croissance végétative des végétaux inférieurs et sur la germination des graines, mais par contre ; il influe toujours dans un sens défavorable sur le développement de plantes vertes. Au point de vue de la croissance des végétaux, les composés du zinc pressentent une forte toxicité, qui se manifeste déjà à des concentrations de 1:1million, et même de 1: 10millions. En présence de fer, toutefois, l'effet toxique du zinc est atténué.

Par suite de l'enrichissement en zinc qui se produit inévitablement dans le sol, les eaux résiduaires contenant du zinc ne conviennent pas pour l'épandage. [Meinck *et al.* (1977)].

### **1.6 - LA POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS EN ALGERIE :**

L'Algérie à l'instar des autres pays n'échappe pas à l'impact de la pollution métallifère. Sachant que la plupart des stations des eaux usées domestiques et industrielles sont à l'arrêt, et que la majorité des usines ne traitent pas leurs effluents, on est certain de trouver dans les eaux et les sédiments des métaux lourds dont les concentrations dépassent de loin les concentrations admises.

Les zones les plus touchées, sont les ports maritimes, où on relève qu'il y a 5 ports qui dépassent les normes pour le mercure, 3 pour le plomb, 4 pour le cuivre, 4 pour le zinc et 1 pour le chrome. Et les ports les plus affectés sont le port d'Alger. Oran Annaba et Skikda.

Une étude [Arrar, (1992)] réalisée sur l'Oued de Réghaia a révélé d'après des analyses de sédiments secs, des dépassements en ce qui concerne la réglementation en métaux lourds : 18 fois la norme algérienne pour le chrome, 3 fois pour le cuivre, 2 fois pour le plomb et 15 fois pour le zinc.

Une autre analyse, faite par les instituts Hollandais, FORCE, en 1991, révèlent que les sédiments superficiels du port d'Alger contiennent 577mg Zn/kg de matière sèche, environ 4 fois la teneur limite de pollution d'après les normes Hollandaises [Symposium International sur la pollution des eaux marines, Casablanca, (1991)] .

# CHAPITRE II

## CHAPITRE II

---

---

### *Méthodes D'élimination Des Métaux Lourds*

#### **II.1 - INTRODUCTION :**

Il existe de nombreux procédés pour traiter les eaux chargées en métaux lourds; on trouve outre les méthodes conventionnelles physico-chimiques comme l'adsorption et la coagulation des procédés récents comme les techniques membranaires (osmose inverse et L'électrodialyse par exemple).

#### **II.2 - METHODES DE TRAITEMENT DES EAUX METALLIFERES :**

##### **II.2.1- L'Adsorption :**

L'adsorption des métaux lourds sur divers matériaux est habitude courante dans les stations de traitement des eaux, et en particulier sur le charbon actif, sous forme de poudres ou sous forme de granules [**Degrément, (1979)**].

D'après **Degrément, (1979)**], on obtient, après filtration sur charbon actif une réduction suffisante des ions indésirables ou toxiques. L'argent et le mercure sont complètement éliminés, les teneurs en plomb, cuivre, sont inférieures aux niveaux guides français conseillés.

##### **II.2.2- La coagulation :**

L'utilisation des coagulants pour le traitement des eaux chargées en métaux lourds n'est pas très abondante dans la littérature scientifique. Cependant, la coagulation par le sulfate d'alumine seul élimine très bien l'argent, le plomb et le cuivre; la teneur en vanadium et en mercure est abaissée de 50% environ, le zinc est abaissé que de 10%. Quant au nickel, au cobalt, au manganèse et chrome, ils ne subissent aucune réduction par le traitement de coagulation [**Degrément, (1979)**].

##### **II.2.3- La Précipitation Chimique :**

On entend par précipitation chimique la formation, par action des réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une eau, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction [**Degrément, (1979)**].

De nombreux précipités métalliques sont peu solubles, en particulier les sulfures et les phosphates, les hydroxydes, les carbonates. [**Edeline, (1993)**], parmi les éléments séparables par précipitation, on trouve les métaux lourds, toxiques ou non : Fe, Cu, Zn, Ni, Be ; Ti, Al, Pb, Hg, Cr, qui précipitent dans une certaine zone de pH.

[Le chrome hexavalant nécessitant, quant à lui une réaction d'oxydoréduction [**Degrément, (1979)**] pour être réduit à l'état de chrome trivalent moins toxique. Par exemple, par le biais de la précipitation des hydroxydes métalliques, on arrive principalement à l'élimination des métaux lourds suivants :

Cadmium, cuivre, chrome, nickel, zinc, fer que l'on retrouve en particulier dans les effluents des ateliers de traitement de surface, à condition qu'ils soient à l'état d'ions et

non de complexes, de précipiter à l'état hydroxydes ou encore d'hydrocarbonates dans une zone de pH caractéristique de chacun d'eux. D'une manière générale, si le pH du milieu réactionnel est fixé entre 8,5 et 9,5 la solubilité de ces métaux demeure dans des limites tolérables [Degrément, (1979)].

#### II.2.4- La Réduction :

Cette méthode concerne surtout le CrVI, beaucoup plus toxique que le CrIII. Pour éliminer le Chromate, si la précipitation en  $Pb CrO_4$  n'est pas possible, on aura recours à une réduction. Traditionnellement celle-ci se fait à l'aide de  $SO_2$  gazeux ou de bisulfite en solution, avec de bons rendements car les chromates sont très oxydants. Toutefois il faut prendre garde à l'excès de réactif, puisque ce dernier est toxique et par surcroît consomme l'oxygène de l'eau.

Un procédé connu sous le nom d'Acting utilise comme réducteur des particules de métal. La réduction s'opère dans un lit fluidisé et sous un champ magnétique. On remplace donc le CrVI par l'autre métal, qui se dissout, mais est beaucoup moins toxique [Edeline, (1993)].

#### II.2.5- L'électrolyse :

Dans le secteur du traitement de surface, l'électrolyse est bien connue pour les procédés de l'électroplacage. La cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant: une anode (électrode positive) et une cathode (électrode négative) (Figure II.1).

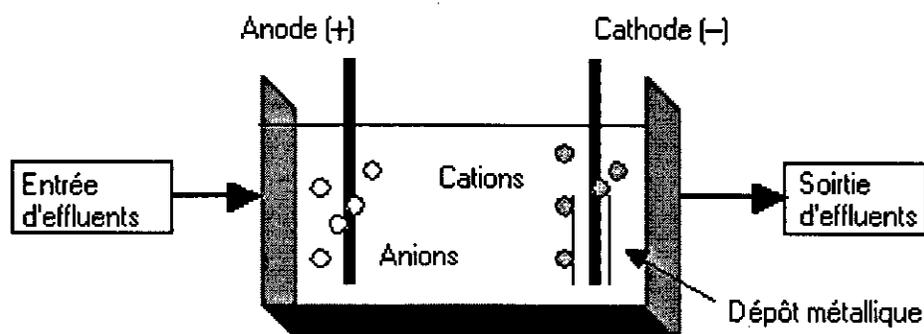
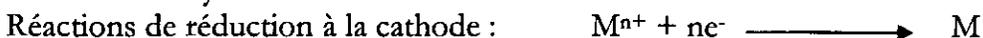


Figure II.1 Schéma d'une électrolyse simple

La réaction d'électrolyse est mise en œuvre par l'intermédiaire des réactions d'oxydoréduction suivantes :



Pour les opérations de placage électrolytique, l'objet à plaquer est utilisé comme cathode qui attire les ions métalliques de la solution (électrolyte) dans laquelle il est plongé [EPA., 1996].

L'utilisation de l'électrolyse en tant que procédé propre de valorisation est assez courante. Elle permet la réduction ou l'oxydation d'espèces chimiques. Pour cela, un

courant passe à travers la cathode et l'anode insoluble. La cathode, souvent composée d'acier inoxydable ou de fibre de carbone, est recouverte du métal (contenu initialement dans l'électrolyte) qui se dépose par réduction. A l'anode, on observe la destruction des anions par oxydation [EPA., 1989].

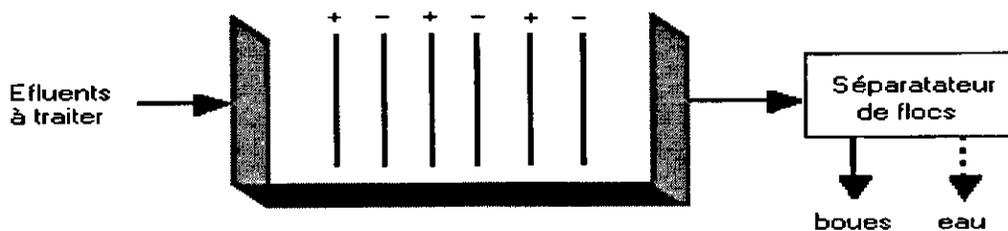
Le taux de récupération des métaux est dépendant de la concentration en ions métalliques de l'électrolyte à électrolyser. Le rendement théorique maximal du dépôt est gouverné par la loi de Faraday et a une fourchette allant de 1,19g/Ah pour le cuivre à 7,35g/Ah pour l'or. L'influence de la concentration est telle que pour une concentration inférieure à 100 mg/l, le taux de placage est, dans la plupart des cas, inférieur à 10% du maximum théorique [EPA., 1996]. L'électrolyse est alors généralement utilisée sur des bains concentrés (bains de dépôts et bains de rinçages statiques) .De plus, elle peut être utilisée pour la récupération des métaux des eaux de régénération des résines échangeuses d'ions. Les différents avantages et inconvénients de la technique sont mentionnés dans le tableau II.1

**Tableau II.1 Avantages et inconvénients de l'électrolyse simple**

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• extraction de métaux dissous</li> <li>• coût d'exploitation faible</li> <li>• peu consommatrice d'énergie</li> <li>• permet de soulager la station de détoxification physico-chimique</li> <li>• permet de réduire la quantité de réactifs de précipitation de la station physico-chimique</li> <li>• permet de réduire le volume de boues formé</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• le flux hors métal n'est pas changé (présence de sels)</li> <li>• surveillance nécessaire de la concentration du bain</li> <li>• remplacement périodique des cathodes</li> <li>• la concentration en métaux doit être supérieure à 0,1 g/l</li> </ul>

**II.2.6 - L'électroflottation l'électrocoagulation- l'électrofloculation :**

L'électrocoagulation et l'électrofloculation sont deux techniques comparables. Elles consistent à coaguler ou flocculer les polluants grâce à une électrolyse à anode métallique consommable en aluminium ou en fer (Figure II.2) [SITS., 1998].



**Figure II.2 Schéma d'un électrocoagulateur**

Les avantages et inconvénients de la méthode sont capitalisés dans le tableau II.2 [Hirtz, 1997] [EDF., 1996] [SITS., 1998].

Tableau II.2 : Avantages et inconvénients de l'électroflottation-électrocoagulation

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Réduction des métaux résiduaire</li> <li>▪ Réduction des MES</li> <li>▪ Réduction notable de la DCO</li> <li>▪ Peut être mis en complément ou en substitution d'une partie de la station de détoxication</li> <li>▪ Réduction du volume de boues produite car le traitement ne nécessite pas l'utilisation de chaux,</li> <li>▪ La déchromatation se fait directement dans la cuve du réacteur Réduction des phosphates</li> <li>▪ Oxydation des nitrites, des sulfures et des sulfites,</li> <li>▪ Coûts de fonctionnement souvent plus faibles que ceux d'une station classique qui nécessite l'ajout périodique de réactifs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ L'effluent doit avoir une conductivité suffisante,</li> <li>▪ L'effluent doit avoir une valeur de pH comprise entre 6 et 8</li> <li>▪ L'effluent doit être exempt de grosses particules (prétraitement préalable nécessaire)</li> <li>▪ La température de l'effluent doit être inférieure à 50°C afin de ne pas éclater les microbulles,</li>   <li>▪ L'effluent doit être exempt de cyanures (décyanuration préalable nécessaire).</li> </ul>

### II.2.7- L'échange d'ions :

L'échange d'ions est un procédé dans le quel les ions d'une certaine charge contenue dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés par fixation sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente des autres ions de même charge émis par le solide. Et les ions de charge opposée ne sont pas affectés [Arden et De Dardel, (1997)].

L'échangeur d'ions est un corps hydraté. Par le biais de ce procédé ; on arrive à épurer une eau chargée en métaux lourds par trois manières d'opérer : [Arden et De Dardel, (1997)]

- substitution : un ion noble (par exemple le cuivre) est récupéré dans la solution et remplacé par un autre sans valeur.
- séparation : une solution contenant un certain nombre d'ions différents, (entre autre des métaux lourds) sous forme de chlorures, est passée au travers d'une colonne de billes de résines. Les ions sont séparés et émergent par ordre croissant d'affinité pour la résine.
- élimination : en utilisant une combinaison de résine cationique (sous forme H<sup>+</sup>) et d'échangeur anionique (sous forme OH<sup>-</sup>). Tous les ions sont enlevés et remplacés par de l'eau (H<sup>+</sup> OH<sup>-</sup>). La solution est ainsi déminéralisée.
- Les résines d'échange sont très populaires, notamment pour épurer les eaux de rinçage en galvanisation [Edeline, (1993)].

Elles sont relativement peu sélectives, et fixant aussi le Ca, le Mg, le Na de sorte qu'il vaut mieux recourir à des résines chélatentes. Elles sont généralement mises en oeuvre en lit fixe, en guise de finissage du traitement. [Edeline, (1993)]

- Les résines ont pour inconvénients **Degrément**, [(1979)] et [Edeline (1993)] :
- colmatage du lit par envahissement par des colonies bactériennes ;
  - empoisonnement interne des pores de la résine ;
  - La régénération produit des saumures, qui à leur tour nécessitent un traitement, par exemple la précipitation.

### **II.2.8 - Les techniques électromembranaires ou électrolyse avec séparation :**

Il existe trois catégories de procédés électrolytiques à membranes [La Forest, 1999] :

L'électrodialyse qui est composée de membranes sélectives et n'utilise les électrodes que pour faire migrer les ions. L'électrolyse compartimentée qui exploite les réactions d'oxydoréduction aux électrodes et est composée d'une membrane non sélective. L'électro-électrodialyse qui est composée de membranes sélectives et exploitent les réactions d'oxydoréduction aux électrodes.

#### **II.2.8.a L'électrodialyse**

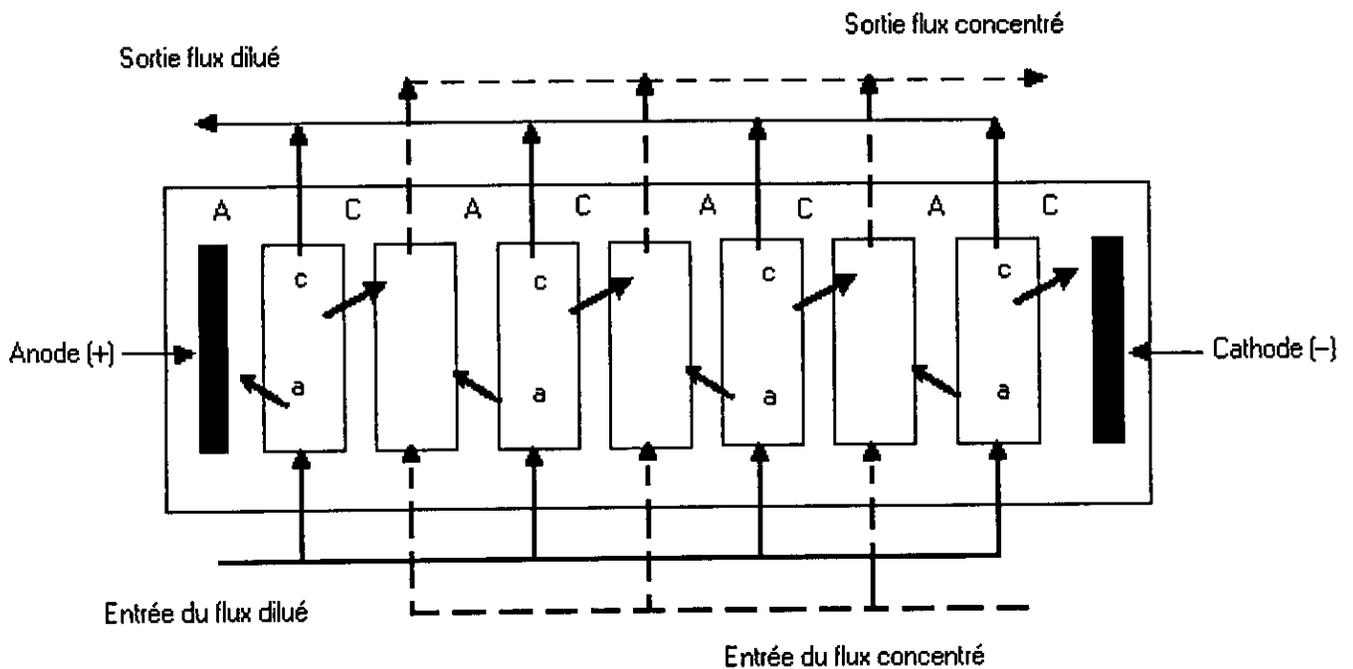
Le principe de l'électrodialyse se base sur la séparation ionique à l'aide de membranes échangeuses d'ions semi-perméables sous l'influence d'un champ électrique. Les membranes sélectives sont de deux types :

- \* membranes anioniques : perméables aux anions et imperméables aux cations
- \* membranes cationiques : perméables aux cations et imperméables aux anions [La Forest, 1999]

L'électrodialyseur placé entre le bain de dépôt et le rinçage statique associé est alimenté par ces derniers. Dans un compartiment circule la solution à appauvrir (le rinçage) et, dans l'autre, la solution à enrichir (le bain de dépôt). Sous l'effet du champ électrique (principe de l'électrophorèse), les cations migrent vers la cathode et les anions vers l'anode à travers les membranes semi-perméable. Ils en résulte alors un effet de concentration et de dilution dans des compartiments adjacents (figure II.3) [Feltin., 1992]

#### **Domaine d'utilisation [Quinchaud., 1995][Leclerc., 1991][Robitaille., 1991]**

L'électrodialyse peut être utilisée sur les bains de cuivre en milieu cyanuré, d'argent en milieu cyanuré, de nickel, de fer, de zinc et pour la purification des solutions d'or. Les avantages et les inconvénients de la méthode sont regroupés dans le tableau II.3 [Quinchaud., 1995][Loire., 1985][EPA., 1989][ANRED., 1988]



**Figure II.3 Principe de fonctionnement d'un électrolysist**  
**A : membrane échangeuse d'anions, C : membrane échangeuse de cations**  
**A : anions, c : cations**

**Tableau II. 3 : Avantages et inconvénients de l'électrolysist**

<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>* recyclage immédiat des matières récupérées</li> <li>* limitation du nombre de rinçage</li> <li>* diminution de la consommation en eau</li> <li>* amélioration de la qualité des traitements</li>   <li>* meilleur respect de la réglementation des eaux de rejet</li> <li>* concentration des solutions</li> <li>* bien adaptée à la récupération des électrolytes chauds qui présente une évaporation naturelle</li> <li>* diminution des débits de rinçage</li> <li>* économie sur le traitement anti-pollution des rinçages</li> <li>* rendement de 95 à 97%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* procédé non sélectif</li> <li>* membranes sensibles aux variations de débits, aux MES</li>   <li>* préfiltration nécessaire pour enlever les particules solides et les huiles ou graisses qui pourraient colmater la membrane</li> <li>* coûts d'investissement élevés</li> <li>* concentration des produits parasites</li> <li>* mise en place impérative d'un rinçage statique</li> </ul>

### II.2.8.b L'électro-électrodialyse [La Forest, 1999]

L'électro-électrodialyse couple les effets de l'électrolyse et de l'électrodialyse en intercalant une membrane échangeuse d'ions entre deux électrodes. Elle permet d'associer les réactions d'oxydoréduction aux électrodes et le transfert inversible des ions aux travers des membranes semi-perméables (membranes anioniques ou cationiques). Si cette technique permet de concentrer les solutions, elle permet aussi d'éliminer ou de générer certains produits [Sulle., 1993]. L'utilisation la plus courante est la production de chlore ou de soude. Elle peut aussi être utilisée pour la destruction des cyanures.

L'application actuellement la plus répandue est la régénération de l'acide chromique par oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent à l'anode et la réduction du chrome VI en chrome III à la cathode. Les différentes espèces seront respectivement introduites dans les bains de traitement et de rinçage mort suivant le bain de traitement (Figure II.4) [ANRED., 1988].

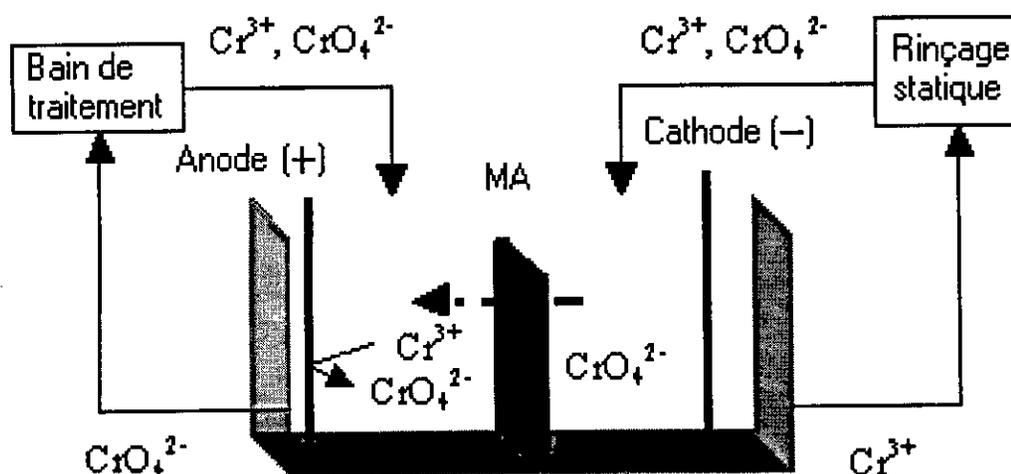


Figure II.4 : Schéma de l'électro-électrodialyseur dans le cas de la régénération du chrome VI (ANRED., 1988)

Les avantages et les inconvénients de cette technique sont regroupés dans le tableau II.4

Tableau II.4 Les avantages et les inconvénients de l'électro-électrodialyseur

Avantages	inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• sous-produits réutilisables en atelier</li> <li>• diminution du volume de rinçage</li> <li>• élimination des produits parasites</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• coûts d'investissement élevés</li> <li>• mise en place impérative d'un rinçage statique</li> <li>• seuil minimal de la concentration ionique : 0,1 eq/l</li> <li>• colmatage possible des membranes</li> </ul>

### II.2.9. Les techniques membranaires

Les techniques membranaires regroupent 2 grandes familles : les techniques de filtration (ultrafiltration, microfiltration et nanofiltration) et l'osmose inverse. Leurs actions diffèrent suivant la taille des pores constituant les membranes [Novellect., 1993].

### II.2.9.1 Les techniques de filtration

Les techniques de filtration membranaires sont des techniques de séparation à l'aide de membranes non échangeuses. La séparation repose sur les propriétés de rétention sélective vis à vis des molécules du fluide à traiter. Les membranes agissent comme des tamis dont la taille des pores caractérise leur seuil de coupure.

Le mode d'action de la filtration repose sur deux principes (Figure II.5)[Grange., 1993]:

**La filtration frontale :** (filtration conventionnelle): La solution arrive perpendiculairement à la membrane. Cette technique favorise l'accumulation de molécule au niveau de la membrane et donc son colmatage.

**La filtration tangentielle :** La solution arrive parallèlement à la membrane. Le colmatage est presque réduit à néant car la solution circule tangentiellement à la membrane.

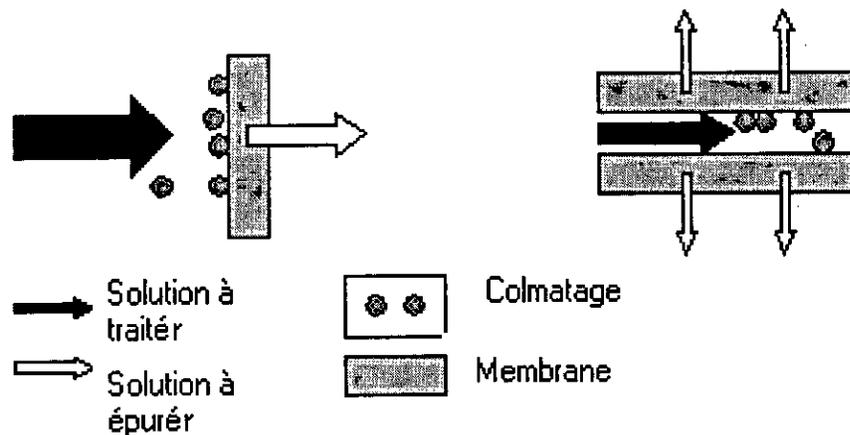


Figure II 5. Principe de fonctionnement des filtrations frontales et tangentielles

Les avantages et les inconvénients des techniques membranaires de filtration sont récapitulés dans le tableau II.5 [EDF., 1996].

Tableau II.5 : Avantages et inconvénients des techniques de filtration

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• augmentation de la durée de vie des baigns de dégraissage,</li> <li>• maintien de la qualité du bain de dégraissage,</li> <li>• réduction du volume des rejets produits et économie sur les consommables,</li> <li>• retour sur investissement pouvant être inférieur à un an</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• coûts d'investissement importants</li> <li>• fréquence de remplacement des membranes</li> </ul>

### II.2.9.2 L'osmose inverse

L'osmose inverse, constituée de deux compartiments séparés par une membrane uniquement perméable à l'eau. Elle se base sur le phénomène d'osmose. Un compartiment est rempli d'eau à traiter (à concentrer) et l'autre d'eau pure.

Le principe de l'osmose inverse est d'appliquer une pression  $p$  supérieure à la pression

Osmotique  $\Pi$  dans le compartiment à concentrer . Ce procédé permet d'obtenir une eau désionisée à partir d'une solution saline [Lefeuvre., 1987].

La principale application de l'osmose inverse est la déminéralisation des eaux. Elle est aussi utilisée pour régénérer les bains de traitement par concentration des bains de rinçage statique associés.

Le tableau II.6 donne les avantages et inconvénients de l'osmose inverse [ANRED., 1988].

L'osmose inverse est l'une des méthodes ou procédés de séparation en phase liquide par perméation à travers une membrane permselective, sous l'action d'un gradient de pression [Maurel, (1997)]. Elle permet la rétention des ions et des molécules supérieures à quelques dizaines de grammes par mole [Degrément, (1979)]. En général, elle laisse passer l'eau, et arrête les sels. L'osmose inverse mérite d'être envisagée pour le traitement des eaux polluées en métaux lourds.

- Le traitement des eaux de rinçage des industries galvanoplastiques et de la pâte à papier [Brun, (1989)], dans ce secteur, elle est concurrencée par l'électrodialyse, et surtout l'ultrafiltration [Brun, (1989)].
- La récupération de métaux dans les rinçages à l'aval des bains de galvanisation (nickelage, cuivrage, laitonnage, cadmiage) [Degrément, (1979)].
- A côté de ses avantages (faible consommation d'énergie, simplicité du procédé...), l'osmose inverse présente des inconvénients majeurs :
- Nécessité d'un prétraitement de l'eau souvent complexe,
- Incertitude sur la durée de vie des membranes. [Maurel, (1997)].

**Tableau II.6 : Avantages et inconvénients de l'osmose inverse**

<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>* pas de dégradation de produits chimiques</li> <li>* facile d'exploitation</li> <li>* sous-produits réutilisables en atelier</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* coût d'exploitation élevé</li> <li>* détérioration et colmatage des membranes</li> </ul>

### II.2.10. L'évaporation

La technique d'évaporation a pour objectif de concentrer les contaminants d'une solution aqueuse (Figure II.6). L'évaporateur permet, de compenser les pertes du bain de traitement et d'alimenter le bain de rinçage courant en introduisant dans ceux-ci respectivement le concentrât et le condensât de l'évaporation.

L'utilisation de l'évaporateur sous vide est plus répandue que l'évaporation sous pression atmosphérique car elle permet de réduire la température d'ébullition de l'eau et donc d'éviter la dégradation de certains composés.

#### Domaine d'utilisation de l'évaporation :

- concentration de bains usés de dégraissage, décapage, cadmiage, ...
- concentration des éluats de régénération des résines échangeuses d'ions,
- bain chaud de chromage,
- bain de nickel à température ambiante,
- bains métalliques cyanurés, etc.

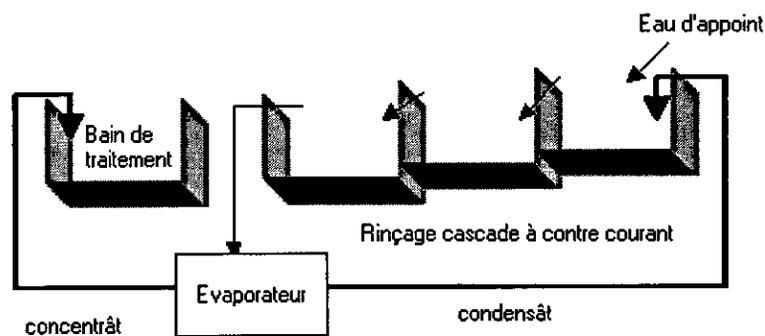


Figure II.6 Place de l'évaporateur dans une chaîne de traitement de surface

Les avantages et les inconvénients sont regroupés dans le tableau II.7 [EDF.,1996] [ANRED., 1988].

Tableau II.7 : Avantages et inconvénients de la technique d'évaporation

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>*réduction des volumes polluants à traiter,</li> <li>*recyclage potentiel des condensats,</li> <li>*valorisation ou recyclage potentiel du concentré,</li> <li>*peu de maintenance,</li> <li>*fiable,</li> <li>*simple d'utilisation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*utilisation de beaucoup d'énergie*,</li> <li>*nécessite des changements périodiques de la solution de traitement à cause de la concentration possible d'impuretés,</li> <li>*les impuretés sont concentrées avec la part active du bain</li> </ul>

Dans le tableau suivant sont regroupés les différentes technologies d'élimination des métaux lourds..

Tableau n°II.8 : Comparaison des différentes technologies d'élimination des métaux [Kapoor et Viraraghavan, (1995)]

Propriétés de chaque Technologie						
Technologie	Dépend de la Concentration	pH	Solide en suspension	Concentration de l'effluent (mg/l)	Régénération	Production de boues
Biosorption	Oui	Oui	Oui	< 1	Oui	Oui
Précipitation par les sulfures	Non	Non	Oui	< 1	Non	Oui
Précipitation par les hydroxydes	Oui	Oui	Oui	2 - 5	Oui	Non
Echange d'ions	Oui	peu	Oui	< 1	Oui	Oui
Osmose inverse	Non	peu	Non	1 - 5	Non	Non
Adsorption sur charbon actif	Oui	peu	Oui	1 - 5	Oui	Non
Evaporation	Oui	Oui	Oui	1 - 5		Non

# CHAPITRE III

## CHAPITRE III

---

---

### APERÇU SUR L'ADSORPTION

#### III.1 - DEFINITION :

L'adsorption est un phénomène physico - chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [Robert, (1999)], l'adsorption est un phénomène purement surfacique de transfert de masse.

C'est une opération unitaire très utilisée dans l'industrie, et dans l'épuration des eaux naturelles et le traitement des eaux usées. L'adsorption est un processus fondamental pour la séparation des contaminants inorganiques et organiques des eaux. La plus commune application environnementale de ce processus se trouve dans les systèmes d'échanges d'ions et du charbon actif. [Weber et Smith, (1987)] .

On peut distinguer plusieurs types d'interfaces (gaz, liquide, solide), les plus importantes sont : interfaces gaz/solide et liquide/solide. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé adsorbant. Le corps gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbât. [Robert, (1999)].

Comme dans tous les phénomènes de transfert de masse, la capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un corps déterminé dépend [Ruthven, (1984)] :

- a)- de la surface développée du matériau ;
- b)-de la concentration de la substance en solution (initiale et à l'équilibre).
- c)-des caractéristiques hydrodynamiques et cinétiques de l'échange.
- d)-de l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbât (propriétés thermodynamiques entre l'adsorbant et l'adsorbât).

-Et aussi dans une large mesure de la force ionique de la solution, ainsi que des propriétés physiques du milieu où s'effectue la réaction d'adsorption [Chitour, 1992].

#### III.2 - LES TYPES D'ADSORPTION :

[Chitour, (1992)]

La force de cette adsorption, et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées, au solide varient dans de grandes proportions selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer l'adsorption en deux types : Déjà reconnues depuis plusieurs années, il s'agit de l'adsorption chimique où chimisorption et de l'adsorption physique où physisorption .

### III.2.1- Adsorption physique :

L'adsorption physique est causée par les forces d'attraction secondaires, dites de Van Der Waals qui sont des forces attractives, comme les interactions dipôle-dipôle, et les forces similaires se produisant lors de la condensation de vapeur dans un liquide de même composition.

### III.2.2- Adsorption chimique :

La chimiosorption implique des liaisons chimiques similaires à celles se produisant lors d'une réaction chimique, et impliquant un transfert d'électrons.

Des cas limites, peuvent cependant exister et sont en rapport avec la force des liaisons, et le haut degré de distorsions du nuage électronique responsable de cette liaison adsorbât-adsorbant.

Dans le tableau suivant, on trouve les principales différences qui existent entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau n°III.1 : Comparaison entre la physicosorption et la chimiosorption :  
[Chitour (1992) ; Ruthven, (1984) et Os'cik, (1982)]

Nature de l'adsorption	Adsorption physique	Adsorption chimique
<b>Caractéristiques</b>		
La chaleur d'adsorption (kcal)	2 à 6	2 à 50
La vitesse du processus	En générale rapide	Appréciable
Effet de la température sur la quantité adsorbée	Diminution de la quantité adsorbée	Complexe
La réversibilité	Complètement réversible	Réversible et irréversible
Spécificité	Relativement non spécifique	Spécifique
Nature de chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique
L'existence de l'énergie d'activation	Rarement	Oui
Ordre de grandeur de l'énergie d'activation	Rarement supérieure à quelques calories par mole	supérieure à 20 kcal/mole
Nature de la couche	Mono et multicouches	Mono couche seulement
L'existence de Transfert d'électrons	Pas de transfert d'électrons, bien qu'une polarisation de l'adsorbât peut se produire	Transfert d'électrons, Formation de liaisons entre l'adsorbât et la surface d'adsorption

### **III.3 -LES ISOTHERMES D'ADSORPTION : [Ruthven, (1984)]**

Un processus d'adsorption peut être visualisé à partir d'une isotherme d'adsorption, c'est une représentation graphique de la relation qui existe entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse de l'adsorbant et la concentration d'impuretés en solution.

Ce genre de courbe est obtenu à l'aide d'essais effectués à température constante. Dès 1940, Brunauer, Emmet et Teller ont proposé cinq types d'isothermes [Chitour, (1992)].

Pour ce faire, des quantités connues d'adsorbant sont introduites dans des volumes d'eau à traitée, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle d'impuretés en solution.

Et pour estimer la quantité adsorbée, on se sert de l'équation suivante :

$$X = (C_0 - C_f) V \quad (III.1)$$

Avec

$C_0$  = Concentration initiale de soluté adsorbé (mg/l).

$C_f$  = Concentration finale de soluté adsorbé (mg/l).

$V$  = Volume de solution (l).

$X$  = Masse de soluté adsorbé (mg).

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de  $(X/m)$  en fonction de  $C$ ,  $m$  étant la masse de l'adsorbant. Les trois isothermes les plus connues et les plus utilisées sont celles de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

### **III.4- LES PRINCIPALES EQUATIONS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION :**

#### **III.4.1 - Isotherme d'adsorption de Langmuir : [Ruthven, (1984), Os'cik, (1982)]**

L'isotherme de Langmuir est l'une des plus classique, elle a été proposée en 1916, et repose sur les hypothèses suivantes :

- a) L'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminées (ou sites), et chaque site d'adsorption peut adsorber seulement une molécule, et par conséquent une seule couche de molécules peut être adsorbée sur la surface du solide (phase adsorbée formée d'une couche mono moléculaire) et on suppose que la surface totale du solide est uniforme et que ces sites sont identiques du point de vue thermodynamique, cinétique, et surfacique.
- b) Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et possèdent la même affinité pour les sites, et la liaison molécule site n'affecte pas les sites voisins.
- c) Le nombre de sites d'adsorption est une constante pour une surface donnée, et qui est indépendant de la température et du degré de recouvrement de la surface.
- d) Chaque site d'adsorption se lie à chaque molécule d'une seule façon (énergie de liaison constante pour une liaison molécule-site).

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante

$$q = q_m \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

- q : masse de solide adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/mg) à l'équilibre,
- q<sub>m</sub> : capacité d'adsorption ultime (mg/g),
- C<sub>e</sub> : concentration du solide dans la solution à l'équilibre (mg/l),
- b : constante de Langmuir = 1/K<sub>d</sub>.

La forme linéarisée dans le plan donne

$$\frac{C_e}{q} = \frac{K_d}{q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (\text{III.3})$$

La pente est 1/q<sub>m</sub> et l'ordonnée à l'origine est K<sub>d</sub>/Q<sub>m</sub>.

#### **III.4.2 - Isotherme d'adsorption de Freundlich :**

Les isothermes de types I peuvent être représentées par une équation empirique, de type Freundlich présentée en 1926: [Robert (1999) ; Chitour, (1992) et Ruthven, (1984)] :

$$q = K C_e^n \quad (\text{III.4})$$

Où K et n sont des constantes caractéristiques du couple soluté-adsorbant et déterminées expérimentalement.

- q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbât à l'équilibre (mg/g)
- C<sub>e</sub> : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l).

L'équation mise sous la forme linéaire donne :

$$\text{Log } q = \text{Log } K + n \text{ Log } C_e \quad (\text{III.5})$$

La constante n est toujours inférieure à 1, elle représente l'interaction mutuelle des espèces adsorbées.

- Il est à noter que cette équation de Freundlich est strictement empirique et sans base théorique.

### III.4.3 - Isotherme de Brunauer-Emmet-Teller(B.E.T.) :

L'isotherme de B. E.T, proposée en 1938 : [Chitour, (1992) et Ruthven, (1984)], repose sur les hypothèses suivantes :

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B. E.T est la suivante.

$$\frac{x}{m} = \frac{q_m A X_0}{(C_s - C_e) \left[ 1 + (A - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad \text{III.6}$$

$X_0$  : Masse d'adsorbant sur la première couche.

$A$  : Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

$C_e$  : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

$C_s$  : Concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg/l).

### III.5 - CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE :

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en oeuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [Robert, (1999)].

Il est admis que le processus dynamique de l'adsorption peut être divisé selon les étapes suivantes :

- 1)- **Le transfert de masse externe**, étape qui implique le transfert de l'adsorbant de la phase liquide à la surface de la particule d'adsorbant.
- 2)- **Le transfert de masse interne**, impliquant la pénétration de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant.
- 3)- **L'adsorption proprement dite**.

Cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide et, si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption,

cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption. [Robert, (1999)].

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs (surface spécifique, pH, température, polarité etc.).

- L'adsorption en phase liquide se produit plus lentement que celle des gaz ou des vapeurs sur un solide, on peut cependant remarquer que :

- Les facteurs qui permettent d'augmenter la vitesse de diffusion augmentent la vitesse d'adsorption. Par exemple si la viscosité de la solution diminue, la vitesse d'adsorption augmente. Cela peut être obtenu par une légère augmentation de température.

Une élévation notable de la température entraîne habituellement une diminution du taux d'adsorption même si l'équilibre est atteint plus rapidement. [Charrier *et al.* (1996)].

La cinétique d'adsorption peut être décrite par la constante de vitesse (équation de premier ordre) ou bien par des modèles de transferts de matière externe et interne [Charrier *et al.* (1996)].

# CHAPITRE IV

## CHAPITRE IV

---

### *Biosorption des Métaux Lourds*

#### IV.1 – DEFINITIONS :

Shumate et Strandberg, (1985) ont défini la biosorption comme une interaction physico-chimique indirecte qui se passe entre les espèces métalliques et radionucléides et les composantes cellulaires des espèces cellulaires. [Kapoor et Virarghaven, (1995)].

Pour d'autres la « biosorption » est l'isolement d'ions de métaux par les matériaux solides d'origine naturelle. Cette assimilation est souvent considérable et fréquemment sélective et arrive via une variété de mécanismes incluant le transport actif, l'échange d'ions ou la complexation et l'adsorption ou précipitation inorganique. (Anderson, 1973 ; Shumate *et al.*, (1978) [Chu *et al.*, (1997)] et la chélation [ Ramelow *et al.*, (1993)]. Tandis que le premier mécanisme est associé aux cellules vivantes, les derniers mécanismes ont été énoncés pour les microbes vivants et non vivants, aussi bien que des débris cellulaires (Shumate *et al.*, (1978) ; Tsezos et Volesky, (1981); Beveridge et Murray, (1980) [ Chu *et al.*, (1997)]. [Tsezos et Volesky, (1982)- Roux *et al.* (1993)]. Les métaux isolés peuvent être dans beaucoup d'emplacements, des polysaccharides extracellulaires aux granules cytoplasmiques.

Pour d'autres, la biosorption est l'accumulation de métaux sans assimilation active (Volesky, 1987) [Brady *et al.* (1994)]. Le terme biosorption peut être considéré comme un nom collectif pour un certain nombre de processus d'accumulation passifs qui dans des cas particuliers peut inclure l'échange d'ions, la complexation, la chélation, l'adsorption et la micro-précipitation. Elle peut se produire même quand la cellule est métaboliquement inactive, comme dans le cas où elle a été tuée par des moyens chimiques ou physiques. [Brady *et al.* (1994)].

Les quantités des métaux que les cellules microbiennes peuvent accumuler varient de quelques microgrammes par gramme de cellules à plusieurs pour cent du poids des cellules sèches. (White et Gadd, 1990) [Kuyucak et Volesky, (1989)]. En fait, il a été démontré que les cellules mortes peuvent accumuler des métaux lourds au même degré ou même plus que celles des cellules vivantes (Aksu *et al.* 1990), (Golab *et al.* (1991) [Miguel *et al.*, (1995)].

La biosorption correspond donc soit à l'absorption d'éléments métalliques dans les cellules, soit à leur adsorption ou complexation sur les parois cellulaires. La formation de complexes correspond à la fixation des métaux par des groupements fonctionnels des constituants des parois, qui forment alors avec divers métaux des complexes organométalliques insolubles [Berthelin, (1987)].

#### IV.2 - MECANISMES DE LA BIOSORPTION :

Tobin *et al.* (1984) [Kapoor et Virarghaven, (1995)] rapportent que l'assimilation des métaux est indépendante de la charge ionique et de la force électrostatique et est influencée par le rayon ionique. Treen-Sear, (1986) [Kapoor et Virarghaven, (1995)] rapporte aussi que l'assimilation des métaux dépend de la proportion des résidus phosphatés par rapport à celle des carboxyles. Chitine et chitosane, ont été montré qu'elles peuvent isoler les métaux lourds Muzzarelli, (1972) ; Tsezos, (1983) [Kapoor et Virarghaven, (1995)].

\* la chitine et la chitosane jouent un rôle important dans le phénomène de la biosorption. La chitosane résulte de la décetylation alcaline de la chitine, le plus abondant biopolymère après la cellulose. C'est un aminopolysaccharide constitué de moitié de glucosamine et de acetylglucosamine. Il est soluble dans les solutions diluées acides organiques et minérales (excepté l'acide sulfurique). [Guibal *et al.* (1999)].

-Les bactéries gram-négatives ont une capacité de biosorption inférieure à celle des bactéries gram-positives [Walker *et al.*, (1989)]. Ceci est attribué à la grande quantité et à la densité de charge élevée du peptidoglycane dans les parois gram-positives [Walker *et al.* (1989)].

- Les surfaces cellulaires sont usuellement anioniques, et les parois bactériennes ne font pas exception. [Beveridge et Koval, (1981)]. Des études par microélectrophorèse ont établi que les points isoélectriques des bactéries varient entre pH 2 et pH 4 et ces points peuvent être altérés par addition des agents tensioactifs de surfaces cationiques (Dayer et Ordal, 1946), (Harden *et al.*, 1953) et McQuillen, 1950 [Beveridge et Koval, (1981)].

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 [Roux, *et al.* (1993) ; Tsezos, (1983)].

- L'assimilation des métaux par la paroi des cellules a été largement basée sur deux mécanismes : assimilation assurée par les groupements fonctionnels comme : phosphate, carboxyle, amine et phosphate diesters espèce de ces composés. Le deuxième mécanisme d'assimilation résulte d'interactions physico-chimiques inorganiques gouvernées par des phénomènes d'adsorption. Les mécanismes de déplacement pour les éléments radioactifs résultent de la combinaison des deux processus cités. Tandis que pour d'autres métaux lourds, le premier processus semble jouer un rôle important. [Kapoor et Virarghaven, (1995)].

Par conséquent, quand des métaux polyvalents solubles sont ajoutés à des cellules en période de croissance, ces dernières voient leurs propriétés de surfaces électronégatives changées positivement par des liaisons métalliques [Beveridge et Koval, (1981)].

Des études antérieures ont montrés que les espèces bactériennes possèdent une charge surfacique et une conductivité qui peuvent être due à la paroi [Beveridge et Koval, (1981)].

A des bas niveaux ioniques, la conductivité de la cellule bactérienne est dominée par les contres ions fixés sur la paroi. Mais aux hauts niveaux ioniques la paroi devient saturée avec des sels exogènes et à une conductivité qui est environ proportionnelle à celui de l'environnement. [Beveridge et Koval, (1981)]. Les parois des bactéries gram positives

ont une capacité de charge plus haute que la variété négative, mais leur point isoélectrique est plus variable [Beveridge et Koval, (1981)].

•L'accumulation des métaux par les microorganismes peut être due à l'un ou à la combinaison des processus suivants :

(1) Piégeage par les composants cellulaires, (2) transport actif à travers la membrane cellulaire, (3) échange cationique ou complexation, et (4) adsorption. Les deux premiers mécanismes sont spécifiques aux cellules vivantes ; les deux autres ne se réalisent qu'avec les cellules mortes et peuvent être définies sous le terme de biosorption. [Harris et Ramelow, (1990)].

### **IV.3 - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA BIOSORPTION DES METAUX LOURDS :**

#### **IV- 3.1 - Biosorption sur les bactéries :**

Les bactéries possèdent un grand rapport volume aire surfacique ainsi qu'une interface physique cellulaire qui confère aux bactéries une grande capacité de sorption des métaux. [Mullen *et al.* (1989)].

Pour les bactéries gram-positives mortes, les interactions solide-soluté des isothermes d'adsorption sont interprétées comme des réactions d'adsorption, de chimiosorption et d'échange d'ions [Mullen *et al.* (1989)].

Pour les bactéries gram-positives vivantes il y d'autres processus alternatifs tel que la fixation active des métaux à l'intérieure du cytoplasme à l'aide de systèmes de transport cationique non spécifique et la précipitation. [Mullen *et al.* (1989)].

- Les microorganismes peuvent affecter les concentrations des métaux dans l'environnement car ils possèdent une grande habilité pour déplacer les ions métalliques de leur solution [Vrrutia et Beveridge, (1993)]; et ce-ci peut se faire par un mécanisme enzymatique ou non [Vrrutia et Beveridge, (1993)]. Par exemple pour le cas de *Eschericia Coli*, le zinc est assimilé suivant deux phases :

- une phase initiale rapide qui dépend de l'énergie
- Plus tard, un processus de fixation du cation par voie métabolique intracellulaires [Mago et Srivastava, (1994)].

Sautel *et al.* (1991) ont testé la biofixation du cadmium par la bactérie *Pseudomonas putida* et ont trouvé une capacité maximale d'adsorption de 12 mg/g par application du modèle de Langmuir avec un rendement compris entre 90 et 99 %.

Magnin *et al.* (1998) rapportent qu'à l'aide d'un réacteur bio-électrochimique à cathode volumique de grains de carbone qui régénère les ions ferreux ont permis d'atteindre des capacités optimales de fixation de 1.59 g Cd<sup>2+</sup>, 1.8 g Cr (VI) et 0.75 g Cu<sup>2+</sup>/g poids sec bactérien. Ils ont aussi constaté, que la présence simultanée des deux ions métalliques en solution produit des effets antagonistes ou synergiques de la part du micro-organisme vivant *Thiobacillus ferrooxidans* DSM 583 [Magnin *et al.*, (1998)].

Loaëc *et al.* (1997) rapportent qu'ils ont testé la possibilité de fixation de trois éléments (Pb, Ca et Zn) par un biopolymère issu d'une nouvelle bactérie (exopolysaccharide : *Alteromonas macleodii* subsp *fijiensis*), ils ont trouvé les capacités maximales suivantes :

316, 125 et 75 (en mg/g) respectivement pour Pb, Ca et Zn. Ils ont constaté que le Ca et le Zn n'ont pas une influence notable sur la fixation du Pb. par contre le Pb influe sérieusement sur l'adsorption du Ca et du Zn.

- **Mattuschka et Straube, (1993)** remarquent que pour *Streptomyces noursei* l'ordre de capacité de fixation suit la série suivante :

Ag (38.6)>Cr (10.6)>Pb (36.5)>Cu (9.0)>>Zn (1.6)>Cd (3.4)>Co (1.2)>=Ni (08).

La capacité maximale est exprimée en mg/g, et le taux de fixation va de 90% pour l'Ag à 5% pour le Ni. [ **Mattuschka et Straube, (1993)**]. A signaler que d'autres auteurs [ **Benaissa et Ozil, (1996)** ] ont trouvé une capacité égale à 6.3 mg/g pour le Cd, mais cette fois ci avec la chitine.

#### **IV.3.2- Biosorption sur les champignons :**

**Tsezos et Volesky, [Kapoor et Virarghaven, (1995)]**, ont étudié la biosorption de l'uranium sur *R. arrhizus*; et pour expliquer les faits observés, ils ont proposé un mécanisme formé de trois étapes (ou processus) :

- **Processus A** : la formation d'un complexe entre l'ion uranium dissous et le réseau de la chitine se trouvant sur la paroi cellulaire. Les formes complexes formées entre l'uranium et les amino-nitrogenes de la chitine vont se cristalliser.
- **Processus B** : le second processus consiste en l'adsorption de l'uranium ajouté, par le réseau de la chitine, qui est proche du complexe formé ; ainsi l'uranium complexé peut agir comme un site de nucléation pour une déposition de l'uranium ultérieure.
- **Processus C** : L'hydrolyse du complexe uranium -chitine formé pendant le processus A, et la précipitation du produit hydrolysé dans la paroi cellulaire [ **Kapoor et Virarghaven, (1995)** ; **Tsezos et Volesky, (1982)** ].

Ces mêmes auteurs, ont observé un mécanisme différent en ce qui concerne la biosorption du thorium sur le *R. arrhizus*; ce mécanisme est formé de deux processus seulement :

- **Processus A** : Ce processus consiste en la formation d'un complexe de coordination entre le thorium et l'azote de la chitine se trouvant sur la paroi cellulaire.

La chitine pure montre une capacité de fixation de 8mg/g. et la capacité due à la biosorption est plus élevée de 170mg/g. [ **Kapoor et Virarghaven, (1995)** ; **Tsezos et Volesky, (1982)** ].

- **Processus B** : L'adsorption de l'ion de thorium hydrolysé sur les couches extérieures de la paroi cellulaire du *R. arrhizus*. Les mêmes remarques concernant le taux de précipitation de la complexation et l'adsorption s'applique au thorium, et dans ce cas : La complexation représente à peu près 5% et l'adsorption, 5%.

La paroi cellulaire des champignons est la première à entrer en contact avec les ions du métal dans la solution. Où les métaux peuvent être déposés sur la surface ou dans la structure de la paroi de la cellule avant l'interaction avec le matériel cytoplasmique ou les autres parties cellulaires. Dans le cas extrême, pour les cellules vivantes, l'assimilation intracellulaire peut avoir lieu en raison de la perméabilité accrue suite à la rupture de la paroi de cellule et l'exposition qui en résulte des sites de liaisons métalliques. (Gadd, 1990) [Kapoor et Virarghaven., (1995)].

- Fourest *et al.*, (1994) ont signalé que l'acidité du milieu et l'échange cationique sont deux paramètres interdépendants et ce en étudiant l'adsorption d'une série de métaux lourds (Zn, Ni, Cd, Pb, et Ag) sur *R. arrhizus*, *M. miehei* et *P. chrysogenum*. [Fourest *et al.*, (1994)].
- Fourest *et Roux*, (1992)] ont trouvé les capacités maximales mentionnées dans le tableau suivant pour *R. arrhizus* pour quatre éléments métalliques.

**Tableau.IV.1 Capacité maximale de fixation de certains métaux lourds par *R.arrhizus* [ Fourest et Roux.,(1992)]**

L'ion métallique	Nickel	Zinc	Cadmium	Plomb
Capacité maximale de fixation (mg/g)	18.7	13.5	26.8	55.6

- Avec *Penicillium chrysogenum*, Sarret *et al.*, (1998)] ont constaté par le biais de la méthode d'analyse (EXAFS) que les ions Zn et Pb se lient d'une façon prédominante avec le groupement phosphoryle ( $\approx 95\%$ ) et d'une manière moindre avec le groupement carboxyle ( $\approx 5\%$ ). [Sarret, *et al.* (1998)].

Volesky, [(1994)] rapporte les résultats suivants concernant le zinc par différentes biomasses :

**Tableau.IV.2- Capacité maximale de fixation du zinc par différentes biomasses Volesky, [(1994)]**

Type de biomasse (g/l)	Concentration de la biomasse (g/l)	Maximum de fixation (mg Zn/g de biomasse)
<i>Saccharomyces Cerevisiae</i>	2.2	16.99

### IV.3.3 - Biosorption sur les levures :

Les levures comme les fungi sont faciles à cultiver, et produisent des grands rendements de biomasse et demeurent manipulables [Kapoor et Virarghaven, (1995)]. La levure qui a reçu une attention plus particulière de la part des chercheurs est *Saccharomyces cerevisiae* qui est employée dans l'industrie de boisson et d'alimentation

*S. cerevisiae* peut accumuler des métaux lourds, via deux processus distincts. Il y a une phase d'accumulation initiale rapide qui est indépendante du métabolisme et de la température ; et on pense qu'elle implique des cations attachés à la surface de la cellule. Cette phase est suivie par un deuxième processus, qui est dépendant du métabolisme, beaucoup plus lent et qui peut accumuler des plus grandes quantités de cations que le premier procédé. Cette seconde phase est supposée impliquer des cations internes dans la cellule. [Brady et Duncan., (1993)].

En général, l'adsorption sur la paroi cellulaire des levures est rapide [Wilhelmi et Duncan., (1995)].

Simmons et Singleton., (1996) ont montré que cette levure vivante (*Saccharomyces cerevisiae*) âgée de 96 h avait une capacité de biosorption égale à la moitié de celle âgée de 24 h (0,187 et 0,387 mmol Ag<sup>+</sup>/g de masse sèche respectivement) [Simmons et Singleton., (1996)] ; et que la concentration de L-cystéine dans le milieu de culture de 0 à 5,0 mM fait augmenter la biosorption de l'Argent de 0,389 à 0,556 mmol Ag<sup>+</sup>/g de masse sèche [Simmons et Singleton., (1996)].

D'après Simmons *et al.*, (1995), trois spécimens de levures *Saccharomyces cerevisiae* et *Candida sp.* Industrielles vivantes ont été examinées pour leur aptitude à assimiler le cuivre et l'argent, les résultats ont montré que la capacité d'assimilation du cuivre varie de 0,05 mmol g<sup>-1</sup> à 0,184 mmol g<sup>-1</sup> et de 0,034 mmol g<sup>-1</sup> à 0,193 mmol g<sup>-1</sup> pour l'Ag.

Cette même levure avait attirée l'attention à Brady *et al.*, (1994) qui lui ont fait subir un traitement alcalin à chaud et ont étudié son comportement en colonne sous forme de granulés vis à vis de plusieurs cations métalliques : ils ont constaté que la capacité de biosorption pour un élément particulier est dépendante de la valence de l'élément en question, par exemple pour le fer ferrique et le fer ferreux, les capacités sont respectivement de 12 mg g<sup>-1</sup> et de 2 mg g<sup>-1</sup>. [Brady *et al.*, (1994)] (levure non vivante).

Pour le Cd<sup>2+</sup> et le Co<sup>2+</sup> elle est respectivement de 10 mg g<sup>-1</sup> et 5 mg g<sup>-1</sup> (en colonne). et ils rapportent aussi que le chrome trivalent, (Cr (III)) est fixé plus efficacement que le chrome hexavalent (Cr (VI)) sous forme oxydée (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>). Montrant ainsi que la biomasse se lie efficacement avec les cations simples que ceux qui sont sous forme de composés à d'autres métaux. [Brady *et al.*, (1994)].

Par contre pour le calcium Ca<sup>2+</sup> la capacité était minimale (0,03 mg g<sup>-1</sup>). [Brady *et al.*, (1994)]. D'après une étude réalisée par Brady et Duncan., (1993), sur la même levure avec les trois éléments (Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>), on constate que l'accumulation de Cu<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> est plus grande que celle de Co<sup>2+</sup> (approximativement 100 nmol.mg<sup>-1</sup> comparée à 60 nmol.mg<sup>-1</sup>), bien que le taux d'assimilation de Cu<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> soit plus lent que ce de Cd<sup>2+</sup>. [Brady et Duncan. (1993)] (levure vivante).

#### IV.3.4 - Biosorption sur les algues :

On sait depuis longtemps que des organismes aquatiques concentrent des ions métalliques des eaux environnantes. En fait, beaucoup de métaux ont été détectés dans les algues longtemps avant d'être détectés dans les océans (Riley., 1965)[ Chu *et al.*, (1997)]. Kuyucak et Volesky rapportent qu'ils ont trouvé une capacité maximale de 156mg/l de fixation du cobalt par une algue marine du genre *Ascophyllum nodosum* [Kuyucak et Volesky, (1989)].

Kuyucak et Volesky [1989] rapportent que l'échange d'ions est prédominant dans le processus de biosorption du Cobalt par l'algue *Ascophyllum nodosum*; et que les groupements -COOH jouent un rôle important.

Da. Costa *et al.*, (1996) ont étudié l'adsorption du zinc, du cadmium et du manganèse par une algue marine brune du genre *Sargassum* (Phaeophyta Sargassaceae) en batch et en continu; en présence et en absence de sels (Ca, Mg et Na), le comportement de la biomasse était différent suivant les cas: par exemple pour l'adsorption du zinc seul avec les éléments (Ca, Mg et Na) indique l'effet négatif du Ca et l'effet positif des autres éléments (Mg et Na) sur l'adsorption. [Da Costa *et al.*, (1996)].

Zümriyee *et al.*, (1999) rapportent que l'algue *C.vulgaris* fixe plus le plomb que les autres métaux lourds, ils ont trouvé une capacité de fixation du Pb de 90mg/g.

Kratochvil *et al.*, ont montré que l'algue *Sargassum fluitans* peut fixer jusqu'à 61.5 mg/g de cuivre dans une colonne de lit fixe à l'état natif [Kratochvil, *et al.*, (1995)].

#### IV.3.5 - Interaction boues et métaux lourds :

Rivera (1983) a étudié le comportement du zinc dans un réacteur d'un digesteur anaérobie [Alibh *et al.*, (1985)]. Le mécanisme majeur de la liaison boue- métal lourd est de nature chimisorption qui est assurée par les groupements fonctionnels des acides faibles. (Tan *et al.*, 1971) [Alibh *et al.*, (1985)].

Alibh *et al.*, (1984) [Alibh, *et al.*, (1985)] ont étudié l'adsorption sous condition aérobie de certains métaux (Pb, Fe, Zn, Cr) par les boues de digestions anaérobiques; ainsi que le lavage des surfaces des boues avec l'EDTA. Cette technique utilisée pour le déplacement des métaux présents à la surface de la boue bloquerait aussi les sites l'adsorption (Chang *et al.*, 1975; Hayes et Theis., 1978). [Alibh *et al.*, (1985)].

D'après les valeurs des constantes d'adsorption déterminées à partir des boues, la série d'affinité est la suivante :

Cr > Zn > Fe > Pb à 20°C.  
Cr > Zn > Pb > (Fe) à 35°C.  
Pb > Fe > Zn pour les boues lavées.

Il a été signalé que le comportement de l'ion ferreux est différent des autres métaux cela peut être dû à l'oxydation de l'ion ferreux en ion ferrique. [Alibh *et al.*, (1985)].

Les métaux lourds contenus dans les boues issues des eaux usées sont retenus via le mécanisme de la biosorption. Cette biosorption se fait principalement par des réactions d'échange d'ions rapides sur les surfaces cellulaires, suivies par des réactions comme la diffusion, l'oxydation, la réduction, la complexation et des réactions de formation des métaux. [Yoshizaki et Tomida., (2000)].

Bien que le type de liaison de chaque métal adsorbé via la biosorption à l'intérieur de la boue n'est pas encore clarifié, il est clair que ces métaux lourds nuisibles ne sont pas pour autant inclus dans la structure intracellulaire des microorganismes se trouvant dans la boue, mais plutôt ils adhèrent à la surface des cellules des microorganismes [Yoshizaki et Tomida., (2000)]. Ceci facilite la désorption de ces derniers par voie acide [Yoshizaki et Tomida., (2000)].

#### **IV.4 - Biomasse *Streptomyces rimosus* :**

*Streptomyces rimosus* est une bactérie mycélienne gram-positif du groupe des actinomycètes de l'ordre des actinomycetales de la famille des Streptomycetaceae du genre *Streptomyces*. Le procédé d'extraction de l'oxytétracycline à partir d'un bouillon fermenté, s'accompagne de plusieurs phases de traitement, par la formation d'un bon nombre de sous-produits. Le mycélium, 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. [Boudries, (1997)].

L'oxytétracycline (nom déposé, Terramycine) a été découverte en 1950 et un brevet de Sohns (1956) décrit les conditions de production. [Simon et Meunier., (1970)].

#### **IV.4.1- Structure chimique de la paroi cellulaire de *Streptomyces rimosus***

La paroi cellulaire est le siège des phénomènes de biosorption. Chez *Streptomyces rimosus*, gram-positif, elle est constituée d'un polymère appelé peptidoglycane et d'acides teichoïques. [Pelmont., (1993)].

#### **IV.4.1.1- Peptidoglycane [L. Leclerc, D. Tizerd., (1983)]**

C'est l'élément structural de base, il s'agit d'un glucosaminopeptide comportant une molécule de N-acétylglucosamine (NAG) et une molécule d'acide N-acétylmuramique (NAM) reliées entre elles par une liaison  $\beta 1 \rightarrow 4$  glucosidique (voir figure.IV.1). L'acide muramique (NAM) est en outre associé à une courte chaîne peptidique de quatre acides aminés appelés térapeptide. Il comporte deux chaînes (Ala), un acide glutamique (Glu) et un acide L.L diaminopimélique (DAP). Ces unités mucopeptidiques sont polymérisées grâce à deux principaux types de liaisons. L'acide acétylmuramique en est en quelque sorte le ciment grâce à ses groupements carboxyles libres, il est relié aux chaînes peptidiques grâce à ses fonctions semi-aldehydiques, il réunit les molécules d'acétylglucosamine. Ainsi se forme le peptidoglycane [Leclerc et Tizerd, (1983)]. La présence d'un acide aminé comme le diaminopimélate appelle à un commentaire. Ce constituant est totalement inconnu chez les eucaryotes.

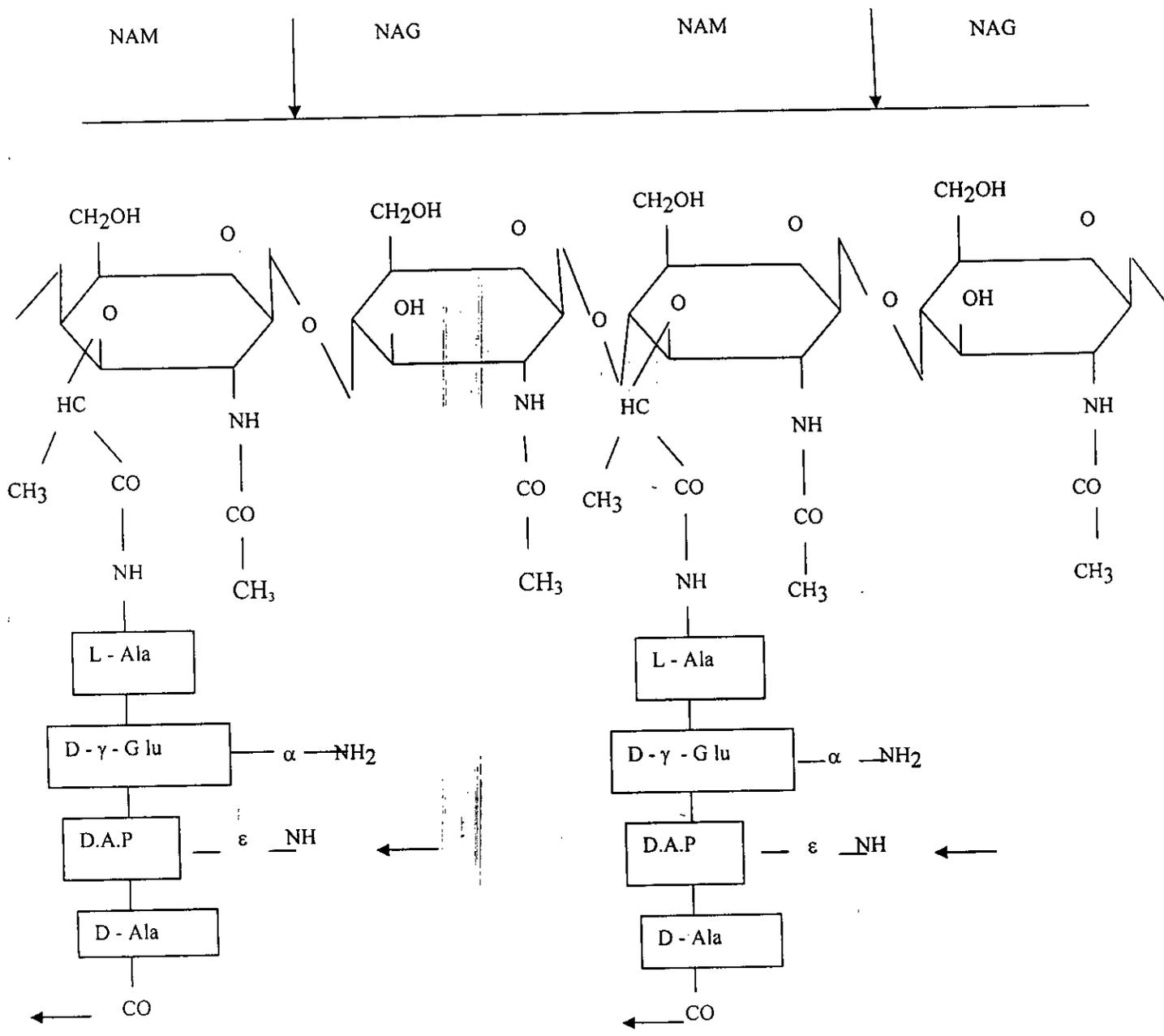
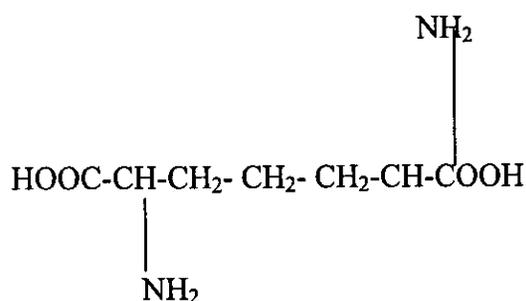


Figure IV.1. Principe de l'architecture du peptidoglycane

La présence de cet acide aminé porteur d'une fonction amine libre et caractéristique des bactéries du genre *Streptomyces*. Sa formule chimique est la suivante :



**DAP**

#### IV.4.1.2 - Acide Teichoïque :

L'acide teichoïque de *Streptomyces rimosus* est de type 1 ; il est constitué d'une chaîne de 1,3 poly (glycérol phosphate) (figure.IV.2). Des groupements O-acétyl sont portés par cette chaîne avec un rapport de 3 à 6 groupements par 10 monomères. La propriété des acides teichoïques peut être déterminée par leur fonction est leur nature ionique. Le rôle physiologique de ces polymères a été associé à l'échange d'ions dans la cellule (Naumova, 1988).

Les groupements O-acétyl ne contribuent pas à la propriété ionique des acides teichoïques 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-acétyl et les polyols sont très énergétiques. Du fait de sa propriété ionique, l'acide teichoïque offre des sites actifs qui adsorbent les cations métalliques et jouent donc un rôle prédominant dans les mécanismes de biosorption.

Le rapport entre le peptidoglycane et les acides teichoïques varie selon l'espèce et l'état physiologique de la cellule. Généralement, l'acide teichoïque est trouvée 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 teichoïque pour chaque 20 unités de disaccharides.

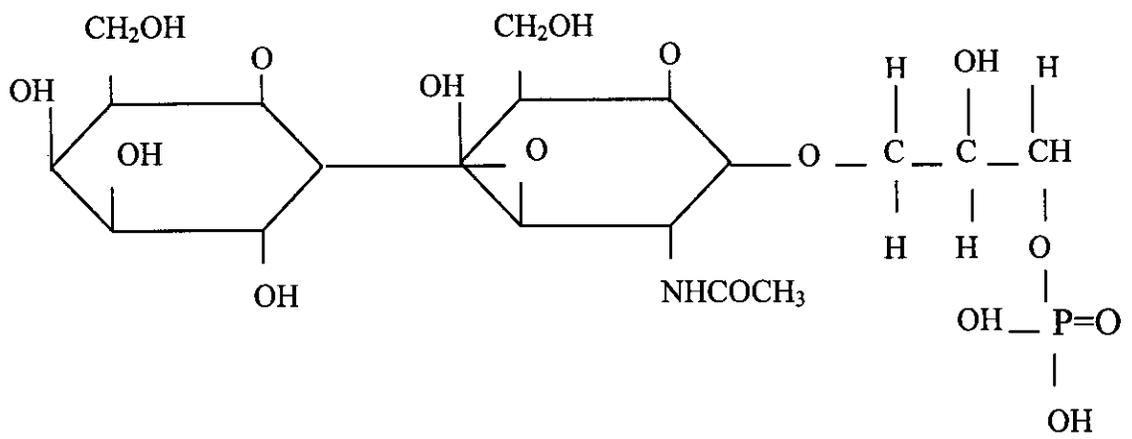


Figure IV.2 : Structure chimique du glycérol phosphate

# CHAPITRE V

# CHAPITRE V

---

## *Généralités sur la Filtration*

### **V.1 - INTRODUCTION ET GENERALITE :**

La filtration est une opération physique de séparation fluide-solide, très utilisée en génie des procédés en général et en génie chimique en particulier.

La filtration est un procédé de séparation qui utilise le passage d'un mélange solide-liquide à travers un milieu poreux (filtre) qui retient les particules solides et laisse passer le liquide (filtrat) [Dégrement, (1989)].

La séparation de ces deux phases (liquide - solide), consistant à passer d'un état désordonné à un autre état qui l'est moins, exige donc de l'énergie qui peut être fournie de plusieurs façons ; il est possible de faire agir une force sur les particules solides tout en conservant le liquide pratiquement immobile.

Cette force peut être simplement la gravitation terrestre et l'opération de séparation est alors une décantation ; la force peut aussi être créée artificiellement en appliquant au liquide un mouvement circulaire très rapide, ce qui produit une accélération centrifuge s'appliquant aux particules se trouvant en suspension et les faisant se diriger puis s'entasser sur la paroi du récipient contenant le liquide : c'est la centrifugation [Bachaman, (1985)].

Il est également possible de faire circuler le fluide à travers un corps perméable dont la grandeur des pores est inférieure à celle des particules du corps solide qui est ainsi retenu et qui forme un dépôt désigné sous le nom de gâteau.

L'énergie est dans ce cas fournie sous forme de pression qui oblige le fluide à traverser la masse filtrante. Cette pression peut, comme dans le cas précédent, être due à la seule accélération terrestre ou être engendrée par un moyen mécanique. C'est cette façon de séparer fluide et solide qui a reçu le nom de filtration sous pression et dont l'étude fait l'objet de notre travail. [Bachaman., (1985)].

**Wuithier (1972)** distingue deux grandes classes de filtres :

1-les filtres d'épuration, tels que ceux montés sur les aspirations d'air, et les bassins d'épuration d'eaux des villes. Ils ont pour but d'éliminer une très faible quantité d'impuretés en suspension dans le fluide consommé, et de ce fait, leur colmatage est très lent.

2-les dépôts de gâteaux qui traitent des fluides riches en particules solides ; Comme c'est le cas des filtres de déparaffinage ou de finition des huiles après traitement à la terre, et la filtration des boues. La suspension s'accumule sur la surface filtrante où elle forme un gâteau d'épaisseur rapidement croissante qui devient déterminant pour la vitesse de filtration.

On opère selon deux procédés :

a) En discontinu : c'est la technique des filtres-presses où l'opération doit être interrompue fréquemment pour procéder au décollage et à la récupération du gâteau ;

- b) En continu : l'utilisation des filtres rotatifs permet d'effectuer simultanément sur les différentes aires du tambour : la filtration, le lavage du gâteau, son décollage et son évacuation dans un cycle continu [Wuithier., (1972)].

## **V.2 - Les modes de filtration :**

- On rencontre en général deux techniques de filtrations : la filtration sur support et la filtration en profondeur. [Leclerc et Baluais, (1999)].

### **V.2-1. Filtration sur support :**

On amène la suspension au-dessus d'un support (grille, toile, membrane, etc.) sur lequel les particules vont se déposer sous la forme d'un gâteau ou tourteau d'épaisseur croissante. Le filtrat sera plus au moins pur suivant les dimensions des particules, la texture, du support et le temps.

Elle est aussi appelée filtration en surface, sur membrane, ou à gâteau (cake filtration). On l'utilise en général pour la filtration de suspension assez fortement chargée en matières solides ; (le cas des eaux usées urbaines et industrielles). [Leclerc et Baluais., (1999)].

### **V.2.2 -Filtration en profondeur : [Leclerc et Baluais., (1999)]**

La suspension s'écoule à travers une masse poreuse (couche de sable ou de graviers, particules agglomérées sous la forme de disques, cylindres, bougies, etc.). Il existe, entre les grains, des pores tortueux, dont les dimensions sont très supérieures à celles des particules de la suspension.

Cette filtration, dite dans la masse, sur lit de sable ou en profondeur (deep filtration), est en général utilisée pour les suspensions relativement peu chargées en matières solides (en général des impuretés). [Leclerc et Baluais., (1999)], le cas de traitement des eaux potables.

## **V.3 - Mécanismes de filtration :**

Suivant les caractéristiques des particules à retenir et du matériau filtrant mis en œuvre, on peut avoir l'un ou plusieurs des trois mécanismes principaux suivants [Dégremont, (1989)] :

### **V.3.1 - Mécanisme de capture :**

Ils sont essentiellement de nature :

- \* Tamisage mécanique : il s'agit de la rétention des particules plus grosses que la maille du filtre ou que celle des éléments déjà déposés formant eux même un matériau filtrant. Ce phénomène intervient d'autant plus que la maille du matériau filtrant est plus fine : il est de matériau relativement grossier, par contre il est prépondérant dans une filtration sur support mince : tamis, manchon filtrant, etc.
- \* Dépôt sur le matériau filtrant : la particule en suspension suit dans le liquide une ligne de courant ; sa taille, comparée à celle des pores, qui lui permis de traverser le matériau filtrant sans être arrêtée. Différents phénomènes entraînent un changement de trajectoire et le contact avec le matériau, on distingue en particulier :
  - \* L'interception directe par frottement.
  - \* La diffusion par mouvement brownien.
  - \* L'inertie de la particule ;
  - \* La décantation : par leur poids les particules peuvent se déposer sur le matériau filtrant quel que soit le sens de filtration.

Ces différents mécanismes de capture interviennent principalement dans la filtration en profondeur [Dégrement., (1989)].

### **V.3-2 – Mécanisme de fixation :**

La fixation des particules à la surface du matériau filtrant est favorisée par une faible vitesse d'écoulement, elle est due à des forces d'origine physique (coincement, cohésion...), et à des forces d'adsorption, principalement les forces de Van Der Waals [Dégrement., (1989)].

### **V.3-3- Mécanisme de détachement :**

Sous l'action des mécanismes précédents, il se produit une diminution de l'espace entre les parois du matériau recouvertes de particules déjà déposées, il y a alors augmentation de la vitesse d'écoulement. Les dépôts déjà retenus peuvent se détacher partiellement et être entraînés plus avant dans le matériau filtrant ou même dans le filtrat

Les particules solides (contenues) dans un liquide et les particules colloïdales plus ou moins floкулées, n'ont pas les mêmes caractéristiques et ne réagissent pas dans la même proportion aux divers mécanismes précédents. La filtration directe d'un liquide dont les matières en suspension conservent leur état et leur charge électrique est donc très différente de la filtration d'un liquide coagulé. [Dégrement., (1989)].

## **V.4 –Eléments de la théorie de la filtration idéale :**

La filtration s'est plus développée comme un art pratique que comme une science théorique; néanmoins, la théorie de la filtration a reçu une attention stable depuis le travail innovateur de Carman et de Ruth. Dans un sens très simple, l'effort théorique a consisté principalement en un essai d'évaluer quantitativement le rapport technique de la vitesse d'après la relation [Perry., (1985)] :

$$\text{Vitesse} = \text{Force Motrice}/\text{Résistance.}$$

### **V.4. 1 - EQUATION DIFFERENTIELLE DE BASE :**

La suspension à filtrer est amenée sous pression dans une capacité fermée par une toile (support) sur laquelle les particules vont se déposer, tandis que le filtrat sera récupéré au-delà.

On connaît (ou on peut connaître) les paramètres ou bien les caractéristiques de notre boue. La température de notre suspension (donc la viscosité de la phase liquide). Il s'agit alors de calculer avec précision, acceptable le volume du filtrat et la masse de gâteau recueillis en fonction du temps, suivant les conditions adoptées: Surface filtrante, la pression etc. [Leclerc et Baluais., (1999)].

Les lois de la filtration sur support sont obtenues à partir de l'équation de DARCY que l'on applique à une couche élémentaire de gâteau d'épaisseur (dz) (Fig. n°V.1).

$$U_z = - \left( \frac{B_z}{\eta} \right) \frac{dP}{dZ} \quad (V.1)$$

Avec

$U_z$  : la vitesse d'approche c'est-à-dire le débit que l'on aurait en absence de gâteau (m/s)

$B_z$  : la perméabilité de la couche, ( $m^2$ ).

$dP$  : chute de pression, (Pa).

$\eta$  : Viscosité dynamique du filtrat, (kg/m.s)

$dZ$  : l'épaisseur d'une couche élémentaire du gâteau, (m).

Le signe (-) rappelle que la pression  $P$  diminue dans le sens général de l'écoulement.

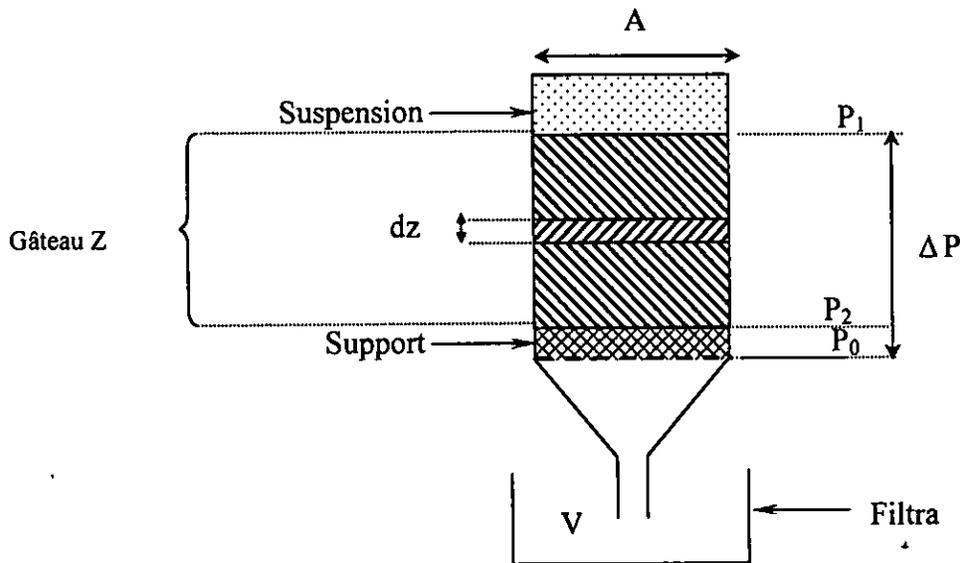


Figure n° V.1 : Filtration sur support : Schéma de principe

Cette vitesse ou débit est donné par:

$$U_z = \left( \frac{1}{A} \right) \frac{dV}{dt} \quad (V.2)$$

Où :

$dV$  : est le volume du filtrat écoulé pendant un temps  $dt$  à travers une aire de section  $A$ , ( $m^3$ ).

$A$  : la surface du gâteau, ( $m^2$ )

Posons :

$$\frac{dZ}{B_z} = dR_z \quad (V.3)$$

$dR_z$  : est la résistance de la couche  $dZ$  à l'écoulement par unité de surface déposée dans la couche par unité de surface, son unité est le mètre. Donc la loi de Darcy s'écrit sous la forme :

$$U_z = - \left( \frac{1}{\eta} \right) \frac{dP}{dR_z} \quad (V.4)$$

$dR_z$  s'écrit aussi sous une autre formule en définissant une résistance spécifique notée par  $r_z$  :

$$dR_z = r_z \frac{dM_z}{A} \quad (\text{V.5})$$

Définissant ainsi  $r_z$  qui est appelée résistance spécifique de la couche d Z du gâteau.

$dM_z$  : la masse du gâteau (kg).

Donc en remplaçant (V.5) dans (V.4) on obtient :

$$U_z = \left[ -\frac{1}{\eta} \frac{dP}{r_z} \frac{A}{dM_z} \right] \quad (\text{V.6})$$

D'autre part, l'obtention de la masse  $dM_z$  du gâteau correspond à la disparition d'un certain volume de suspension, donc à l'écoulement d'un certain volume de filtrat  $dv$ . On peut ainsi poser :

$$dM_z = W_z \cdot dV \quad (\text{V.7})$$

$W_z$  apparaissent ainsi comme la masse de gâteau déposée par unité de volume de filtrat à la cote Z.

Donc (V.7) on la remplace dans (V.6) obtient :

$$U_z = -\frac{1}{\eta} \times \frac{dP}{r_z \times \frac{W_z}{A} \times dV} \quad (\text{V.8})$$

On faisant l'égalité entre (V.8) et (V.2), on aboutit donc finalement à la relation :

$$U_z = \left[ \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \right] = \left[ -\frac{1}{\eta} \times \frac{A}{r_z W_z} \times \frac{dP}{dV} \right] \quad (\text{V.9})$$

Pour pouvoir intégrer cette relation, il est nécessaire de connaître les termes qui restent constants tout au long de la filtration, et ceux qui varient ou peuvent varier.

#### REMARQUES :

✓ **Section A** : Dans de nombreux cas la section droite A du gâteau peut, rigoureusement ou en première approximation être considérée comme constante. Nous le supposons ici.

✓ **Viscosité** : Nous supposons également que la suspension est à température sensiblement constante, c'est-à-dire que la viscosité du filtrat ne varie pas au cours de l'opération

Alors l'équation (V.9) peut s'écrire :

$$dP = \frac{-\eta \times r_z \times W_z}{A^2} \times \frac{dV}{dt} \times dV \quad (\text{V.10})$$

En désignant par  $P_1$  la pression du liquide dans la suspension (donc à l'entrée du gâteau) et par  $P_2$  la pression du liquide dans le gâteau au contact du support (fig. N°V.1), on aura, par intégration de l'équation (V.10) à un instant donné, sur toute la hauteur du gâteau :

$$P_2 - P_1 = -\frac{\eta \times r_z \times W_z}{A^2} \times \frac{dV}{dt} \times V \quad (\text{V.11})$$

Avec  $V$  volume total du filtrat.

Une nouvelle intégration de cette équation, cette fois dans le temps (du début à la fin de la filtration) nécessitera la connaissance du mode d'alimentation adopté : débit constant, pression constante, débit et pression variables.

Pour notre part, nous travaillons à pression constante.

La pression d'alimentation  $P_1$  étant constante, on a aussi

$$dP = P_1 - P_0 = \text{cte} \quad (\text{V.12})$$

et ce que l'on peut effectivement contrôler au cours d'une filtration, c'est la perte de charge totale  $dP$  à travers l'ensemble (gâteau + support) (fig.V.1)

$$\Delta P = P_1 - P_0 = (P_1 - P_2) + (P_2 - P_0) \quad (\text{V.13})$$

La loi de DARCY appliquée au support seul s'écrira :

$$U_z = \frac{[P_2 - P_0]}{\eta R_s} \quad (\text{V.14})$$

$R_s$  : la résistance du support par unité de surface ( $\text{m}^{-1}$ ).

Considérons l'équation (V.13) dans laquelle  $(P_1 - P_2)$  est donnée par (V.11) et  $(P_2 - P_0)$  par (V.14)

$$\Delta P = \frac{\eta r_z W_z}{A^2} \frac{dV}{dt} V + U_z \eta R_s \quad (\text{V.15})$$

Sachant que :  $U = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt}$  (V.2),

Aussi, on suppose qu'on est dans le cas d'une filtration idéale : supposant que les particules du gâteau soient parfaitement rigides et ne puissent être tassées, quels que soient les efforts appliqués au gâteau ; dans ce cas,  $M_z$ ,  $W_z$ ,  $r_z$ , seront constants sur toute l'épaisseur du gâteau et cela quelles que soient les pressions de la filtration appliquées.

$$M_z = M, \quad W_z = W, \quad r_z = r \quad (\text{V.16})$$

De plus, le gâteau ayant une structure constante en tout point et à tout instant, le débit  $dV/dt$  sera constant à un instant donné sur toute la hauteur du gâteau.

$$U_z = U \quad \text{et donc} \quad U = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (\text{V.17})$$

$$R_g = \frac{rM}{A} = \frac{rWW}{A} \quad (\text{V.18})$$

En revient à l'équation (V.15), qui peut être écrite sous la forme suivante :

$$\Delta P = \frac{\eta r W}{A^2} \times \frac{dV}{dt} V + \frac{\eta R_s}{A} \times \frac{dV}{dt} \quad (\text{V.19})$$

$$\text{D'après la relation (V.19)} \Leftrightarrow dt = \frac{\eta r W V dV}{A^2 \Delta P} + \frac{\eta R_s dV}{A \Delta P} \quad (\text{V.20})$$

#### **V.4.2 - Types de filtration :**

##### **V.4.2.1 - Filtration à débit et à pression variables :**

C'est le cas d'une pompe centrifuge ; et d'après les caractéristiques de la pompe et les équations générales de la filtration, on peut déterminer les paramètres de la filtration par des méthodes graphiques [Leclerc et Baluais., (1999) ; Tiller et Green., (1977) ; Tiller et al., (1999) ; Wuithier., (1972) et Perry., (1985)].

##### **V-4.2.2 - Filtration à débit constant [Leclerc et Baluais., (1999) ; Tiller et Green., (1977) ; Tiller et al., (1999), Wuithier., (1972)] :**

La variation de la pression est donnée par la relation :

$$\Delta p = \eta r_{\text{moy}} w Q^2 t + \mu q R_s \quad (\text{V.20.a})$$

En portant  $\log \Delta p$  en fonction de  $\mu q^2 t$  on obtient une droite de pente  $r_{\text{moy}} \eta$  et d'ordonnée à l'origine  $\mu q R_s$ .

##### **V.4.2.3 - Filtration à pression constante :**

En intégrant la relation (V.20) de l'instant initial ( $t = 0$  et  $V = 0$ ) à l'instant ( $t, V$ ) on obtient :

$$t = \frac{\eta r W}{\Delta P A^2} V + \frac{\eta R_s}{\Delta P A} V \quad (\text{V.20.b})$$

L'équation (V.20.b) est souvent écrite sous la forme :

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta r w}{2 \Delta p A^2} V + \frac{\mu R_m}{\Delta p A} \quad (\text{V.21})$$

C'est l'équation la plus utilisée dans le cas de la filtration à pression constante a pour expression [Leclerc et Baluais., (1999)]

Il existe d'autres représentations et chacune d'elle a des avantages et engendre d'une part des erreurs pour l'appréciation des vraies valeurs de  $r$  et de  $R_m$ . [Tiller et al., (1980)].

#### **V.4.3 - Les paramètres de filtration :**

##### **V.4.3. 1 - La résistance spécifique à la filtration (t ou RSF) :**

La représentation graphique dans un diagramme ( $t/V, V$ ) de la relation (V.21) est une droite. Fig. (V.2) qu'ont peut écrire sous la forme:

$$\frac{t}{V} = bV + a \quad (\text{V.22})$$

C'est une droite dont la pente est donnée par :  $b = \frac{\eta r W}{2 \Delta P A^2} V$  (V.23)

Ce qui permet de déduire la résistance spécifique; cette résistance spécifique à la filtration ( $r$ ) est une valeur moyenne seulement.

La loi de **CARMAN** l'a définie comme étant la résistance qu'oppose à la filtration (ou cheminement du filtrat) une quantité de gâteau déposée sur 1 m<sup>2</sup> de surface filtrante et contenant 1 kg de produit sec. [AFEE., (1985)]. Cette grandeur caractérise l'aptitude à la filtration de la boue dans les conditions de l'essai (pression). [Colin., (1971)].

C'est une mesure de la filtrabilité de la boue. Celle – ci est influencée par la densité, la forme, la dimension des particules, et par la charge électrique des particules :

D'après la relation (V.20.b) on a L'ordonnée à l'origine qui est donnée par :

$$\frac{\eta \times R_s}{A \times \Delta P} \quad (\text{V.24})$$

Cette relation nous permet de calculer  $R_s$ , la résistance du support.

$R_s$  : La résistance du support par unité de surface.

On vérifiera que  $R_s$  a la dimension L<sup>-1</sup>. Nous supposons que  $R_s$  garde une valeur sensiblement constante tout au long de la filtration.

Lors de la formation d'un gâteau, la résistance  $R_s$  devient rapidement négligeable devant celle du gâteau dès que ce dernier atteint une certaine épaisseur donc  $R_Z = R_g$ .

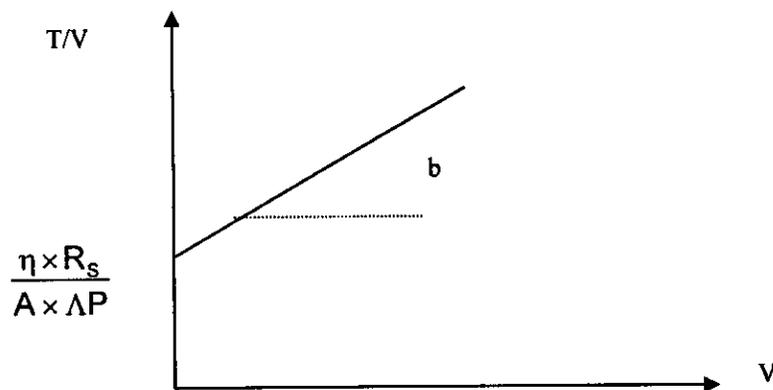


Figure n°V.2 : Courbe donnant  $t/V$  en fonction de  $V$ .

Le tracé de la droite de la fig. (V.2) à partir des relevés expérimentaux ( $V$  et  $t$ ) conduit fréquemment à des ordonnées à l'origine plus au moins aberrantes. Ces anomalies proviennent, d'une part de la difficulté de la définition précise du temps zéro de l'essai, et d'autre part des variations de  $\Delta P$  dont la valeur est rarement stable dès les premiers instants de la filtration. [Leclerc et Baluais., (1999)].

La pente des droites n'est cependant pratiquement pas affectée par ces variations (mis à part les tous premiers points des relevés.) [Leclerc et Baluais., (1999)].

#### V.4.3. 2 - LE COEFFICIENT DE COMPRESSIBILITE (s) :

Le coefficient de compressibilité s'exprime sous la forme d'un nombre sans dimension. Il caractérise la façon dont la perméabilité diminue par tassement sous la croissance de la pression appliquée [AFEE., (1985) et Colin., (1971)].

Ce coefficient est relié à la résistance spécifique  $r$  et à la pression  $P$  par la relation [Dégrement (1989)]

$$r = r_0 P^s \quad (V.25)$$

Où

$r$  : résistance spécifique de filtration en (m/kg).

$r_0$  : résistance spécifique à  $P=0$  bar en (m / kg).

$s$  : coefficient de compressibilité

L'équation après intégration sera :  $\text{Ln}r = \text{Ln}r_0 + S\text{Ln}P \quad (V.26)$

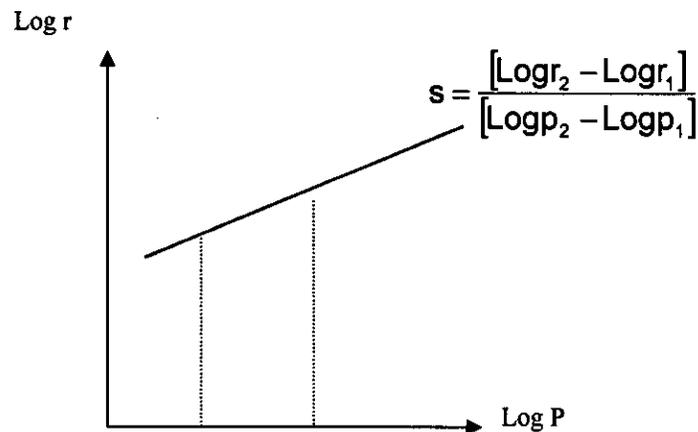


Figure n°V.3. Détermination du coefficient de compressibilité

#### V.4.3.3 - LA SICCITE LIMITE ( $S_l$ ) :

Elle s'exprime généralement en gramme par litre ou en pourcentage en poids (elle représente en moyenne 5% de la masse totale de la boue.) Et est déterminée par séchage à 105°C jusqu'à poids sec [Dégrement., (1989); AFEE., (1985) et Colin., (1971)].

La siccité est déterminée en appliquant la relation suivante :

$$S_l = \frac{m_s}{m_0} \times 100 \quad (\text{V.27})$$

$m_s$  : masse du gâteau après séchage en (g).

$m_0$  : masse initiale de la biomasse en (g).

#### V.4.3.4 - Évaluation et développement du coefficient de recouvrement $\beta$ :

D'après Notebaert *et al.*, (1975)] et [Novak *et al.* (1988); Lotito *et al.*, (1988) la variation de la résistance spécifique en fonction du volume du filtrat suit l'équation suivante :

$$r = \alpha_0 V^\beta \quad (\text{V.28})$$

Où

$r$  : la résistance spécifique rapportée au volume totale du filtrat en m / kg,

$\alpha_0$  : résistance spécifique rapportée au volume initial du filtrat en m / kg,

$V$  : volume utilisé dans la pratique en ml.

Si on applique l'équation de Darcy et qu'on néglige la résistance spécifique de la membrane

$R_s$ , on trouve l'équation suivante :

$$\frac{dV}{dt} \frac{1}{A} = \frac{\Delta P}{\eta R_g} \quad (\text{V.29})$$

Si on intègre entre (0, t), (0, V) on obtient l'équation (30) qui est :

$$t = \frac{\eta W \alpha_0}{(\beta + 2) \Delta P A^2} V^{(\beta+2)} \quad (\text{V.30})$$

On passe au logarithme, on obtient :

$$\text{Lnt} = (\beta + 2) \text{Ln}V + \text{Ln} \frac{\eta \alpha_0 W}{(\beta + 2) \Delta P A^2} \quad (\text{V.31})$$

Le graphe  $\text{Ln } t = f(\text{Ln}V)$  est une droite qui à pour pente :  $\beta+2 = \text{tg}\theta$  donc on peut calculer la valeur de  $\beta$  qui est égale à  $\beta = \text{tg}\theta - 2$ .

L'ordonnée à l'origine =  $\text{Ln} [\eta \alpha_0 W / (\beta+2) \Delta P A^2]$

Tels que :  $\eta$ ,  $W$ ,  $A$ ,  $\Delta P$  sont des paramètres à déterminer à partir de l'expérience (données), donc il reste à déterminer  $\alpha$ .

Pour des valeurs négatives de  $\beta$ , la résistance spécifique moyenne diminue.

Si  $\beta$  augmente, la résistance spécifique augmente et c'est là qu'on assiste au phénomène de RECOUVREMENT [Notebaert *et al.* (1975) et Novak *et al.*, (1988)].

**Karr et Keinath [ Novak *et al*, 1988)]** sont les premiers chercheurs qui ont étudié le phénomène de tassement, et son incidence sur le comportement du gâteau de filtration en particulier sur l'évolution de la résistance spécifique, qui change avec la concentration du solide ; ils ont aussi introduit la notion d'index de tassement. **Notebaert *et al***, constate que la représentation graphique de  $t/V$  en fonction de  $V$  n'est pas toujours linéaire, et que la résistance spécifique varie d'un cycle de filtration à un autre.

Le phénomène de tassement est dû en particulier à la migration des particules fines à l'intérieur du gâteau qui se forme, et aussi à travers et à l'intérieur du milieu filtrant. Une sorte de colmatage est observé.

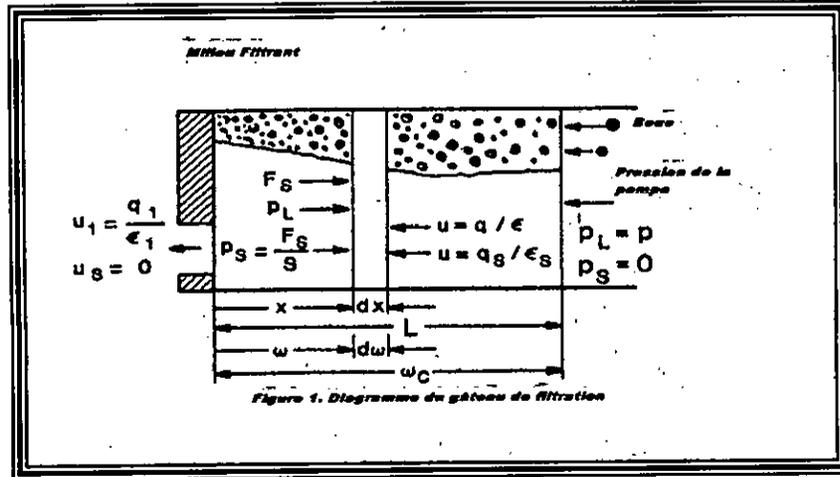
- si  $\beta$  est positive ( $\beta > 1$ ) il y a tassement,
- si  $\beta$  est inférieur à zéro ( $\beta < 1$ ) le phénomène de tassement ne se produit pas,
- si  $\beta = -1$  il y a début de tassement, et c'est la limite inférieure que peut prendre le coefficient de tassement. [**Novak *et al***, (1988)].
- la valeur de  $\beta + 2$  varie de 1.3 à 2.8. [**Lotit *et al***, (1988)].
- Cette droite, est en quelque sorte un indicateur de l'étendu du colmatage existant dans le gâteau et (ou) dans le milieu filtrant. [**Novak *et al***, (1988)].
- Il a été décrit que la résistance spécifique à la filtration dépend de la concentration dans le cas où le phénomène de tassement a lieu [**Willis *et al***, (1974)].
- Dans le cas général, un accroissement de la concentration des boues à filtrer permet de diminuer la résistance des boues, d'après la formule. Mais pour le cas des boues agricoles et industrielles, la dilution provoque une baisse de la résistance car elle provoque la désintégration en particules. [**AFEE.**, (1985)].

## V.5 - Gâteaux compressibles :

### V.5.1 - Relations de bases :

- L'équation de Darcy est écrite souvent sous la forme suivante, en faisant appel au bilan de forces [**Tiller et Green.**, (1973) et **Tiller *et al.***, (1999)] suivant le diagramme de gâteau de filtration ci-dessous :

- Voir fig.V.4. Diagramme schématique du gâteau de filtration
- Bilan de force :
- $F_S + AP_L = AP$ .
- Ou bien  $P(t) = P_L(x, t) + P_S(x, t)$ .
- Avec  $P_S = F_S / A$ .  $P_S$  est homogène à une pression. Elle est appelée « pression effective » ou pression solide ou pression de contact. [**Leclerc et Baluais.**, (1999)].
- $A$  : aire de la section de filtration,  $m^2$ .
- $F_S$ : force de friction sur le solide, N.
- $P$  : pression appliquée, Pa.
- $P_L$ : pression hydraulique, Pa.
- $P_S$ : pression de contact, Pa.



**Fig.V.4. Diagramme schématique du gâteau de filtration**

Dans le régime permanent on a l'équation de Darcy sous les formes suivantes :

$$q = \frac{A \cdot B \, dP_L}{\eta \, dx} = \frac{A}{\eta \, r} \frac{dP_L}{d\omega} \quad (\text{V.32})$$

$$q = - \frac{AB \, dP_S}{\eta \, dx} = - \frac{A}{\eta \, r} \frac{dP_S}{d\omega} \quad (\text{V.33})$$

Avec :

$x$  : Distance à partir du milieu (m)

$q$  : Débit du filtrat à un point arbitraire sur le gâteau (m/s)

$p_L$  : Pression hydraulique (Pa)

$\eta$  : Viscosité dynamique du liquide (Pa.s)

$\epsilon$  : Porosité du gâteau (-)

$B$  : Perméabilité ( $m^2$ ).

$P_S$  : Pression de contact, Pa.

Les deux cordonnées sont liées par la relation :

$$d\omega = \rho_S (1 - \epsilon) \, dx \quad (\text{V.34})$$

$\omega$  : Volume du solide sec par unité d'aire entre le milieu et n'importe quelle position du gâteau ( $\text{Kg}/\text{m}^2$ ).  
 $r$  : Résistance locale spécifique ( $\text{Kg}/\text{m}$ ).  
 $r$  est exprimée en  $\text{kg}/\text{m}$  et  $\omega$  en  $\text{kg}/\text{m}^2$ .

La porosité est donnée par :

$$\varepsilon = \frac{\rho_s (H-1)}{\rho_s (H-1) + \rho_f} \quad (\text{V.35})$$

$\rho_s$  : masse volumique du solide (gâteau),  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

$\rho_f$  : masse volumique du liquide (filtrat);  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

$H$  : coefficient d'humidité = rapport du gâteau humide sur la gâteau sec, sans unité.

Où  $A$  est l'aire de la section transversale ( $\text{m}^2$ ),  $P$  est la pression générée par la pompe à la surface du gâteau ( $\text{Pa}$ ) et  $F_s$  est la force de traînée (force de compression).

#### V.5.2 - Le calcul des propriétés locales du gâteau de filtration :

Les fonctions décrivant le phénomène de compressibilité ne sont pas seulement non linéaires, mais apparaissent sous forme non analytique [Tiller, Grump et Ville., (1980)].

Il en résulte, la nécessité de relier la porosité et la résistance spécifique à la pression de compression  $p_s$  avec des fonctions empiriques [Tiller, Grump et Ville., (1980)].

La plus ancienne équation, qui a été utilisée pour représenter la variation de  $\alpha$  est donnée par l'équation V.29 page 50).

Cette forme a un sérieux défaut dans le sens que  $\alpha$  approche zéro quand  $p_s$  approche zéro, ce qui est en contradiction avec l'expérience [Tiller *et al.* (1980)].

Un progrès a été réalisé par Tiller (1953), en appliquant des fonctions puissances à deux régions séparées par une pression constante empirique  $p_i$ . Au-dessous de  $p_i$ ,  $\alpha$  et  $\varepsilon$  sont considérées comme constantes. Au-dessus de  $p_i$ , les lois puissances sont appliquées. [Tiller, Grump et Ville., (1980)].

Cette modification amène à une utilisation pratique usuelle des formules dans plusieurs cas ; mais il en résulte des erreurs, c'est qu'on a supposé que le gâteau est compressible, dans la région des pressions basses où les taux de changement sont les plus grands.

En fait, les valeurs de  $d_r/dp_s$  et  $d_\varepsilon/dp_s$  approchent des valeurs maximales, si  $p_s$  tend ou approche zéro. [Tiller, Grump et Ville (1980)].

- D'après Tiller et Green., (1973) [Tiller et Green., (1973)], quand des matériaux compressibles exposent des changements rapides de la résistance de flux aux pressions basses, une couche mince de matériau sec, résistante est formée à côté du milieu filtrant pendant la filtration. La plus grande part de la différence de pression hydraulique est localisée dans cette région étroite. Le taux de filtration peut atteindre un maximum aux pressions relativement basses. L'augmentation de la pression a peu d'effet sur la réduction

de la porosité moyenne et l'élimination de l'eau par l'augmentation de la pression directe est inefficace. Ainsi la filtration de tels matériaux est meilleure quand elle est accomplie sous des pressions basses comme rencontrées dans la gravité ou l'opération de filtration sous vide [Tiller et Green., (1973)].

- Les trois degrés de compressibilité suivants sont définis sur la base de la valeur de  $n$  [Sørensen, Moldrup et Hansen., (1996)] :

1. Faible et Moyennement compressible,  $n < 1$  (Tiller et Yeh., 1987) [Tiller et Yeh., (1987)].
2. Fortement compressible,  $n > 1$  (Tiller et Yeh., 1987) [Tiller et Yeh., (1987)].
3. Extrêmement compressible,  $n \gg 1$  (Sørensen et Hansen., 1993).

- La limite entre hautement et extrêmement compressible n'est pas bien définie, mais les valeurs typiques de  $n$  pour les gâteaux hautement compressibles se trouvent dans l'intervalle 1-2 (Tiller et Gren., 1973 ; Tiller et Yeh., 1987). [Sørensen , Moldrup et Hansen., (1996)].

Il est généralement admis que la structure d'un lit formé de particules compressibles, soumis à la compression linéaire est fonction unique de l'arrangement des particules initiales, et la valeur locale de la pression effective qui résulte de :

- a) Des forces de friction et de traînée sur les particules ;
- b) Les forces superficielles agissant par des pistons ou par le liquide actionné par les membranes.
- c) Forces centrifuges ou de gravitation. [Tiller et Yeh., (1987)].

Les particules sont supposées être sur un point de contact, et les forces ou les tensions internes passent d'une particule à une autre à travers ces points de contact. La pression effective ordinairement utilisée dans la mécanique du sol est la somme de la force de traînée, force de surface et la force de gravitation divisée par l'aire de la section transversale. Comme telle, c'est une pression superficielle ou pseudo pression. Les pressions interparticules doivent être infinies si le point de contact existe réellement. [Tiller et Yeh., (1987)].

Les forces interparticules (forces de London, Van Der Waals et les forces électrostatiques) sont de première importance dans la détermination de la structure initiale des particules ; mais elles n'entrent pas directement dans les équations. [Tiller et Yeh., (1987)].

La structure du gâteau est caractérisée macroscopiquement par la perméabilité  $B$ , la résistance spécifique  $\alpha$  et la solidosité, avec seulement deux de ces trios qui sont indépendantes. [Tiller et Yeh., (1987)].

D'après Abboud, et Corapcioglu [1992]), l'épaisseur du gâteau maximale est observée quand toutes les particules sont capturées à la surface. Cependant, si le niveau de turbidité est égal à la moitié de la concentration de la boue, l'épaisseur du gâteau est dramatiquement (radicalement) réduite. En outre, il atteint un minimum quand toutes les particules pénétrant dans la surface quittant l'épaisseur du gâteau sans être capturées [Abboud et Corapcioglu., (1992)].

-La plupart des gâteaux rencontrés industriellement ne sont pas composés de particules individuelles rigides. La boue habituelle est un mélange d'agglomérats, ou floccs, consistant des assemblées lâches de très petites particules et la résistance de gâteau dépend des propriétés des floccs plutôt que de la géométrie des particules individuelles. [Grace cité par **Mc Cabe et al**, (1985)].

Les floccs de la boue sont déposés en amont du gâteau et forment un réseau compliqué de canaux. La résistance d'une telle boue est sensible à la méthode employée dans la préparation de la boue et à l'âge et à la température du matériau. Aussi, les floccs sont déformés et détruits par les forces existant dans le gâteau et les facteurs varient d'une couche à une autre couche. Un tel gâteau de filtre est appelé compressible. Dans un gâteau compressible  $\alpha$  varie d'un endroit à l'autre dans le gâteau; elle varie avec la différence de pression appliquée (perte de charge); elle peut varier avec le temps. En pratique, cependant, la variation de  $\alpha$  avec le temps et l'emplacement est ignorée. Une valeur moyenne est obtenue expérimentalement pour le matériau à filtrer. Des essais sont faits à différentes pressions de telle façon que  $\alpha$  peut être corrélée avec la différence de pression (perte de charge). [**Mc Cabe et al**, (1985)].

- Ce n'est pas seulement  $\alpha$  qui varie avec le temps, mais aussi l'humidité du gâteau ; qui a une influence directe sur les caractéristiques du séchage des boues. Ces caractéristiques varient avec le temps [**Wells et Plaskett**, (1992)]; et par voie de conséquence les modèles physiques déterministes pour le gâteau de filtration ne sont pas adéquats pour décrire le comportement du séchage de la boue. [**Wells et Plaskett**, (1992)].

Des modèles non déterministes à régime variable et multidimensionnel sont utilisés.

-**Ruth**, (1933, 1935, 1937,1946) cité par [**Coulson et Richardson**, (1985)] a fait des mesures sur le flux dans un gâteau de filtre et a conclu que la résistance est quelque peu plus grande que l'équation indiquée; il suppose que la partie de l'espace de pore est rendue inefficace pour le filtrat de flux à cause de l'adsorption d'ions sur la surface des particules. Ceci n'est pas soutenu par **Grace**, (1953) [**Coulson et Richardson**, (1985)] ou par **Hoffing et Lockhart**, (1951) qui ont déterminé la relation entre le débit et la différence de pression au moyen des essais de perméabilité sur un lit fixe et par la filtration en utilisant des suspensions de quartz et les terres diatomites.

## V.6 - Test de Filtrabilité :

Les tests les plus généralement utilisés sont classés en trois groupes :

Filtration sous vide, cellule de filtration et cellule de compression-perméabilité (C-P). [Murase *et al*, (1987)]; Récemment une procédure alternative simple a été développée, elle dépend du temps de succion capillaire (capillary suction time : CST) [Murase *et al*, (1987) et AFEE., (1985)]. Ces essais permettent de déterminer la résistance spécifique, la perméabilité, le coefficient de compressibilité et la siccité limite. [Leclerc et Baluais., (1999) ; Dégrement., (1989) et AFEE, (1985)].

Chacun des paramètres a une signification bien définie :

- La résistance spécifique mesure la filtrabilité de la boue dans des conditions déterminées [Colin., (1971)], elle est caractéristique de la matière, en particulier de la taille et de la configuration des éléments constitutifs [AFEE., (1985)] ;
- La compressibilité du gâteau de filtration  $n$  qui caractérise l'évolution de la filtrabilité en fonction de la pression de filtration [Colin., (1971)] ;
- La siccité limite  $S$  qui indique le terme ultime de la déshydratation par filtration sous une pression déterminée. [Colin., (1971)].

Il n'y a pas en général de concordance entre les résultats rapportés par ces méthodes.

- On n'a obtenu jusqu'ici aucune confirmation séparée et directe des deux suppositions nécessaires pour obtenir un rapport unique entre les résultats de C-P (cellule de compression-perméabilité) et ceux de la filtration. [Willi *et al*, (1974)].
- Chacune des méthodes a des limites : les méthodes de filtrations et la méthode de succion capillaire ont pour inconvénient le phénomène de sédimentation et la méthode de la C-P souffre des frottements contre les parois [Sambuichi *et al*, (1987)].

En plus des tests habituels de la filtration, souvent des essais physiques sont réalisés [Kinsman., (1974)] ; en utilisant la microscopie électronique pour l'étude du gâteau et les techniques de photométrie, turbidimétrie et néphélométrie pour le filtrat par exemple [Kinsman., (1974)].

## V. 7- PRINCIPAUX TYPES DE FILTRES INDUSTRIELS :

Les principaux types de filtres utilisés dans l'industrie sont énumérés dans le tableau suivant n° V.1

Ce tableau consiste à donner une indication générale destinée à faciliter le choix d'un filtre. [ Bachaman., (1985)]

**Tableau n°V.1: Principaux types de filtres industriels**

Principe de la filtration	Types de filtre	Exemple d'utilisation
Filtration par gravitation ou sous faible différence de pression	Filtres à cuve Filtres à poche	Filtration d'eau Filtration de jus de sucrerie
Filtration discontinue sous pression	Filtres – presse Filtres à cartouches	Filtration de pigments, colorants, tous produits chimiques cristallisés. Filtration huiles de graissage
Filtration continue sous pression	Filtres rotatifs à tambour	Filtration de liquides à tension de vapeur élevée
Filtration discontinue sous vide	Filtres statiques	Filtration de produits cristallisés ou en poudre fine
Filtration continue sous vide	Filtres rotatifs à tambours ou à disques	Filtration de produits cristallisés ou en poudre fine
Filtration par force centrifuge	essoreuses	Tous produits solides peu compressibles.

### V.8 - Filtre-presse :

- Cette technique permet d'extraire l'eau libre et l'eau interstitielle contenue dans les boues. Il s'agit d'obtenir par ce procédé une boue telle qu'elle évite l'appoint de combustibles lors de son incinération. [Gaid., (1984)].

-Ce genre de filtre est très répandu parce qu'il offre une grande surface de filtration pour un encombrement relativement moindre. Un filtre-presse est formé d'un ensemble de plaques et de cadres appliqués les uns contre les autres et maintenus en place par un dispositif mécanique, le plus souvent une fermeture hydraulique. Les plaques ont leurs surfaces latérales recouvertes d'une toile filtrante (métallique ou textile, ou l'une et l'autre) [Bachaman., (1985)]; Cette toile ou support filtrant est le plus souvent formée d'une simple toile posée sur un support métallique ajouré (grillage ou treillis).Les matériaux utilisés sont nombreux [Wuithier., (1997)] :

- métal (acier inoxydable, bronze, monel, nickel) ;
- fibres naturelles (coton, laine jute) ;
- fibres synthétiques (nylon, orlon, etc.). [Wuithier., (1972)] .Ces derniers présentent par rapport aux fibres naturelles des caractéristiques particulières :

- 1) résistance chimique à la majorité des réactifs chimiques ;
- 2) résistance à la traction (tissus indéchirables) ;
- 3) résistance à l'abrasion (donc durée de vie grande) ;
- 4) résistance à la chaleur ;
- 5) décharge du gâteau facile (surface lisse, absence d'adhérence) ;
- 6) résistance aux moisissures et aux micro-organismes. [Detromont., (1965)].
- Le milieu filtrant dans n'importe quel filtre doit satisfaire les exigences suivantes : il doit conserver les éléments solides filtrés, donnant un filtrat raisonnablement clair, il ne doit pas boucher ou aveugler, il doit être résistant chimiquement et pour subir les conditions du processus, il doit permettre au gâteau formé de se décharger proprement et complètement, et il ne doit pas être prohibitivement cher. [Mc Cabe *et al.*, (1985)].
- Ces surfaces sont rainurées pour faciliter l'écoulement du liquide. Les cadres sont, comme leur nom le précise, vides à l'intérieur et c'est dans ces espaces libres que les particules solides sont retenues par les toiles filtrantes. [Bachaman., (1985)].

Des orifices sont pratiqués dans les plaques et les cadres ; Ils forment, lorsque ces éléments sont appliqués les uns contre les autres, des canaux dans lesquels circulent la suspension à filtrer, le liquide filtré et éventuellement le liquide et l'air de séchage. [Bachaman., (1985)].

- Les milieux filtrants sont sujets à des forces d'adhésion entre le gâteau [Muler *et al.*, (1987) ; Morris *et al.*, (1987)]. Ces forces sont de nature différentes, entre autres des forces de nature électrique (forces de Coulomb, par exemple) [Morris *et al.*, (1987)]; et ces forces d'adhésion elles-mêmes peuvent être influencées par le cycle de filtration [Muler *et al.*, (1987)].

• Les filtres-presses existent en trois types [Leclerc et Baluais., (1999)] :

- à plateaux et cadres ;
- à plateaux chambrés ;
- à plaques.
- Les deux premiers peuvent être entièrement automatisés.

### **Filtres-presses à plateaux et cadres :**

L'ensemble des éléments est constitué alternativement d'un plateau et d'un cadre. Les plateaux sont pleins, mais présentent des cannelures verticales pour le drainage du liquide filtré. Les cadres sont creux et reçoivent les sédiments.

Ces appareils sont utilisés pour des liquides très chargés avec formation de gâteaux compacts devant être lavés et séchés. On doit veiller à choisir l'espacement des cadres de façon à ce qu'ils soient parfaitement remplis de sédiments si l'on veut obtenir un lavage et un essorage efficaces.

Il existe une gamme très complète allant du filtre de laboratoire de quelques décimètres carrés jusqu'aux appareils industriels de 400 m<sup>2</sup> de surface filtrante comportant des plateaux de 1,500 × 1,500 m.

Les pressions de service couramment utilisées sont de 0,5 à 1,5 MPa (5 à 15 bars), mais peuvent atteindre 3MPa (30 bars) pour des produits particulièrement difficiles à filtrer. [Leclerc et Baluais., (1999)].

Gale., (1967) [Zall *et al.*, (1987)] explique que la filtration qui se fait dans un filtre-presse se déroule au moins en trois étapes :

Étape 1 : C'est la période du remplissage quand la boue est pompée dans la presse à basse pression. Le taux (ou la vitesse) du pompage contrôle la durée de cette période.

Étape 2 : C'est quand la croissance du gâteau commence, après que les chambres de presse soient pleines de boue. Une couche de gâteau est déposée sur la surface de filtration et croît sans restriction avant que la chambre ne soit pleine. Cette étape est conforme à la théorie classique et peut être décrite par l'équation (V.22).

La 3<sup>ème</sup> étape est aussi mentionnée comme étant la filtration parabolique à cause du rapport parabolique entre les termes  $t$  et  $V$ , montré dans l'expression précédente, qui est,  $t \propto V^2$ .

Des gâteaux compressibles subissent une phase de compression (l'étape 3) après la croissance de gâteau. Une fois que les limites de la chambre ou des chambres empêchent une nouvelle croissance, la filtration peut seulement continuer en comprimant plus de boue dans la presse. Le taux ou la vitesse de filtration pendant cette phase est inférieur à celui prévu par la théorie classique. Baskerville et d'autres (1981), [Zall *et al.*, (1987)] ont décrit cette phase comme étant exponentiel en ce qui concerne le temps exigé pour achever la filtration; qui est  $t \propto e^V$ .

Si les gâteaux étaient parfaitement incompressibles, alors la filtration par filtre-presse serait complète suivant l'étape 2. Tous les gâteaux, cependant, sont compressibles à un certain degré. Un gâteau est d'autant plus compressible que la déviation de l'étape 3 est plus grande en partant de l'étape 2. [Zall *et al.*, (1987)].

- ◆ Les filtres-presses ont pour avantages [**Gruibelin**, (1999) et **Hahn**, (1991)]
  - ▶ Production de gâteaux à siccités élevées ;
  - ▶ Simplicité ;
  - ▶ Texture de la boue ;
  - ▶ Bonne qualité du filtrat ;
  - ▶ Peuvent traiter des déchets huileux ;
  - ▶ Coût des produits chimiques plus faible
  
- Et ont comme inconvénients [**Gruibelin**, (1999) et **Hahn**, (1991)] :
  - Discontinu → productivité faible ;
  - Coût élevé ;
  - Consommation de réactifs ;
  - Main-d'œuvre ;
  - Augmentation de la masse à évacuer ;
  - Environnement corrosif.

# PARTIE EXPERIMENTALE

# CHAPITRE VI

# CHAPITRE VI

---

## *Analyse de la Biomasse*

### **VI.1 - Prétraitement du biosorbant :**

Le biosorbant utilisé dans cette étude est un sous produit d'un processus de la fermentation des industries des antibiotiques fourni par l'usine de Saidal (Médéa) (Algérie). Notre biomasse a subi un prétraitement qui consiste à un lavage à l'eau de robinet puis à un lavage répété à l'eau distillée. Cette biomasse a subi ensuite un séchage thermique à 50°C pendant 24 heures, un broyage mécanique et un tamisage. Les lavages successifs que subit la biomasse brute sont réalisés dans le but d'éliminer les résidus et impuretés issus de la fermentation, cette étape est suivie par des lavages à l'eau distillée afin d'éliminer les ions et autres particules pouvant interférer sur le phénomène d'adsorption.

### **VI.2- Caractéristiques physiques du biosorbant :**

#### **VI.2.1 - Matériels et méthodes :**

Avant de commencer les expériences proprement dites, nous avons jugé utile de caractériser notre biosorbant.

##### **a- Granulométrie**

Les différentes granulométries des poudres sont obtenues par tamisage. L'analyse de l'échantillon de la biomasse a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser de type MASTERSIZER.

##### **b- Humidité**

Elle est donnée par le rapport, exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenue dans un matériau, au poids du solide sec. Un échantillon 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 donnée par l'expression suivante:

$$H = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \quad (\text{VI.1})$$

Avec :

H : humidité de la biomasse, rapport sans dimension ;

$M_0$  : masse de l'échantillon de la biomasse avant séchage (g) ;

$M_1$  : masse de l'échantillon de la biomasse après séchage (g).

##### **c- Densité réelle**

La densité réelle est déterminée en mettant le biosorbant dans une étuve à 110°C pour le déshydrater. Un échantillon de masse  $M_0$  est mis dans un pycnomètre taré qui va être

rempli de 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:

$$d_r = \frac{M_1 \rho_m}{(m_2 - m_1) \rho} \quad (\text{VI.2})$$

Avec :

$m_1$  : masse du méthanol à ajouter  $M_0$  pour remplir le pycnomètre (g).

$m_2$  : masse du méthanol remplissant le pycnomètre (g).

$\rho$  : Masse volumique de l'eau  $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$  .

#### d- 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 densité apparente  $d_{app}$  s'obtient par la relation suivante :

$$d_{app} = \frac{M}{V \cdot \rho} \quad (\text{VI.3})$$

Avec :

$M$  : quantité de biomasse correspondant à un volume  $V$  (g).

$V$  : volume la biomasse dans l'éprouvette ( $\text{cm}^3$ ).

$\rho$  : masse volumique de l'eau ( $\rho = 1\text{g/cm}^3$ ).

#### e- Porosité

La porosité d'un solide est par définition le rapport du volume du vide  $V_1$  au volume total  $V_T$  . Pour ce faire, on prend 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  $M_3$  .la porosité  $\varepsilon$  se calcule par:

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

(VI.4)

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 ( $\text{g/cm}^3$ ).

### f - 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 :

$$V.P.T = \left( \frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_r} \right) \cdot \frac{1}{\rho} \quad (VI.5)$$

Avec :

V.P.T : volume poreux total (cm<sup>3</sup>/g de biomasse).

$d_{app}$  : densité apparente de la biomasse (g/cm<sup>3</sup>).

$d_r$  : densité réelle de la biomasse (g/cm<sup>3</sup>).

$\rho$  : masse volumique de l'eau ( $\rho = 1\text{g/cm}^3$ ).

### g- Porosité totale

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

$$\chi = \frac{V.P.T}{\frac{1}{d_{app}}} = 1 - \frac{d_{app}}{d_r} \quad (VI.6)$$

### VI.2.2 – Caractéristiques physiques de la biomasse *S.rimosus* :

Les caractéristiques physicochimiques de la biomasse brute sont présentées dans le Tableau VI.1. Les résultats de l'analyse granulométrique obtenus sont présentés dans le tableau VI.2. Les résultats représentés sur la figure VI.1 montrent une distribution en taille de granulés allant de 0.5 à 100 $\mu\text{m}$  ; avec un rayon moyen des granulés de l'ordre de 25 $\mu\text{m}$ .

Tableau VI.1 : Caractéristiques physiques de la biomasse brute *S.rimosus*

Paramètre	Unités	Biomasse	CA	AA
Densité réelle	g cm <sup>-3</sup>	1.43	1.55	3.13
Porosité	(%)	0.3	0.29	0.31
volume poreux Total	cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> biomasse	1.17	0.14	0.63
Humidité	(%)	6.44	2.08	0
pH (biomasse + eau distillée)	-	4.1	-	-

CA : Charbon actif

AA : Alumine activée.

- Si on compare les caractéristiques de la biomasse avec celles du CA et de AA, on relève que ils ont une même porosité de l'ordre de 0.3 ; par contre ces adsorbants présentent des volumes poreux totaux tout à fait différents ; de même en ce qui concerne l'humidité. L'alumine possède une densité double par rapport à celle de la biomasse et du CA qui ont une densité pratiquement similaire. Tous ces paramètres qui traduisent les propriétés structurales contribuent d'une façon ou d'une autre au phénomène d'adsorption pour chacun des adsorbants.

### **V.3 - Propriétés structurales de la biomasse :**

#### **V.3.1 - Analyse par fluorescence X :**

Les analyses effectuées au CRD- Boumerdes ont donné les résultats mentionnés dans le tableau VI.3, L'analyse des éléments volatils (P.A.F.) donne les résultats mentionnés dans le tableau VI.4. Compte tenu des valeurs élevées du taux de quelques éléments minéraux (Le silicium et l'aluminium en particulier), on peut supposer qu'ils proviennent des adjuvants de fabrication et de traitement des boues après fabrication de l'antibiotique, et du milieu de culture.

La remarque qu'on peut faire c'est que notre rejet de valorisation de biomasse contient en plus de la bactérie *S.rimosus*, des quantités impures et de résidus dont des métaux.

On note que l'analyse IR, M.E.B, granulométrique et par fluorescence X ont été réalisées sur un échantillon de biomasse sous forme de poudre relevé du lot de biomasse destinée pour les essais sur filtre-pressé dont la biomasse initiale brute était de l'ordre de quelques kilos.

#### **VI.3.2 - Microscope électronique à balayage (M. E. B.) :**

Le MEB donne des informations sur la morphologie (finesse, état de surface etc) et la structure interne de notre biomasse.

L'examen d'un échantillon de biomasse est réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (M.E.B). Quatre grossissements ont été réalisés ( $G \times 1463$ ,  $G \times 2403$ ,  $G \times 2842$  et  $G \times 4807$ ). Les micrographies obtenues dans ces conditions sont présentées sur les figures : VI. a, VI.b, VI.c, et VI.d.

Ceci nous permet d'observer la morphologie des particules biosorbantes du *S.rimosus*, il apparaît en effet un amas d'aspect filamenteux avec des contours irréguliers et la présence de formes sporulées. Nous constatons que la biomasse présente une surface poreuse ; ce qui permettra d'avoir une grande surface spécifique.

**Tableau VI.2- : Granulométrie de la biomasse**

Taille Inférieure (µm)	% Logarithmique	Taille supérieure (µm)	% cumulé	Taille Inférieure (µm)	% Logarithmique	Taille supérieure (µm)	% cumulé
0.49	0.12	0.58	0.12	22.49	7.29	26.20	56.65
0.58	0.24	0.67	0.36	26.20	7.69	30.53	64.33
0.67	0.34	0.78	0.70	30.53	7.96	35.56	72.29
0.78	0.40	0.91	1.09	35.56	7.38	41.43	79.68
0.91	0.45	1.06	1.55	41.43	6.37	48.27	86.04
1.06	0.50	1.24	2.05	48.27	5.06	56.23	91.10
1.24	0.55	1.44	2.60	56.23	3.63	65.51	94.73
1.44	0.60	1.68	3.20	65.51	2.31	76.32	97.04
1.66	0.66	1.95	3.86	76.32	1.24	88.91	98.27
1.95	0.74	2.28	4.59	88.91	0.51	103.58	98.78
2.28	0.84	2.65	5.44	103.58	0.11	120.67	98.89
2.65	0.96	3.09	6.41	120.67	0.00	140.58	98.89
3.09	1.14	3.60	7.55	140.58	0.07	163.77	98.96
3.60	1.32	4.19	8.87	163.77	0.23	190.80	99.18
4.19	1.54	4.88	10.41	190.80	0.31	222.28	99.50
4.88	1.79	5.69	12.19	222.28	0.28	258.95	99.78
5.69	2.07	6.63	14.27	258.95	0.17	301.68	99.95
6.63	2.41	7.72	16.68	301.68	0.05	351.46	100.00
7.72	2.82	9.00	19.50	351.46	0.00	409.45	100.00
9.00	3.31	10.48	22.81	409.45	0.00	477.01	100.00
10.48	3.89	12.21	26.71	477.01	0.00	555.71	100.00
12.21	4.57	14.22	31.27	555.71	0.00	647.41	100.00
14.22	5.30	16.57	36.57	647.41	0.00	754.23	100.00
16.57	6.05	19.31	42.62	754.23	0.00	878.67	100.00
19.31	6.73	22.49	49.35				

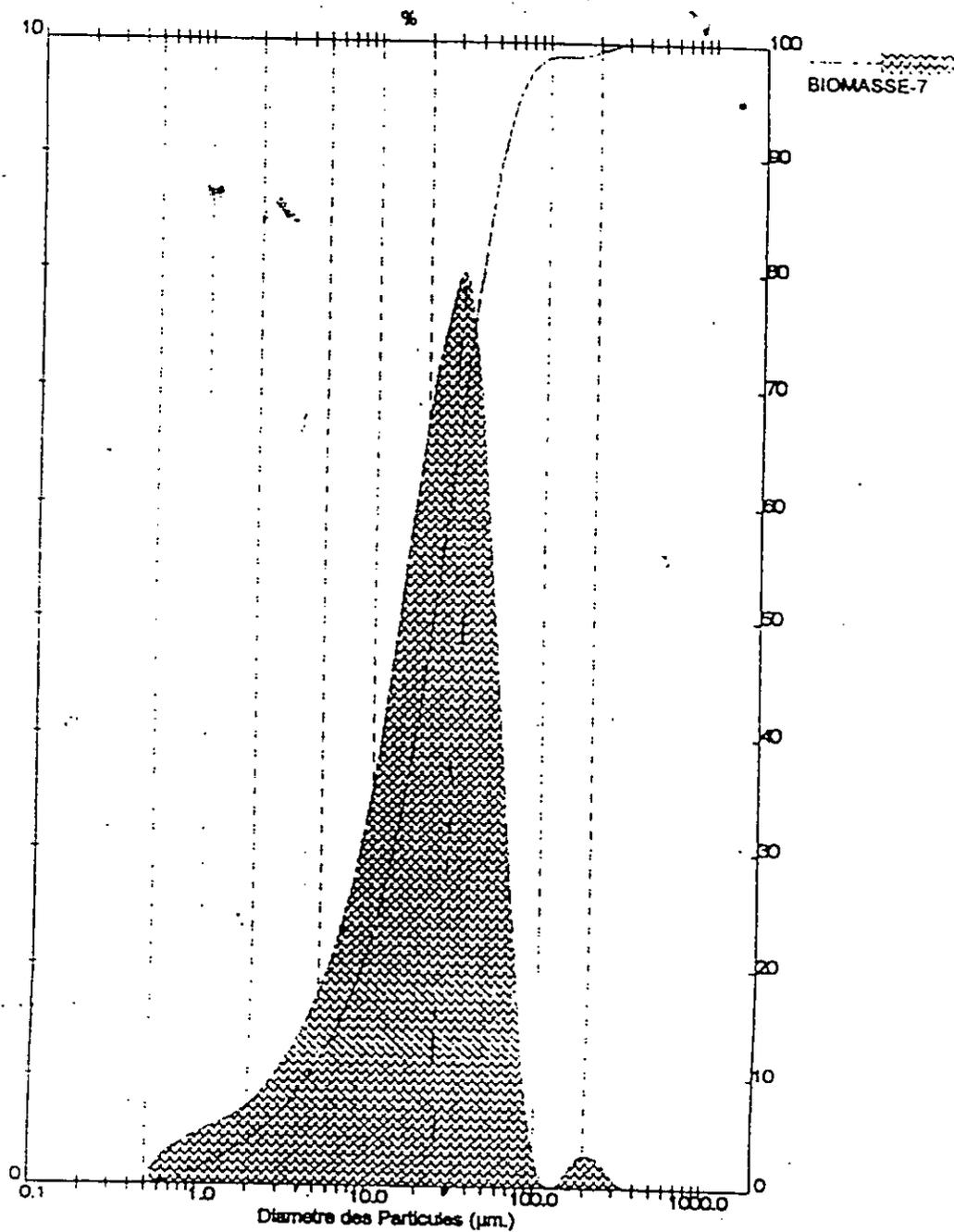


Figure VI.1 Analyse granulométrique de la biomasse'

**Tableau n°VI.3- : Résultats de l'analyse par fluorescence X de la biomasse.**

Désignation	%
SiO <sub>2</sub>	20.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26
CaO	4.88
MgO	0.06
MnO	0.016
Na <sub>2</sub> O	0.89
K <sub>2</sub> O	1.36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.024
TiO <sub>2</sub>	1.025
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002
SO <sub>3</sub>	1.76
ZrO <sub>2</sub>	0.0031
SrO	0.005
Rb <sub>2</sub> O	0.0066
PbO	<0.001
ZnO	0.0099
CuO	<0.001
NiO	<0.001
BaO	0.0165
PAF	65.30
TOTAL	99.60

**Tableau n°VI.4 - : Composition de la biomasse en éléments volatils.**

Eléments	(%) pondéral
C	28.47
N	3.71
S	2.26
H	3.99
O	61.57

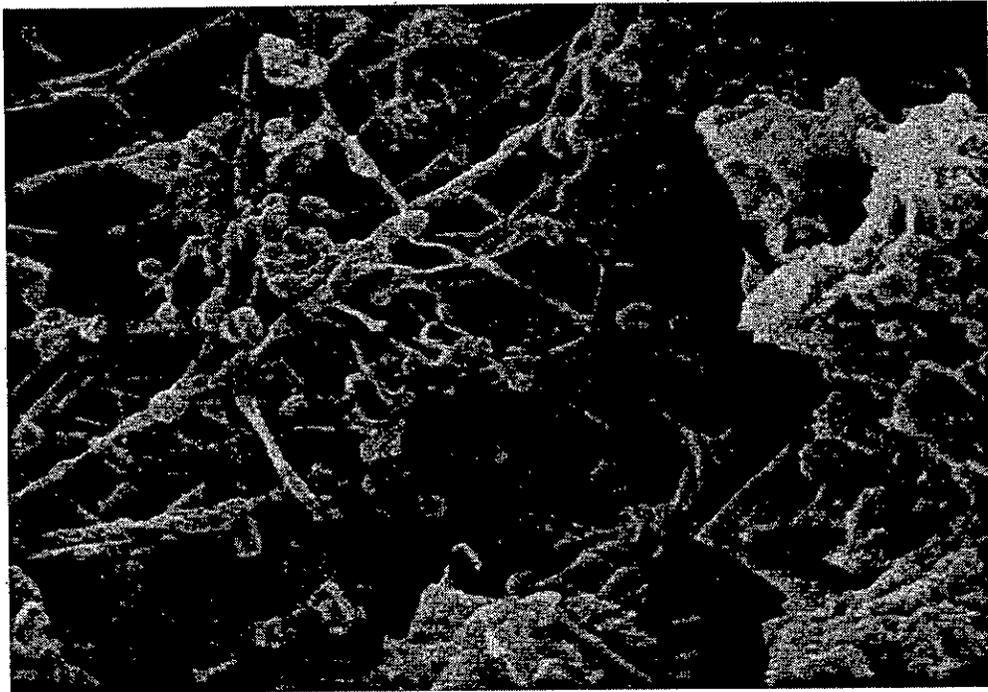


Figure VI.2 a Observation de *S. rimosus* au microscope électronique à balayage  
(Gx1463)

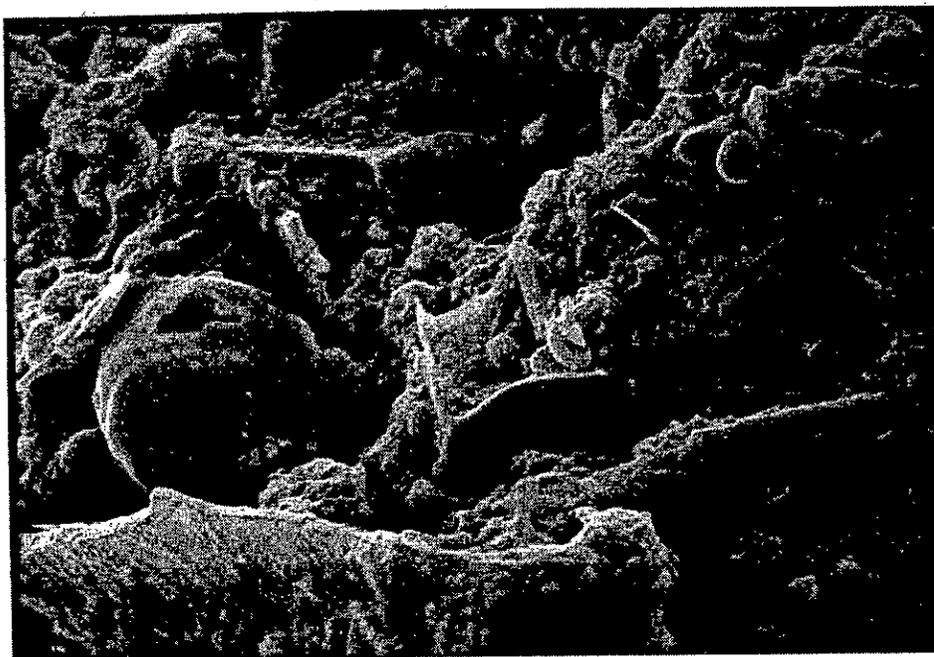


Figure VI.2 b Observation de *S. rimosus* au microscope électronique à balayage  
(G x 2403)

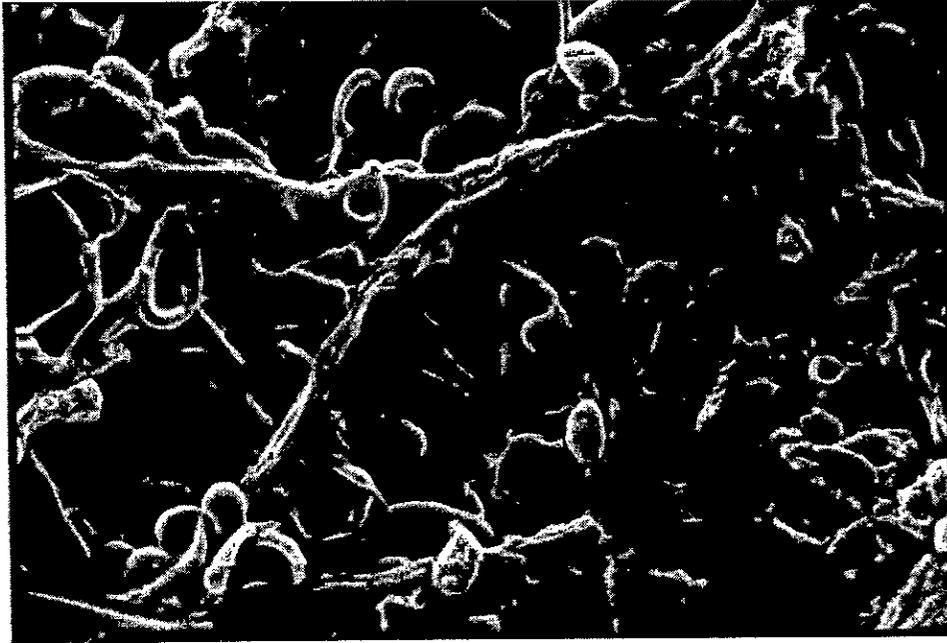


Figure VI.2c Observation de *S. rimosus* au microscope électronique à balayage  
(GX 2842)

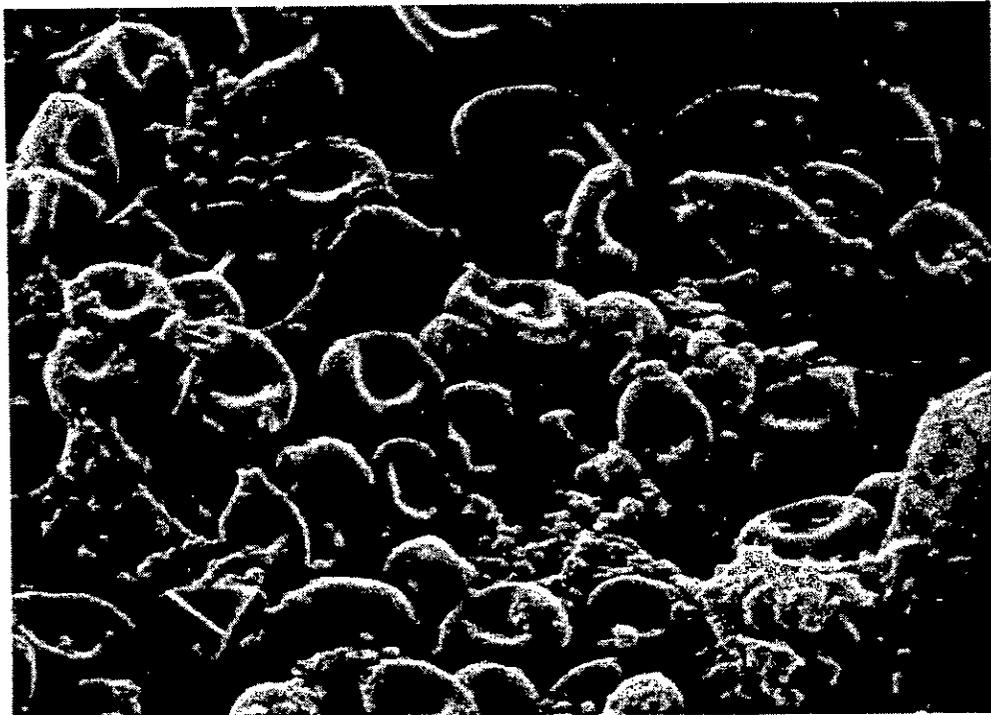


Figure VI.2 d Observation de *S. rimosus* au microscope électronique à balayage  
(G x 4807)

### **VI.3.3 - Analyse par I.R :**

L'analyse par IR a été réalisée sur un appareil type VEI N°1C A5 (soviet spectrograph) ; la méthode consiste à préparer des pastilles par compression de la biomasse avec du bromure de potassium (KBr) comme support. Après broyage du mélange, la pastille transparente obtenue est fixée sur un support et placée sur le trajet du faisceau infrarouge. Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge de la biomasse brute et de la biomasse traitée par le TEA (Biomasse1998) ainsi que celle du gâteau du filtre-presse composé de la biomasse saturée par le zinc (biomasse 2000) sont représentés sur les figures VI.a-d .Les résultats obtenus indiquent des pics représentant à peu près les mêmes groupements. Les spectres obtenus mettent en évidence des groupements fonctionnels spécifiques au biosorbant *S.rimosus*.

Les résultats d'identification des différents pics suite à la présence du biosorbant, sont rassemblés dans le tableau VI.5.

L'analyse spectroscopique infrarouge a permis d'identifier des groupements fonctionnels principalement organiques constituant la biomasse et qui sont en parfaite conformité avec la composition chimique donnée par la littérature et confirmant ainsi les résultats obtenus lors de la détermination des proportions de la matière organique et la matière minérale (Boudries), (1997), Thèse de Magistère. ENP .Alger).

Les principaux groupements sont : les groupements hydroxyles, méthyles, éthyles, carboxyles, amines et les groupements phosphates. On constate ainsi que la surface des particules est représentée par des groupements en majorité chargés négativement.

En comparant les deux spectres de la biomasse brute et celle traitée par la TEA on remarque en général les mêmes pics (c.a.d les mêmes groupements fonctionnels) sauf que ces pics sont plus intenses dans le cas de la biomasse traitée par le TEA, ce qui laisse supposer que ce genre de traitement chasse les impuretés pouvant se fixer sur les sites d'adsorption de la biomasse.

Pour ce qui du spectre du gâteau de filtration du filtre-presse saturé par le zinc; on constate dans l'ensemble les mêmes pics et ceci est du probablement à le faible fixation du zinc sur la biomasse.

Il est à noter que les 2 spectres de la biomasse brute prélevée durant les années 1998 pour la première et 2000 pour la deuxième pressentent des petites différences, les spectres ne sont pas tout à fait superposables.

Ceci est du fait que la biomasse constitue un rejet du complexe pharmaceutique, en plus de la matière proprement dite, on relève dans les rejets des adjuvants utilisés dans la production, qui ne sont pas tout à fait identiques.

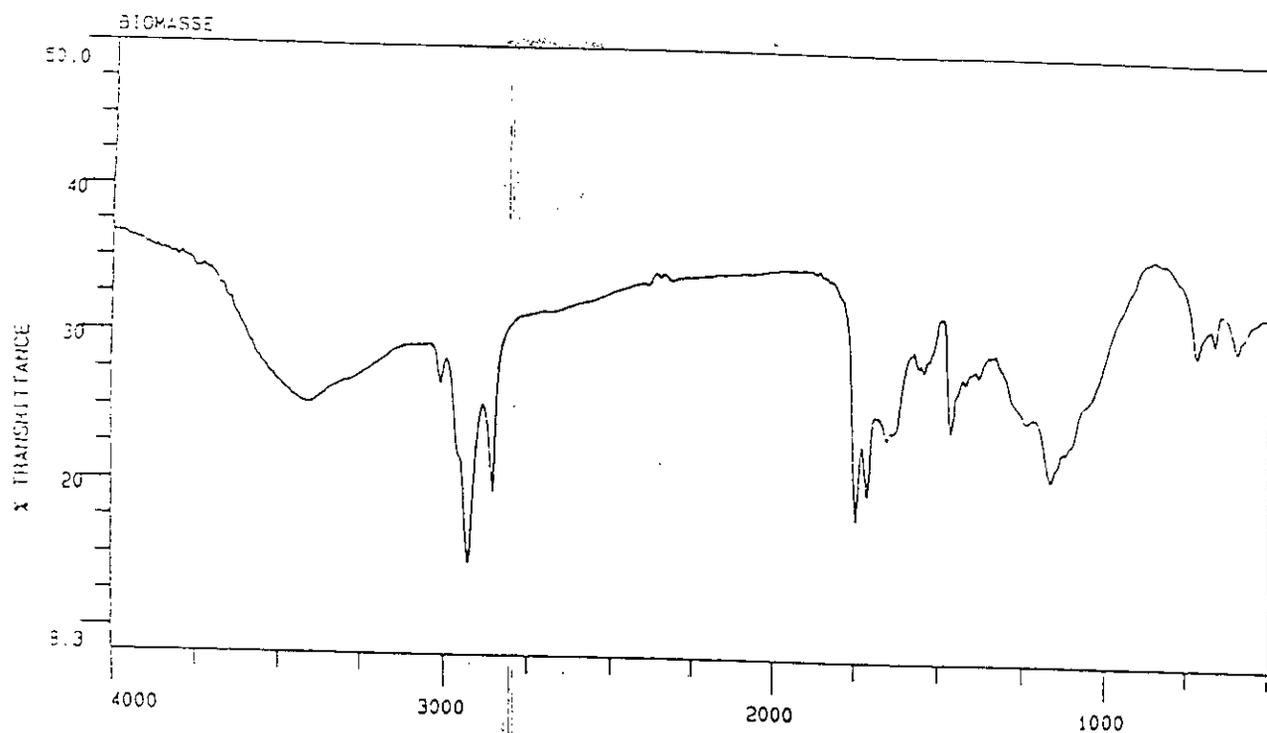


Figure VI.3.a : Spectre IR de la biomasse brute (Année de collecte 1998)

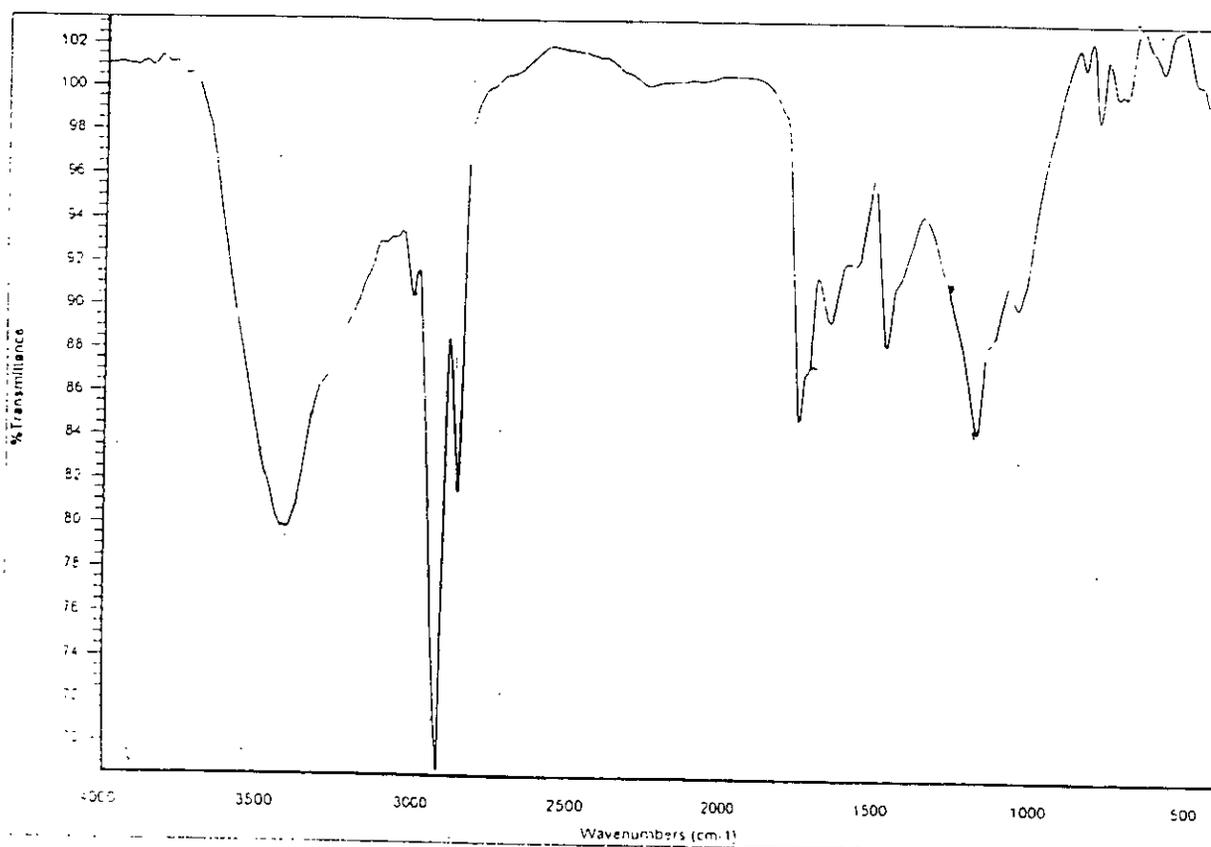


Figure VI.3.b : Spectre de la biomasse IR prétraitée par le TEA (Année de collecte 1998)

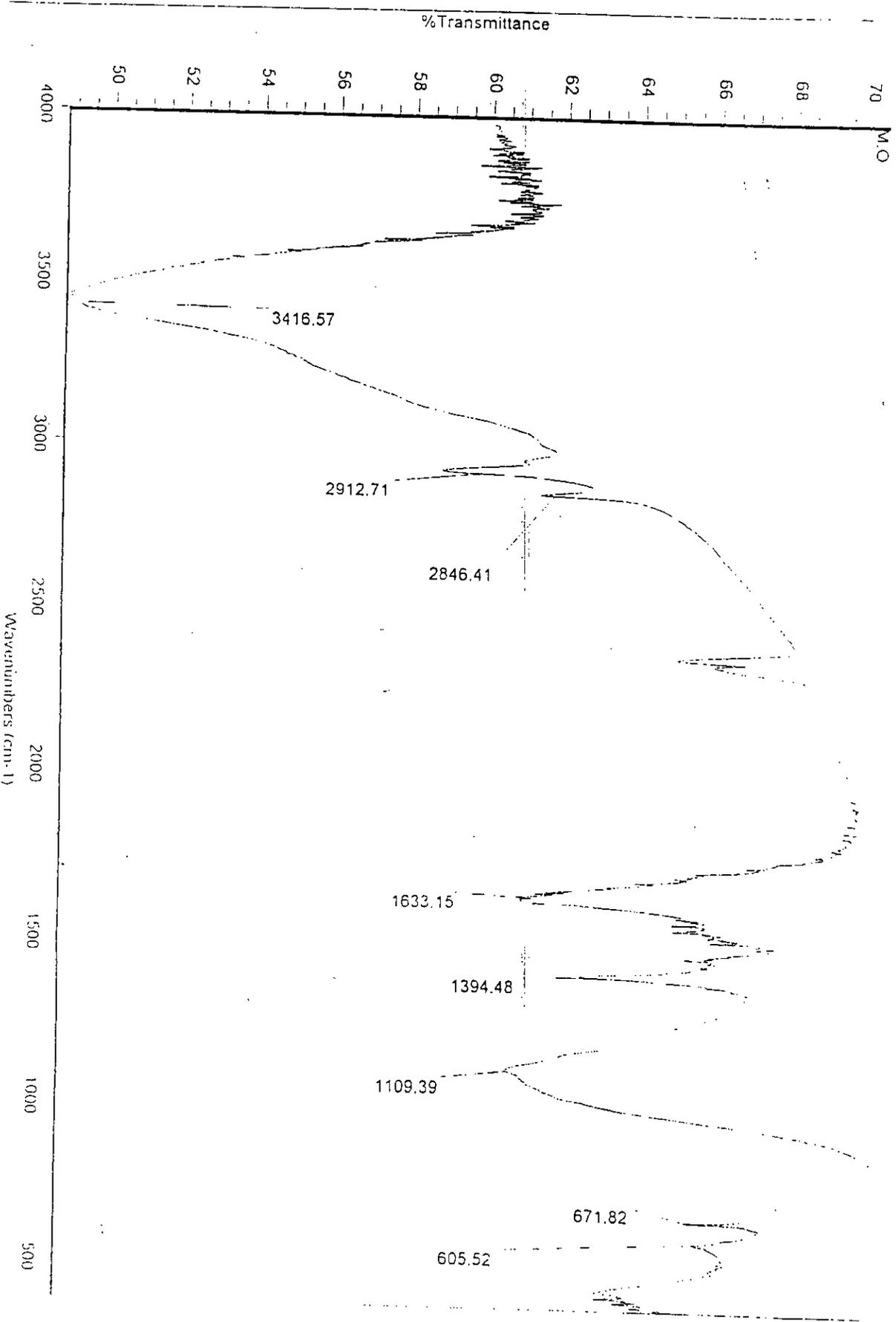


Figure VI.3.c : Examen IR de la biomasse brut (Année de collecte 2000)

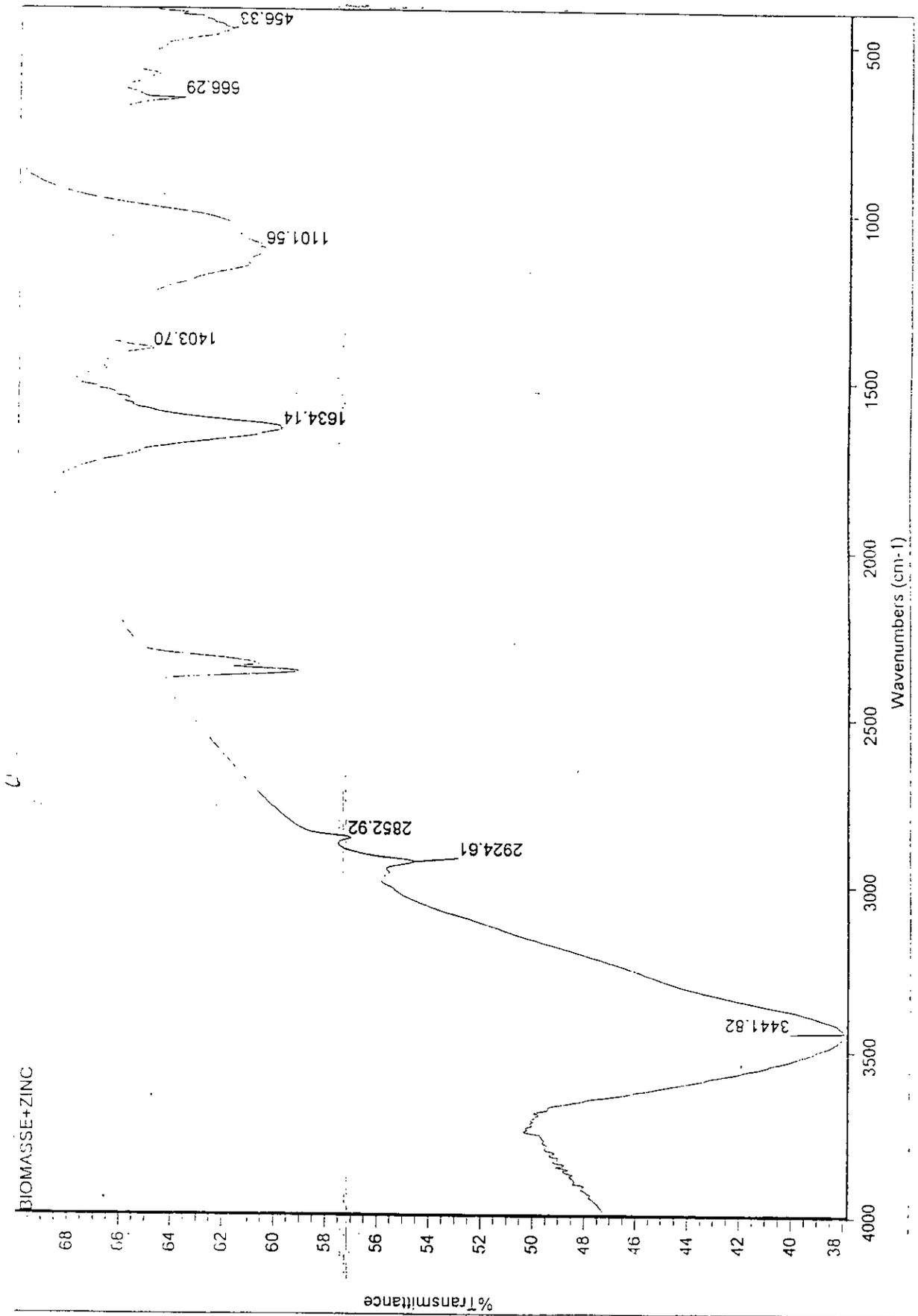


Figure VI.3.d : Examen IR de la biomasse + Zinc après couplage sur filtre-presse (Année de collecte 2000)

Tableau VI.5- Identification des spectres IR

Nombre d'ondes en $\text{cm}^{-1}$	Domaine spectral en $\text{cm}^{-1}$	Groupements	Identification probable	Leur présence dans la paroi
3416.57 3441.82 3442	[3200-3600]  [3300-3500]	Hydroxyles OH  Amines NH	-OH (alcool et phénol)  -NH (Amines I <sup>aire</sup> )	N-acetylglucosamine N-acétylmuramique  - acides aminés
2912.71 2924.61 2925 2846.41 2852.92 2854	[2800-3200]	Groupements – CH    Hydroxyles OH	- C-H (alcane) =C-H (éthylénique) ≡C-H (acétylénique) =C-H (aromatique) -COH (aldéhyde) -COOH (acide carboxylique)	- Peptidoglycane et acides teïchoïques   - acides aminés et acides teïchoïques
1711 1745	[1700-1750]	Groupements – CO	NH-C=O (fonction amide) -C=O (cétone) -COOH (acide carboxylique)	Au moins 3 fois dans chaque unité de peptidoglycane
1633.15 1643 1634.14	[1550-1650]	Amines II <sup>aire</sup>	=NH (Amines II <sup>aire</sup> )	Acetylglucosamine et acétylmuramique
1394.48 1403.70 1453 1384	[1400-1500]	Groupements – CH (alcanes)	-CH <sub>3</sub> (groupement méthyle)	les radicaux des acides aminés
1101.56 1109.39 1155	[1100-1150]	Groupements phosphorés	-H <sub>2</sub> OPO <sub>4</sub>	acides teïchoïques (polyglycérol et polyribitol phosphate) - membranes plasmiques

# CHAPITRE VII

## **CHAPITRE VII.**

---

---

### **ETUDE DE LA BIOSORPTION**

#### **VII.1 - Introduction :**

Des études récentes [Boudries, 1997 et Mameri *et al*, 1999] sur *Streptomyces rimosus*, biomasse issue des sous produits de la production des antibiotiques, ont démontré la capacité de cette dernière à adsorber les ions Zn (II) en mode batch. Il est à noter que dans les études suscitées la biomasse a subi un prétraitement à la soude NaOH 1M, et les capacités de fixation du Zn se trouvent améliorées par l'effet de l'agent de prétraitement.

Le but de ce travail est de déterminer si les granulés de la biomasse peuvent être régénérés facilement en utilisant la biomasse prétraitée ; cette régénération confèrerait aux solides biologiques plus de rigidité ; sans pour autant diminuer la capacité de fixation du zinc par la biomasse ; ceci nécessite l'extraction de la biomasse par filtration.

Toutefois, l'utilisation de l'agent de prétraitement implique une perte de la biomasse non négligeable [Boudries ; 1997 ; Mameri *et al*, 1999].

Pour palier à cette entrave, la biomasse est prétraitée à l'aide de plusieurs agents de traitement chimiques pour trouver le meilleur agent qui augmente la capacité d'adsorption de la biomasse avec une perte acceptable de la biomasse.

## VII.2 - MATERIEL ET METHODES :

Les expériences de biosorption consistent à mettre en contact dans un réacteur Becher, sous agitation, une quantité précise de biosorbant avec une solution synthétique de  $Zn^{2+}$  fournie sous forme de chlorure de zinc  $ZnCl_2$ . (Prolabo, Paris, France) les volumes et les concentrations étant connus. Une partie des échantillons a été analysée par potentiométrie et une autre par SAA.

L'agitation mécanique est assurée à l'aide un multi-agitateur de type JANKE & KUNKELWEER ®. La mesure du pH est réalisée par un pH-mètre de type PHYWE.

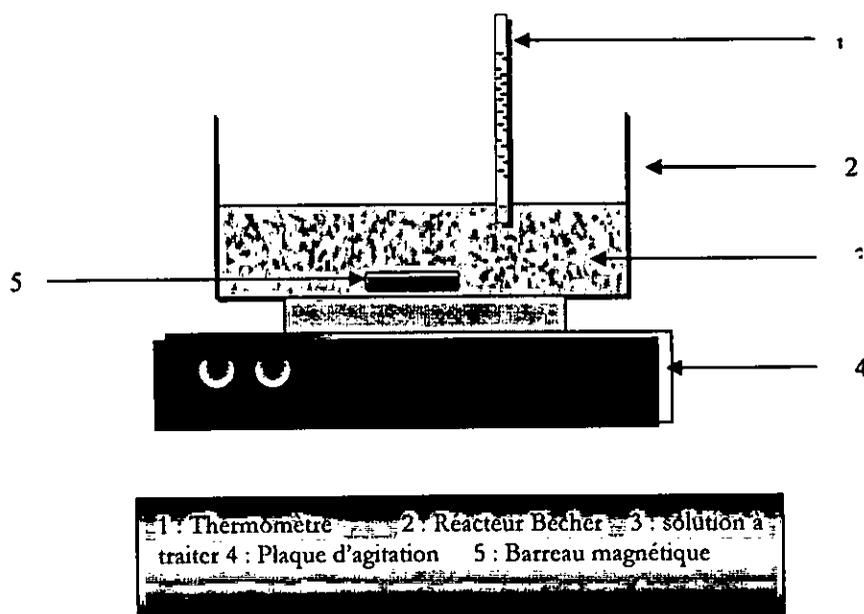


Figure VII.1 Dispositif Expérimental pour la biosorption en batch

## VII.3 - INFLUENCE DU PRETRAITEMENT CHIMIQUE DU BIOSORBANT :

Pour tester l'utilité du traitement chimique sur les performances de la biomasse, nous avons réalisé différents prétraitements sur la biomasse *Streptomyces rimosus* sous les conditions expérimentales suivantes :

- Granulométrie	560-760 $\mu$ m
- Masse du biosorbant	$m_{\text{bio}} = 2 \text{ g}$
- Volume de la solution	$V = 200 \text{ ml}$
- Vitesse d'agitation	$\omega = 250 \text{ trs/mn}$
- Température	$T = 22^\circ \text{ C}$

Le prétraitement consiste à mettre en contact l'agent de prétraitement avec la biomasse dans un Bécher sous agitation suivant les conditions citées auparavant après le temps de contact, la biomasse est lavée avec l'eau distillée et filtrée sur papier filtre et la masse de biomasse est mesurée avant et après prétraitement pour pouvoir estimer la perte de masse subie.

Nous avons procédé aux essais avec différents agents chimiques tels la soude, l'ammoniac, la potasse, le formol, l'éthanol ainsi que des agents tensio-actifs anioniques et ce à différentes teneurs et à des temps de prétraitements différents. Les conditions de prétraitements sont présentées sur le tableau VII.1

**Tableau VII.1 : Conditions des différents prétraitements du biosorbant**

<i>Essai N°</i>	<i>Prétraitements</i>	<i>Concentration</i>	<i>Durée</i>
1	NaOH	1.00 M	½ heure
2	NaOH	0.10 M	½ heure
3	NaOH	0.01M	½ heure
4	NH <sub>4</sub> OH	1.00 M	½ heure
5	TEA*	10 g/l	½ heure
6	KOH	1.00 M	½ heure
7	TAA**	1.5 g/l	½ heure
8	Formol	1.00 M	½ heure
9	Ethanol	60%	1 heure
10	Eau 60°C	/	1 heure
11	Lavage à l'eau	/	6 jours

\* TEA : Tensioactif enzymatique anionique (EXTRAN AP 41 ENZYMATIC MERCK)

\*\* TAA : Tensioactif anionique.

Après des prétraitements chimiques par différents produits à fonction basique à différentes teneurs d'une durée de ½ h, 1 h et même 6 jours, suivi d'un lavage à l'eau et d'un séchage à 60°C des essais d'adsorption sont effectués.

Chaque prétraitement est suivi par un essai de biosorption sous les conditions expérimentales suivantes :

- **Les conditions d'adsorption :**

- Une masse de 3 g de biomasse traitée est prélevée dans chaque cas est mise en contact avec la solution de zinc.

▪ Masse du biosorbant prétraité :	3g
▪ Volume de la solution de Zn(II) :	1000 ml
▪ Vitesse d'agitation :	250 tours/mn
▪ Température :	22°C
▪ durée d'adsorption	4h
▪ concentration initiale de Zn (II)	100 mg/l
▪ pH <sub>0</sub>	6

La capacité de fixation exprimée en mg Zn/g est donnée par la relation:

$$q = (C_0 - C_e) V / m$$

Avec:

Co : concentration initiale en zinc (mg/l)  
 Ce : concentration à l'équilibre (mg/l)  
 V : volume de la solution (l)  
 m : masse du biosorbant (g).

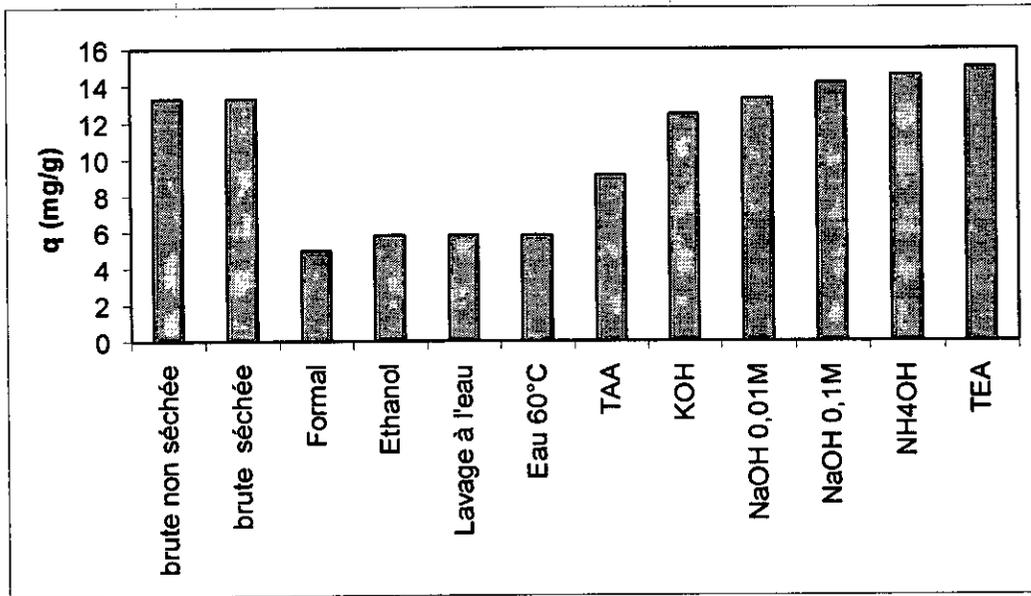
Les résultats donnant la capacité d'adsorption et le pourcentage de biomasse récupérée après prétraitement sont représentés sur les histogrammes fig.VII.2a et fig.VII.2b.

On a constaté que la capacité d'adsorption de la biomasse brute séchée et celle relative à la biomasse non séchée ont la même capacité d'adsorption ( $q = 13.33 \text{ mg/g}$ ) ; c'est à dire que le séchage n'a pas d'influence directe sur la capacité d'adsorption.

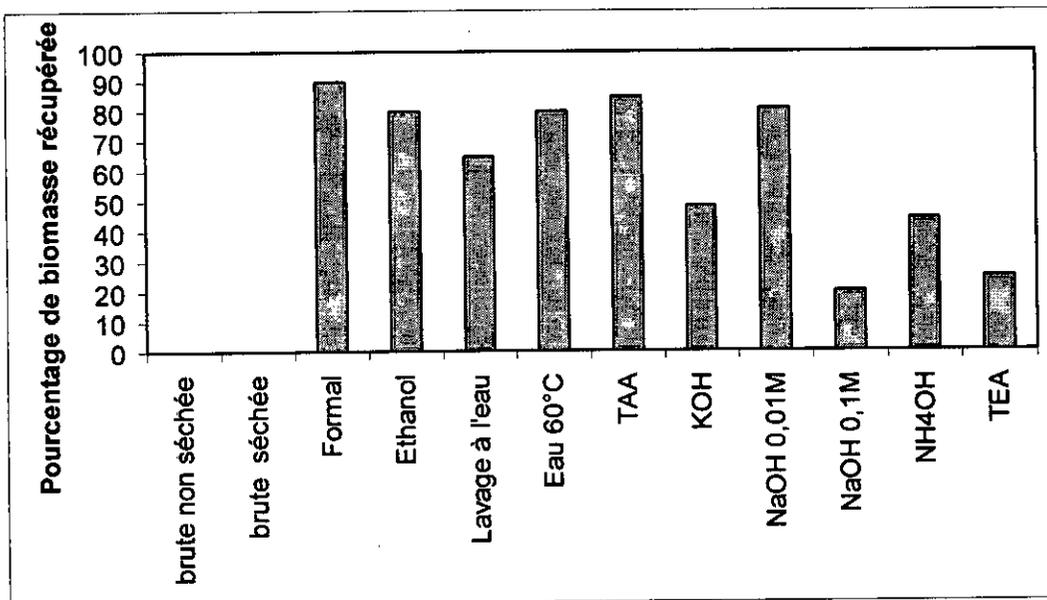
Si on compare, la capacité d'adsorption de la masse brute par rapport aux autres capacités obtenues par les différents traitements, on constate que les prétraitements avec NaOH (0,1M), NH<sub>4</sub>OH et TEA ont fait augmenter la capacité d'adsorption de 6.28%, 9,37%, et de 12.49% respectivement, alors que les autres prétraitements l'ont diminuée.

Des résultats précédents, on peut constater que c'est l'agent TEA qui offre les meilleures capacités d'adsorption ; mais il y est aussi constaté, un faible taux de biomasse récupérée, nous tacherons dans la suite des manipulations à améliorer ce taux.

Une coloration des solutions de prétraitements et celle de la solution de Zn(II) après adsorption a été observée ; le tableau donne les colorations dues aux prétraitements et les problèmes de filtration rencontrés pendant la récupération de la biomasse.



**Figure VII.2.a Capacité d'adsorption de Zn (II) pour les différents prétraitements de *S. rimosus***



**Figure VII.2.b Pourcentage de biomasse récupérée pour les différents prétraitements de *S. rimosus***

- Le pH, pendant les essais d'adsorption, ne varie pas (pH =6). Ceci est dû au caractère acide du *S. rimosus* ; Ce résultat corrobore celui relevé par les études précédentes [Mameri *et al*, 1999].
- Les prétraitements effectués avec NaOH 0,01M, NaOH 0,1M, NH<sub>4</sub>OH et le TEA avaient pour fonction de neutraliser les ions H<sup>+</sup> issus de la biomasse, écartant de cette manière les interactions et les effets répulsifs avec les ions métalliques Zn(II), au cours de l'adsorption.
- Le prétraitement chimique a permis de :
  - 1) Maintenir le pH de la solution de Zn (II) constant (pH = 6 ) au lieu de 4,1 pour une biomasse brute ;
  - 2) Augmenter la capacité d'adsorption de *S.rimosus* de 12.5 % ;

Le choix est porté donc sur l'agent tension-actif enzymatique TEA au lieu de la soude NaOH tel que préconisé dans les études antérieures [Boudries, 1997, et Mameri *et al*, 1999].

Il est à noter que dans certains essais, nous avons constaté une coloration des solutions de prétraitement et celle de la solution de Zn(II) après adsorption. Le tableau VII.2 rapporte les colorations dues aux prétraitements et les problèmes de filtration rencontrés lors de la récupération de la biomasse.

**Tableau-VII.2 : Les colorations et les problèmes de filtration rencontrés au cours des prétraitements chimiques.**

Prétraitements	Colorations		Filtrations
	Durant le prétraitement	Durant l'adsorption	
NaOH (0,01M)	Claire moyenne	Transparente	Lente
NaOH (0,1M)	Moins foncée	Transparente	Difficile et lente
NaOH (1M)	Très foncée	Transparente	Très difficile et très lente (impossible)
NH <sub>4</sub> OH	Foncée	Transparente	Difficile et lente
TEA	Très foncée	Transparente	Lente mais possible
KOH	Foncée	Claire	Difficile et lente
TAA	Légèrement claire	Transparente	Facile
Formol	Très claire	Claire	Facile
Ethanol	Claire moyenne	Transparente	Facile et très rapide
Eau 60°C	Claire	Transparente	Facile et très rapide
Lavage à l'eau	Transparent	Transparente	Facile et très rapide

Dans la suite de nos travaux sur la biosorption des métaux lourds sur la biomasse *S. rimosus* , tous les essais sont réalisés avec la biomasse traitée par le TEA .

Nous allons étudier l'influence des paramètres opératoires tels la concentration de TEA, le rapport TEA/Biomasse ; la granulométrie de la biomasse traitée et la température

sur la capacité d'adsorption du biosorbant, et ceci dans le but de trouver un compromis entre la capacité d'adsorption de notre biomasse traitée et la perte de biomasse qu'engendre ce traitement.

#### VII.4 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU TEA :

Dans la perspective d'atteindre une capacité d'adsorption optimale d'une part et un pourcentage de biomasse récupérée maximal d'autre part, sur une fourchette de la concentration du TEA, nous avons réalisé des essais dans les conditions expérimentales suivantes :

Granulométrie	560-710 $\mu$ m
Masse du biosorbant prétraité :	$m_{\text{bio}} = 3 \text{ g}$
Volume du TEA :	$V_{\text{TEA}} = 200 \text{ ml}$
Vitesse d'agitation :	$\omega = 250 \text{ tours/ mn}$
Température :	$T = 22^{\circ}\text{C}$
Durée de prétraitement	$t = 30 \text{ mn}$
Intervalle de concentration du TEA	$C_{\text{TEA}} = 0.01-15 \text{ g/l}$
Concentration initiale de Zn (II)	$C_0 = 100\text{mg/l}$

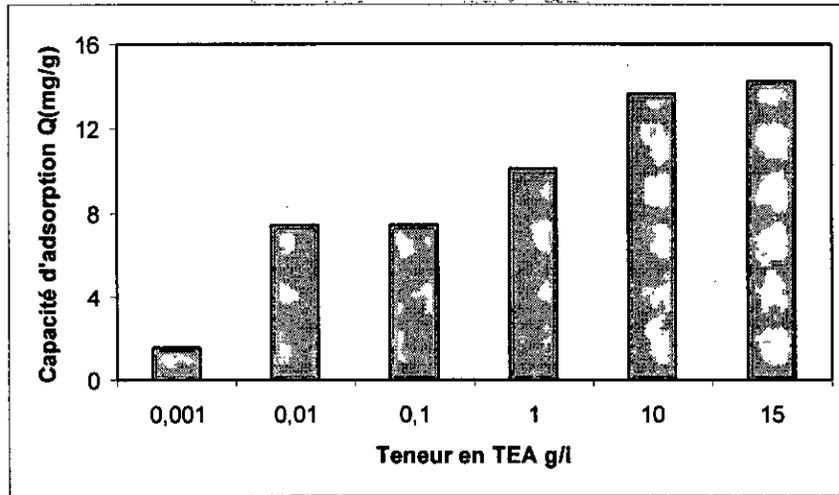
- Prétraitement

L'essai d'adsorption est réalisé aux mêmes conditions suscitées.

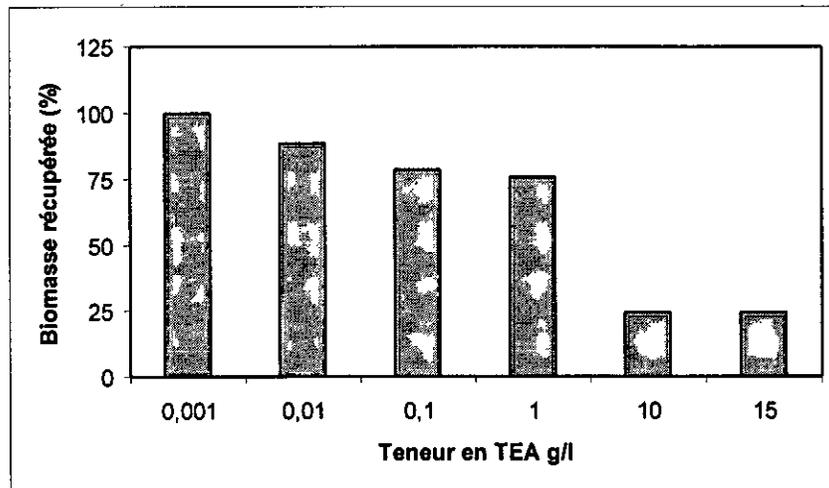
Dans les figures VII.3.a et VII.3.b sont représentés les variations de la capacité et le pourcentage de biomasse récupérée en fonction de la concentration de TEA.

- Après chaque prétraitement le pH est relevé; les valeurs sont représentées dans la figure VII.4.
  - La capacité d'adsorption augmente avec la concentration de TEA par contre le taux de biomasse récupérée descend jusqu'à 25 %.
  - Si [TEA] = 10 g/l  $\longrightarrow$   $q = 15.2 \text{ mg/g}$ , % = 25,  $\text{pH}_f = 10,6$
  - Si [TEA] = 1 g/l  $\longrightarrow$   $q = 11.2 \text{ mg/g}$ , % = 75,  $\text{pH}_f = 7.3$
- (% = pourcentage de biomasse récupérée).

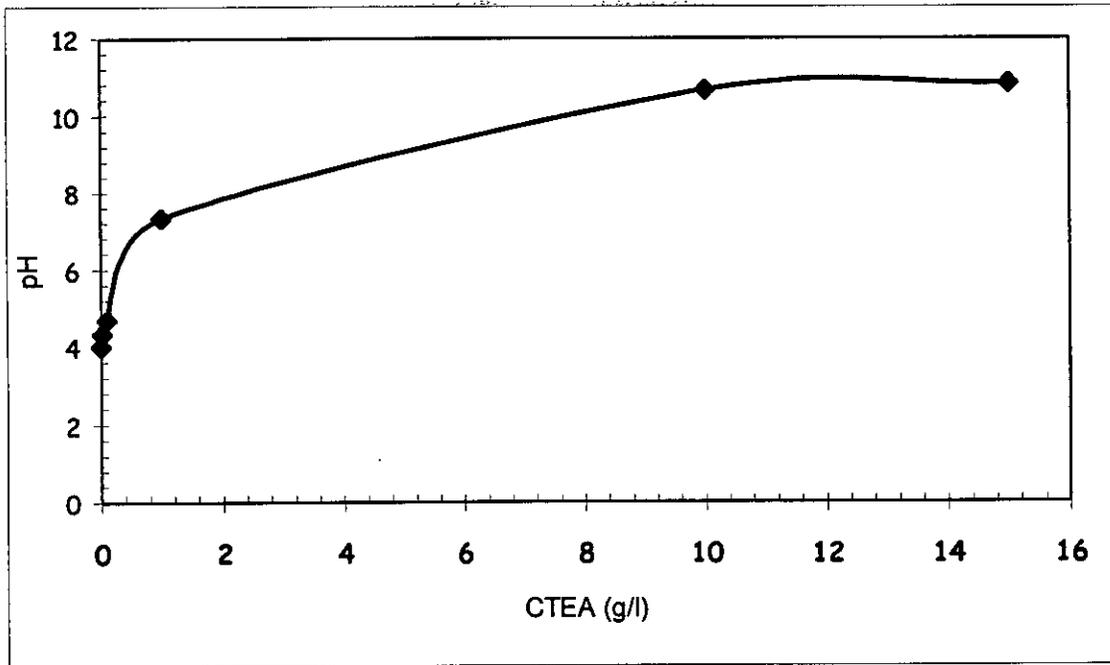
- Il apparaît ainsi qu'un optimum de l'ordre de 1g/l de TEA serait un compromis acceptable en termes de perte de masse (75% de la masse récupérée) et l'augmentation de la capacité d'adsorption  $q$  qui croit de 10.5 à 11.2.mg  $\text{Zn}^{2+}/\text{l}$ .



**Figure VII.3.a Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration du TEA**



**Figure VII.3.b Evolution de pourcentage de biomasse récupérée en fonction de la concentration du TEA**



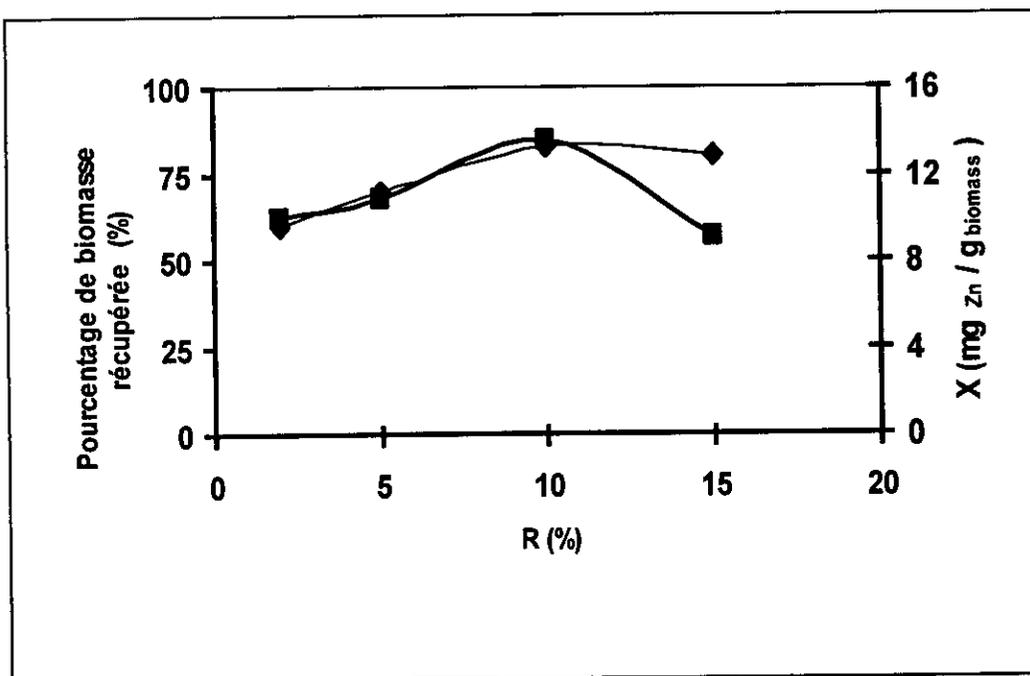
**Figure VII.4 L'allure de l'évolution du pH du filtrat après prétraitement en fonction de la concentration en TEA**

#### **VII.5 - INFLUENCE DU RAPPORT BIOMASSE/VOLUME DU TEA :**

Nous nous sommes intéressés ensuite à l'étude de l'influence du rapport biomasse/volume de la solution TEA sur la capacité d'adsorption  $Q$ . Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

*Concentration du TEA	$C_{TEA} = 1 \text{ g/l}$
*Volume de la solution du TEA :	$V_{TEA} = 200 \text{ ml}$
*Vitesse d'agitation :	$\omega = 250 \text{ tours/mn}$
*Température :	$T = 22^\circ\text{C}$
*durée d'adsorption	$t = 30 \text{ mn}$
*rapport biomasse / volume de la solution de TEA	$m_{bio}/V_{TEA} = 1 \text{ à } 15 \text{ g/l}$
*Concentration initiale de Zn (II)	$C_0 = 100\text{mg/l}$

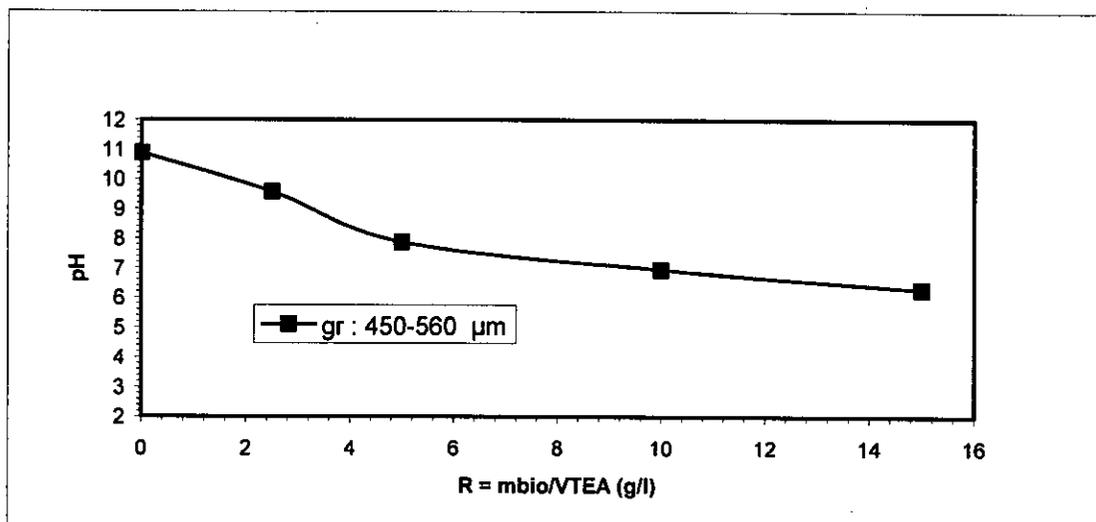
\*- les quantités de Zn(II) adsorbées sur la biomasse et le pourcentage de biomasse récupérée avec l'évolution du rapport biomasse / volume de la solution du TEA sont présentés respectivement dans la figure VII.5.



**Figure VII.5. Effet du rapport R sur la capacité de fixation du zinc et sur la perte de masse après prétraitement avec TEA**

**(◆) Pourcentage de biomasse récupérée (■) Capacité de biosorption**

On constate que la capacité maximale est obtenue pour un rapport de 10 g/l. Ce résultat est encourageant car il coïncide avec un pH neutre du filtrat. (Voir figure VII.6). On a aussi constaté qu'un rapport biomasse /volume du TEA égal à 10 g/l correspond à une capacité d'adsorption de l'ordre de 15 mg/g avec un pourcentage de biomasse récupérée compris entre 91 et 86 % et un pH du filtrat de 7 pour les deux granulométries utilisées.



**Figure VII.6 Evolution du pH du filtrat en fonction du rapport de masse du biosorbant/volume du TEA**

### VII.6 - INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE :

Comme l'adsorption est un phénomène de surface, cette dernière joue un rôle capital. Et comme la granulométrie reflète le mieux les propriétés surfaciques de la biomasse ; nous avons réalisé des adsorptions en utilisant les granulométries suivantes :

140-250 $\mu$ m ; 250-280  $\mu$ m; 280-315 $\mu$ m ; 315-450 $\mu$ m ; 450-560 $\mu$ m ; et 560-710 $\mu$ m.

Ces granulométries sont utilisées à l'état brut sauf pour 140-250 $\mu$ m et 560-710 $\mu$ m. qui sont prétraitées par voie chimique sous les conditions optimales obtenues auparavant.

-Les essais sont réalisés suivant les conditions de biosorption optimisées à savoir :

[Zn (II)] = 100 mg/l.

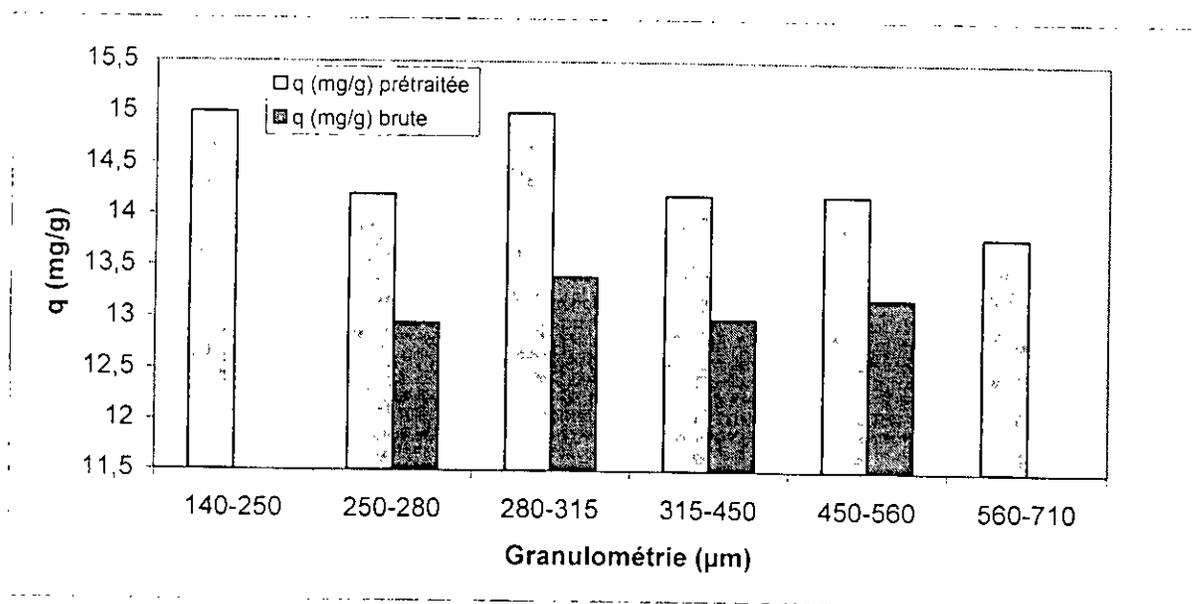
[TEA] = 1g/l.

R (Biomasse/TEA = 10 g/l.

Les résultats graphiques sont mentionnés sur la figure VII.7. On constate que la capacité d'adsorption moyenne des différents granulométries pour la biomasse brute est de l'ordre de 13.13 mg/l, par contre avec la biomasse prétraitée par le TEA, cette capacité varie entre 13.8 mg/g et 15 mg/g pour les granulométries utilisées.

- Pour essayer d'expliquer ces variations et ces fluctuations des hypothèses ont été émises :

- Pour essayer d'expliquer ces variations et ces fluctuations des hypothèses ont été émises :
  - 1) réoagglomération des grains (biosorbant hydrophobe) ;
  - 2) Surface spécifique offerte aux ions Zn(II) est inférieure à la surface spécifique réelle ; due à l'existence de petites cavités et pores, dont les diamètres sont inférieurs à l'ion zinc ; ce dernier a pour diamètre :
  - 3) Les pores remplis d'air peuvent empêcher les ions Zn(II) d'y pénétrer et de s'approcher des sites (mauvaise diffusion interne).



**Figure VII.7** Variation de la capacité d'adsorption des ions Zn(II) en fonction des différentes granulométries pour une biomasse brute et prétraitée par le TEA. ([Zn] = 100mg/l, [TEA] = 1g/l et  $R_{\text{biomasse/TEA}} = 10\text{g/l}$ .)

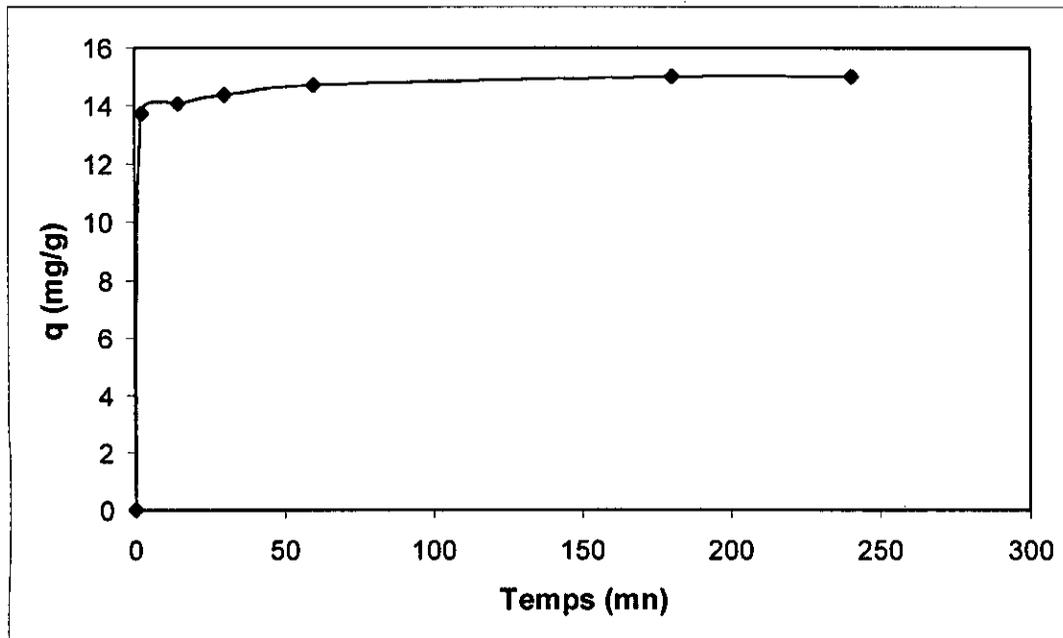
## VII.7 - INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT :

Pour atteindre le temps d'équilibre avec la biomasse prétraitée et de fixer par la suite la durée de l'adsorption, nous avons réalisé l'étude de la variation de la capacité d'adsorption des ions Zn(II) par notre biosorbant prétraitée en fonction du temps (voir figure VII.8) ; dans les conditions expérimentales suivantes :

- |   |                              |
|---|------------------------------|
| • Prétraitement                                     |                              |
| ▪ Granulométrie                                     | 560-710 $\mu$ m              |
| ▪ Concentration de la solution du TEA :             | $C_{TEA} = 1$ g/l            |
| ▪ Rapport biomasse / volume de la solution de TEA : | $m_{bio} / V_{TEA} = 10$ g/l |
| ▪ Vitesse d'agitation :                             | $\omega = 250$ tours/ mn     |
| ▪ Température :                                     | $T = 22^{\circ}C$            |
| ▪ Durée de prétraitement                            | $t = 30$ mn                  |

- |                                       |                       |
|---------------------------------------|-----------------------|
| • Adsorption                          |                       |
| ▪ masse du biosorbant                 | $m_{bio} = 3$ g       |
| ▪ volume de la solution de Zn(II)     | $V_{sol} = 1$ l       |
| ▪ concentration initiale de Zn(II)    | $[Zn(II)] = 100$ mg/l |
| ▪ pH initial de la solution de Zn(II) | $pH_0 = 6$            |
| ▪ vitesse d'agitation                 | $\omega = 250$ tr/mn  |
| ▪ Température                         | $T = 22^{\circ}C$     |

Nous constatons que le phénomène de biosorption du métal est très rapide. En effet, nous atteignons un palier dès les 10 premières minutes avec une valeur de Q de l'ordre de 15 mg Zn/ g de biomasse. Il est clair que le temps de contact nécessaire pour que la biosorption du zinc soit effective est de l'ordre de 10 minutes.



**Figure-VII.8 Evolution de la capacité d'adsorption des ions Zn (II) par *S. rimosus* prétraitée par le TEA en fonction du temps**

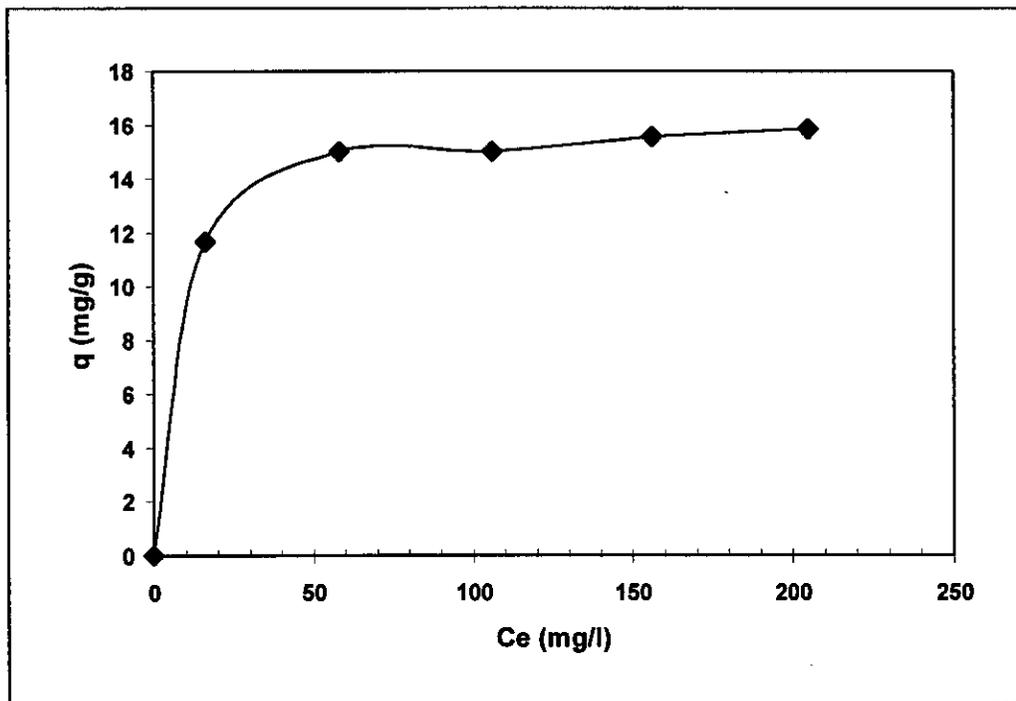
### VII.8 - EQUILIBRE DE BIOSORPTION DU ZN (II) :

La capacité de la biosorption du Zn(II) par la biomasse prétraitée par le TEA est étudiée en fonction de la concentration initiale du Zn à la température 22°C. L'étude est menée sous les conditions opératoires suivantes :

• Prétraitement	
▪ Granulométrie	560-710µm
▪ Concentration de la solution du TEA :	$C_{TEA} = 1 \text{ g/l}$
▪ Rapport biomasse / volume de la solution de TEA :	$m_{bio} / V_{TEA} = 10 \text{ g/l}$
▪ Vitesse d'agitation :	$\omega = 250 \text{ tours/ mn}$
▪ Température :	$T = 22^\circ\text{C}$
▪ durée de prétraitement	$t = 30 \text{ mn}$

•	Adsorption	
▪	masse du biosorbant	$m_{bio} = 3\text{g}$
▪	volume de la solution de Zn(II)	$V_{sol} = 1\text{l}$
▪	concentration initiale de Zn(II)	$[\text{Zn(II)}] = 15 \text{ à } 250 \text{ mg/l}$
▪	pH initial de la solution de Zn(II)	$pH_o = 6$
▪	vitesse d'agitation	$\omega = 250 \text{ tr/mn}$
▪	* température	$T = 22^\circ\text{C}$

- D'après les figures VII.9 on constate une augmentation de la capacité de fixation du Zn(II) aux faibles concentrations et un palier de saturation quand la concentration d'équilibre augmente. L'apparition de ce plateau laisse penser à une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites actifs.



**Figure VII.9 Isotherme d'adsorption des ions Zn (II) par S.rimosus prétraitée par le TEA à T =22°C**

### **VII.9 - APPLICATION DE LA LOI DE LANGMUIR A L'ADSORPTION DU ZINC PAR LA BIOMASSE TRAITEE PAR LE TEA :**

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime  $q_m$  et la constante de dissociation  $K_d$  égale à  $1/b$ .

$q_m$  capacité ultime

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

$m/X = q_m$ .

L'application de la loi de Langmuir à l'adsorption du zinc sur la biomasse traitée par le TEA à 22°C nous permet d'obtenir les résultats suivants: (voir figure VII.10)

Nous obtenons :  $q_m = 16.103 \text{ mg/g}$  ;  $K_d = 5.91 \text{ mg/l}$  ;  $b = 0.169 \text{ l/mg}$ .

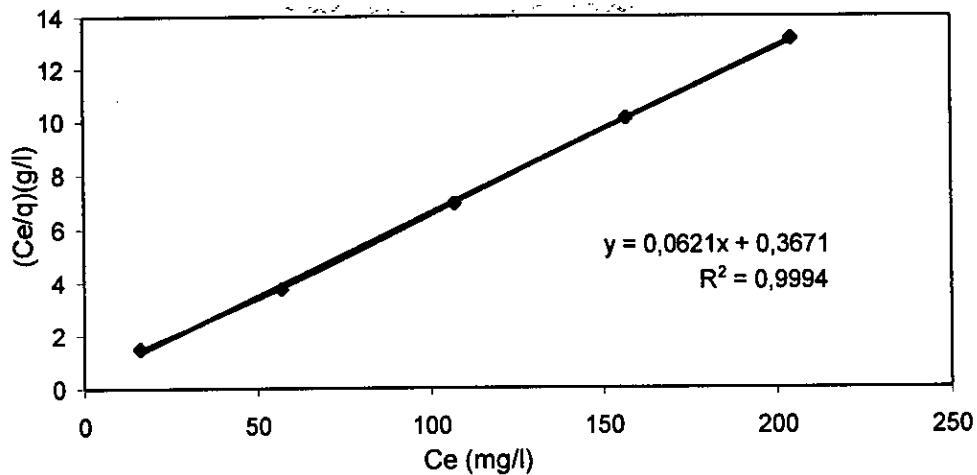


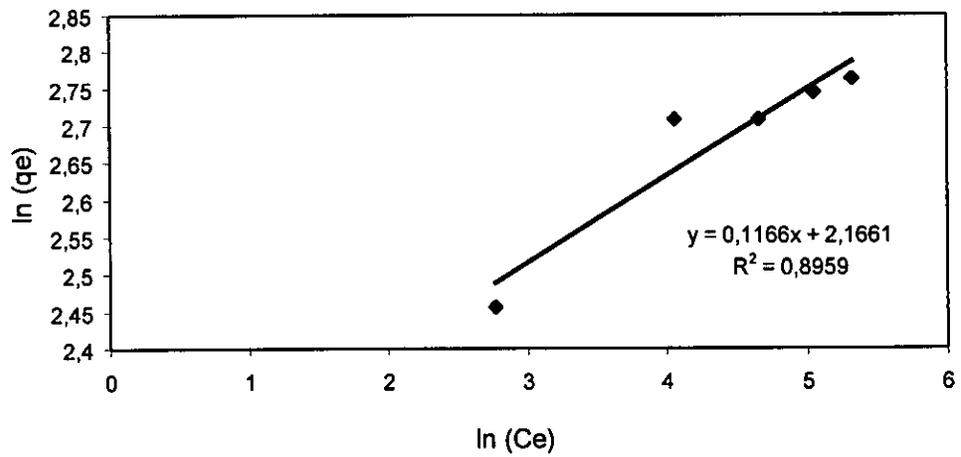
Figure VII. 10 Transformée linéaire du modèle de Langmuir pour la biomasse prétraitée (TEA) à 22°C

Nous démontrons ainsi que le modèle de Langmuir peut représenter correctement la biosorption du zinc sur la biomasse *S. rimosus* avec des coefficients  $R^2$  pratiquement proche de l'unité.

Enfin nous avons testé le modèle de Freundlich pour évaluer sa capacité à représenter le phénomène de biosorption du Zn sur la biomasse de *S. rimosus*.

#### VII.11- Application de la loi de Freundlich à l'adsorption du zinc par la biomasse traitée par le TEA :

Nous trouvons :  $K = 2.1661$ ,  $n = 0.1166$   
 (Voir figure VII.11).



**Figure VII. 11 Transformée linéaire du modèle de Freundlich pour la biomasse prétraitée (TEA) à 22 °C.**

Le Modèle de Freundlich est moins représentatif de la biosorption que celui de Langmuir. En effet le coefficient  $R^2$  est de l'ordre de 0,9 indiquant que la transformé linéaire de ce modèle est moins efficace à représenter la biosorption du Zn que celle du modèle de Langmuir avec  $R^2 \approx 1$ .

## VII.12. Régénération de la biomasse

Des études antérieures [Mameri *et al*, 1999 et Adour *et al*, 1999] ont montré que l'éluant utilisé pour la régénération de la biomasse *Streptomyces rimosus* saturée est l'acide chlorhydrique. De ce fait nous avons étudié la régénération de la biomasse préalablement chargée en zinc en faisant varier la concentration de l'acide chlorhydrique HCl, dans l'intervalle de concentration de 0.1 à 1 mol/l et ce en suivant la cinétique de désorption de Zn(II) de la colonne de la biomasse.

Les résultats ont indiqué que la désorption de Zn(II) s'est produite plus rapidement à la plus haute concentration de l'acide. La récupération de Zn (II) était, cependant, plus grande à la concentration HCl la plus basse de 0.1 mol dm<sup>-3</sup> (environ 90%) qu'aux plus hautes concentrations de 0.5 et 1 mol dm<sup>-3</sup> (environ 50%). HCl a un effet nuisible sur le biomatériau. Pour les trois concentrations de HCl, la perte de la biomasse après régénération étant semblable et est dans l'ordre de 20% [Mameri *et al*, 1999].

Le comportement des granules de la biomasse a été étudié sur plusieurs cycles d'adsorption désorption. Dans un premier temps, l'effet du produit de lavage [Mameri *et al*, 1999] (HCl 0.1 mol/l) sur l'opération de la régénération a été déterminé en utilisant plusieurs proportions de masse du biomatériau au volume du produit du lavage qui va de 2 à 12 g biomasse /l HCl.

Les résultats, présentés en Fig.VII.12 montrent qu'une régénération optimale a été obtenue avec une proportion de masse du biomatériau au volume du produit de lavage est d'environ 5 g biomasse /l HCl. En deuxième étape, trois cycles du biosorption désorption ont été exécutés avec une solution synthétique de ZnCl<sub>2</sub> (100 mg/L). Les expériences ont été menées sous les conditions optimales suivantes déterminées précédemment:

\* Une proportion de masse de la biomasse séchée au volume de solution synthétique ZnCl<sub>2</sub> (100 mg/L) solution d'environ 3 g biomasse/l solution ZnCl<sub>2</sub>, le temps expérimental de biosorption est de 4 h et le pH initial est d'environ 6.4. Ces conditions optimales ont été déterminées dans des travaux antérieurs. [Mameri *et al*, 1999 et Adour *et al*, 1999].

\* Le produit de lavage (HCl) est à utiliser à Cc = 0.1mol/l,

Le rapport e la masse du biomatériau au volume du produit du nettoyage est d'environ 5 g biomasse/l HCl, et le temps de contact est tc = 30mn.

Les résultats obtenus pendant trois cycles de biosorption régénération sont rapportés dans le Tableau VII.3. La régénération est pratiquement complète des particules du biomatériau, de 93 à 96%, a été obtenu par le produit du lavage aux conditions optimales après chacun des trois cycles d'adsorption - désorption sans aucune perte dans la capacité du biomatériau pendant les deux premiers cycles. Pendant le troisième cycle, la performance de la biomasse à fixer les ions Zn (II) était moins effective, avec une baisse d'environ 30%.

Les résultats intéressants obtenus avec trois cycles du biosorption désorption nous ont incité à tester l'efficacité du filtrabilité des granules saturés par les ions Zn.

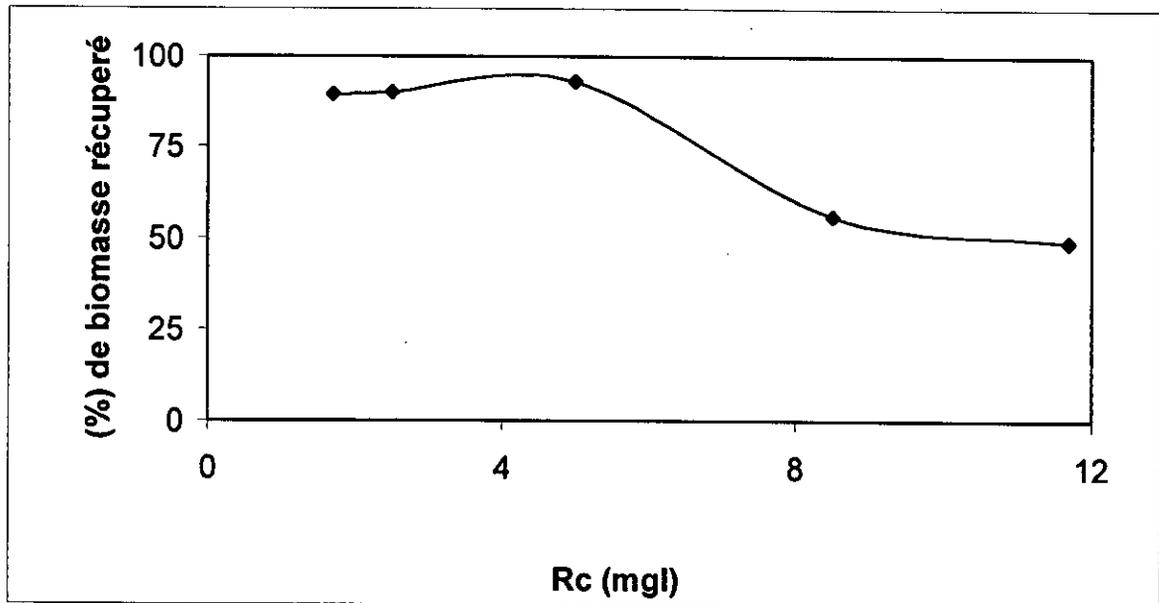


Figure VII.12. Régénération de la biomasse à différents rapports de la masse du biomatériau sur le produit de lavage ( $R_c$ ). HCl 0.1 mol dm<sup>-3</sup>

Tableau VII.3 cycles de biosorption-régénération du Zn avec les bioparticules en mode batch PS: 560-710  $\mu$ m,  $C_B = 3$  g/l,  $t = 4$  h,  $V_r = 1$  l et  $pH_0 = 6.4$ .

Nombre de Cycle	capacité de fixation du Zn (mg Zn/ g <sub>biomass</sub> )	Régénération (%)
1	10	96
2	10.3	93
3	6.5	95

# CHAPITRE VIII

## Chapitre VIII

---

### *Essai de Filtration de la Biomasse sur une Cellule de Filtration*

#### **VIII.1 - BUT DES ESSAIS DE LA CELLULE DE FILTRATION :**

En vue de la réalisation d'un processus combiné d'adsorption filtration et dans le but de tester la faisabilité de la filtration de la suspension boueuse de *Streptomyces rimosus* préalablement traitée avec le TEA, et ayant subi la phase d'adsorption, nous avons opéré avec une cellule de filtration.

#### **VIII.2 - HYPOTHESES DE TRAVAIL :**

- Il existe seulement un transfert de quantité de mouvement;
- Il n'y a pas transfert de matière et de chaleur;
- La boue et le filtrat ont un comportement Newtonien (en particulier, leurs viscosités sont constantes);
- Les forces gravitationnelles et les forces d'inertie sont négligeables;
- Le débit des particules solides est négligeable par rapport au débit du filtrat;
- La vitesse du filtrat est linéaire.

#### **VIII.3 - MATERIEL ET METHODES :**

##### **VIII.3.1 - L'appareillage de filtration :**

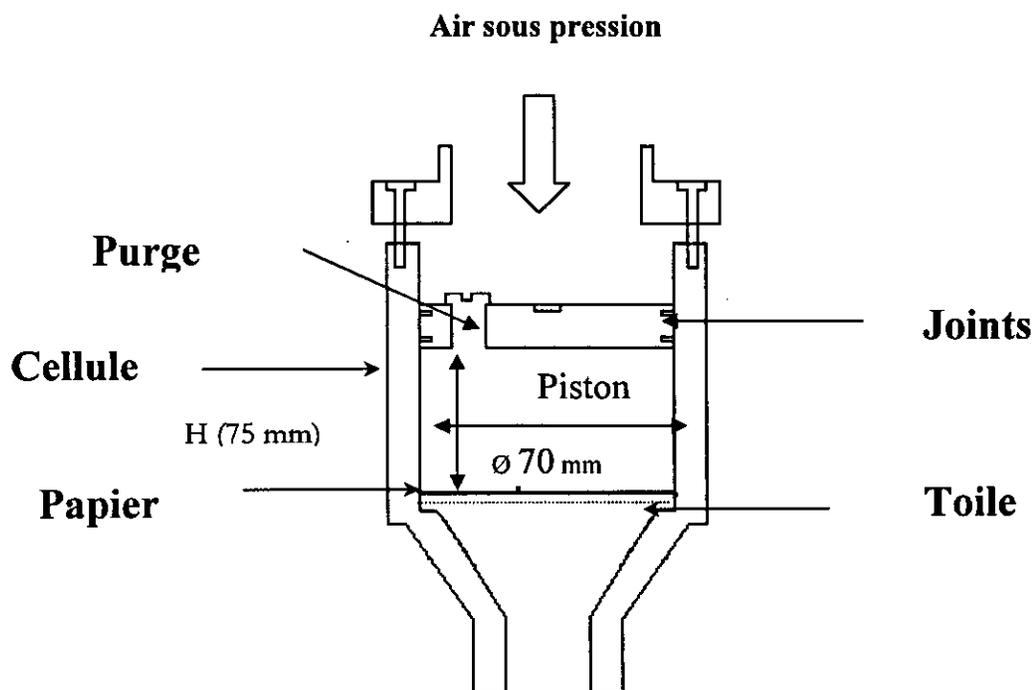
On a utilisé une cellule de pression type Pont-à-Mousson (pression de 0.5 à 2 bars). Voir fig.VIII.1. L'appareillage de filtration sous pression est présenté la figure n° VIII.1. Il est composé des éléments suivants:

- \* Une cellule sous pression qui peut être utilisée non seulement pour la détermination de la résistance spécifique mais également pour la détermination du coefficient de compressibilité des gâteaux de filtration et pour la siccité limite.
- \* La cellule est une colonne en inox de diamètre intérieur  $\varnothing$  70 mm et de hauteur H = 75 mm. Au fond se trouve une toile métallique sur laquelle est posé un papier filtre de même diamètre que cette dernière. A la partie supérieure de la cellule, est placé une toile métallique qui sert à pousser la suspension vers la sortie lorsque on injecte de l'air sous pression
- \* Un manomètre est placé en haut de la cellule, il sert à lire la pression P appliquée à la suspension à filtrer.
- \* Un compresseur à air est utilisé pour fixer la pression voulue P.
- \* Pour la récupération du filtrat, ce dernier est récupéré par une éprouvette graduée de 1 à 50 ml placée en bas de la cellule, ce qui nous permet de lire le volume récupéré à différents temps de filtration.
- \* Le volume maximal que la cellule peut contenir est de 70 ml, et 50 ml est la valeur du volume de notre suspension utilisée pour les essais de filtration.

### VIII.3.2 - Mode opératoire :

Le mode opératoire pour un essai pour la mesure de la RSF est le suivant :

- ❖ Équiper la cellule de mesure en plaçant successivement sur le fond perforé le disque de toile métallique puis le papier filtre.
- ❖ Humidifier le papier filtre et appliquer une légère pression pour assurer l'étanchéité au fond de la cellule et déterminer l'excès d'eau retenue par le filtre.
- ❖ Ajuster l'éprouvette sous la partie « avale » de la cellule.
- ❖ Verser l'échantillon (50ml) de la boue à l'intérieure de la cellule; après avoir laissé la solution de biomasse sous agitation pendant  $\frac{1}{2}$  h à différentes teneurs.
- ❖ Établir le vide et rechercher rapidement la pression voulue, soit 0.5 bar ou (1, 1.5, 2 bars) selon le cas régulé par un manomètre placé en haut de la cellule et qui est relié au compresseur, laisser s'écouler le préfiltrat et noter son volume  $V_0$  (il représente généralement 10 à 20 % du volume de la suspension à filtrer). Veiller à ce que la pression reste constante tout au long de l'essai.
- ❖ Dès que la pression est stable, mettre en marche le chronomètre et noter le volume du filtrat ( ml) recueilli au cours de l'essai pour différents temps de filtration 15 , 20 , 30 , 60 sec. .... selon la vitesse d'écoulement du filtrat.
- ❖ L'essai est conduit jusqu'à l'essorage du gâteau.



**Figure VIII.1 : Cellule de test de filtration sous pression**

## VIII.4 - RESULTATS ET DISCUSSIONS :

### VIII.4.1 - Calcul de la résistance spécifique à la filtration :

En traçant les courbes  $t/V = f(V)$ , à différentes concentrations et différentes pressions on obtient des pentes qui nous permettent d'accéder aux résistances spécifiques d'après l'équation suivante :

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta rW}{2 \Delta P A^2} V + \frac{\eta R_s}{A \Delta P} \quad (\text{V.28})$$

Avec :

- t : temps de filtration (s)
- V : volume de filtration (m<sup>3</sup>).
- $\eta$  : viscosité dynamique du filtrat (Pa.s) = 10<sup>-3</sup> N.s.m<sup>-2</sup>.
- $\Delta P$  : différence de pression appliquée.(Pa).
- A : aire de surface de filtration (m<sup>2</sup>). = 9.10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>.
- W : masse de gâteau sec déposé par unité de volume du filtrat ( kg/m<sup>3</sup> ).
- r : résistance spécifique à la filtration : m/kg.
- R<sub>s</sub> : résistance du support (papier filtre + plaque métallique) : m<sup>-1</sup>.

Pour le besoin de nos expériences, nous avons fixé la teneur en boue pour chaque série d'essai, en faisant varier la pression appliquée, les autres paramètres ont été maintenus constants. Tous les essais sont réalisés à température ambiante (20-25 C°).

- Le tracé des courbes, dans l'intervalle de pressions (0.5-2 bars) et de concentrations (10-200 g/l) ; permet d'obtenir les valeurs de RSF.

Ces courbes traduisent les variations de l'inverse du débit en fonction du volume du filtrat ; elles sont en générale pratiquement linéaires.

Les valeurs trouvées de la résistance spécifique sont de l'ordre de 10<sup>12</sup> ce qui est en accord avec la littérature (Gaid., 1984, Tiller., 1980, AFEA., 1985...). La plus petite RSF (0.03 .10<sup>12</sup>) est déterminée pour la pression de 1.bar et à la concentration de 60g/l, et la valeur la plus élevée (3.52 .10<sup>12</sup>) est obtenue à 1.5 bars et à une concentration en boue 200g/l.

**Tableau n° VIII.1 : Les résistances spécifiques à différentes pressions et à différentes teneurs en boue.**

C <sub>B</sub> (g l <sup>-1</sup> )	r.10 <sup>12</sup> (mkg <sup>-1</sup> )			
	0.5 10 <sup>5</sup> Pa	1 10 <sup>5</sup> Pa	1.5 10 <sup>5</sup> Pa	2 10 <sup>5</sup> Pa
10	0.43	1.57	2.05	2.04
60	0.055	0.03	0.15	0.30
100	0.05	0.05	0.10	0.10
160	0.07	0.04	1.74	0.77
200	0.08	0.06	3.52	2.42

On observe que l'intervalle optimal de la concentration de la biomasse se situe entre 50 à 150g/l, en donnant une résistance spécifique faible, et relativement constante. Cet

intervalle de concentration pourrait être utilisé dans les expériences de filtration dans un appareil de filtration sous pression. Cet intervalle de la concentration pourrait être considéré comme une condition optimale à la formation d'agrégats de bioparticules qui ont une dimension qui confère une filtrabilité suffisante pour donner une faible résistance spécifique au gâteau.

- L'augmentation de la RSF (résistance spécifique à la filtration), avec la pression peut être expliqué par la compressibilité du gâteau. En effet le coefficient de compressibilité augmente avec l'augmentation de la pression. Il est important de noter que des études antérieures (Cleveland *et al*, 1996) ont montré que pour les gâteaux compactables types biosolides ou pour les flocs fragiles, la résistance spécifique moyenne est proportionnelle à P. D'autres études (Sorensen et Hansen., 1993) ont montré que pour les solides extrêmement compressibles, la vitesse du filtrat devient indépendante de la pression appliquée, c'est à dire que la résistance spécifique à la filtration est indépendante de la pression.

Dans cette étude, l'augmentation de la résistance spécifique n'est pas linéaire et atteint des valeurs limites aux pressions supérieures à  $P = 1.5 \cdot 10^5$  Pa. Ces résultats indiquent que le comportement de la biomasse *Streptomyces rimosus* est entre les biosolides compressibles et ceux extrêmement compressibles.

#### VIII.4.2 - LE CALCUL DU COEFFICIENT DE TASSEMENT $\beta$ ET SON EVOLUTION :

D'après la relation de Notebaert *et al*, (1975), on a :

$$\ln t = (\beta + 2) \ln V + \ln \frac{\mu \alpha c}{(\beta + 2) P A^2} \quad (V.35)$$

En général ce coefficient  $\beta$  décrit le changement du volume du filtrat avec le volume du filtrat.

D'après les valeurs obtenues (Voir tableau VIII.2), on remarque que nous avons des valeurs positives et négatives ; Ainsi que des valeurs qui tendent vers 0.

Les valeurs positives indiquent l'absence du phénomène de tassement et les valeurs négatives renseignent sur l'existence de ce dernier (Lotito *et al*, 1988).

- Le tassement du gâteau est causé en général par la migration des fines particules et la diminution de la porosité du gâteau. (Lotito *et al*, 1988). Aussi, il a été signalé que pour les boues, avec des valeurs positives de  $\beta$ ,  $\beta$  augmente avec l'augmentation de la pression. Cependant, avec des valeurs négatives de  $\beta$ , il y a peu de changement avec l'augmentation de la pression. Une augmentation de  $\beta$  avec l'augmentation de la pression est interprétée comme une augmentation du coefficient de compressibilité de la boue.

La détermination du coefficient de tassement, présenté dans le tableau VIII.2, obtenu pour des pressions de 0.5 bar à 2 bars, confirme la bonne filtrabilité des granules de notre biomatériau. En effet, des valeurs négatives ont été obtenues à  $P = 1.10^5$  Pa et  $1.5 \cdot 10^5$

pour toutes les concentrations de la biomasse, indiquant la capacité des particules à être filtré. D'un autre côté, des valeurs positives ont été trouvées pour les biosolides filtrés à  $P = 0.5 \cdot 10^5$  et  $2 \cdot 10^5$  Pa, ainsi aux concentrations de la biomasse supérieures à 100g/l. Cela indique que le phénomène de tassement est présent dans notre cas et augmente avec la résistance spécifique à la filtration.

**Tableau n° VIII. 2: Coefficients de tassement à différentes pressions et à différents teneurs en boue.**

$C_B$ (g/l)	$\beta$			
	0.5 bar	1bar	1.5bar	2bar
10	-0.34	-1.62	-0.61	-1.39
60	-0.045	-0.16	-1.61	-0.16
100	-0.01	-0.12	-1.53	+0.49
160	+0.43	-0.325	-1.53	-1.49
200	+0.19	-0.61	-1.50	+0.21

**VIII.3 - Les variations du taux d'humidité et de la siccité avec la pression et la concentration :**

Les différentes valeurs se trouvent dans les tableaux VIII.3 et VIII.4 suivants

**Tableaux VIII.3- La variation de l'humidité H en fonction de la pression et de la teneur en boue.**

P (bar) \ C (g/l)	0.5	1	1.5	2
10	5.673	6.988	6.181	17.181
60	2.830	2.505	2.308	2.846
100	2.466	2.148	1.783	1.913
160	2.012	1.907	2.270	2.306
200	2.214	1.787	2.404	2.152

L'humidité H est donnée par le rapport de la masse humide du gâteau sur la masse du gâteau sec et la siccité S est donnée par l'inverse de l'humidité.

**Tableaux VIII.4- La variation de la siccité S en fonction de la pression et de la teneur en boue.**

P (bar) \ C (g/l)	0.5	1	1.5	2
10	0.176	0.143	0.161	0.058
60	0.353	0.399	0.433	0.351
100	0.405	0.465	0.560	0.522
160	0.496	0.524	0.440	0.433
200	0.451	0.559	0.415	0.464

D'après les valeurs obtenues figurant dans les tableaux (VIII.4 et VIII.5), on constate qu'à première vue que l'humidité est à peu près constante (de l'ordre de 2. Cette remarque ne concerne pas les expériences faites pour 10g/l. qui affichent des valeurs grandes et croissantes. Cela indique que pour les concentrations faibles inférieures à 10g/l, le taux d'humidité est important et évolutif positivement avec l'accroissement de la pression de filtration appliquée à la boue.

En général, la quantité d'eau que peut emmagasiner le gâteau est fonction de la pression et de la concentration de la boue.

Avec un taux d'humidité faible, on aura des investissements réduits pour le séchage du gâteau et inversement avec un taux d'humidité élevé.

Pour de ce qui est des concentrations élevées, où l'humidité est relativement constante (même avec un accroissement de la pression de filtration appliquée), il y a plusieurs facteurs qui entrent en action :

- Le phénomène de sédimentation des particules joue un rôle non négligeable, donc il y a lieu un transfert de matière de la phase liquide (boue) à la surface du gâteau (phase solide) qui se comporte comme un milieu poreux hétérogène. Cette phase est mobile ce qui accentue la complexité des phénomènes qui se passent à l'interface solide-liquide à la surface du gâteau et même probablement au cœur de ce dernier.

- Ce transfert fait que les grosses particules vont sédimenter et les micro particules vont occuper des pores du gâteau libres au lieu d'être occupés par des molécules d'eau.

En plus l'hypothèse que la boue a un comportement newtonien n'est pas valable pour les grandes concentrations. Ce qui amène à étudier la filtration dans ce cas avec une autre approche qui tient en compte cet aspect ; de même il faut réaliser d'autres expériences plus spécifiques pour pouvoir traiter et interpréter correctement ces résultats.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude de ces boues rencontrées dans la biotechnologie, l'industrie chimique et alimentaire ; On peut citer Shirato *et al.*, (1977) qui a développé une équation basée sur celle de Robinowitsch-Mooney, ainsi que la méthode de simulation dynamique proposée par Lu et Hwanh., (1993). Il existe aussi d'autres méthodes numériques pour résoudre les équations non linéaires à dérivés partielles qui gouvernent le phénomène de filtration de ces boues.

#### **VIII.4 - La variation de la porosité $\epsilon$ en fonction de la pression et de la teneur en boue :**

Cette variation est donnée par le tableau VIII.5.

- La plus grande valeur de  $\epsilon$  est à (2 bars, 10g/l) (0.957); la plus petite à 1.5 bar, 100g/l) (0.522).

Nous sommes en présence d'un lit de particules non sphériques et non linéaires, mais avec une disposition tridimensionnelle.

D'après les valeurs obtenues, on ne peut pas les lier avec la pression ou la teneur. Cette dispersion, on peut la lier à plusieurs facteurs, (en plus des facteurs cités ci-dessus) :

- L'effet du potentiel zêta.
- La nature de la boue qui est une suspension de biopolymères.
- L'effet de la concentration de la boue.

**Tableaux VIII.5- La variation de la porosité  $\epsilon$  en fonction de la pression et de la teneur en boue.**

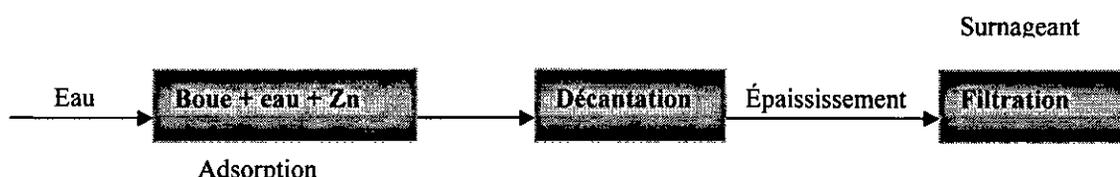
P (bar)	0,5	1	1,5	2
C (g/l)				
10	0,867	0,893	0,878	0,957
60	0,719	0,678	0,646	0,7
100	0,664	0,583	0,522	0,561
160	0,586	0,559	0,640	0,646
200	0,629	0,524	0,662	0,617

D'après **Tiller et Green., (1973)**, quand des matériaux compressibles exposent des changements rapides de la résistance au flux de filtration aux pressions basses, une couche mince de matériau sec, résistante est formée à côté du milieu filtrant pendant la filtration. La plupart de la différence de pression hydraulique y est localisée dans cette région étroite. Le taux de filtration peut atteindre un maximum aux pressions relativement basses. L'augmentation de la pression a peu d'effet sur la réduction de la porosité moyenne; et l'élimination de l'eau par l'augmentation de la pression directe est inefficace. Ainsi la filtration de tels matériaux est meilleure quand elle est accomplie sous des pressions basses comme celles rencontrées dans la gravité ou de la filtration sous vide. (**Tiller et Green., (1973)**).

### VIII.5 - Etude du Couplage-Biosorption Filtration sur cellule :

Nous avons étudié séparément l'adsorption du zinc sur la biomasse mycélienne et la filtrabilité de cette dernière sur une cellule de laboratoire par le biais de la cellule RSF. En effet l'étude de la filtration des boues mycéliennes a montré l'aptitude de ces dernières à la filtrabilité.

Nous allons procéder au couplage biosorption et filtration suivant le processus suivant :



Etant donné que les teneurs en boue des solutions à traiter sont différentes selon les opérations d'adsorption et de filtration (les teneurs optimisées de 3 g/l pour la biosorption et de 60g/l à 100g/l pour la filtration).

Nous devons introduire entre les deux opérations, une phase intermédiaire celle de la décantation, celle-ci nous permet d'obtenir les conditions adéquates en teneur de boue pour le filtrat ; et ce à partir des concentrations très diluées de la phase adsorbant.

#### VIII.5.1 - Essai de décantation :

On prend 3 g de biomasse traitée par le TEA que l'on mis dans un litre d'eau sous agitation, après on verse la solution dans un cône et on suit l'évolution en fonction du temps du volume occupé par la boue. Après 30 mn de décantation, on relève ce volume. La réalisation de ce test de décantation de 30 mn et la connaissance la matière sèche (MS) nous permettent de déterminer l'indice de Mohlman  $I_M$ , indice caractéristique d'une boue donnée [Dégrement, 1989].

$$I_M = \frac{V_{30}}{MS} \quad (\text{VIII.1})$$

$I_M$  : Indice de Mohlman (ml/g).

$V_{30}$  : Volume occupé par la boue après 30mn de décantation (ml/l).

MS : Matière sèche (g/l).

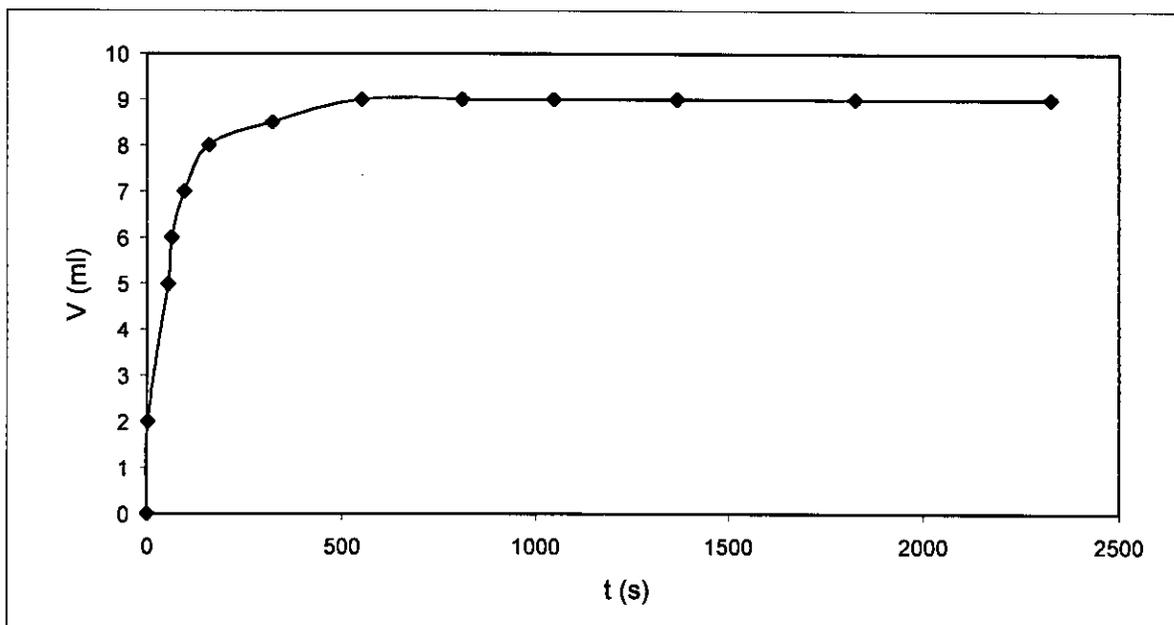


Figure VIII.2- Volume occupé par la biomasse en fonction temps dans l'essai de décantation

On trouve d'après la figure que l'indice de Mohlman égale à la concentration  $9\text{ml}/1/3\text{g}/1 = 3\text{ml}/\text{g}$ .

### VIII.5.2 Combinaison de réacteur en batch et processus de la filtration :

Il a été démontré dans des études antérieures que la valeur limite de Zn(II) a été fixée par la biomasse dans un réacteur en batch a été atteinte après un temps d'équilibre d'environ 4h [Mameri *et al*, 1999,]. Une combinaison d'un réacteur en batch et d'un processus de filtration pourrait avoir un effet sur le temps de l'équilibre et sur les performances du processus du traitement complet.

Quatre expériences dans des conditions optimales, ont été réalisées dans un réacteur en batch avec plusieurs valeurs expérimentales ou temps de contact (0.5h, 1h, 2h et 4h).

La biomasse a été extraite de la solution au moyen de l'appareil de la filtration. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau VIII.6, qui montrent des valeurs pratiquement semblables à celles obtenues aux plusieurs temps de contact, et une augmentation légère de la capacité (X) de biosorption Zn par le biomatériau (de X=13.33 mg/g en mode batch à X=16.1mg/g dans le processus qui combine réacteur en batch et filtration sous pression) a été mesurée. Ces résultats font que il est possible de recommander l'utilisation de la filtration pour réduire le temps expérimental exigé par le réacteur en batch utilisé seul (de 4h à 0.5 h) et d'améliorer l'efficacité des bioparticules à fixer les ions Zn(II) de la solution. De plus, le processus de la filtration a produit un gâteau sec et a considérablement facilité l'opération de la régénération.

**Tableau VIII.6 : Effet du temps de contact sur les performances du biosolide avec le procédé complet combinant un réacteur en batch et une filtration sous pression.**

$$\Delta P = 0.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Temps de contact (h)	X/m (mg/g)
0.5	16.1
1	16.2
2	16.2
4	16.3

# CHAPITRE IX

## Chapitre IX

---

### *Etude du Couplage-Biosorption sur Filtre-presse*

Dans cette partie de notre étude, nous allons réaliser la filtration de la boue dans une installation pilote de filtre-presse. Pour ce faire nous avons utilisé les conditions optimales obtenues lors de la biosorption et celles obtenues lors de l'étude sur la cellule RSF.

#### **IX.1- Matériel et méthodes**

##### **IX.1.1 - Description De L'unité De Filtration :**

L'unité de filtration utilisée est destinée à l'étude des opérations sur filtre-presse en fonction de la température, de la pression, de la formation d'une précouche et de l'emploi d'adjuvant de filtration (figure IX.1).

- Le filtre-presse a une ossature en acier mécano-soudé sur laquelle on dispose alternativement les cadres, les toiles filtrantes et les plaques. Le serrage de l'ensemble est réalisé à l'aide d'un vérin hydraulique.
- On dispose de jeux d'éléments constitués chacun de :
  - 1 plaque de tête,
  - 9 plaques intermédiaires,
  - 1 plaque de queue,
  - 10 cadres.
- Les plaques sont intercalées comme suite :
  - 1 plaque de type filtrant, 1 cadre et 1 plaque de type filtrant.

On choisit le nombre d'éléments que l'on utilise de façon à disposer de la surface filtrante nécessaire pour l'essai que l'on effectue.

\* Le jeu N°1 est en bois (Niangon),

\* Le jeu N°2 est en aluminium.

Ces éléments sont prévus pour une filtration de type fermé : l'écoulement du filtrat se fait à une seule extrémité de l'appareil.

Le filtre repose sur un châssis et a une hauteur commode pour les manipulations.

Il est fourni avec un type de toiles en coton et un type de toiles en tissu synthétique (polypropylène).

2- Sur une platine au niveau du sol et autour du filtre-presse sont montés :

-1 bac de 50 litres environ en acier inoxydable équipé d'une agitation pour la préparation de la solution d'adjuvant.

- Une pompe centrifuge (17) pour le transfert de cette solution.

- Un bac de 80 litres environ en acier inoxydable équipé :

- D'une agitation pour l'homogénéisation (22) de la liqueur à filtrer.

- D'un thermoplongeur électrique régulé par thermostat pour le chauffage de cette liqueur.

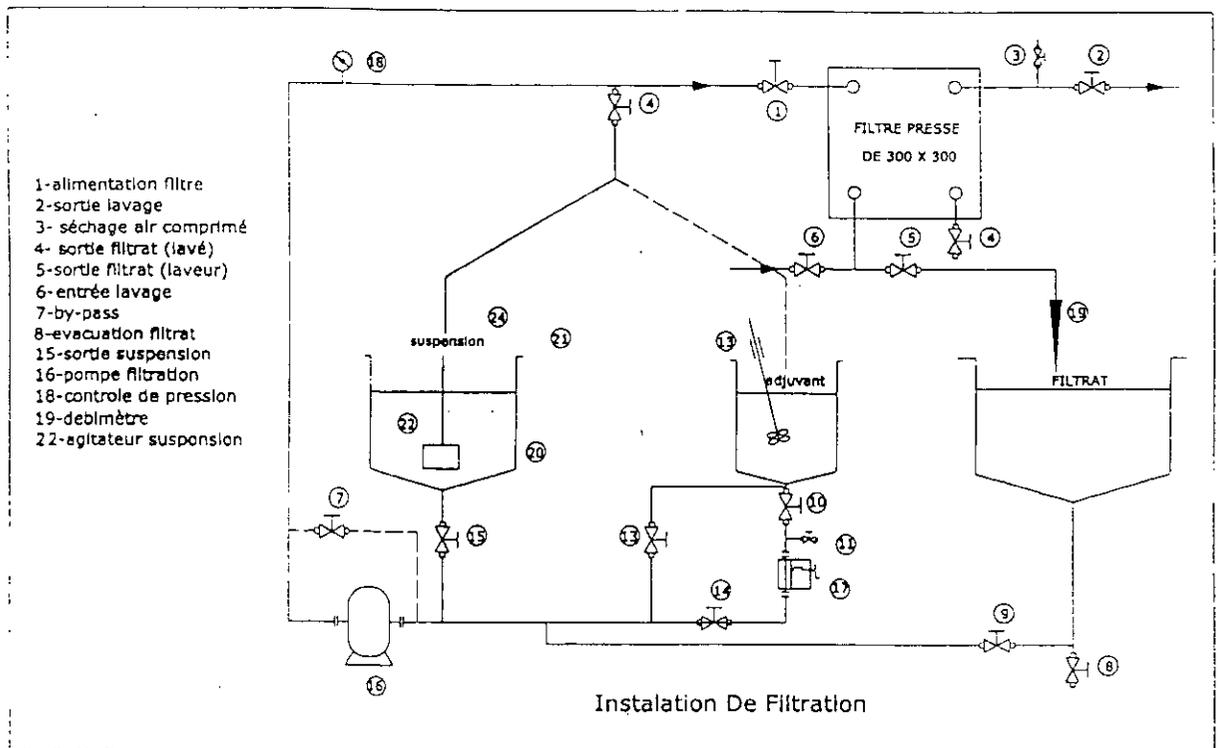


Figure IX.1 : Description De L'unité De Filtration

- D'un thermomètre pour mesurer la température (21).
  - Une pompe volumétrique (16) pour l'alimentation du filtre-presse avec la liqueur à filtrer. Cette pompe est équipée d'un by-pass (07) pour le réglage de la pression de refoulement.
  - Un bac de 50 litres environ en acier inoxydable pour recueillir le filtrat.
- La liaison des éléments entre eux est faite par les canalisations en acier inoxydable. Celles-ci sont équipées de la robinetterie nécessaire (vannes, clapets etc...) et d'un débitmètre (rotamètre) placé à la sortie du filtrat (voir en annexe son étalonnage).
- Un coffret de commande : discontacteurs, boutons de télécommande, etc...

### **IX. 1.2 - Mode Opérateur :**

- 1) Mettre les plateaux et le cadre en place, et mettre les toiles sur les plateaux.
- 2) Vérifier que les orifices des plateaux et cadre sont bien en face et se trouvent dans le même prolongement.
- 3) Serrer le filtre-presse à l'aide du vérin hydraulique.
- 4) Mettre l'agitateur en place.
- 5) Mettre le volume d'eau nécessaire.
- 6) Mettre la quantité de biomasse préparée.
- 7) Mettre la quantité du sel  $ZnCl_2$  correspondante.
- 8) Brancher le courant électrique en mettant le commutateur « GENERAL » sur marche.
- 9) Mettre en marche l'agitateur et régler sa vitesse.
- 10) Après un temps de contact fixé (1 heure), mettre le bouton P.C.M.(16) sur MARCHE et ouvrir le by-pass (7) et la vanne(1) de sortie de la suspension.
- 11) Dès que le filtrat commence à couler, déclencher le chronomètre.
- 12) Relever les valeurs de la pression et du débit en fonction du temps.
- 13) Dès que l'opération de filtration est terminée, détacher les plateaux et récupérer le gâteau déposé dans le cadre et pesez-le et prendre un échantillon du gâteau pour la mesure de la siccité.
- 14) Mesurer la turbidité et le pH du filtrat.
- 15) Laver le filtre-presse, ainsi que les toiles.
- 16) Nettoyer à l'eau de robinet et sécher à l'aide de l'air comprimé.

### IX.1.3 – Analyse :

Le pH est mesuré par un pH-mètre type pH 197-S W . La turbidité du filtrat est relevée à l'aide d'un Turbidimètre modèle 2100A, HACH.

### IX.1.4 – Paramètres d'étude :

A : (aire de filtration) =  $8.10^{-2} \text{ m}^2$ .

CB : concentration initiale de la biomasse (g/l).

F : (filtrabilité) quantité de gâteau sec déposé par unité d'aire de filtration et par heure (kg/h.m<sup>2</sup>).

H : humidité du gâteau.

pHi : (pH initial de la boue ) = 4.7.

r : résistance spécifique à la filtration (m/kg).

S : siccité du gâteau.

W : quantité de gâteau sec déposé par unité de volume du filtrat (g/l).

$\beta$  : coefficient de tassement.

$\epsilon$  : porosité du gâteau.

$\omega$  : quantité de gâteau sec déposé par unité d'aire de filtration (kg/m<sup>2</sup>).

#### - Quantité de gâteau déposée

La quantité du gâteau sec déposée par unité de filtration est calculée de la même façon que dans le cas de la cellule de filtration.RSF.

#### - Filtrabilité

Elle est exprimée en kg de filtrat par mètre carré de surface filtrante et par heure ; elle est donnée par l'expression suivante :

$$F = \frac{M}{t.A} = \frac{V.\rho_L}{t.A} \quad (\text{IX.1})$$

Avec :

V : Volume du filtrat (m<sup>3</sup>);

$\rho_L$  : masse volumique du filtrat (kg/m<sup>3</sup> ;

A : surface filtrante (m<sup>2</sup>);

t : temps de filtration (s).

### **IX.1.5 - Hypothèses de travail :**

Les hypothèses sont les mêmes que celles de la cellule de filtration à savoir :

- 1- il existe seulement un transfert de quantité de mouvement ;
- 2- il n'y a pas de transfert de matière ;
- 3- il n'y a pas de transfert de chaleur ;
- 4- la boue et le filtrat ont un comportement Newtonien (en particulier leurs viscosités sont constantes) ;
- 5- le débit solide est négligeable par rapport au débit du filtrat ;
- 6- les forces de gravité et les forces d'inertie sont négligeables ;
- 7- la résistance du milieu est constante et négligeable par rapport à celle du gâteau ;
- 8- la vitesse du filtrat est linéaire.

### **IX.1.6 - Pretraitement du biosorbant :**

La biomasse (Année 2000), a subi un lavage répété à l'eau de robinet et à l'eau distillée, puis séchage à l'air libre et un séchage à 50°C pendant au moins 24 heures, avant de subir un tamisage pour obtenir des poudres de granulométries inférieures ou égales à 630µm. On note que cette boue utilisée dans le filtre-presse est une boue brute, sans traitement par le TEA.

## **IX.2 - Résultats et Interprétation :**

### **IX.2.1 - Commentaire**

- Nous avons utilisé comme paramètres d'entrée la nature de la toile et la concentration en boue, et nous avons suivi l'évolution des paramètres de sortie suivants : pH, Turbidité, temps de filtration, volume de filtration, pression maximale de filtration, la quantité de gâteau sec déposé par unités de volume du filtrat et par unité d'aire de filtration et la filtrabilité en terme de gâteau en plus de la résistance spécifique à la filtration, la porosité du gâteau et le coefficient de tassement.

- Dans le premier essai, nous avons utilisé 300g de biomasse et dans les trois autres essais nous avons travaillé avec 600g et cette dernière quantité suffit à remplir complètement le plateau; qui avait une surface totale de  $8.10^{-2} \text{ m}^2$ .

Et pour ce qui est du volume initial de l'eau distillée il était de 6 l pour le premier essai, par contre les trois derniers essais nous avons travaillé avec 12 l d'eau distillée.

- La température de filtration est constante ; c'est la température ambiante. Ce qui veut dire que qu'il y n'a pas transfert de chaleur.

- La filtration se fait à pression constante et débit constant Les pressions sont respectivement de 0.4, 0.5, 0.5 et 0.6 bar pour les quatre essais; et les débits moyens sont respectivement de 14, 14, 15.8 et de 14 l/h. Ces pressions et débits de filtration sont conditionnés par la concentration de la boue et le volume initial de la boue. Ces

débits moyens sont calculés par le rapport du volume du filtrat final sur le temps de filtration final.

- La vitesse d'agitation du moteur est de 110 tours/mn.

### **IX.2.2 – Evolution du volume et Temps de Filtration :**

Des résultats obtenus lors du suivi de l'évolution du volume de filtration en fonction du temps de filtration (voir figure IX.2) indiquent une relation pratiquement linéaire entre le volume et le temps de filtration. Les deux premiers essais sont effectués avec une toile synthétique par contre les 2 derniers essais sont réalisés avec une toile en coton.

Le suivi de pression en fonction du temps de filtration indique (voir figure IX.3a-d) que pour les toiles synthétiques, que le régime permanent est très rapidement atteint; c.à.d. que le gâteau de filtration se forme très rapidement. Par contre, avec les toiles en coton, le régime permanent est atteint plus lentement mais toutefois ne dépasse pas la minute. La pression reste pratiquement constante avec des valeurs allant de 0.4 à 0.6 bar. L'évolution du débit de filtration en fonction du temps, présentée sur la figure IX.4, permet de constater que le débit de filtration est pratiquement constant est de l'ordre de 15ml/s indépendamment de la nature de la toile et de la concentration de la biomasse allant de 50 à 100g/l.

### **IX.2.3 - Humidité, Siccité et Porosité :**

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau IX.1

- On constate que la siccité est pratiquement constante, et est de l'ordre de 0.36. De même pour l'humidité qui est de 2.75. Enfin la porosité est de l'ordre de 0.7. Ces valeurs coïncident avec celles trouvés dans la cellule de filtration pour la boue prétraité par le TEA.

**Tableau IX.1. Humidité, siccité et porosité des gâteaux de filtration du filtre-presse en fonction de la pression et de la teneur de la boue**

<b>Essai</b>	<b>Pression (bar)</b>	<b>CB (g/l)</b>	<b>H=Gh/Gs</b>	<b>s=Gs/Gh</b>	<b>ε</b>
<b>Essai 1</b>	0.4	50	2,8	0,36	0.70
<b>Essai 2</b>	0.5	100	2,7	0,37	0.69
<b>Essai 3</b>	0.5	100	2,7	0,37	0.69
<b>Essai 4</b>	0.6	50	2,8	0,35	0.71

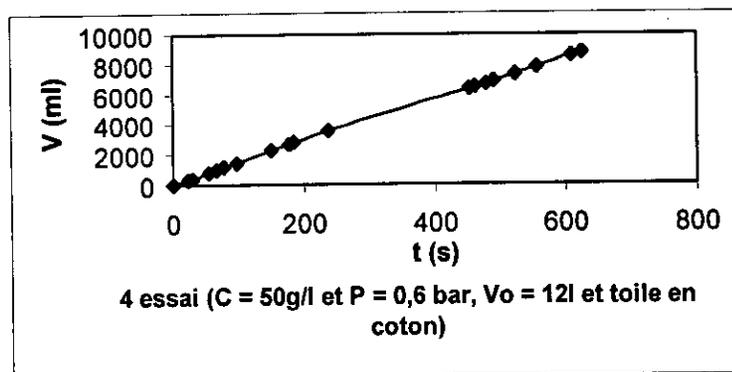
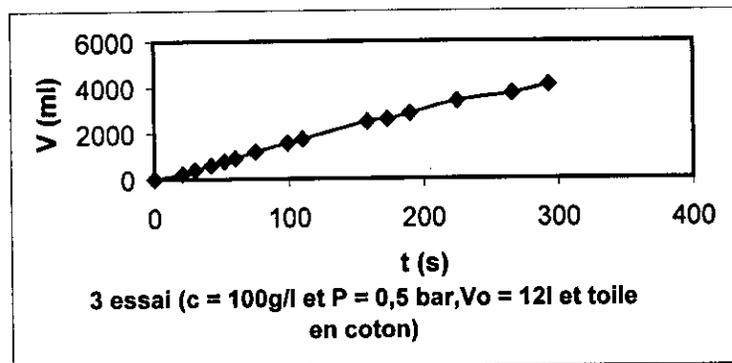
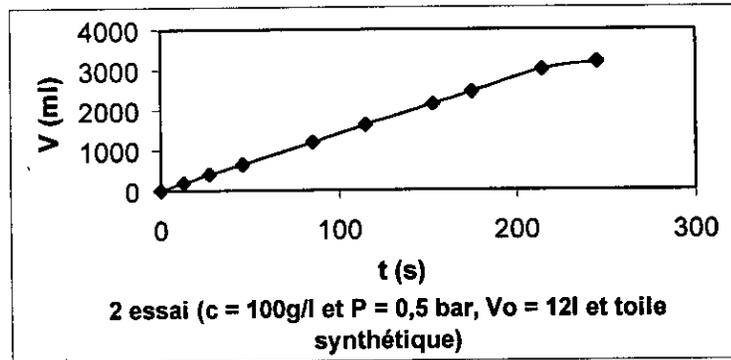
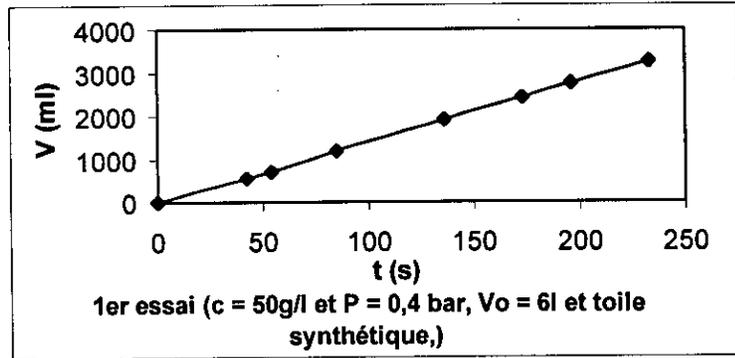


Figure IX.2- Evolution du volume du filtrat avec le temps dans le cas du filtre-  
presse

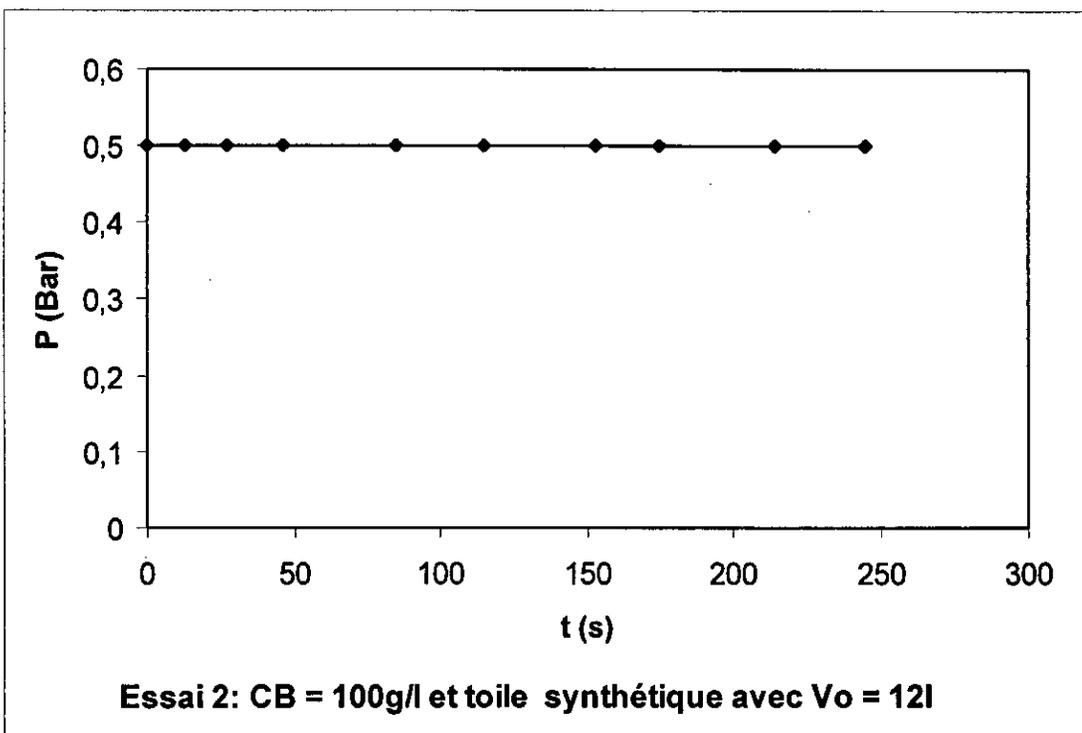
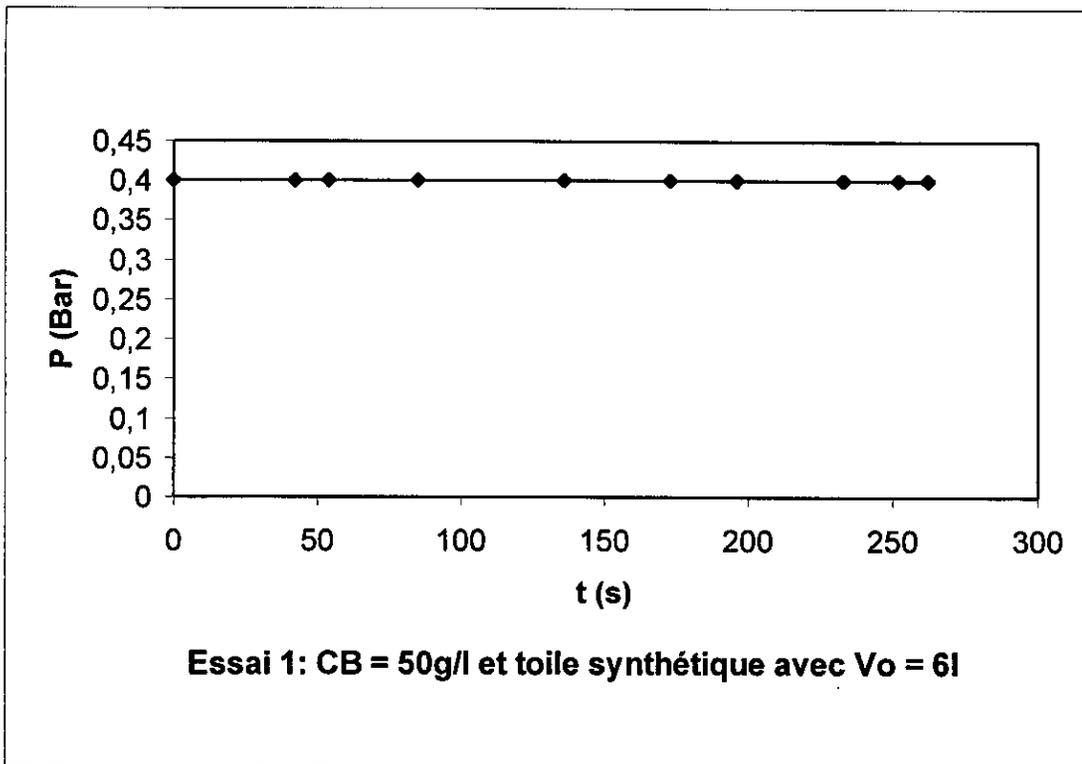


Figure IX.3.a- Evolution de la pression avec le temps pour différentes teneurs en biomasse et types de toiles (essais 1 et 2) .

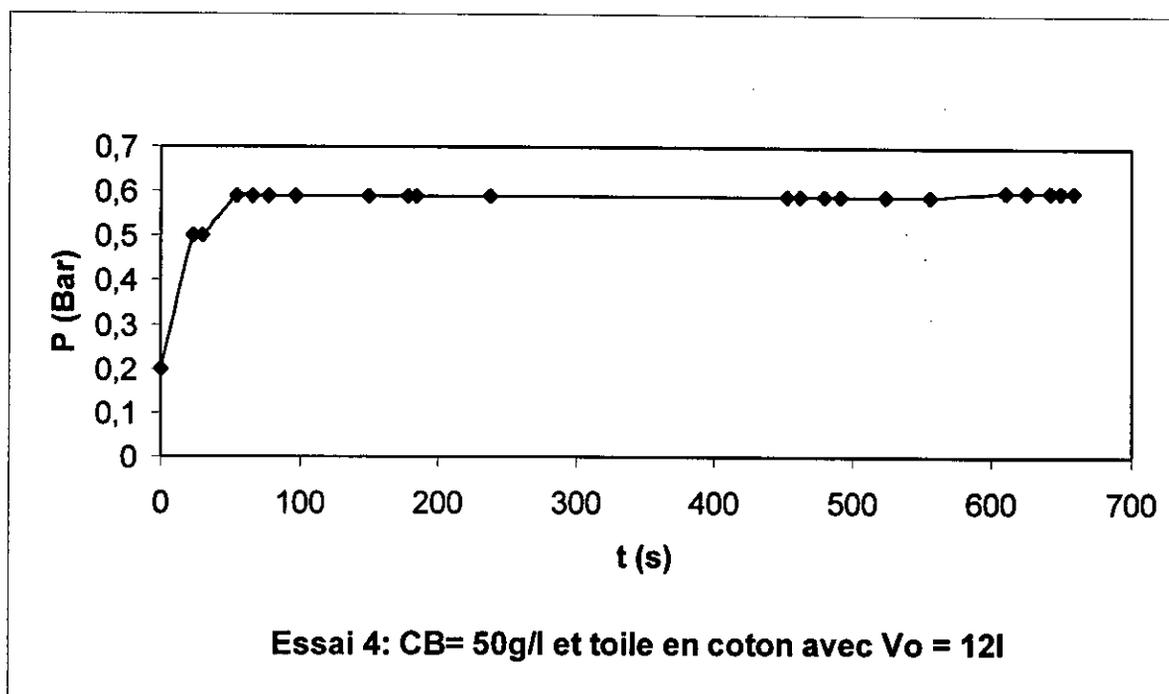
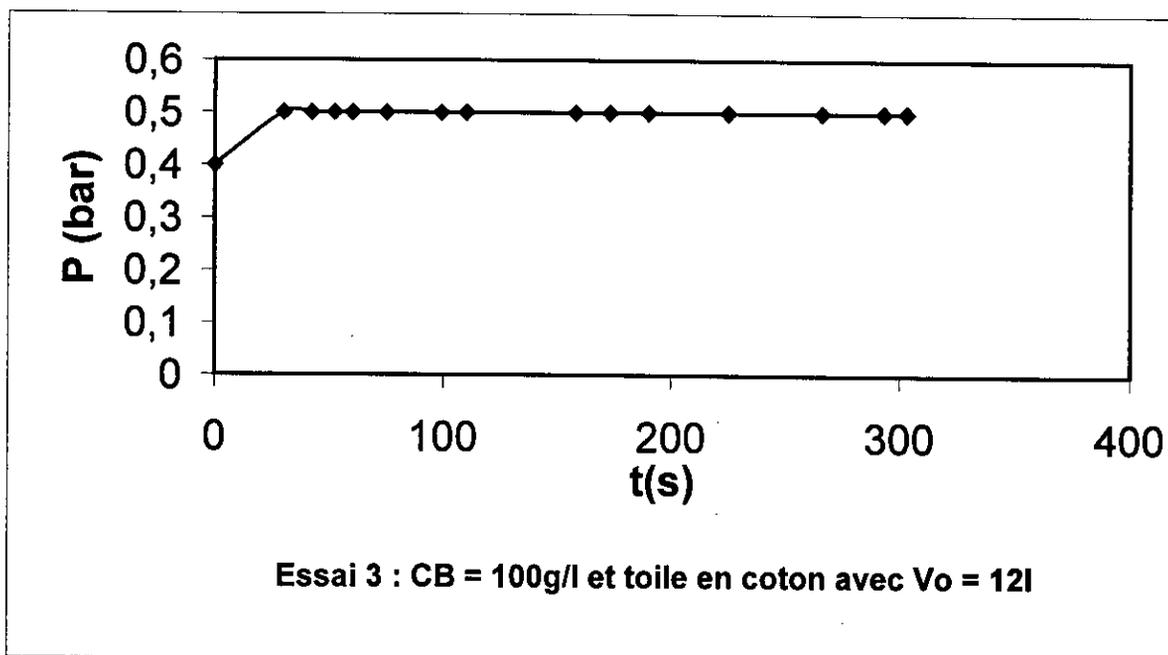


Figure IX.3.b- Evolution de la pression avec le temps pour différentes teneurs en biomasse et types de toiles (essais 2 et 3) .

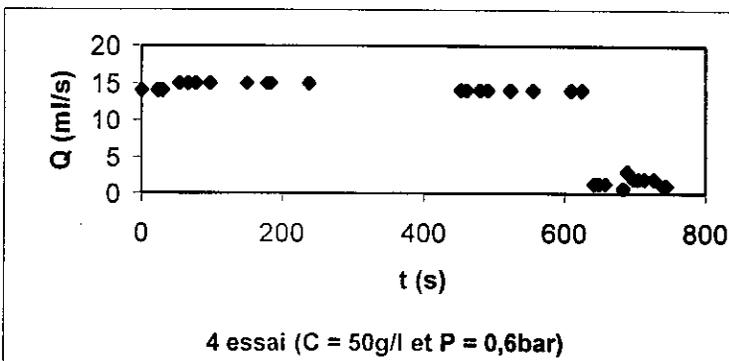
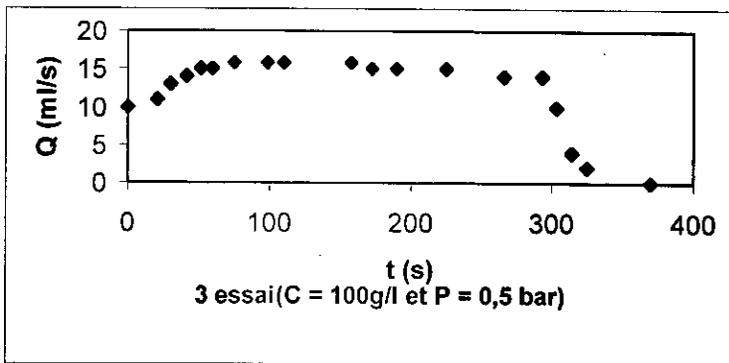
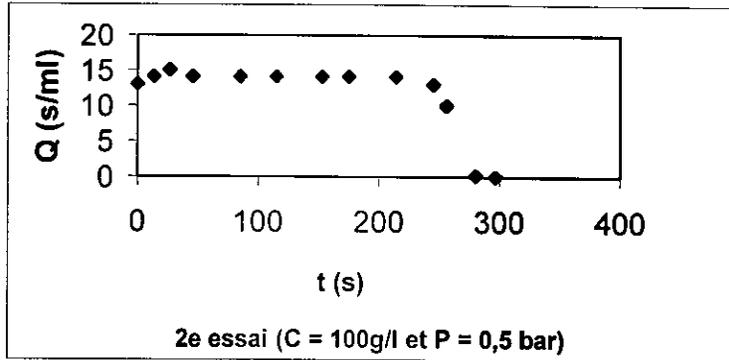
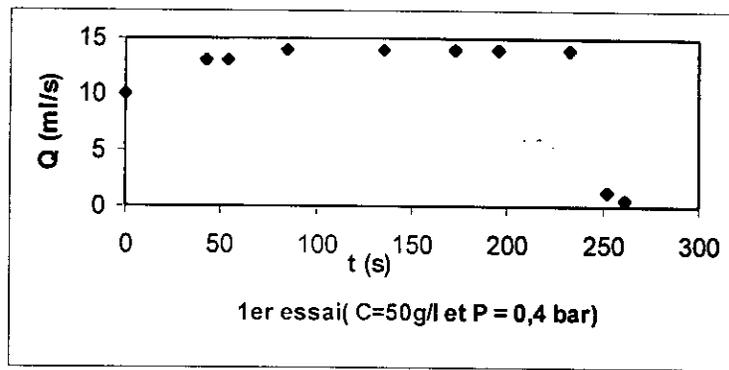


Figure IX.4- Evolution du débit en fonction du temps dans le cas du filtre-presse

#### IX.2.4 - pH et Turbidité :

- on constate que le pH passe de 4.7 (boue initiale) à 5.6 pour le premier essai ( $C_B = 50\text{g/l}$  et toile synthétique) et à 5.13 pour le dernier essai ( $C_B = 50\text{g/l}$  et toile en coton). (Tableau IX.2.) et figure.IX.5.

De ces résultats, il apparaît que le pH final du filtrat dépend de la nature de la toile et de la concentration  $C_B$ . En effet un pH compris entre 5.1 à 5.6 est obtenu pour l'ensemble des essais.

Pour ce qui concerne la turbidité (figure.IX.6), il apparaît que la turbidité du milieu est considérablement réduite. En effet nous passons d'une valeur initiale de NTU à une valeur d'ordre 10 à 25 NTU. Toute fois, nous pouvons signaler que lors de l'utilisation de la toile synthétique comme filtre, la turbidité est pratiquement indépendante de la concentration  $C_B$  (50 et 100g/l). Par contre pour les toiles en coton, nous observons, une dépendance de la turbidité et fonction de  $C_B$ . En effet la turbidité passe de 7 NTU à  $C_B = 50\text{g/l}$  à 25 NTU à  $C_B = 100\text{g/l}$ . Le filtre en coton paraît plus perméable aux particules à fortes concentrations.

Cette turbidité qui traduit la couleur et les matières en suspensions du filtrat n'est pas inquiétante dans la mesure où cette eau va se déverser dans le sol c'est à dire dans le milieu -naturel initial de la biomasse (milieu tellurique) où la nature du sol va jouer son rôle d'épurateur biologique par le biais de transformations et réactions biochimiques et biophysiques (réactions d'assimilations, d'adsorptions, chélatations...et les transformations en éléments plus simples...).

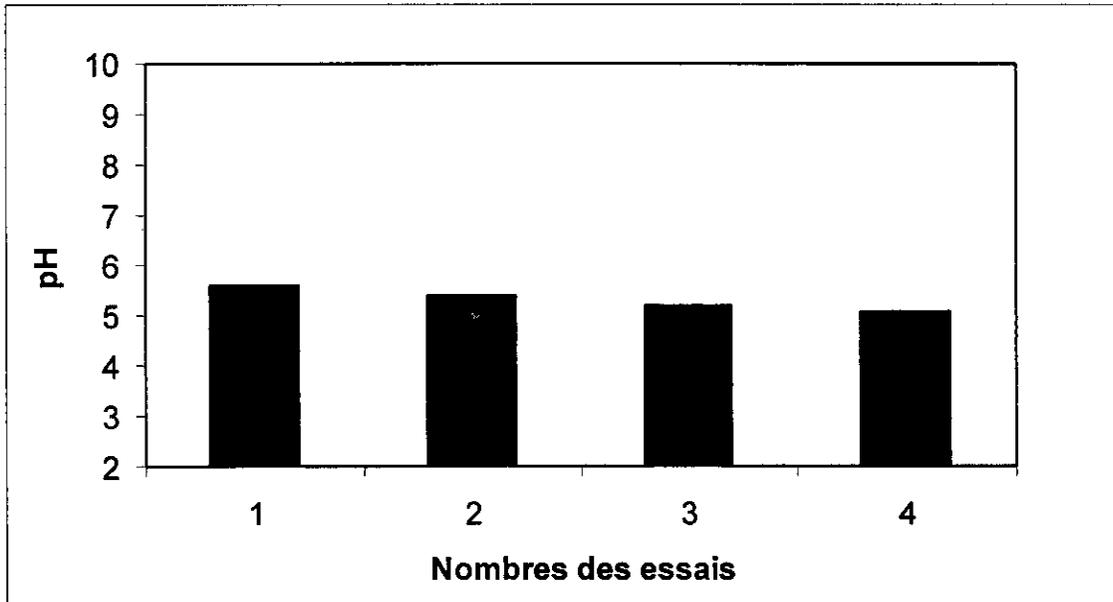
**Tableau IX. 2. Variation du pH et de la turbidité du filtrat du filtre-presse en fonction de la pression et de la teneur de la boue**

Echantillon	$C_B$ (g/l)	Toile	Pression Max (Bar)	pH	Turbidité (NTU)
1	50	Synthétique	0.4	5.6	8
3	100	Synthétique	0.5	5.4	10
2	100	Coton	0.5	5.2	25
4	50	Coton	0.6	5.1	7

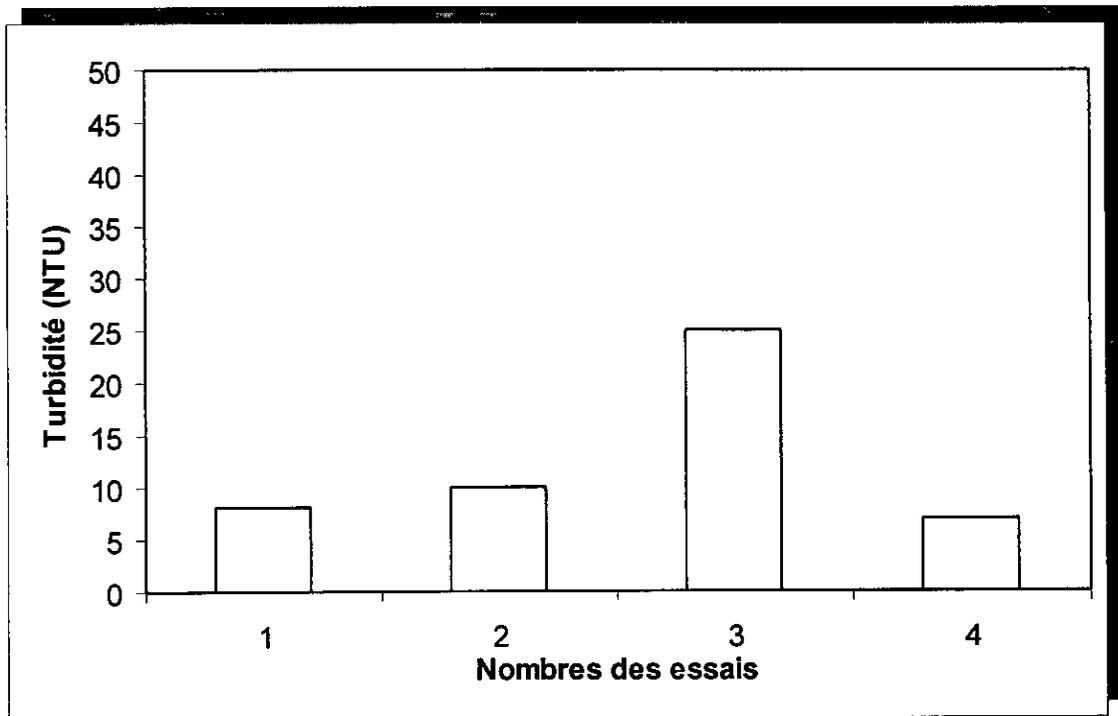
#### IX.2.5 - Filtrabilité et Quantité de Gâteau Déposé :

Les résultats sont présentés sur le tableau IX.3.

- On constate que la filtrabilité (F), ainsi que la quantité de gâteau sec par unité de volume de filtrat ( $w$ ) ou par unité de surface de filtration ( $\omega$ ) sont conditionnées par la teneur en boue et par la nature des toiles utilisées.



**Figure. IX.5- Evolution du pH avec les conditions opératoires**



**Figure. IX.6- Evolution de la Turbidité avec les conditions opératoires**

**Tableau IX.3- Caractéristiques du filtrat en fonction de la pression et de la concentration  $C_B$**

Essai	Pression (bar)	$C_B$ (g/l)	w (g/l)	$\omega$ (kg/m <sup>2</sup> )	F (kg/hm <sup>2</sup> )
1	0.4	50	93.33	3.7	50.81
2	0.5	100	119	5	58.63
3	0.5	100	100	5.26	58.35
4	0.6	50	44.77	5.38	26.0.

#### IX.2.6 - Résistance Spécifique à la Filtration :

-On traçant  $t/V$  en fonction de  $V$  (figure IX.7) on obtient pratiquement des valeurs constantes, vu que le débit est pratiquement constant; pour pouvoir calculer  $r$  (RSF) on applique la relation générale de la filtration appliquée dans tous les cas (pression ou débit constant ou à pression et débit variables). Cette relation est donné par la loi de Darcy décrite dans le chapitre de la théorie de la filtration (en négligeant la résistance du support):

$$r = \frac{A^2 \cdot \Delta P}{\frac{dV}{dt} \eta \cdot w \cdot V} \quad (V.28)$$

**Tableau IX.4- Variations de  $r$  pour les essais du filtre-presse en fonction de la pression et de la teneur de la boue**

Essai	Pression (bar)	CB (g/l)	$r \cdot 10^{12}$ (mkg <sup>-1</sup> )
Essai 1	0.4	50	0.0618
Essai 2	0.5	100	0.057
Essai 3	0.5	100	0.0479
Essai 4	0.6	50	0.0636

\* Les différentes valeurs de  $r$  figurant dans le tableau IX.4; On remarque qu'on a pratiquement les même valeurs qui se situent entre 0.05 et 0.06  $\cdot 10^{12}$  m/kg.

Ceci montre d'une part que dans l'intervalle de travail la résistance spécifique à la filtration reste invariable quelle que soit la perte de charge. Ces valeurs confirment celles trouvées par la cellule de filtration pour le gâteau issu des granulés de la biomasse traitée par le TEA; car on trouve les mêmes valeurs. Ceci laisse supposer que ce traitement en

améliorant la qualité de la biosorption du zinc par la biomasse, n'affecte pas la filtration. On peut préconiser de réaliser l'ensemble : traitement par le TEA, biosorption et filtration et régénération sur le filtre-presse car ce dernier nous permet en plus de la réalisation de ces opérations la séparation solide-liquide (gâteau-filtrat) ainsi que le recyclage du filtrat et le lavage, le séchage et la régénération de la biomasse.

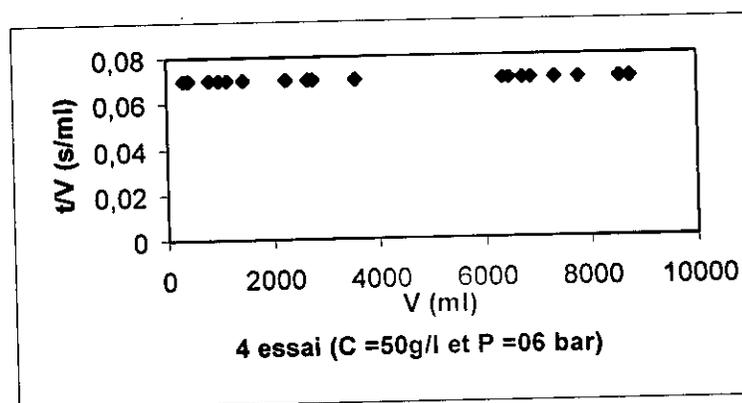
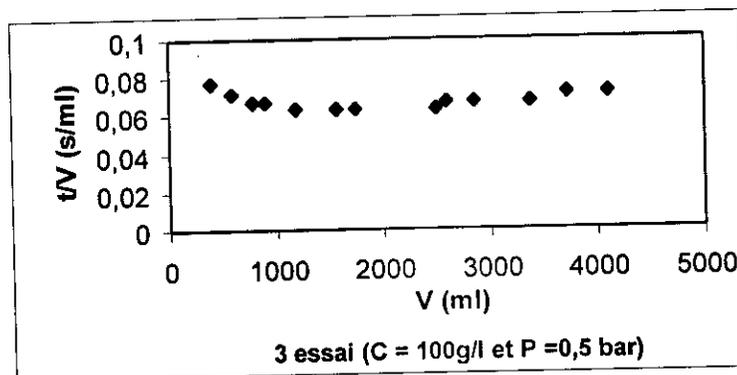
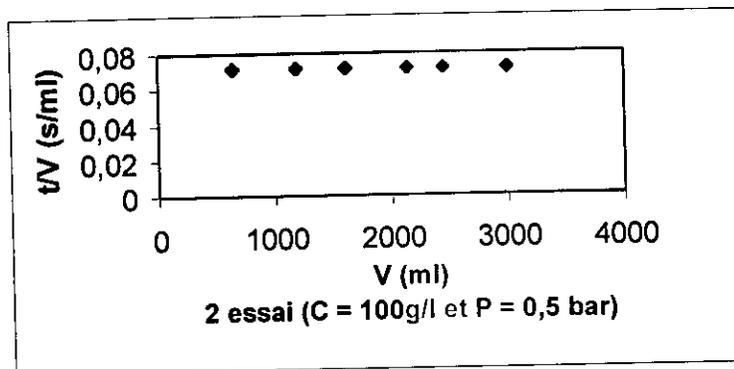
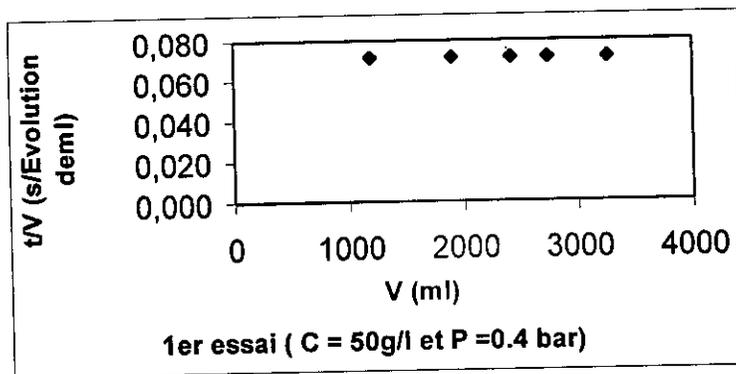


Figure X.7- Evolution de  $t/V$  en fonction de  $V$  dans le cas du filtre-presse

### IX.2.7- Coefficient de Tassement :

- Le tracé de  $\ln t$  en fonction de  $\ln V$  nous permet de calculer le coefficient de tassement  $\beta$  d'après la relation suivante :

$$\ln t = (\beta + 2) \ln V + \ln \frac{\eta \times \alpha_0 \times W}{(\beta + 2) \times \Delta P \times A^2} \quad (V.35)$$

- les valeurs de  $\beta$  obtenues sont présentées dans le tableau IX.5.
- La valeur de  $\beta$  se situe au environ de  $-1$  traduisant un début de tassement. Le coefficient  $\beta$  paraît indépendant de la nature de la toile.

Tableau IX.5- Variation du coefficient de tassement pour les essais du filtre-presse en fonction de la pression et de la teneur de la boue

Essai	Pression (bar)	CB (g/l)	$\beta$
Essai 1	0.4	50	-1.05
Essai 2	0.5	100	-0.98
Essai 3	0.5	100	-1.07
Essai 4	0.6	50	-0.98

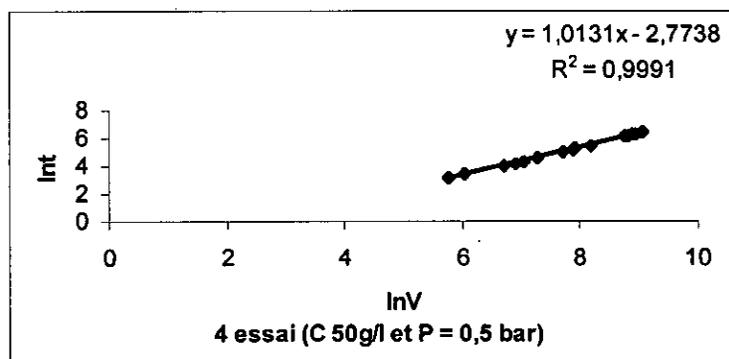
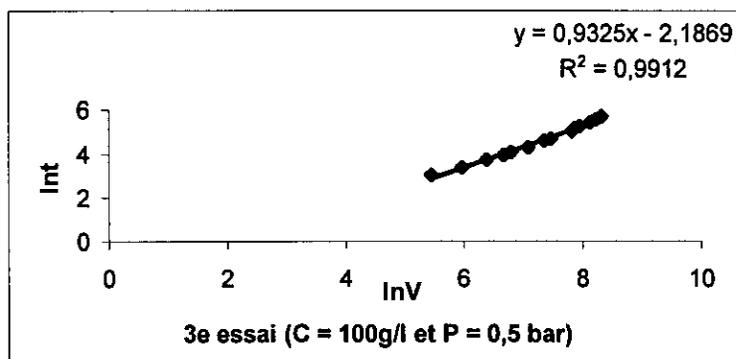
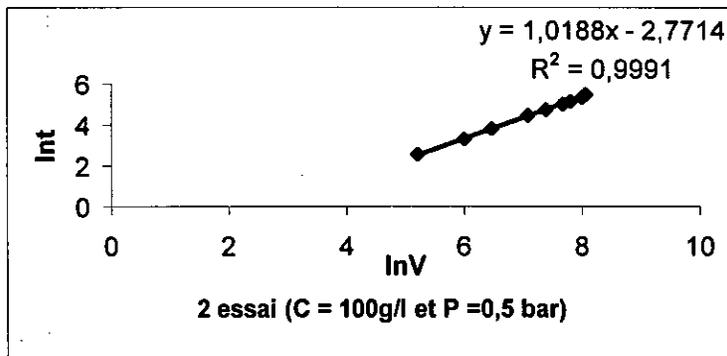
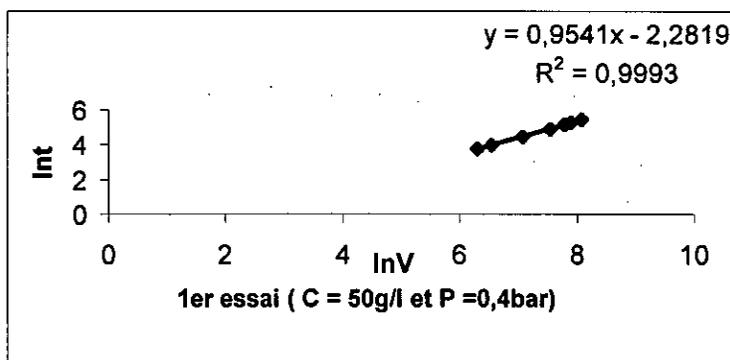


Figure X.8 - Détermination du coefficient de tassement  $\beta$  dans le cas du

### IX.2.8 - Quantité de Zinc fixé :

- Pour ce qui est de la bio sorption du zinc par la biomasse pendant la filtration, on relève d'après les résultats trouvés par l'analyse à l'aide de la méthode de la fluorescence des rayons X, la quantité de zinc adsorbée; qui sont mentionnées dans le tableau suivant . (Tableau. IX.6):

**Tableau IX.6.Capacité de fixation du Zn par la biomasse  
(Analyse par fluorescence rayons x du gâteau).**

GATEAU	Zn Fixé (PPM)	Zn Fixé MG/G))
Gâteau essai 1	2097.7	2.10
Gâteau essai 2	2008.3	2.01
Gâteau essai 3	2101.3	2.1
Gâteau essai 4	1919.1	1.92

Nous constatons que la capacité de fixation de la biomasse est de l'ordre de 2mg/g. Cette capacité est maximale dans notre cas au vue que la quantité de Zn dissous dans la solution ne pouvait pas permettre d'avoir une valeur supérieure à cette limite. A titre d'exemple, la quantité de zinc dissous dans la solution lors du 1<sup>er</sup> essai était de 600mg ( $C_0 = 100\text{mg/l}$  et le volume = 6l) et la quantité de biomasse était de 300g d'ou une capacité maximale de 2mg/g (600mg/300g). D'ou le filtre presse permet d'atteindre la capacité maximale et le filtrat est complètement débarrassé des ions métalliques de Zn. De même, une fois la filtration réalisée, on pourra envisager de réutiliser les gâteaux de biomasse plusieurs fois du moment qu'on est encore loin de la capacité de fixation de cette biomasse qui est de l'ordre de 16 mg/g.

CONCLUSION

## *Conclusion Générale*

---

L'objectif visé de notre étude était d'une part l'étude de la biosorption du zinc sur un biosolide de *Streptomyces rimosus*, un sous produit de la fermentation industrielle pharmaceutique d'antibiotique (L'oxytétracycline), traité par un agent tensio actif anionique (TEA) et d'autre part l'étude de la filtration des particules de cette biomasse sur une cellule de filtration à l'échelle laboratoire et ensuite sur un filtre-presse à l'échelle semi-pilote.

Avant d'entamer ces deux parties, nous avons fait une revue bibliographique sommaire sur la pollution des métaux lourds en générale et sur le zinc en particulier, cette revue, nous a montré d'une part, la richesse des publications ainsi que leur nombre élevé et d'autre part, l'importance de la pollution des métaux lourds et leur incidence grave sur les écosystèmes et les être vivants.

Dans le deuxième chapitre, nous avons résumé les différentes méthodes conventionnelles de traitement des eaux chargées en métaux lourds. Ces techniques en général sont utilisées pour des concentrations en métaux lourds de l'ordre de quelques centaines de mg/l ; mais deviennent de moins en moins efficaces et plus chères quant les concentrations sont de l'ordre de 1-100mg/l. Un aperçu de la théorie de l'adsorption a fait l'objet de notre troisième chapitre suivi d'une présentation de quelques résultats bibliographiques sur la biosorption des métaux lourds par différents microorganismes (bactéries, fungi, levures et algues), ainsi que l'interaction métaux lourds et boues. Cette revue bibliographique très sommaire, nous a révélé les enjeux d'une technique en plein expansion; et d'autre part le grand nombre des articles parus sur le sujet.

Le dernier chapitre de la partie théorique est consacré à la théorie de la filtration, où nous avons décrit les phénomènes qui entrent en jeu, et les paramètres essentiels tel que la résistance spécifique à la filtration, le coefficient de compressibilité, la siccité ainsi que le coefficient de tassement. Ensuite nous avons abordé le cas général des gâteaux compressibles et les méthodes de détermination de la RSF. Enfin nous avons terminé par un aperçu sur le fonctionnement et les propriétés des filtres-presses.

Nous avons commencé le volet expérimental par une étude structurale et physico-chimique de la biomasse. L'étude granulométrique montre une distribution en taille de granulés allant de 0.5 à 100 $\mu$ m ; avec un rayon moyen des granulés de l'ordre de 25 $\mu$ m. L'analyse des éléments volatils (P.A.F.) révèlent que la biomasse contient beaucoup de métaux. L'examen d'un

échantillon de biomasse est réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (M.E.B) permet d'observer la morphologie des particules biosorbantes de *S.rimosus*, il apparaît en effet un amas d'aspect filamenteux avec des contours irréguliers et la présence de formes sporulées. Nous constatons que la biomasse présente une surface poreuse ; ce qui permettra d'avoir une surface spécifique intéressante.

L'analyse spectroscopique infrarouge a permis d'identifier des groupements fonctionnels principalement organiques 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. On constate ainsi que la surface des particules est représentée par des groupements en majorité chargés négativement.

Le prétraitement de la biomasse par un agent tensioactif anionique enzymatique (TEA) a augmenté la performance des granules du biomatériau pour la fixation des ions zinc. En effet la capacité d'adsorption est passée de 10-13 mg/g pour la biomasse non traitée à 15 mg/g après prétraitement avec le TEA pour une concentration  $C_{TEA} = 1 \text{ g/l}$  et un rapport biomasse / volume de la solution de TEA =  $m_{bio}/V_{TEA} = 10 \text{ g/l}$ .

Le comportement de la filtrabilité des biosolides à été déterminé en calculant la RSF, le coefficient de tassement, la porosité et la siccité du gâteau. Et, il a été montré que la concentration optimale de la biomasse et l'intervalle optimal de la pression se trouvent entre 50 et 100g/l et 0.5. à  $1. 10^{+5} \text{ Pa}$  respectivement.

On a constaté une nette amélioration de la capacité d'adsorption dans le procédé couplage biosorption-filtration sous pression.

L'étude sur l'échelle semi-pilote sur filtre-presse a confirmé les résultats trouvés à l'aide de la cellule de filtration et confirme ainsi l'efficacité de la technique appliquée.

On peut préconiser de réaliser l'ensemble : traitement par le TEA, biosorption et filtration et régénération sur le filtre-presse car ce dernier nous permet en plus de la réalisation de ces opérations la séparation solide-liquide (gâteau-filtrat) ainsi que le recyclage du filtrat et le lavage, le séchage et la

régénération de la biomasse, de façon à approcher d'une véritable optimisation des différents paramètres qui conditionnent le procédé dans sa totalité.

Malgré la modestie des moyens utilisés, les résultats expérimentaux trouvés nous permettent de dégager une conclusion ou une évidence c'est qu'on peut utiliser le rejet ou le sous-produit de la biomasse *Streptomyces rimosus* comme un support efficace pour le traitement des eaux chargées en métaux lourds et en l'occurrence le zinc.

# BIBLIOGRAPHIE

## Références

- ❖ **Abboud N. M et Corapcioglu Y. M.** (1991) *Simulation of Compressible Cake Filtration with Available Porosity and Pressure Variations Along The Cake Thickness.* Advances in Filtration and Separation Technology. **5**, 332-350.
- ❖ **Adour L. ; Belhocine D. ; Boudries N. ; Comeau Y. ; Pauss A. et Mameri N.** (1999). *Zinc uptake by Streptomyces rimosus biomass in continuous mode.* J. Chem. Biotechnol., **74(11)**, 1089-1095.
- ❖ **AFEE** (Association Française pour l'étude des eaux) (1985)., - *Analyses des Boues, Généralités et Analyse Physique, Etude de Synthèse tome 1.* Centre national de documentation et d'information sur l'eau. France.
- ❖ **Aksu Z. et Kutsal T.** (1990). *A Comparative Study For Biosorption Characteristics Of Heavy Metal Ions With C. vulgaris.* Environmental Technology. **11(10)**, 979-987.
- ❖ **Alibh K.R.K, Mehrotra I. et Forster C.F.** (1985) *Heavy metal binding to digested sludge.* Water Res. **19 (12)**, 1483-1488.
- ❖ **ANRED** (1988) (Agence Nationale pour la Récupération et l'Élimination des déchets). *Les déchets des industries du traitement de surface*, 252p. Ed Anred.
- ❖ **Arden T. V. et de Dardel F.** (1997) *Echanges d'ions,* Techniques de l'ingénieur Opérations Chimiques Unitaires J2860.
- ❖ **Arrar J.** (1993), *Contribution à l'étude de la pollution d'oued Reghaia par les métaux lourds,* thèse de magistère Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.
- ❖ **Bachaman P.** (1985). *Notions pratiques de Génie Chimique,* Librairie de L'université George Genève, Suisse.
- ❖ **Benaissa H. et Ozil P..** (1996) *Cadmium Recovery Aqueous Solutions by Biosorption on Chitin.* Jordanian Chemical Engineering Conference II September 2-4, 1996. Coference Proceedings Volume I.
- ❖ **Berthelin J.** (1987) *Des bactéries pour extraire des métaux.* La Recherche **188 (18)**, 720-725.
- ❖ **Beveridge T.J. et Koval S.F.** (1981). *Binding of metals to cell envelopes of Escherichia coli K-12.* Applied and Environmental Microbiology. **42 (2)**, 325-335.
- ❖ **Boudries N.** (1997) *Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycelienne.* Thèse de Magistère Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Alger.
- ❖ **Brady D. et Ducan J. R..** (1993) *Bioaccumulation of Metal Cations by Saccharomyces cerevisiae.* Biohydrometallurgical and Technologies .711-724.
- ❖ **Brady D., Stoll A., et. Duncan J.R.** (1994) *Biosorption of Heavy Metal Cations by Non-Viable Yeast Biomass.* Environmental Technology, **15**, 429-438.
- ❖ **Brown G. G.** (1967), *Unit Operations,* Jon Wiley and Sons, Inc, , New-York, USA.
- ❖ **Brun J-P.** (1989), *Procèdes de séparations par membranes,* Edition Masson, Paris. France.
- ❖ **Chitour C.E.** (1992). *Physico-chimie des surfaces. Volume 2.* Ed O.P.U. Alger.

- ❖ **Chu K.H.; Hashim M.A.; Phang S.M. et Samuel V.B.** (1997). *Biosorption of Cadmium by Algal Biomass: Adsorption and desorption characteristics.* Wat.Sci.Tech. **35(7)**, 115-122.
- ❖ **Cleveland T. G., Tiller F. M. et Lee J.B.** (1996) *Theory of filtration of highly compactable biosolids.* Wat. Sci. Technol., **3-4, 2**, 299-306.
- ❖ **Colin F.**, (1971) *Caractéristiques générales et étude de boues résiduaires en vue de leur déshydratation,* T.S.M- L'eau, **66(6)**, 237-249.
- ❖ **Coulson J.M. et Richardson J.F.**,(198 )*Chemical Engineering Vol.2.Pergamon Press. Chemical Engineering,*
- ❖ **Da Costa A.C.A., De Mesquita L.M.S. et Tornovsky J.** (1996). *Batch and Continuous Heavy Metals Biosorption By A Brown Seaweed From A Zinc-producing plant.* Minerals Engineering. **9 ( 8)**, 811-824.
- ❖ **Darcy M.**, (1997) *Métallurgie du zinc,* Techniques de l'ingénieur (M2270) Paris, France.
- ❖ **Dégremont** (1989) *Memento technique de l'eau tome 1 et 2* Edition technique et documentation Lavoisier France.
- ❖ **Detromont. C.**, (1965) *Quelques progrès récents dans la filtration des corps gras,* Chimie et Industrie- **94 (5)**, 494-504.
- ❖ **Domart A. et Bourneuf J.** (1990). *Nouveau Larousse Médical.* Edition Larousse Paris France.
- ❖ **Douglas.M. Ruthven.** (1984). *Principles of Adsorption and adsorption processes.* Edition A. Willey-interscience Publication. New York USA.
- ❖ **Dreulle P.** (1997) *Zinc,* Techniques de l'ingénieur (M458), Paris, France.
- ❖ **Eckenfelder W.W.** (1982). *Gestion des eaux usées urbaines et industrielles.* Ed. Technique et documentation Lavoisier, Paris, France.
- ❖ **Edeline F.** (1993) *Elimination des métaux lourds dans les eaux usées.* Tribune de L'eau **46(5)**, 7-10.
- ❖ **EDF** (1996) *Industrie l'environnement dans les traitements et revêtements de surfaces.* Techniques électriques de dépollution, Editions EDF, , 48p.
- ❖ **EPA** (1982) (Environmental Protection Agency), *Development for effluent limitations, Guidelines and standards for the metal finishing,* EPA 440/1-82/09b, August 1982.
- ❖ **EPA** (1989) (Environmental Protection Agency), *Guidelines for waste reduction and recycling,* EPA/742/B-89/100, July1989.
- ❖ **EPA** (1996) (Environmental Protection Agency), *International waste minimization, Approches and policies to metal plating,* EPA 530-R-96-008, August 1996.
- ❖ **Essayre N.** (1966) *Le Zinc et ses Alliages.* Chimie Industrielle- Génie Chimique. **96(3)**,527-537.

- ❖ **Feltin J. C., Bachot J., Le Roux O.,** (1992) *L'apport de l'électrodialyse et de l'électro-électrodialyse dans les procédés industriels*, Revue générale de l'électricité, n°3,; 7-11.
- ❖ **Fourest E. et Roux J- C.** (1992) *Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH*. App Microbiol Biotechnol **37**, 399-403.
- ❖ **Fourest E., Canal C. et Roux j-C.** (1994). *Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (Rhizopus arrhizus, Mucor miehei and Penicillium chrysogenum): pH control and cationic activation*. FEMS Microbiology Reviews **14**, 325-332.
- ❖ **Fouster A S., Wenzel L. A, Clump C.N., Maus L. et Anderson L.B.,** *Principles Of Unit Operations*, John Wiley et Sons, NewYork, 1960.
- ❖ **Gaid A.** (1984) *Epuration Biologique des eaux usées urbaines*, T1 et T2 Edition OPU Alger.
- ❖ **Gaujous D.** (1993). *La pollution des milieux aquatiques : Aide mémoire*. Technique et documentation Lavoisier, Paris, France.
- ❖ **Grang D., Menjeaud C.,** (1993) *traitement des effluents industriels par les membranes, l'eau, l'industrie*, Les Nuisances, n°162, mars, 56-59.
- ❖ **Gruibelin É.,** (1999) *Lutte Contre La Pollution Des Eaux Traitement Des Boues d'Epuraton*, Techniques de L'ingénieur, G 1450. France.
- ❖ **Grunberg R.** (1997), *Métallurgie extractive du zinc*, Techniques de l'ingénieur (M2270), Paris, France.
- ❖ **Guibal E.; Larkin A.; Vincent T., et Tobin J. M..** (1999) *Chitosan Sorbents for Platinum Sorption from Dilute Solutions*. Ind Eng. Chem. Res., **38**, 4011-4022.
- ❖ **Hahn M. A.** (1991) *Flocculant application for Belt Presses and Plate and Frame Presses*. Advances in Filtration and Separation Technology. **3**.179-185.
- ❖ **Harris P. O. et Ramelow G. J.** (1990). *Binding of Metal Ions by Particulate Biomass Derived from Chlorella Vulgaris and Scenedesmus Quadricauda*. Environ. Sci. Technol. **24(2)**, 220-228.
- ❖ **Hirtz R.,** (1997) *Techniques électriques – principes de fonctionnement, Les techniques électriques en dépollution dans le traitement et revêtements de surface*, 11-16.
- ❖ **Jaanson- Cherrier M., Guibal E., Roussy J., Belanghe B. and Leclourec P.** (1996). *Vanadium (IV) sorption by chitosan: Kinetics and equilibrium*. Water Res., **30(2)**, 465-475.
- ❖ **Joroslow Os'cik** (1982). *Adsorption*. Ellis Horwood limited. England.
- ❖ **Journal Officiel de la République Algérienne** (1993) N° 46 du 14 Juillet.
- ❖ **Kapoor A. et Viraraghavan T.** (1995) *Fungal Biosorption- An Alternative treatment Option for Heavy Metal Bearing WasteWaters: A Review*. Bioresource Technology. **53**, 195-206.
- ❖ **Kinsman S.,** (1974) *Instrumentation for Filtration Tests*, Chemical Engineering Progress **70(12)**, 48-51.

- ❖ **Kratochvil D. ; Fourest E. et Volesky B.** (1995) *Biosorption by Copper Sargassum fluitans biomass in fixed-bed column*. Biotechnology Letters. **17** (7), 77-782.
- ❖ **Kuyucak N. et Volesky B.** (1989) *The Mechanism of Cobalt Biosorption*. Biotechnology and Bioengineering. **33**, 823-831.
- ❖ **Kuyucak N. et Volesky B.** (1989) *Accumulation of Cobalt by Marine Alga.* . Biotechnology and Bioengineering. **33**, 809-814.
- ❖ **La Forst V.**, (1999) *Technologie propres: Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface. Thèse de Docteur N° d'ordre : 99 ISAL0118. Lyon France.*
- ❖ **Larpent J. P. et Larpent-Gourgaud M.** (1985) *Éléments de Microbiologie*. Edition Hermann, Paris, France.
- ❖ **Leclerc D. et Baluais G.**, (1999) *Filtration, Techniques de L'ingénieur j* 3501. France.
- ❖ **Leclerc L et Tizerd D.** (1983) *Microbiologie générale*. Edition. Doin, Paris, France.
- ❖ **Leclerc O.**, (1991) *Traitement de surface : techniques électrolytiques de dépollution, Les cahiers de l'ingénieur, n°40, 2-7.*
- ❖ **Lefevre S.**, (1987) *Enseignement de l'électrochimie : Procédés électriques de séparations*, Coll. Electra 558p.
- ❖ **Lenfant M.**, (1995) *Amélioration de la floculation dans une station physico-chimique par électrofluculation, Les technologies propres en traitement de surface, CETIM Senlis, les 4 et 5 décembre.*
- ❖ **Leonard A.**, (1984). *Environnement et Génétique*, Edition Cabay. Librairie-édition, Louvain La Neuve Belgique.
- ❖ **Leygonie R.**, (1993), *Les métaux lourds dans l'air, sources, émissions, mesure, effets*. Pollution atmosphérique Juil-Sept 63-70.
- ❖ **Loaë M.; Olier R. et Guezennec J.** (1997) *Uptake of Lead, Cadmium and Zinc by a Novel Bacterial Exopolysaccharide*. Water Res. **31** (5), 1171-1179.
- ❖ **Lotito V., Lotr F. et Manikin I. M.**, (1988) *A New way To Evaluate Sewage Sludge Filtrability*, Environmental Technology Letters, **9**, 1261-1270.
- ❖ **Magnin J-P. ; Baillet F. ; Boyer A. ; Zlatev R. ; Luca M. ; Cheruy A. et Ozil P.** (1998) *Augmentation, par régénération électrochimique du substrat de la production d'une biomasse (Thiobacillus ferrooxidans DSM 583) pour un procédé biologique de récupération de métaux*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, **76**, 978-984.
- ❖ **Mago R. et Srivastava S.** (1994) *Uptake of Zinc in Pseudomonas sp. Strain UDG26*. Applied and Environmental Microbiology, **60**(7), 2367-2370.
- ❖ **Mameri N. ; Boudries N. ; Belhocine D. ; Lounici H. ; Grib H. et Pauss A.** (1999). *Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving Streptomyces rimosus biomass*. Wat. Res., **33**(6), 1347-1354.
- ❖ **Mattuschka B. et Straube G.** (1993). *Biosorption of Metals by a Waste. Biomass*. Chem. Tech. Biotechnol. , **58**, 57-63.

- ❖ **Maurel A.** (1997) *Osmose inverse et Ultrafiltration. Technologie et application.* Techniques de l'ingénieur Opérations Chimiques Unitaires J2796.
- ❖ **Maurel A.** (1997) *Techniques séparatives à membranes. Considérations théoriques.* Techniques de l'ingénieur Opérations Chimiques Unitaires. J2790.
- ❖ **Mc Cabe W., Smith J. C. et Harriott P.,** (1985) *Unit Operations of Chemical Engineering,* Mc Craw-Hill Book Company U.S.A.
- ❖ **Meinck F., Stoff. H et Kohlschüter H.** (1977). *Les eaux résiduaires industrielles* Edition Masson Paris France.
- ❖ **Millande N. Roux J.C. et Fourest E.** (1993). *Utilisation de champignons filamenteux pour la récupération de métaux dans les effluents industriels.* Récents Progrès En Génie Des Procédés 7(25), 19-24.
- ❖ **Morris K.; Allen R .W et Clift R.,** (1987) *Adhesion of Cakes to Filter Media,* Filtration and Separation. Jan/Fev.41-45.
- ❖ **Muler H .R.; Kern R et Stahl W .,** (1987) *Adhesive Forces Between Filter Cloth and Cake,* Filtration and Separation Jan/Fev. 27-33.
- ❖ **Mullen M.D, Wolf D.C, Ferris F.G, Beveridge T. J, Flemming C. A. et Bailey G. W.** (1989) *Bacterial Sorption of Heavy Metals.* Applied and Environmental Microbiology, Dec., 55(12), 3143-3149.
- ❖ **Murase T.; Iritani E.; Hyung Cho J.; Nakanomori S. et Shirato M.,** (1987) *Determination of Filtration Characteristics due to sudden Reduction in Filtration Area of Filter Cake Surface.* Journal of Chemical Engineering of Japan., 20(3), 246-251.
- ❖ **Nabil Hafez, Alaa S. Abdel-Razek and Mohamed B. Hafez.** (1997) *Accumulation of Some Heavy Metals On Aspergillus flavus.* J. Chem. Tech. Biotechnol, 68, 19-22.
- ❖ **Naumova I.** (1988). *The teichoic acids of actinomycetes.* Microbiol.Sci., 5 (9), 275-278.
- ❖ **Notebaert F.F., Wilms D.A. and Van Haute A.A.** (1975). *A new deduction with a larger application of the specific resistance to filtration of sludges.* Wat. Res. 9(7), 667-673.
- ❖ **Novak J. T.; Goodman G.; L., Pariroo A. et Huang J-C.,** (1988) *The Blinding of Sludges during Filtration* Journal WPCF, 60(2), 206-214.
- ❖ **Novak J. T.; Agerbaek M. L.; Sørensen B. L. et Hansen J. AA.,** (1999) *Conditioning, Filtering, And Expressing Waste Activated Sludge,* Journal of Environmental Engineering.125( 9), 816-824.
- ❖ **Oulebsir M.,** (1998). *Valorisation d'un déchet biologique dans le traitement d'une eau chargée en zinc.* PFE. ENP. Alger
- ❖ **Pagnanelli F., M. Petrangelli Papini, L. Toro, M. Trifoni, and F. Veglio.** (2000) *Biosorption of Metal Ions on Arthrobacter sp. : Biomass Characterization and Biosorption Modeling. .* Environ. Sci. Technol., 34, 2773-2778.
- ❖ **Pelmont J.** (1993). *Bactéries et environnement.* Ed. .O.P.U., Grenoble. France.
- ❖ **Perry J.H** (1985) *Chemical Engineering HandBook.* Mc GRAW-HILL, New-York.
- ❖ **Quinchaud M.,** (1995) *L'électrodialyse en fonctionnement sur une chaîne de traitement de surface,* Les technologies propres en traitement de surface, Journées d'information organisées par le CETIM sous le patronage d'Ecomeca, du SATS et du SITS, CETIM Senlis, les 4 et 5 décembre.
- ❖ **Ramade F.** (1979), *Ecotoxicologie 2* Edition Masson, Paris, France.

- ❖ Ramelow G. J., Liu L., Himel C., Fralick D., Zhao Y. et Tong C.. (1993) *The Analysis of Dissolved Metals in Natural Waters After Preconcentration on Biosorbents of Immobilized Lichen and Seaweed Biomass in Silica*. Intern.J. Anal. Chem., **53**, 219-232.
- ❖ Rigaud. J., Girard L-M., (1998) *Traitement de surfaces, Epuration des eaux*, Editions SITS, , 287p.
- ❖ Robert L. (1999). *Adsorption, opérations Unitaires*. Techniques de L'Ingénieur. J230, J231, J1302, A245. Paris. France.
- ❖ Robitaille R., Fiorito G., Sanchez G., Ducasse R., (1991) *Atelier sur les besoins et priorités en développement technologique environnemental dans le secteur des traitements de surface*, Rapport d'atelier, 5 décembre, 46p.
- ❖ Rodier J. (1984) *L'analyse de l'eau*. Ed Dunod. Paris. France.
- ❖ Roux J.C.. (1993) *Purification of Heavy metal loaded wastewater by biosorption on Fungal by-products*. CEA.CENG., 1-2.
- ❖ Roux J-C., Fourest E. et Milande N. (1993). *Le Champignon prise le métal*. Biofutur- Decembre. 46-48.
- ❖ Sambauchi M.; Nakakura H.; Osasa K. et Tiller F.M., (1987) *Theory of Batchwise Centrifugal Filtration*, AIChE Journal .**33**( 1), 109-120.
- ❖ Samperdro M. A., Blanco A., Liama M. J. et Seerra J. L.. (1995) *Sorption of heavy metals to Phormidium Iaminosum biomass* .Biotechnol App. Biochem.**22**, 356-366.
- ❖ Sarret G., Manceau A, Spadini L., Roux J.-C., Hazemann J-L., Soldo Y., Laurent Eybert-Bérard, et Menthonnex J.-J. (1998) Structural Determination of Zn and Pb Binding sites in Penicillium chrysogenum Cell walls by EXAFS Spectroscopy. Environ. Sci. Technol., **32**, 1648-1655.
- ❖ Sautel G., Roulph C., Le Cloirec P.. (1991) *Bio Fixation Du Cadmium Par La Bacterie Pseudomonas Putida*. Récents Progrès En Génie Des Procédés.**5**(**15**),
- ❖ Scott AA. Wells and Plaskett J. H., (1992) *Modeling compressible Cake Filtration with Uncertainty*, Advances in Filtration and Separation Technology **5**, 351-354.
- ❖ Simmons P. et Singleton I., (1996) *A method to increase silver biosorption by an industrial strain of Saccharomyces cerevisiae*. App. Microbial Biotechno **45**, 278-285.
- ❖ Simmons P.; Tobin J. M. et Singleton I.. (1995) *Considerations on the use of commercially available yeast biomass for the treatment of metal-containing effluents*. Microbiology **14**, 240-246.
- ❖ Simon P. et Meunier R. (1970). *Microbiologie industrielle et Génie Biochimique*. Edition Masson et Cie. France..
- ❖ Sørensen B. L. et Sørensen P. B., (1997) *Structure Compression in Cake Filtration*, Journal of Environmental Engineering.**123**( **4**), 345-353.
- ❖ Sorensen P. B. et Hansen J. A. (1993). *Extreme solid compressibility in biological sludge dewatering* . Wat. Sci. Technol., **28** (1), 133-143.
- ❖ Sørensen P.B; Moldrup P. et Hansen J. AA., (1996) *Filtration and Expression of Compressible Cakes*, Chemical Engineering Science.,, **51**(**6**), 967-979

- ❖ Sulle C., Guenard J., Bruneau S., Leclerc o., Petit I., (1993) *L'énergie électrique au bénéfice de l'environnement*, La technique moderne, n° 5-6-7, 31-40.
- ❖ **Symposium International sur la pollution des eaux marines (1991). Casablanca.**
- ❖ **Tiller F. M.; Grump J.R. et Ville F. (1980) *A revised Approach To The Theory of Cake filtration*, Proc. Int. Symp. Fine Particles Process. V.2, P. Somasundaran, ed., Amer. Ins. Mining, Metall., Pet. Eng., New York 1549-1582.**
- ❖ **Tiller. F.M. et Green T. C., (Oct., 1977).Solid-Liquid Separation: An Overview, Chem. Eng. Progr., 73, 65-75.**
- ❖ **Tiller. F.M. and Green T. C., (1973) *Role of Porosity in filtration IX Skin Effect with Highly Compressible Materials*, AIChE Journal. 19(6), 1266-1269.**
- ❖ **Tiller. F.M. et Hsyung N. B., (1991) *Experimental Parameters Required For Design of Thickeners, Filters and Centrifuges*,. Advances in Filtration and Separation Technology. 4. 227-241.**
- ❖ **Tiller. F.M. et Hsyung N. B., (1992) *Compaction of Filter Cakes*. Advances in Filtration and Separation Technology. 5. 327-331.**
- ❖ **Tiller. F.M.. T. Cleveland et R. Lu, (1999) *Pumping slurries Forming Highly Compatible Cakes*, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 590-595.**
- ❖ **Tiller. F.M.et Hsyung N. B, (1991) *Relative Performance of Filters and Centrifuges with Respect to Average cake Porosity*. Advances in Filtration and Separation Technology. 3, 262-280.**
- ❖ **Tiller. F.M.et Leu W.F., (1980). *Basic Data in Filtration*. J. Chinese.Ins. Chem. Eng., 11, 61-70.**
- ❖ **Tiller. F.M.et Yeh C. S., (1985) *The Role of Porosity in Filtration. Part X Deposition of Compressible cakes on External Radial Surfaces*. AIChE Journal . 31(8), 1241-1248.**
- ❖ **Tiller. F.M.et Yeh C. S., (1987) *The Role of Porosity in Filtration Part XI Filtration Followed by Expression*. AIChE Journal. 33(8), 1241-1256.**
- ❖ **Tsezos M. (1983). *The Role of Chitin in Uranium Adsorption by R. Arrhizus*. Biotechnology and Bioengineering.. 25, 20-40.**
- ❖ **Tsezos M. et Volesky B. (1982). *The mechanism of uranium biosorption by Rhizopus arrhizus*. Biotechnology and Bioengineering. 24, 385-401.**
- ❖ **Volesky. B. (1994) *Advances in biosorption of metals: Selection of types*. FEMS Microbiology Reviews .14. 291-302.**
- ❖ **Vrrutia M. et Beveridge T. (1993). *Remobilization of Heavy Metals Retained as Oxyhydroxides or silicates by Bacillus subtilis cells*. Applied and Environmental Microbiology. 4323-4329.**
- ❖ **Walker S.G., Flemming C. A, Ferris F.G., Beveridge T. J et G. Bailey W. (1989) *Physicochemical Interaction of Escheria coli Cell Envelopes and Bacillus subtilis Cell Walls with Two Clays and Ability of the Composite To Immobilize Heavy Metals from Solution*. Applied and Environmental Microbiology, 55(11) 2976-2984.**
- ❖ **Weber W.J. et Smith E.H. (1987). *Simulation and design models for adsorption processes*. Environ. Sci. Technol.. 21(11), 1040-1050.**
- ❖ **Wilhelmi B.S. et Duncan J.R. (1995) *Metal Recovrey from Saccharomyces Cerevisiae Biosorption columns*. Biotechnology letters. 17 N° 9 . 1007-1012.**

- ❖ **Willis M.S.; Shen M et Gray K. J.** (1974). *Investigation of Fundamental Assumptions Relating Compression –Permeability Data with Filtration*; Canadian Journal of Chemical Engineering, **52**, 331-337.
- ❖ **Wuithier P.**, (1972) *Raffinage et Génie Chimique tome 2 Edition Technip*. France.
- ❖ **Yoshizaki S. et Tomida T.** (2000). *Principle and Process of Heavy Metal Removal Sewage Sludge*. Environ. Sci. Technol., **34**, 1572-1575.
- ❖ **Zall. J.N, Galil, M. Rehbun,** (1987). *Skeleton builders for conditioning oily Sludge*, Journal WPCF, **59(7)**, 699-705.
- ❖ **Zümriye Aksu and Tülin Kutsal.** (1990). *A Comparative Study For Biosorption Characteristics Of Heavy Metal Ions With C.vulgaris* Environmental Technology, Vol. **11**. Pp.979-987.

ANNEXE

## ANNEXE.1

### Le Dosage des ions Zn (II) par la méthode potentiométrique

#### 1- Principe

La Méthode potentiométrique (électrode indicatrice à cupule, et électrode de référence ECS) est utilisée pour le dosage des ions Zn (II) à l'aide de l'EDTA.

#### 2-Mode Opérateur

20 ml d'échantillon contenant les ions Zn (II) est ramené à 50 ml par une solution tampon acide acétique/acétate 1M de pH = 4.8. De l'EDTA titré 1/20N est introduit par petites fractions, sous agitations, de façon à ramener la FEM de la pile Hg/ECS du potentiel initial à un potentiel final inférieur correspondant à l'équivalent de concentration de Zn (II).

#### 3- L'appareillage

L'appareil utilisé est schématisé dans la figure

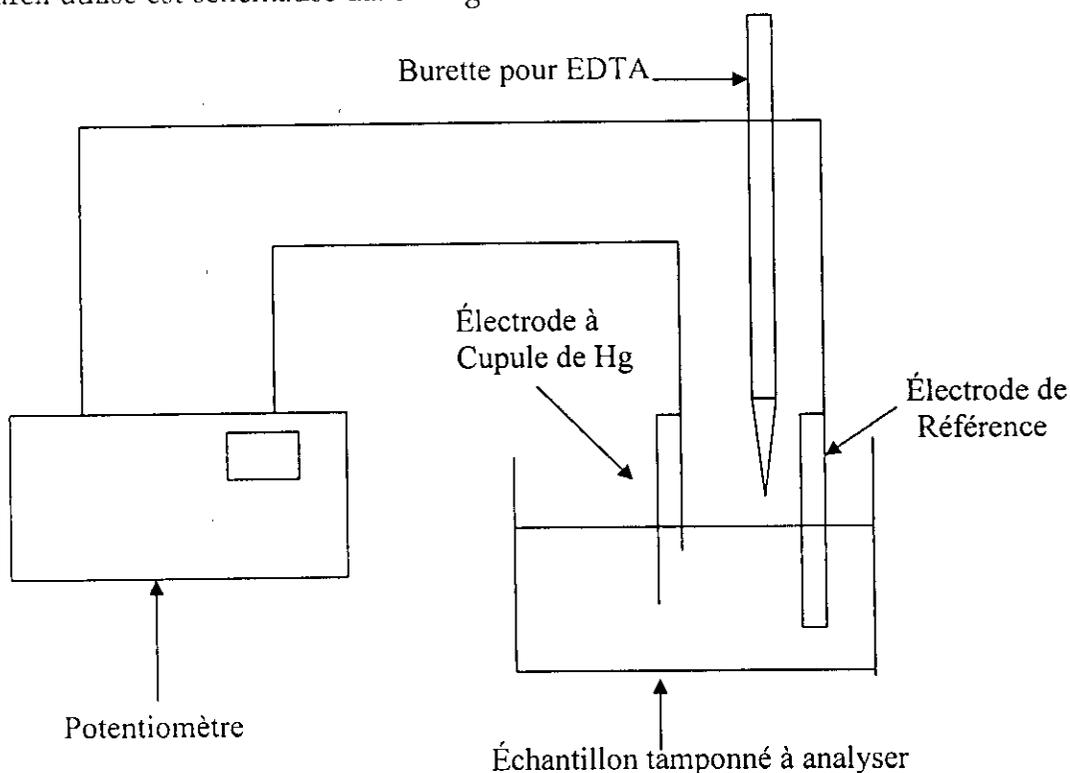


Figure 1 : Schéma de l'appareillage du dosage potentiométrique du Zn (II)

## *ANNEXE.2*

### **Analyse Granulométrique**

L'analyse de l'échantillon a été réalisée à l'aide d'un granulomètre Laser de type Mastersizer, (MALFERN, France) qui un kit, composé d'éléments suivants :

- L'analyseur de type banc long, comprenant principalement un générateur de source Laser, différentes lentilles interchangeables, deux analyseurs (voie humide et voie sèche).
- Une façade de convergence de lumière,
- 44 détecteurs (capteurs) et une carte électronique d'inter force.
- 2 échantillonneuses (voie humide et voie sèche).
- Un comparateur de type Compaq Pentium.

### ANNEXE.3

- Avant de réaliser les expériences nous avons effectué la courbe d'étalonnage du rotamètre; et ce ci à l'aide d'une éprouvette graduée en mesurant un certain volume d'eau pendant un temps t, nous avons répété les essais plusieurs fois et nous avons obtenu une droite (Voir fig.2).

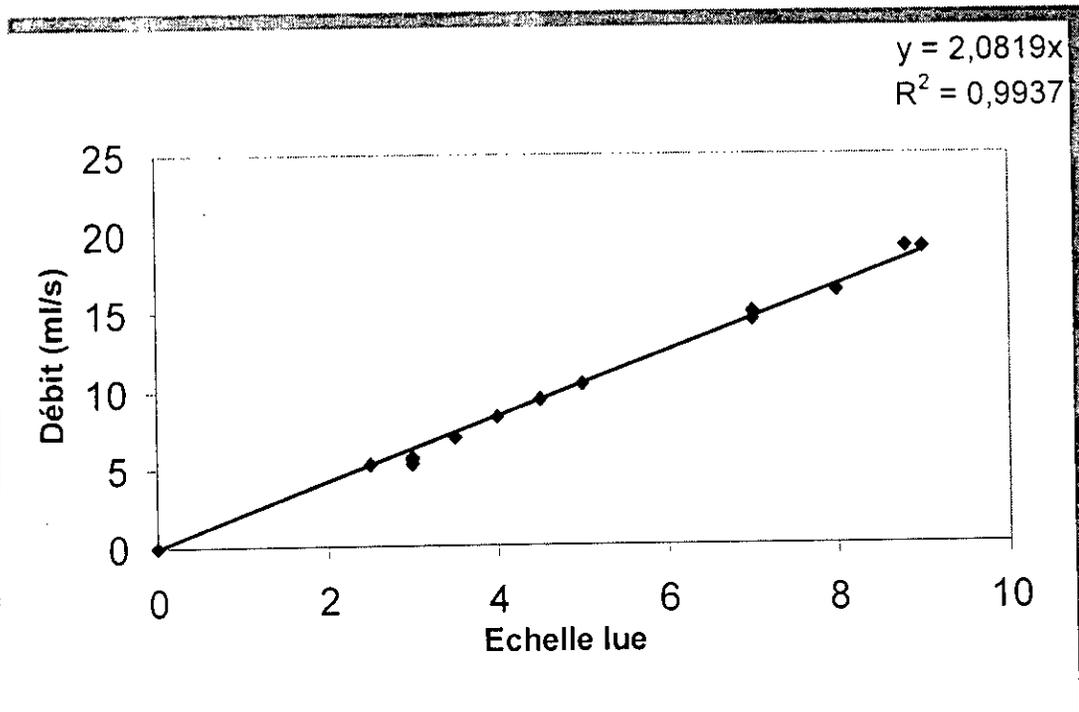


Figure 2-Courbe d'Etalonnage du Rotamètre

PUBLICATION

# Filtration of zinc ions utilising pretreated *Streptomyces rimosus* biomass

L Addour,<sup>1</sup> Z Bakhti,• D Belhocine,<sup>1</sup> H Grib,<sup>1</sup> H Lounici,<sup>1</sup> A Paus,<sup>2</sup> DL Piron<sup>3</sup> and N Mameri<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Ecole Nationale Polytechnique, Biotechnology Laboratory, 10 Avenue Pasteur, El Harrach, Algiers, Algeria

<sup>2</sup>University of Technology of Compiègne, Département Génie Chimique, BP 20.509, 60205 Compiègne cedex, France

<sup>3</sup>Ecole Polytechnique of Montreal, Department of Civil, Geological and Mining Engineering, PO Box 6079, Station Centre-ville, Montreal (Quebec), Canada, H3C 3A7.

**Abstract:** The performance of biofiltration of zinc utilising pretreated *Streptomyces rimosus* was studied. *Streptomyces rimosus* biomass is able to bind zinc ions in batch mode. The biomass granules may be regenerated easily by using a biomass pretreatment which confers rigidity to biosolids, without decreasing the zinc uptake capacity, thus allowing collection of the biomass by filtration. Accordingly, biomass was pretreated with an anionic enzymatic tension active product (Extran AP41) and regeneration with a cleaning product (HCl) was successfully realised. It was shown that the optimum concentration of biomass and pressure range are found to be between 50 and 120 g dm<sup>-3</sup> and 0.5 and 1 × 10<sup>5</sup> Pa, respectively. Complete regeneration was reached after three cycles under optimal experimental conditions when the biosorbent was saturated with synthetic ZnCl<sub>2</sub> solution. The filterability of biosolids was demonstrated. A combination of a batch reactor and a filtration process made it possible to increase the performance of the complete treatment process. The biosorption capacity of the biomass to bind Zn ions was slightly increased (from  $X = 14 \text{ mg g}^{-1}$  in batch mode to  $X = 16.1 \text{ mg g}^{-1}$  in a process combining batch reactor and pressure filtration) and the experimental contact time was considerably reduced. Integration of the filtration process produced a dewatering cake which considerably facilitated the regeneration operation.

© 2003 Society of Chemical Industry

**Keywords:** filtration; *Streptomyces rimosus*; biosorption; specific resistance

## NOTATION

$A$	Filter surface (m <sup>2</sup> )
$C$	Zn(II) concentration at time $t$ (mg dm <sup>-3</sup> )
$C_{\text{AET}}$	Initial concentration of anionic enzymatic tension active (mg dm <sup>-3</sup> )
$C_{\text{B}}$	Initial biomaterial concentration (mg dm <sup>-3</sup> )
$C_{\text{c}}$	Cleaning product concentration (mg dm <sup>-3</sup> )
$C_{\text{o}}$	Initial Zn(II) influent concentration (mg dm <sup>-3</sup> )
$M$	Mass of the biomaterial (kg)
$PS$	Particle size (m)
$r$	Specific resistance to filtration (m kg <sup>-1</sup> )
$r_{\text{o}}$	Specific resistance at $\Delta P = 1$ (m kg <sup>-1</sup> )
$R$	Ratio of biomaterial mass to AET solution volume (mg dm <sup>-3</sup> )
$R_{\text{c}}$	Ratio of biomaterial mass to volume of the cleaning product (HCl, 0.1 mol dm <sup>-3</sup> ) (mg dm <sup>-3</sup> )
$R_{\text{s}}$	Filter resistance (m <sup>-1</sup> )
$S$	Compressibility coefficient (dimensionless)
$t$	Experimental time (s)
$t_{\text{c}}$	Cleaning time (s)
$T$	Temperature (°C)

$V$	Filtrate volume (cm <sup>3</sup> )
$V_{\text{r}}$	Initial volume of the batch reactor (cm <sup>3</sup> )
$X$	Zn uptake capacity of the biomass (mg Zn(II) g <sub>biomass</sub> <sup>-1</sup> )
$w$	Dried weight of the biomass retained for one unit of filtrate volume (g)
$\alpha$	Specific resistance at $V = 1$ (m kg <sup>-1</sup> )
$\beta$	Blinding coefficient of the filter cake (dimensionless)•
$\eta$	Viscosity (Pa s)
$\Delta P$	Transmembrane pressure (Pa)

## 1 INTRODUCTION

Classical recovery processes such as electrolysis and chemical precipitation are economically viable with high or moderate but not low metal ion concentrations. Biomaterials have been used in batch mode to recover metal ions because of their capacity to bind toxic metals from dilute aqueous solutions by sorption. Fungi are most frequently used,<sup>1–10</sup> but other studies were performed with various biomaterials such as

\* Correspondence to: N Mameri, University of Technology of Compiègne, Département Génie Chimique, BP 20.509, 60205 Compiègne cedex, France

E-mail: nabil.mameri@utc.fr

(Received 7 November 2002; revised version received 23 July 2003; accepted 29 July 2003)

1 marine algae,<sup>10-15</sup> bacteria,<sup>16-22</sup> chitosan,<sup>23</sup> humic  
2 substances<sup>24</sup> and sewage sludge.<sup>25</sup>  
3 Previous studies used *Streptomyces rimosus* biomass,  
4 as free cell suspensions<sup>26</sup> and in a packed column,<sup>27</sup>  
5 an antibiotic production waste material, to bind  
6 Zn(II) ions from an industrial wastewater. Biomass  
7 pretreatment with NaOH (1 mol dm<sup>-3</sup>) improved its  
8 Zn(II)-binding capacity. In a packed bed, biomass  
9 granules tended to aggregate, reducing the zinc-  
10 binding efficiency of the biomass. A total of  
11 2.9 mg zinc(II) ions were adsorbed per g of dried  
12 *S rimosus* biomass.<sup>27</sup> The packed bed was found  
13 to be an inappropriate process for exploiting the  
14 biomass capacity which was determined with free cell  
15 suspensions to be in the order of 30 mg zinc g<sub>biomass</sub><sup>-1</sup>.<sup>26</sup>

### 17 1.1 Biomass regeneration

18 Previous work<sup>26,27</sup> demonstrated that the saturated  
19 *rimosus* biomass was regenerated using HCl as the  
20 eluate. The influence of the HCl concentration, in  
21 the range of 0.1–1 mol dm<sup>-3</sup>, on *rimosus* biomass bed  
22 (pretreated with NaOH) regeneration was studied by  
23 determining the desorption kinetics of Zn(II) from the  
24 biomass column. The desorption of Zn(II) occurred  
25 more rapidly at the highest acid concentration. The  
26 recovery of Zn(II) was, however, greater at the lowest  
27 HCl concentration of 0.1 mol dm<sup>-3</sup> (about 90%) than  
28 at the higher concentrations of 0.5 and 1 mol dm<sup>-3</sup>  
29 (about 50%). HCl has a deleterious effect on the  
30 biomaterial. At all three HCl concentrations, the  
31 biomass loss after regeneration was similar and in  
32 the range of 20%.<sup>26</sup>

### 34 1.2 Filtration

35 Previous studies used filtration to recover biomass  
36 for re-use.<sup>28-34</sup> Cleveland *et al*<sup>31</sup> showed that the  
37 rate of permeability decrease with pressure had  
38 a profound effect on cake behaviour. For highly  
39 compactable beds of biosolids or fragile flocs, doubling  
40 of the pressure could more than double the local  
41 resistance. Consequently, at applied pressures below  
42 one atmosphere, increasing pressure neither increased  
43 the flow rate nor decreased the average cake porosity.  
44 McCarthy *et al*<sup>28</sup> found that for microbial suspensions,  
45 the specific cake resistance was a linear function of  
46 pressure. Cake compression was found to be reversible  
47 or weakly irreversible with respect to changes in  
48 pressure, ie the specific resistance measured at a given  
49 pressure was only weakly dependent on whether the  
50 filter cake had previously been exposed to higher  
51 pressures. The greatest irreversibility effects were  
52 obtained with unwashed active dry yeast suspensions,  
53 consistent with the breakdown of cell aggregates in  
54 these suspensions.

55 The filtration process may be integrated to make it  
56 possible to regenerate the biomass. Before filtration, a  
57 determination was made of the ability of the biomass  
58 to be regenerated and reutilised during various cycles  
59 of biosorption–desorption without weight loss of the  
60 biomaterial.

This study focused on the influence of AET• and  
Zn(II) concentrations on the binding capacity of the  
biomass in batch reactors, and on the effect of a  
combination of batch reactor and filtration on the  
performance of the complete process.

## 2 MATERIALS AND METHODS

The biosorbent used in this study was a by-product of  
an industrial antibiotic fermentation process provided  
by the Soidal antibiotics manufacturing plant Medea  
(Algeria). The physicochemical characteristics were  
determined according to AFNOR French standard  
norms. The main average characteristics of the crude  
biomass are presented in Table 1. The biomass was  
washed with distilled water, dried for 24 h at 50 °C  
and then granulated by mincing at particle size (PS)  
in the range of 560–710 µm.

The effect of biomass pretreatment on the zinc-  
binding capacity of the biomass was tested with  
an anionic enzymatic tension active AET (Extran  
AP41 purchased from Merck, Clevenot-France). The  
biomass was pretreated with an anionic enzymatic ten-  
sion active to obtain biomaterial granules more rigid  
than those obtained with other pretreatment methods  
but without reducing the ability of the biomass gran-  
ules to bind zinc ions. The pretreatment was realised  
by adding various AET concentrations (ranging from  
0.01 to 15 g dm<sup>-3</sup>) to the granules for 30 min. The  
biomass treated was then removed, washed and added  
to metal solution. These experiments were performed  
in batch mode. The capacity of the treated biomass  
to bind zinc(II) ions was also determined in batch  
mode.

All experiments were carried out with a synthetic  
Zn(II) solution prepared with distilled water and  
ZnCl<sub>2</sub> salt, purchased from Prolabo (Paris, France).  
The Zn(II) concentration was determined at regular  
intervals during each experiment. For all experiments,  
the initial Zn(II) ion concentration was set at  
100 mg Zn(II) dm<sup>-3</sup>. A ratio of dried biomass mass  
to volume of synthetic ZnCl<sub>2</sub> solution of about  
3 g<sub>biomass</sub> dm<sup>-3</sup> solution ZnCl<sub>2</sub> was utilised. The initial pH,  
which was about 6.4, was left unadjusted during the  
biosorption experiments. The Zn(II) concentration  
(C) of the 0.45 µm pore size filtered samples was  
determined by an absorption technique with a Perkin-  
Elmer spectrophotometer (model 3030B).

Table 1. Physicochemical characteristics of the crude *S rimosus* biomass

Parameter	Unit	Value
Density	g cm <sup>-3</sup>	1.43
Porosity	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	0.3
Total porous volume	cm <sup>3</sup> g <sub>biomass</sub> <sup>-1</sup>	1.17
Moisture	(%)	6.44
pH (biomass + distilled water)	—	4.1

## 2.1 Filtration test apparatus and method

The laboratory filtration test apparatus is presented in Fig 1. Its use in measuring the specific filtration resistance of a slurry is outlined. The filtration test apparatus is composed of a stainless steel column with a diameter of about 70 mm and a height of 75 mm. At the bottom of it, a porous metallic support makes possible filtration by use of a paper filter.

A piston supplied with compressed air in the upper part of the filtration cell makes it possible, by air pressure from a compressor, to maintain pressure on the suspension solution, which results in filtration of the solution and the formation of a cake. The filtrate was collected at the bottom of the cell.

The steps of the filtration test apparatus are as follows:

- Wet the filter paper and put it on the metallic porous support.
- Introduce the upper part of the cell into the cylinder chamber.
- Insert 50 cm<sup>3</sup> of the suspension solution to be tested into the cell.
- Establish a vacuum and maintain a constant pressure (0.5, 1, 1.5 and 2 × 10<sup>5</sup> Pa) during each experiment.
- Determine the filtrate volume (*V*) at regular intervals during each experiment.
- Conduct the experiment until the filtration cake is completely dewatered.

Before conducting the filtration experiments on a laboratory scale, the ability of the granules to be filtered was tested. Filterability parameters determined were: specific resistance to filtration (*r*) and the compressibility coefficient of the filter cake (*S*).

The specific resistance of the filter cake was determined by using the following equation:

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta \times r \times W}{2 \times \Delta P \times A^2} \times V + \frac{\eta \times R_s}{A \times \Delta P} \quad (1)$$

$\eta, w, \Delta P$  and  $A$  are, respectively, viscosity, dried weight of the biomass retained during one unit of filtrate volume, transmembrane pressure and filtration surface. Plotting  $t/V$  against  $V$  makes possible the

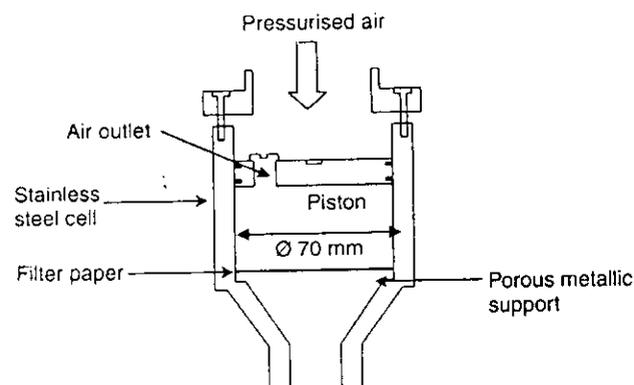


Figure 1. Sketch of the filtration test apparatus.

determination of the specific resistance *r* by means of the slope of the linear curves obtained. On the other hand, the intersection of this linear curve with the  $t/V$  axis gives the resistance of the filter,  $R_s$ .

The compressibility coefficient (*S*) of the filter cake, which represents the cake permeability change against transmembrane pressure  $\Delta P$ , was determined by the following relationship:<sup>35</sup>

$$r = r_0 \Delta P^S \quad (2)$$

where  $r_0$  is specific resistance at  $\Delta P = 1$ .

The slope of the graph  $\ln r$  against  $\ln \Delta P$  makes it possible to determine the value of the coefficient *S*.

The third filterability parameter investigated was the blinding coefficient of the filter cake ( $\beta$ ), which expresses the variation of the specific resistance of the filter cake against the filtrate volume, and may be determined by means of the following relationship:<sup>36</sup>

$$r = \alpha \times V^\beta \quad (3)$$

where  $\alpha$  is the specific resistance at unit volume and  $V$  the filtrate volume passed through the cake.

The combination of eqns (1) and (3) makes possible establishment of a relationship between the experimental filtration time (*t*) and filtration volume obtained.

$$t = \frac{\eta \times W \times \alpha}{(\beta + 2) \Delta P A^2} \times V^{\beta+2} \quad (4)$$

By plotting  $\ln t$  against  $\ln V$ , it is possible to access the blinding coefficient and the specific resistance  $\alpha$  at unit volume.

## 2.2 Biosorption-desorption cycles

The behaviour of the granule biomass was studied over a number of adsorption-desorption cycles. As a first step, the effect of the cleaning product<sup>26</sup> (HCl, 0.1 mol dm<sup>-3</sup>) on the regeneration operation was determined by using various ratios of dried biomass to volume of the cleaning product, which ranged from 2 to 12 g<sub>biomass</sub> dm<sup>-3</sup><sub>HCl</sub>. After the regeneration operation, the biomass was then removed, washed and added to metal solution at pH 6.4. As a second step, three biosorption-desorption cycles were performed with a synthetic ZnCl<sub>2</sub> (100 mg dm<sup>-3</sup>) solution. The experiments were conducted under the following previously determined optimal conditions:<sup>26,27</sup>

- (i) A ratio of dried biomass mass to volume of synthetic ZnCl<sub>2</sub> (100 mg dm<sup>-3</sup>) solution of about 3 g<sub>biomass</sub> dm<sup>-3</sup><sub>solution ZnCl<sub>2</sub></sub>, a biosorption experiment time of 4h and an initial pH of about 6.4.
- (ii) Cleaning product (HCl) used at  $C_c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ , biomaterial mass to volume of the cleaning product ratio of about 5 g<sub>biomass</sub> dm<sup>-3</sup><sub>HCl</sub> and  $t_c = 30 \text{ min}$ .

### 2.3 Combination of batch reactor and filtration processes

It has been demonstrated in previous studies that the limiting value of Zn(II) mass fixed by the biomass operating in batch reactor was reached after an equilibrium time of about 4 h. A combination of the batch reactor and filtration processes could have an effect on the equilibrium time and on the performance of the complete treatment process. Four experiments at optimum conditions were realised in a batch reactor at various experimental contact times (0.5 h, 1 h, 2 h and 4 h). The biomass was then extracted from the solution by means of the filtration apparatus.

All experiments were performed in triplicate. The results presented are the average values with variances of about 6%.

## 3 RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Effect of AET pretreatment

The effect of biomass pretreatment on the zinc-binding capacity of the biomass was tested with the following chemicals: ethanol, NaCl, NH<sub>4</sub>OH, KOH, NaOH and AET. AET gave the best performance (results not shown). Sodium hydroxide gave similar results, but was accompanied by considerable destruction of the biomaterial. On the other hand, the granules pretreated by AET were more rigid than those obtained by NaOH pretreatment. This property may improve the filtration process of the biomaterial granules. The pH of the solution remained at 6 during the batch biosorption experiments with AET-pretreated biomass, which indicates that the H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> was neutralised.

Optimisation of the effect of the AET concentration ranging from 0.001 to 15 g dm<sup>-3</sup> on the Zn biosorption capacity was carried out. The results, presented in Fig 2, show that the weight loss and the increase of the binding capacity depended on the AET concentration. Indeed, an increase in AET concentration gave an increase in Zn biosorption capacity of the biomaterial. On the other hand, the increase in AET was also accompanied by marked increase in the weight loss of the biomass. An AET concentration of about 1 g dm<sup>-3</sup> is an interesting concentration, since it gives a high Zn biosorption capacity to the biomass and makes possible an acceptable weight loss (not exceeding 15%). To determine an optimal condition for AET pretreatment (C<sub>AET</sub> = 1 g dm<sup>-3</sup>), the effect of biomaterial mass to AET solution volume ratio (*R*) on the capacity of the biomass to fix Zn ions was determined. The results (Fig 3) indicate that an optimal ratio was obtained with  $R = 10 \text{ g}_{\text{biomass}} \text{ dm}^{-3} \text{ AET}$ , which gave a biomass weight loss below 15% and a binding capacity of about 15 mg Zn g<sub>biomass</sub><sup>-1</sup>. On the other hand, the granules obtained after treatment of the crude biomass by AET solution appeared more rigid and could be more useful for the extraction and reutilisation of this biomass. Before study of the separation of the saturated biomass from

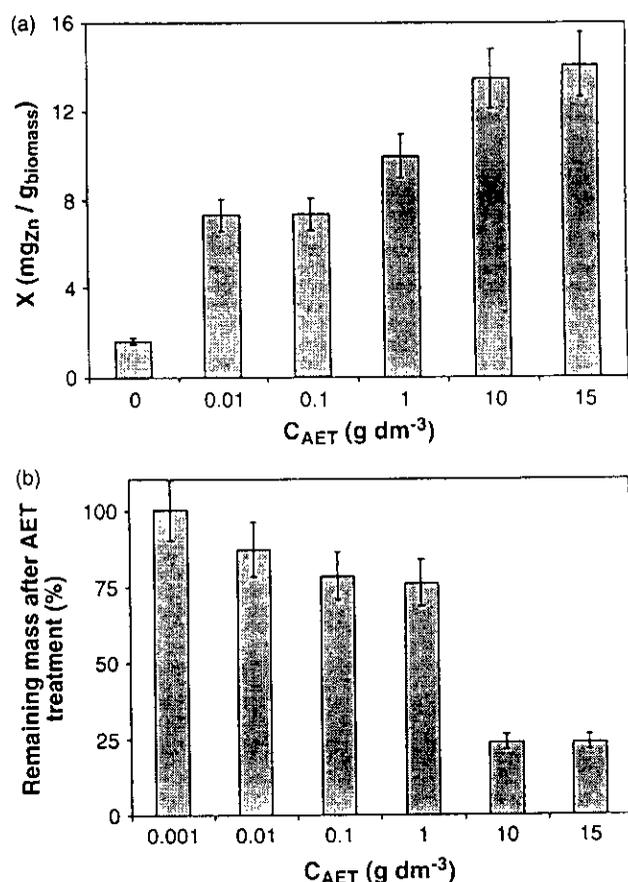


Figure 2. Influence of the AET pretreatment on the uptake capacity of the biomaterial.  $w = 250 \text{ rpm}$ ,  $M = 3 \text{ g}$ ,  $V_r = 1 \text{ dm}^3$ ,  $t = 4 \text{ h}$ ,  $T = 20^\circ \text{C}$  and  $C_0 = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ . Vertical bars are the standard errors. (a) Influence of the AET concentration on the binding capacity of the biomass. (b) Influence of the AET concentration on the weight loss of the biomass.

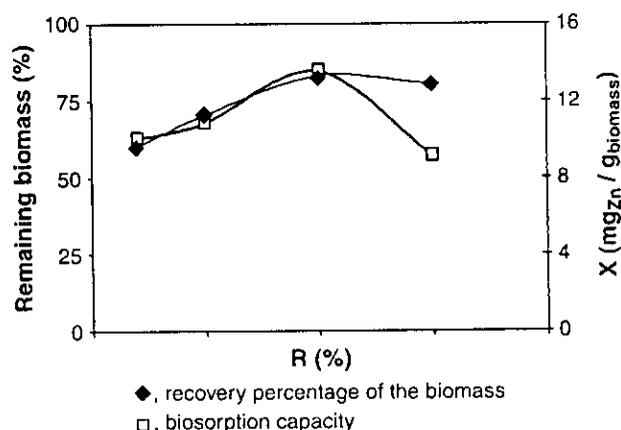


Figure 3. Effect of biomaterial mass to AET solution volume ratio (*R*) on the Zn-binding capacity and weight loss after AET pretreatment.

the treated solution, it is important to determine if the biomass can be utilised efficiently after various cycles.

### 3.2 Study of biosorption-desorption cycles

The results presented in Fig 4, show that an optimal regeneration was obtained with a ratio of biomaterial mass to volume of the cleaning product of about  $5 \text{ g}_{\text{biomass}} \text{ dm}^{-3} \text{ HCl}$ .

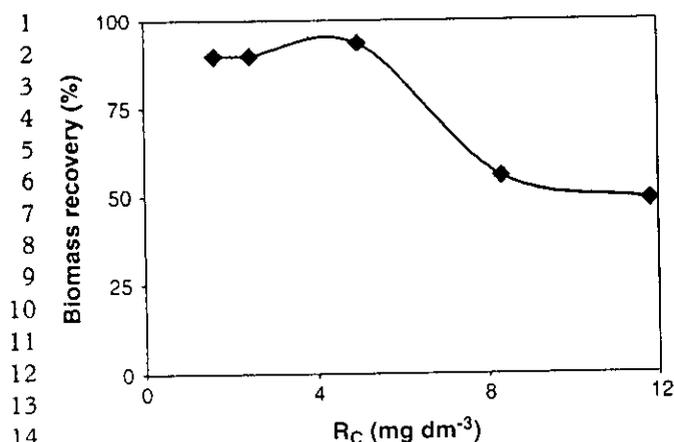


Figure 4. Regeneration of the biosolid at various ratios of biomaterial mass to volume of the cleaning product ( $R_c$ ) (HCl, 0.1 mol dm<sup>-3</sup>).

The results obtained during three cycles of biosorption–regeneration are reported in Table 2. Almost complete regeneration of biomaterial particles, ranging from 93 to 96%, was obtained by the cleaning product at optimum conditions after each of the three cycles of adsorption–desorption without any loss in biomaterial capacity during the two first cycles. During the third cycle, the performance of the biomass in fixing the Zn ions was less efficient, with a decrease of about 30%.

### 3.3 Filtration test

#### 3.3.1 Effect of experimental parameters on the filterability of the biosolids

By plotting  $t/V$  against  $V$ , linear curves were obtained, and the slopes of these made it possible to determine the value of the specific resistance (eqn (1)) at the various biomass concentrations ( $C_B$ )

Table 2. Zn biosorption–regeneration cycles with bioparticles in batch mode (PS: 560–710  $\mu$ m,  $C_B = 3$  g dm<sup>-3</sup>,  $t = 4$  h,  $V_r = 1$  dm<sup>3</sup> and  $\text{pH}_0 = 6.4$ )

Cycle number	Zn uptake capacity (mgZn g <sup>-1</sup> biomass)	Regeneration (%)
1	10 $\pm$ 0.5	96
2	10.3 $\pm$ 0.4	93
3	6.5 $\pm$ 0.2	95

Table 3. Changes of the specific resistance to filtration ( $r$ ) at various pressures and biomass concentrations ( $C_B$ )

$C_B$ (g dm <sup>-3</sup> )	$r \times 10^{12}$ (m kg <sup>-1</sup> )			
	$0.5 \times 10^5$ Pa	$1 \times 10^5$ Pa	$1.5 \times 10^5$ Pa	$2 \times 10^5$ Pa
10	0.43	1.57	2.05	2.04
60	0.055	0.03	0.15	0.30
100	0.05	0.05	0.10	0.10
160	0.07	0.04	1.74	0.77
200	0.08	0.06	3.52	2.42

and pressures ( $\Delta P$ ) utilised. The results obtained, presented in Table 3, indicate that a pressure range 0.5– $1 \times 10^5$  Pa gave a lower filtration resistance than those obtained at high pressure. This result is in agreement with those obtained during filtration tests of the urban sludges.<sup>37</sup> It was also observed that an optimum biomass concentration range between 50 and 150 g dm<sup>-3</sup>, giving a low specific resistance, could be considered for filtration operations with pressure filter apparatus. This concentration range could be considered an optimal condition for the formation of bioparticle aggregates having a size which confers a low specific resistance to the cake. The increase of  $r$  with  $\Delta P$  may be explained by the cake's compressibility. Indeed, the compressibility coefficient of the cake (eqn (2)), increases with an increase in the pressure  $\Delta P$ . It is important to note that previous study<sup>31</sup> showed that the  $\beta$  for compactable cake of biosolids or fragile flocs the average specific resistance is proportional to  $\Delta P$  and another study<sup>30</sup> showed that for extremely compressible solids, the filtrate flow becomes independent of the pressure applied, ie specific resistance to filtration is independent of the pressure. In this study, the specific resistance increased non-linearly and reached a limiting value at pressures above  $\Delta P = 1.5 \times 10^5$  Pa. These results indicate that the behaviour of the *S rimosus* biomass is between a compressible and an extremely compressible biosolid.

Determination of the blinding coefficient  $\beta$  (eqn (3)), presented in Table 4, obtained for pressures of 0.5 and  $1 \times 10^5$  Pa, confirmed the good filterability of the biomaterial granules. Indeed, negative values of  $\beta$  were obtained at  $\Delta P = 1 \times 10^5$  Pa for all biomass concentrations, indicating the ability of the particles to be filtered. On the other hand, positive values of  $\beta$  were found for biosolids filtered at  $\Delta P = 0.5 \times 10^5$  Pa at high biomass concentrations (160 and 200 g dm<sup>-3</sup>). This indicates that the blinding phenomenon, which increases the specific resistance to filtration, was encountered in this case.

#### 3.4 Combination of batch reactor and filtration processes

The results obtained, presented in Table 5, show that almost similar results were obtained at the various contact times, and a slight increase of the Zn biosorption capacity ( $X$ ) of the biomaterial (from  $X = 14$  mg g<sup>-1</sup> in batch mode to  $X = 16.1$  mg g<sup>-1</sup> in

Table 4. Changes of the blinding coefficient ( $\beta$ ) with biomass concentrations ( $C_B$ ) at various pressures

$C_B$ (g dm <sup>-3</sup> )	$\beta$			
	0.5 bar	1 bar	1.5 bar	2 bar
10	-0.34	-1.62	-0.61	-1.39
60	-0.045	-0.16	-1.61	-0.16
100	-0.01	-0.12	-1.53	+0.49
160	+0.43	-0.325	-1.53	-1.49
200	+0.19	-0.61	-1.50	+0.21

1 **Table 5.** Effect of contact time on the Zn uptake capacity of the  
 2 biomass (X) with the complete process combining batch reactor and  
 3 filtration operation at pressure filtration  $\Delta P = 0.5 \times 10^5$  Pa

4 Contact time (h)	X (mg g <sup>-1</sup> )
5 0.5	16.1
6 1	16.2
7 2	16.2
8 4	16.3

10 a process combining a batch reactor and filtration)  
 11 was measured. The performance of the *Srimosus*  
 12 biomass obtained was greater than those obtained  
 13 by other work<sup>38</sup> on the biosorption of zinc ions by  
 14 means of non-viable activated sludge in a packed  
 15 column (2.5 mg g<sup>-1</sup> dry biomass). These results make  
 16 it possible to recommend the utilisation of filtration  
 17 to reduce the experimental contact time required  
 18 by the batch reactor utilised alone (reduction from  
 19 4h to 0.5h) and to improve the efficiency of the  
 20 bioparticles in removing Zn(II) from the solution.  
 21 A combination of the batch reactor and filtration  
 22 process had an effect on the equilibrium time and on  
 23 the performance of the complete treatment process.

Q9 24 Indeed, at the last operation, the solution transferred  
 25 through the cake filtration may induce an increase  
 26 in the capacity of the biomass to bind zinc ions and  
 27 then reduce the experimental contact time. Moreover,  
 28 the filtration process produces a dewatering cake  
 29 which is more easily treated with the cleaning product  
 30 (HCl, 0.1 mol dm<sup>-3</sup>), thus considerably facilitating the  
 31 regeneration operation.

#### 35 4 CONCLUSION

36 Pretreatment with anionic enzymatic tension active  
 37 product and regeneration with a cleaning product,  
 38 HCl, successfully increased the performance of the  
 39 biomaterial granules and regenerated metal-saturated  
 40 granules. Complete regeneration was reached after  
 41 three cycles under optimal experimental conditions  
 42 when the biosorbent was saturated with synthetic  
 43 ZnCl<sub>2</sub> solution. The filterability behaviour of biosolids  
 44 was determined. It was shown that the optimum  
 45 concentration of biomass and pressure range was  
 46 between 50 and 120 g dm<sup>-3</sup> and 0.5 and 1 × 10<sup>5</sup> Pa,  
 47 respectively. The combination of the batch reactor  
 48 and filtration processes made it possible to increase  
 49 the performance of the complete treatment process.  
 50 The biosorption capacity of the biomass to bind Zn  
 51 ions was slightly increased and the experimental time  
 52 was considerably reduced. The integration of the  
 53 filtration process produces a dewatering cake which  
 54 considerably facilitates the regeneration operation.

#### 57 REFERENCES

58 1 Roux JC, Lhomme B, Nexton J, Lenon G and Robillon C,  
 59 Biosorption of heavy metal from polluted waters by mycelial  
 60 dead biomasses of filamentous fungus *Rhizopus arrhizus*, in  
*Proc Eur Cong Biotechnol*, Copenhagen, pp 325–328 (1990).

- 2 Sag Y, Kaya A and Kultsal T, Biosorption of lead(II), nickel(II) 61  
 and copper(II) on *Rhizopus arrhizus* from binary and ternary 62  
 metal mixtures. *Separ Sci Technol* 35:2601–2617 (2001). 63  
 3 Tsezos M, Biosorption of metals. The experience accumulated 64  
 and the outlook for the technology development. *Hydrometal- 65*  
*lurgy* 59:241–243 (2001).  
 4 Fourest E, Canal C and Roux JC, Improvement of heavy metals 66  
 biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, 67  
*Mucor miehei*, *Penicillium chrysogenum*): pH control and 68  
 cationic activation. *FEMS Microbiol Rev* 14:325–332 (1994). 69  
 5 Fu Y and Viraraghavan T, Removal of dye in aqueous solution 70  
 by the fungus *Aspergillus niger*. *Water Quality Res J Canada* 71  
 35:95–111 (2000).  
 6 Modak JM, Natarajan KA and Saha B, Biosorption of copper 72  
 and zinc using waste *Aspergillus niger* biomass. *Miner Metall 73*  
*Process* 13:52–57 (1996).  
 7 Fourest E, Serre A and Roux JC, Contribution of carboxyl 74  
 groups to heavy metal binding sites in fungal wall. *Toxicol 75*  
*Environ Chem* 54(4):1–10 (1996).  
 8 Gardea-Torresdey JL, Cano-Aguilera I, Webb R, Tiemann K 77  
 and Gutierrez-Corona F, Copper adsorption by inactivated 78  
 cells of *Mucor rouxii*: effect of esterification of carboxyl groups. 79  
*J Hazard Mater* 48:171–180 (1996).  
 9 Hafez N, Abdel-Razek AS and Hafez MB, Accumulation of 80  
 some heavy metals on *Aspergillus flavus*. *J Chem Technol 81*  
*Biotechnol* 68:19–22 (1997).  
 10 Singleton I and Simmons P, Factors affecting silver biosorption 83  
 by an industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae*. *J Chem 84*  
*Technol Biotechnol* 65:21–28 (1996).  
 11 Kuyucak N and Volesky B, Accumulation of cobalt by marine 85  
 algae. *Biotechnol Bioeng* 33:809–822 (1989).  
 12 Hao Y, Zhao Y and Ramelow GJ, Uptake of metal ions by 87  
 nonliving biomass derived from marine organisms— effect 88  
 of pH and chemical treatments. *J Environ Sci Health 89*  
 29:2235–2254 (1994).  
 13 Leusch A and Volesky B, Influence of film diffusion on cadmium 90  
 biosorption by marine biomass. *J Biotechnol* 43:1–10 (1995). 91  
 14 Khoshmanesh A, Lawson F and Prince IG, Cadmium uptake by 92  
 unicellular green microalgae. *Chem Eng J* 62:81–88 (1996). 93  
 15 Chong KH and Volesky B, Metal biosorption equilibria in a 94  
 ternary system. *Biotechnol Bioeng* 49:629–638 (1996). 95  
 16 Leung WC, Wong MF, Chua H, Lo W, Yu PHF and 96  
 Keung CK, Removal and recovery of heavy metals by bacteria 97  
 isolated from activated sludge treating industrial effluents and 98  
 municipal wastewater. *Water Sci Technol* 41:233–240 (2000). 99  
 17 Urrutia M and Beveridge TJ, Remobilization of heavy metals 100  
 retained as oxyhydroxides or silicates by *Bacillus subtilis* cells. 101  
*Appl Environ Microbiol* 59:4323–4329 (1993).  
 18 Mago R and Srivostava S, Uptake by zinc in *Pseudomonas* sp 102  
 strain UD626. *Appl Environ Microbiol* 60:2367–2370 (1994). 103  
 19 Sag Y and Kutsal T, Biosorption of heavy metals by *Zooglea 104*  
*ramigera*: use of adsorption isotherms and a comparison 105  
 of biosorption characteristics. *Chem Eng J Biochem Eng J* 60:181–188 (1995).  
 20 Thomas R and Macaskie LE, Biodegradation of tributyl 106  
 phosphate by naturally occurring microbial isolates and 107  
 coupling to removal of uranium from aqueous solution. 108  
*Environ Sci Technol* 30:2371–2375 (1996).  
 21 Mishra S, Chaudhury P and Roy G, Kinetics of Zn<sup>2+</sup> adsorption 109  
 by *Penicillium* sp. *Hydrometallurgy* 40:11–23 (1996).  
 22 Butter TJ, Evison LM, Hancock IC, Holland FS, Matis KA, 111  
 Philipson A, Sheikh AI and Zouboulis AI, The removal and 112  
 recovery of cadmium from dilute aqueous solutions by 113  
 biosorption and electrolysis at laboratory scale. *Water Res* 114  
 32:400–406 (1998).  
 23 Jaanson-Cherrier M, Guibal E, Roussy J, Belanghe B and 115  
 Lecloirec P, Vanadium (IV) sorption by chitosan: Kinetics 116  
 and equilibrium. *Water Res* 30:465–475 (1996).  
 24 Gardea-Torresdey JL, Tang L and Salvador JM, Copper 118  
 adsorption by esterified and unesterified fractions of sphagnum 119  
 peat moss and its different humic acid. *J Hazard Mater* 120  
 48:191–206 (1996).

1	25 Aksu Z and Akpınar D, Modelling of simultaneous biosorption of phenol and nickel(II) onto dried aerobic activated sludge. <i>Separ Technol</i> 21:87-99 (2000).	61
2		62
3	26 Mameri N, Boudries N, Belhocine D, Lounici H, Grib H and Pauss A, Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving <i>Streptomyces rimosus</i> biomass. <i>Water Res</i> 33:1347-1354 (1999).	63
4		64
5		65
6		66
7	27 Adour L, Belhocine D, Boudries N, Comeau Y, Pauss A and Mameri N, Zinc uptake by <i>Streptomyces rimosus</i> biomass in continuous mode. <i>J Chem Technol Biotechnol</i> 74:1089-1095 (1999).	67
8		68
9		69
10	28 McCarthy AA, Gilboy P, Walsh PK and Foley G, Characterisation of cake compressibility in dead-end microfiltration of microbial suspensions. <i>Chem Eng Comm</i> 173:79-90 (1999).	70
11		71
12	29 Karpuzcu M, Buktel D and Aydin ZS, Dewaterability, heavy metal release and reuse characteristics of Golden Horn surface sediment. <i>Water Sci Technol</i> 34(7-8):365-374 (1996).	72
13		73
14		74
15	30 Sorensen PB and Hansen JA, Extreme solid compressibility in biological sludge dewatering. <i>Water Sci Technol</i> 28(●):133-143 (1993).	75
16		76
Q10		77
17	31 Cleveland TG, Tiller FM and Lee JB, Theory of filtration of highly compactable biosolids. <i>Water Sci Technol</i> 3-4(●):299-306 (1996).	78
18		79
Q11		80
19		81
20		82
21		83
22		84
23		85
24		86
25		87
26		88
27		89
28		90
29		91
30		92
31		93
32		94
33		95
34		96
35		97
36		98
37		99
38		100
39		101
40		102
41		103
42		104
43		105
44		106
45		107
46		108
47		109
48		110
49		111
50		112
51		113
52		114
53		115
54		116
55		117
56		118
57		119
58		120
59		
60		

