

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

Mémoire de Magister

Thème

*Biosorption des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} sur
une biomasse morte la
*Streptomyces rimosus**

Présenté par M^{elle} Yous Radia

Soutenu le 06/06/2005 devant le jury suivant

Mr. C.E. CHITOUR, Président, Professeur.

Mr. E-H. BEN YUCEF, Examineur, Maître de conférence.

Mr. T. AHMED ZAID, Examineur, Maître de conférence.

Mr. A. CHERGUI, Examineur, Chargé de cours.

Mr A. SELATNIA, Promoteur, Maître de conférence.

Mme. MOHELLEBI, Co-Promoteur, Maître de conférence.

Mr. M. BENAÏSSA, Invité, Maître de conférence.

ENP-10 Avenue Pasteur, Hacen Badi-El Harrach-Alger

ملخص

هتمنا الد - م بحماية البيئة التي نعيش فيها يجعلنا نبحث عن وسيلة غير مكلفة للتخلص من المواد الضارة مثل الكاديوم و النيكل، الموجودين في المياه الملوثة من طرف المصانع . و في هذا الإطار قمنا باستعمال كتلة مي ، و هي *الستربتوميكاس ريموزوس* لمعالجة لمياه المتقلة جزئيا بالمعادن الثقيلة . بحثنا يهدف من جهة لى تقييم منتوج ثانوي (المادة المي الناتج عن صناعة المضادات الحيوية و من جهة أخرى إلى الوصول إلى هذا القدر من الضخامة نحو حماية البيئ . ، و هذا بالتطرق إلى التعرف على مختلف العوامل التي تؤثر على إمكانية امتصاص الكاديوم و النيكل لهذه الكتلة الحية المأخوذة بحالتين : خام و منشط . امتصاص المزيج كاديوم و النيكل كان هو الآخر محل للدراس .

الكلمات الجوهرية : الامتصاص، *الستربتوميكاس ريموزوس* ، الكاديوم ، النيكل

Résumé

Dans un souci permanent de protéger l'environnement dans lequel nous vivons. Nous nous devons de trouver un moyen d'élimination peu onéreux de substances nocives telles que, le cadmium et le nickel contenus dans les eaux rejetées par les industries. C'est dans cet esprit que nous nous sommes penchés sur l'utilisation d'une biomasse morte à savoir la *Streptomyces rimosus* pour le traitement des eaux faiblement chargées en métaux lourds. Notre recherche a pour but d'une part de valoriser un produit secondaire (la biomasse) issu d'un processus industriel de fabrication des antibiotiques et d'autre part d'apporter notre pierre à cet immense chantier de la protection de l'environnement et ce, en tentant à notre niveau d'identifier les différents facteurs qui influencent la capacité de biosorption du cadmium et du nickel, par cette biomasse prise sous deux états différents brut et activé. La biosorption du mélange du cadmium et du nickel a aussi été étudiée.

Mots clés : Biosorption; *Streptomyces rimosus*; Cadmium, Nickel.

Abstract

In a permanent concern to protect the environment in which we live. We must find a means of not very expensive elimination of harmful substances which are the cadmium and nickel contained in water reject by industry. For this reason we are leaning on the use of a biomass died in knowing the *Streptomyces rimosus* for the water treatment charged slightly of heavy metals. The purpose of our research is on the one hand to develop a secondary product (biomass) resulting from an industrial process of manufacture of antibiotics and on the other hand to add our contribution to this immense gantry of the environmental protection and this, while trying on our level to identify the various factors which influence the capacity of biosorption of cadmium and nickel, by this biomass taken under two states different raw and activated. The biosorption of the mixture of cadmium and nickel also was studies.

Keywords: Biosorption; *Streptomyces rimosus*; Cadmium, Nickel.

Remerciements

Louange à Dieu le tout puissant qui par sa grâce m'a permis d'en arriver à tracer les derniers mots de ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au département de génie chimique de l'école nationale polytechnique.

Je tiens à exprimer mes remerciements et ma reconnaissance à monsieur et Madame A. Selatnia, Maître de conférence, et F. Mohellebi, Maître de conférence qui ont dirigé cette étude en me faisant bénéficier de leur expérience et de leur compétence.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur C.E Chitour, Professeur, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de cette mémoire.

Que Monsieur E.-H. Ben youcef, Maître de conférence, Monsieur M. Benaïssa, Maître de conférence, et Monsieur A. Chergui, chargé de cours soient remerciés pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur. Djenet, du laboratoire de l'EMP Bordj El-Bahri, à Monsieur Habouchi chef département de laboratoire physico-chimie de Saida et à tout le personnel de ces laboratoires pour leur collaboration et pour les moyens de travail qu'ils sont mis à ma disposition.

Que toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation et à la mise au point de ce travail, que tous ceux qui m'ont aidée et soutenue trouvent ici leur témoignage de ma reconnaissance.

Nomenclature

Abréviations

Bm : biomasse,
Bm trt : biomasse traitée,
trs : tours.

Notations principales

A	Surface spécifique de la biomasse	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
b	Constante relative à l'affinité des sites d'adsorption	$\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$
C	Concentration résiduelle du métal en solution	mg/l
C_B	Concentration de biosorbant	g/l
C_e	Concentration d'adsorption à l'équilibre	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
C_0	Concentration initiale en métal	mg/l
C_s	Concentration du soluté dans la particule solide	(g/m^3)
d_p	Diamètre de la particule	m
D_u	Coefficient de diffusion intraparticulaire	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_w	Coefficient de diffusion intraparticulaire	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
E	Taux d'élimination des ions métalliques	%
H	Humidité	%
K_F	Constante caractéristique de l'équation de Freundlich	
K_1	Constante de vitesse de biosorption du premier ordre	s^{-1}
K_2	Constante de vitesse de biosorption du second ordre	$\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
K_w	Coefficient de diffusion dans la particule solide	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1/2}$
m	Masse du biomasse par unité de volume de la solution	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
M_0	Masse du biosorbant	g
M_1	Masse du biosorbant après séchage	g
M_E	Masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre	g
n	Constante caractéristique de l'équation de Freundlich	
q	Capacité de biosorption de la biomasse	mg/g
q_e	Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme de biomasse à l'équilibre	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
q_m	Quantité maximale d'ions métalliques adsorbée par unité de masse de biomasse	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
R^2	Facteur de corrélation	
S	Surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution	m^2/m^3
t	temps	min
V	Volume de la solution métallique	ml
V_0	Volume du pycnomètre	cm^3

Lettres grecques

β	Coefficient de transfert de masse externe	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
ρ_{app}	masse volumique apparente des particules solides	g/cm^3
ρ_E	masse volumique de l'éthanol	g/cm^3
$\rho_{\text{réelle}}$	masse volumique réelle des particules solides	g/cm^3
ξ	Potentiel Zêta	volt
ω	Vitesse d'agitation	trs/min

Glossaire

Antifrictions : ont les propriétés réduisent les frottements (pour un métal, un alliage).

Chromosome : Chacun des bâtonnets apparaissant dans le noyau de la cellule au moment de la division (mitose ou méiose) et résultant de la segmentation et de la condensation du réseau de chromatine.

Cohésion : Union intime des parties d'un ensemble. La cohésion d'un parti. .

Cyanure : Sel ou ester de l'acide cyanhydrique. (Les cyanures de métaux lourds forment des complexes très stables; le ferrocyanure ferrique, ou bleu de Prusse, est utilisé comme pigment.) - Groupe cyanure : le groupe $-C \equiv N$.

Ecosystème : dans un système écologique, l'ensemble des êtres vivants et leurs interactions avec le milieu naturel.

Écume : Mousse blanchâtre se formant à la surface d'un liquide agité, chauffé ou en fermentation.

Emphysème : gonflement produit par une infiltration gazeuse dans le tissu cellulaire. Dilatation exagérée et permanente des alvéoles pulmonaires pouvant entraîner la rupture de leurs cloisons.

Éruption : en médecine, évacuation subite de pus ou de sang hors d'une plaie, d'un abcès.

Faune : ensemble des animaux vivant dans un environnement déterminé

Flore : ensemble des espèces végétales d'un milieu

Fluorescence : aptitude (d'un corps) à émettre de la lumière pendant un temps court après excitation par un rayonnement.

Galvanoplastie : Opération qui consiste à déposer par électrolyse une couche de métal sur un support conducteur (protection contre l'oxydation).

Hydrophile : Groupement hydrophile, qui a tendance à rendre soluble dans l'eau la molécule à laquelle il appartient.

hydrophobe : Qui n'absorbe pas l'eau.

Itai-itai : c'est une maladie qui se caractérise par des douleurs au dos et dans les articulations, de l'ostéomalacie (rachitisme adulte), des fractures osseuses, et occasionnellement de la défaillance rénale. Cette maladie affecte le plus souvent les femmes et les facteurs de risque sont la multiparité et l'alimentation de pauvre qualité.

Létal : Qui entraîne la mort. - BIOL Gène létal: gène qui, à l'état homozygote, entraîne la mort de l'individu qui le porte. . MED Se dit de toute cause entraînant la mort du fœtus. Facteur létal provoquant l'avortement spontané. Dose létale (d'un produit toxique, d'une radiation): dose mortelle, compte tenu du poids de l'individu.

Oligo-éléments : élément métallique indispensable à la vie, que l'on trouve à l'état de traces dans les organismes vivants.

Ostéomalacie : ramollissement des os.

Ostéoporose : raréfaction du tissu osseux.

Phytoplancton : Plancton végétal.

Phréatique : GEOL Nappe phréatique : nappe d'eau souterraine, permanente ou temporaire, alimentée par les eaux d'infiltration.

Polymère : Se dit d'un composé provenant de la polymérisation des molécules d'un même composé, appelé monomère.

Polystyrène : Matière plastique synthétique obtenue par polymérisation du styrène.

Régénérer : redonner (à une substance) ses propriétés ou ses qualités antérieures.

Rhinite : Inflammation de la muqueuse nasale.

Saillie : Partie (d'un édifice) qui avance par rapport à une autre dans le plan vertical.

Scorie : résidu provenant de la fusion de minerais métalliques, de la combustion du charbon, etc.

Sphérule : petite sphère, solide qui est décrit, dans un espace à trois dimensions, par un ensemble des points situés à égale distance d'un point pris comme centre.

Tannerie : lieu où l'on tanne les peaux, où les peaux brutes des animaux sont transformées en cuir, par l'action de diverses substances (tanins, alun de chrome, naphthol...).

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction général 01

Première partie : étude théorique

Chapitre I : Pollution des eaux par les métaux lourds

I.1.Introduction.....	03
I.2.Definition des métaux lourds.....	03
I.3.Sources de pollution par les métaux lourds.....	03
I.3.1.Les sources naturelles.....	04
I.3.2. Les sources anthropiques.....	04
I.4. Forme des métaux lourds dans les eaux.....	04
I.5. Norme de rejet des métaux lourds.....	05
I.6. Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable.....	05
I.7.Pollution des eaux par le cadmium.....	06
I.7.1. Origines du cadmium.....	06
I.7.2. Propriétés physiques et chimiques du cadmium.....	06
I.7.3. Sources de contamination par le cadmium.....	07
I.7.4. Domaines d'utilisation du cadmium.....	07
I.7.5. Effets biologiques du cadmium.....	07
a) Effets biologiques pour l'homme.....	07
b) Effets biologiques vis à vis des organismes marins.....	08
I.8. Pollution des eaux par le nickel.....	08
I.8.1. Origines du nickel.....	08
I.8.2. Propriétés physico-chimiques du nickel.....	09
I.8.3.Sources de contamination par le nickel.....	09
I.8.4. Domaines d'utilisation du nickel.....	09
I.8.5.Effets biologique du nickel.....	10
a) Effets biologiques pour l'homme.....	10
b) Effets biologiques vis à vis des organismes marins.....	11

Chapitre II : Procédés de traitement des eaux métallifères

II.1. Introduction.....	12
II.2. Les méthodes classiques.....	12
II.2.1. L'échange d'ions.....	12
II.2.2. La neutralisation.....	13
II.2.3. La précipitation chimique.....	13
II.2.4. La flottation.....	14
II.2.5. La coagulation.....	14
II.2.6. La floculation-coagulation.....	14
II.2.7. L'osmose inverse.....	14
II.3. Les méthodes électrochimiques.....	15
II.3.1. L'électrolyse.....	15
II.3.2. L'électrodialyse.....	15
II.3.3. Electrolyse- électrodialyse.....	16
II.4. L'adsorption.....	16
II.5. Conclusion.....	16

Chapitre III : La biosorption des métaux lourds

III.1. Introduction.....	17
III.2. Définition de la biosorption	17
III.3. Biosorption et ses domaines d'application.....	17
III.4. Résultats des principaux travaux antérieurs effectués sur la biosorption.....	18
III.5. Mécanisme de biosorption.....	19
III.6. La biomasse sélectionnée.....	19
III.7. Structure chimique de la paroi cellulaire de la <i>Streptomyces rimosus</i>	19
III.7.1. Le peptidoglycane.....	20
III.7.2. L'acide teichoïque.....	21

Chapitre IV : Généralités sur L'adsorption

IV.1 Introduction.....	22
IV.2 Définition d'adsorption.....	22
IV.3 Phénomènes d'adsorption.....	22
IV.3.1 Types de liaisons mises en jeu dans l'adsorption.....	22
IV.3.1.1 Forces de nature physique.....	23
IV.3.1.2 Forces de nature chimique.....	23
IV.3.2 Types d'adsorption.....	23
IV.4 Facteurs influençant l'adsorption.....	23
VI.4.1 Structure de l'adsorbant.....	23
VI.4.2 Orientation des molécules adsorbées.....	23
VI.4.3 Nature de l'adsorbant.....	24
IV.5 Mécanisme d'adsorption	24
IV.6 Désorption.....	24
IV.7 Principaux types d'absorbants.....	24
IV.7.1 Gels de silice.....	24
IV.7.2 Alumines activées.....	24
IV.7.3 Charbons actifs.....	24
IV.7.4 Zéolites.....	25
IV.8. Domaine d'application de l'adsorption.....	25
IV.9 Isothermes d'adsorption et modèles de diffusion.....	25
IV.9.1 Isothermes d'adsorption	25
IV.9.1.1 Modèle de Langmuir.....	26
IV.9.1.2 Modèle de Freundlich.....	26
IV.9.2 Cinétiques d'adsorption.....	26
IV.9.2.1 Modèle de transfert de matière externe	27
IV.9.2.2 Modèle de transfert de matière intraparticulaire.....	28
IV.9.2.3 Modèles cinétiques.....	29

Deuxième partie : étude expérimentale

Chapitre V : Caractéristiques du biosorbant

V.1. Introduction.....	31
V.2. Prétraitements du biosorbant.....	31
V.2.1. Prétraitement physique.....	31
V.2.2. Prétraitement chimique.....	31
V.3. Caractérisation physico-chimique du biosorbant.....	31
V.3.1. Analyse granulométrique.....	31
V.3.2. Humidité.....	32

V.3.3 Masse volumique apparente.....	33
V.3.4 Masse volumique réelle.....	33
V.3.5 Surface spécifique par unité de volume de la solution.....	34
V.3.6 Surface spécifique par unité de masse des particules.....	34
V.3.7 Potentiel zêta ou potentiel électrocinétique.....	34
V.3.8 Différentes caractéristiques physiques du biosorbant.....	35
V.3.9 Analyse structurale par spectroscopie Infra Rouge.....	35
V.3.11 Analyse élémentaire de la biomasse brute.....	39
V.3.12 Analyse par le microscope électronique à balayage.....	39

Chapitre VI : Etude expérimentale de biosorption du cadmium et du nickel sur une biomasse mycélienne morte la *sterptomyces rimosus*.

VI.1 Introduction.....	41
VI.2 Origine des solutions métalliques et techniques d'analyse.....	41
VI.3 Etude cinétique de la biosorption.....	42
VI.3.1 Détermination de la capacité maximale d'adsorption.....	42
VI.3.2 Modèle cinétique.....	44
VI.3.3 Modèle diffusionnels.....	46
VI.4 Effet du pH initial sur la biosorption du cadmium et du nickel.....	49
VI.5 Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption des ions Cd^{+2} et Ni^{+2}	51
VI.6 Influence de la concentration en biomasse.....	52
VI.7 Influence de la concentration initiale en ions Cd^{+2} et Ni^{+2}	53
VI.8 Analyse des isothermes d'adsorption.....	53

Chapitre VII : Etude expérimentale de la biosorption du mélange cadmium- nickel par la biomasse traitée

VII.1- Introduction.....	56
VII.2 Etude cinétique.....	56
VII.2.1 Détermination de la capacité maximale d'adsorption.....	56
VII.2.2 Modèle cinétique.....	57
VII.2.3 Modèle diffusionnel.....	58
VII.3 Influence du pH initial sur la biosorption du mélange cadmium- nickel.....	60
VII.4 Influence de la vitesse d'agitation.....	61
VII.5 Influence de la concentration du biosorbant.....	62
VII.6 Influence de la concentration initiale en ions Cd^{+2} et Ni^{+2}	63
VII.7 Analyse des isothermes d'adsorption.....	64
VII.7 Etude comparative des deux cas.....	67
VII.7.1 L'étude cinétique.....	67
VII.7.2 Influence du pH, de la vitesse d'agitation, de la concentration de la biomasse et de la concentration initiale du métal.....	68
VII.7.3 Isotherme d'adsorption.....	68

Conclusion générale

Bibliographie

Annexe

Liste des figures

Figure III.1	Enveloppe des bactéries Gram-positives.....	20
Figure III.2	Architecture du peptidoglycane.....	20
Figure III.3	Structure chimique de l'acide teïchoïque.....	21
Figure IV.1	Représentation des deux types d'isothermes.....	25
Figure IV.2	Représentation des étapes de biosorption.....	27
Figure V.1	Analyse granulométrique de la biomasse brute et de la biomasse traitée avec NaOH 0,1 N.....	32
Figure V.2	Spectre Infra rouge de la biomasse brute.....	37
Figure V.3	Spectre Infra rouge de biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).....	38
Figure V.4	Biomasse mycélienne brute observée au microscope électronique à balayage (x 5000).....	40
Figure VI.1	Evolution de la capacité de biosorption du Cd^{2+} et du pH en fonction du temps.....	43
Figure VI.2	Evolution de la capacité de biosorption du Ni^{2+} et du pH en fonction du temps.....	44
Figure VI.3	Constante de vitesse K_1 de biosorption du Cd^{2+} pour une biomasse brute et traitée..	45
Figure VI.4	Constante de vitesse K_1 de biosorption du Ni^{2+} pour une biomasse brute et traitée..	45
Figure VI.5	Constante de vitesse K_2 de biosorption du Cd^{2+} Ni^{2+} pour la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).....	45
Figure VI.6	Variation de C/C_0 en fonction du temps pour les ions Cd^{2+}	47
Figure VI.7	Variation de C/C_0 en fonction du temps pour les ions Ni^{2+}	47
Figure VI.8	Variation de q/q_0 en fonction du temps pour les ions Cd^{2+}	48
Figure VI.9	Variation de q/q_0 en fonction du temps pour les ions Ni^{2+}	48
Figure VI.10	Variation de $\log_{10} (1 - (q/q_e)^2)$ en fonction du temps.....	48
Figure VI.11	Modèle diffusionnels et cinétique d'adsorption du Cd^{2+} par la biomasse traitée.....	49
Figure VI.12	Effet du pH initial sur les capacités de biosorption du Cd^{+2} sur la biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).....	50
Figure VI.13	Effet du pH initial sur les capacités de biosorption du Ni^{+2} sur la biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).....	50
Figure VI.14	Effet de la vitesse d'agitation sur les capacités de biosorption du Cd^{+2} sur la biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).....	51
Figure VI.15	Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption du Ni^{+2} sur la biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).....	51
Figure VI.16	Effet de la concentration de la biomasse sur la capacité de biosorption du Cd^{+2} sur biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).....	52
Figure VI.17	Effet de la concentration de la biomasse sur la capacité de biosorption du Ni^{+2} sur la biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH.....	52
Figure VI.18	Influence de la concentration initiale en ions Cd^{+2} sur la capacité de biosorption d'une biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).....	53
Figure VI.19	Influence de la concentration initiale en ions Ni^{+2} sur la capacité de biosorption d'une biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).....	53
Figure VI.20	Données d'équilibre d'adsorption des ions Cd^{+2} sur une biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).....	54
Figure VI.21	Données d'équilibre d'adsorption des ions Ni^{+2} sur une biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).....	54
Figure VI.22	Isotherme de Langmuir du Cd^{+2} pour la biomasse brute et traitée avec NaOH (0,1 N).....	54
Figure VI.23	Isotherme de Langmuir du Ni^{+2} pour une biomasse brute et traitée avec NaOH (0,1 N).....	54

Figure VI.24	Isotherme de Freundlich Cd^{+2} pour une biomasse brute et traitée avec NaOH (0,1 N).....	55
Figure VI.25	Isotherme de Freundlich Ni^{+2} pour une biomasse brute et traitée avec NaOH (0,1 N).....	55
Figure VII.1	Evolution du pH et de la capacité de biosorption du Cd^{+2} et Ni^{+2} simultanément en fonction du temps.....	56
Figure VII.2	Constante de vitesse du premier ordre de biosorption du mélange Cd^{2+} et Ni^{2+} pour une biomasse traitée.....	57
Figure VII.3	Constante de vitesse du deuxième ordre de biosorption du mélange Cd^{2+} et Ni^{2+} pour une biomasse traitée.....	57
Figure VII.4	Variation de C/C_0 en fonction du temps	58
Figure VII.5	Variation de q/q_0 en fonction du temps	59
Figure VII.6	Variation de $\log_{10} (1 - (q/q_e)^2)$ en fonction du temps.....	59
Figure VII.7	Modèle diffusionnels et cinétique d'adsorption du Cd^{2+} par la biomasse traitée.....	60
Figure VII.8	Modèle diffusionnels et cinétique d'adsorption du Ni^{2+} par la biomasse traitée.....	60
Figure VII.9	L'influence du pH initial de la solution de la biomasse traitée sur la biosorption du mélange Cd^{2+} et Ni^{2+}	61
Figure VII.10	L'influence de la vitesse d'agitation de la biomasse traitée sur la biosorption du Cd^{2+} et Ni^{2+}	62
Figure VII.11	L'influence de la concentration de la biomasse traitée sur le taux de biosorption du mélange Cd^{2+} et Ni^{2+}	62
Figure VII.12	Influence de la concentration initiale en ions Cd^{+2} sur la capacité de biosorption Cd^{+2} et Ni^{+2} de la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).....	63
Figure VII.13	Variation de la capacité de biosorption du Cd^{+2} et du Ni^{+2} en fonction des concentrations initiales du Ni^{2+}	64
Figure VII.14	Variation des capacités d'adsorption du Cd^{+2} et du Ni^{+2} en fonction de leurs concentrations à l'équilibre. Cas $C_0 (Cd^{++})= C_0 (Ni^{++})= 100$ mg/l.....	65
Figure VII.15	Variation des capacités d'adsorption du Cd^{+2} et du Ni^{+2} en fonction de leurs concentrations à l'équilibre.....	65
Figure VII.16	Isotherme de Langmuir du mélange Cd^{+2} et Ni^{+2}	66
Figure VII.17	Isotherme de Freundlich du mélange Cd^{+2} et Ni^{+2}	66
Figure VII.18	Cinétique des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} sur les deux états de la biomasse.....	68
Figure VII.19	Représentation des variations des capacités d'adsorption en fonction des concentrations initiales de chaque métal pour chaque cas étudié.....	69

Liste des tableaux

Tableau I.1	Les valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde
Tableau I.2	Forme de quelques métaux lourds dans les eaux.
Tableau I.3	Normes de rejets des métaux
Tableau I.4	Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable
Tableau I.5	Propriétés physiques et chimiques du Cadmium
Tableau I.6	Propriétés physico-chimiques du nickel
Tableau IV.1	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique
Tableau V.1	Humidité (%) des biomasses sous deux états différents
Tableau V.2	Masse volumique apparente de la biomasse prise sous deux états différents
Tableau V.3	Récapitulatif des résultats obtenus
Tableau V.4	Masse volumique apparente de la biomasse prise sous deux états différents.
Tableau V.5	Caractéristiques physiques du biosorbant.
Tableau V.4	Bande d'absorption infra- rouges et leurs groupements fonctionnels correspondants.
Tableau V.5	Pourcentage massique de la biomasse en matières organiques
Tableau V.6	Pourcentage massique de la biomasse en matières inorganiques
Tableau VI.1	Planification des essais de biosorption
Tableau VI.2	Caractéristiques des composés complexes utilisés.
Tableau VI.3	Valeurs de constantes de vitesse de biosorption du Cd^{+2} et Ni^{+2} sur les biomasses.
Tableau VI.4	Valeurs des coefficients de transfert de matière externe.
Tableau VI.5	Valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaires β , D_w et D_u .
Tableau VI.6	Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich.
Tableau VII.1	Valeurs des constantes de vitesses de biosorption du mélange Cd^{+2} et Ni^{+2} .
Tableau VII.2	Valeurs des coefficients de transfert de masse externe.
Tableau VII.3	Les valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaires et extraparticulaire.
Tableau VII.4	Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich.
Tableau VII.5	Influence du pH, C_b , et vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption des ions métalliques.

Introduction générale

La pollution des eaux par les métaux lourds suscite, à l'heure actuelle, une grande inquiétude. En effet, les métaux lourds en particulier le cadmium et le nickel posent un sérieux problème de santé publique. Ils sont toxiques même à faibles concentrations et ils ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire.

L'industrie est responsable de la quasi totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau. La nécessité de réduire ces rejets fait appel à des techniques de traitement tels que la précipitation, l'électrolyse, l'échange d'ions, l'adsorption, qui ont pour inconvénient majeur d'être des méthodes relativement coûteuses.

L'évolution des règlements en matière de rejets industriels et les considérations économiques ont donc motivé de nouvelles recherches dans le domaine du traitement des rejets industriels. Depuis une vingtaine d'années, différents chercheurs ont montré que des matériaux biologiques comme la biomasse sont capables de fixer les métaux lourds par biosorption.

Certains champignons filamenteux ainsi que certains autres micro-organismes tels que les bactéries, les algues, les levures ont la propriété de piéger les cations métalliques en solution aqueuse, même à l'état de biomasse morte, et ce, grâce à la composition particulière de leurs parois.

Certains établissements industriels produisent des composés par voie biochimique, tels que les producteurs d'enzymes, d'acides organiques, d'antibiotiques ou de certaines vitamines. Les procédés utilisés dans l'obtention de ces différents composés sus-cités, rejettent des boues de mycélium.

Il est donc particulièrement judicieux de mettre au point un procédé économique qui utiliserait ces sous produits pour effectuer la dépollution des eaux industrielles chargées en divers métaux lourds.

Cette étude vise à valoriser des rejets solides issus de la fermentation d'antibiotiques à l'échelle industrielle. Les essais porteront plus particulièrement sur l'étude de la capacité sorptionnelle d'une bactérie morte la *Streptomyces rimosus* vis à vis du cadmium et du nickel dissous dans l'eau.

A cet effet, nous avons subdivisé notre mémoire en deux parties :

La première partie de ce travail permet de nous familiariser avec les métaux lourds, de situer leur degré de toxicité sur l'environnement et sur l'homme, de définir leur mode d'élimination. Cette partie est, de ce fait, basée sur quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation des différentes activités industrielles qui génèrent une pollution des eaux par les métaux lourds en général puis par le cadmium et le nickel en particulier. L'effet de pollution sur la santé de l'homme, sur la flore et sur la faune y est aussi abordé.

Nous traitons, dans le deuxième chapitre, les différents procédés de traitement des eaux métallifères.

Dans le troisième chapitre, nous parlons de la technique de la biosorption et des principaux travaux antérieurs effectués sur l'élimination du cadmium et du nickel par la biomasse sélectionnée qu'est la *Streptomyces rimosus*.

Le quatrième chapitre donne brièvement quelques notions de base sur l'adsorption.

La deuxième partie de ce travail concerne l'étude expérimentale, et elle est basée sur trois chapitres :

-Le cinquième chapitre porte sur la caractérisation physico-chimique et structurale du biosorbant utilisé.

-Le sixième chapitre concerne l'étude expérimentale de la biosorption du cadmium et du nickel sur la *Streptomyces rimosus*, en basant sur :

↳ L'étude cinétique d'adsorption en batch, et sur la détermination des différents paramètres liés à la cinétique,

↳ L'impact de différents paramètres physiques et chimiques sur les performances sorptionnelles de la biomasse utilisée,

↳ L'étude des isothermes d'adsorption, et sur l'application des modèles de Langmuir et de Freundlich à ce type d'adsorption.

Enfin, dans le dernier chapitre de ce travail, nous avons étudié la biosorption du mélange cadmium- nickel par la biomasse traitée, en traitant les mêmes paramètres du chapitre six.

Notre étude se termine par une conclusion générale et par une ouverture vers d'autres améliorations de l'application de la biosorption dans la technique de la dépollution des eaux métallifères. L'objectif est l'obtention d'eaux propres et ce, de manière propre et efficace tant du point de vue économique et que du point de vue énergétique.

Chapitre I : *Pollution des eaux par les métaux lourds*

I.1.Introduction

Depuis le milieu du XIX^e siècle, l'évolution extraordinaire qu'a connu l'industrie chimique a suscité, le rejet brutal et massif de résidus toxiques comme les métaux lourds dans l'environnement et a, peu à peu, conduit à l'apparition de risques nouveaux, encore mal évalués, pour l'équilibre des écosystèmes. La dégradation de l'environnement est, en fait, générale et concerne tous les milieux (air, eau et sol).

Une gamme importante de technologies physico-chimiques est disponible pour décontaminer l'environnement. Un inventaire global des sources de contamination de l'environnement en général et de l'eau en particulier par les métaux lourds existe.

I.2.Définition des métaux lourds

Les métaux lourds ont des définitions multiples qui dépendent du contexte dans lequel on se situe.

D'un point de vue scientifique et technique, Un métal lourd peut être défini comme [1] :

- Un métal ayant une densité supérieure à 5,
- Un métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$),
- Un métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles.

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement *lourds* (exemple le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation « *éléments en traces métalliques* » ou *éléments traces* [2]. Dans certaines publications anciennes, l'appellation de « *métal pesant* » est souvent utilisée [3].

Certains métaux peuvent être essentiels à la vie à très faibles doses (oligo-éléments : le sodium, le magnésium, le calcium ...), car ils sont impliqués dans le métabolisme cellulaire, mais ils sont tous potentiellement toxiques à forte concentration. Parmi les métaux non essentiels à la vie, il faut citer les métaux lourds comme le cadmium, le mercure, le plomb, le nickel [4].

I.3. Sources de pollution par les métaux lourds

Quel est l'impact de la présence de métaux lourds sur l'environnement ? C'est une question qui peut paraître à certains égards incongrus dans la mesure où les métaux lourds sont introduits dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines.

I.3.1. Les sources naturelles

Si l'on s'intéresse aux effets sur la santé de quelques microgrammes de métal, les gisements des métaux lourds au sein de la biosphère se chiffrent par millions de tonnes. Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement. Les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou dans les sédiments océaniques [3].

Ces gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels à trois occasions :

- Lors de l'exploitation des mines,
- Lors de l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments,
- Lors des éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines. On estime que les volcans libèrent en moyenne annuellement dans le monde près de 800 à 1.400 tonnes de cadmium.

Il y a donc des sources de contamination naturelles. Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air, océan.

I.3.2. Les sources anthropiques

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds existants. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques de ces métaux et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures...) [3,5].

Le tableau (I.1), ci-dessous, met en évidence l'importance des émissions de métaux lourds par deux voies différentes.

Tableau (I.1) : Les valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde [1,3]

Elément	Flux lié à l'homme (Tonne/année)	Flux naturel (Tonne/année)
Cuivre	35.000	28.000
Cadmium*	53.000	31000
Zinc	132.000	45.000
Plomb	331.000	12.000
Nickel*	52.000	29.000

I.4. Forme des métaux lourds dans les eaux

Les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous les formes suivantes [6] :

- Colloïdale,
- Soluble,
- En suspension,

Le tableau (I.2) qui suit indique les différentes formes sous lesquelles on retrouve les métaux lourds dans les eaux [1].

Tableau (I.2) : Formes de quelques métaux lourds dans les eaux. [1].

Métaux lourds	Symbole chimique	Formes des métaux dans les eaux	
Cadmium*	Cd total	-Cd en suspension	
		dissous	-Sous forme ionique
			-Sous forme complexe
Chrome	Cr total	-Cr en suspension (Cr(OH) ₃)	
		dissous	-Cr ⁺⁶
			-Cr ⁺³
Plomb	Pb total	-Pb en suspension (phosphate, carbonate, hydroxyde, sulfure)	
		-Pb dissous (Pb ⁺²)	
Cuivre	Cu total	-Cu en suspension	
		dissous	-Sous forme ionique Cu ⁺² essentiellement mais possibilité de Cu ⁺¹
			-Sous forme complexe
Etain	Sn total	-Sn en suspension (oxyde, ...)	
		-Organostannique	
		-Sn dissous Sn ⁺² , Sn ⁺⁴	
Nickel*	Ni total	-Ni en suspension [Ni(OH) ₂ , cyanure de Ni, carbonate]	
		dissous	-Ni ionique Ni ⁺²
			-Ni complexe (cyanuré, EDTA, ...)

I.5. Normes de rejet des métaux lourds

Pour chaque pays, des normes de rejet des eaux résiduaires ont été établies en donnant la concentration maximale que pourraient contenir ces eaux pour chaque métal jugé nocif à l'environnement [7]. Le tableau (I.3) présente les teneurs limites en métaux lourds dans les ordures ménagères (déchet sec), dans les boues d'épuration, dans les eaux industrielles et dans les égouts publics.

Tableau (I.3) : Normes de rejets des métaux [7,8]

Métal	Teneur moyenne dans les eaux industrielles (mg/l)	Teneur moyenne dans les ordures ménagères (g/t)	Teneur moyenne dans les sols secs (mg/kg)	Teneur moyenne dans les boues d'épuration [g/tMS]*	Teneur moyenne dans les égouts Publics (mg/kg)
Cadmium*	0.2	1.6	3	10	0.1
Chrome	3	-	200	1000	2
Mercuré	0.01	1	1.5	10	-
Nickel*	5.0	48	75	200	2
Plomb	1.0	800	300	80	0.5
Zinc	5.0	-	300	300	2

(*) g/t MS : gramme par tonne de matière en suspension

I.6. Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable

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

Tableau (I.4) : Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable [9]

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

I.7. Pollution des eaux par le cadmium

I.7.1. Origines du Cadmium

Le cadmium est probablement le premier métal qui n'a pas été découvert directement à partir d'un minerai mais bien d'un composé d'un autre métal. C'est en Allemagne, vers 1817, que le cadmium fut isolé par quatre chimistes, Strohmeyer, Hermann, Karsten et Meissner, opérant d'ailleurs séparément.

Le mot *cadmium*, dérive du mot à la fois grec et latin *cadmia*. Ce dernier désignait, d'une part le minerai de zinc oxydé donnant naissance au nom *calamine*, et d'autre part, les dépôts de poussières et d'oxydes métalliques (les cadmies) formés sur les parois des fours métallurgiques, connu sous le mot de « *cadmia fornacum* » [4].

I.7.2. Propriétés physiques et chimiques du Cadmium

Le tableau (I.5), ci dessous, met en relief certaines propriétés physico-chimiques du cadmium

Tableau (I.5) : Propriétés physiques et chimiques du Cadmium [10]

Symbole chimique	Cd
Aspect	Blanc brillant, légèrement bleuté
Masse atomique	112,41 g/mole
Numéro atomique	48
Température de fusion	321°C
Température d'ébullition	766°C
Masse volumique liquide (321°C)	8,37 g/cm ³
Masse volumique solide (20°C)	8,65 g/cm ³
Densité	8,64
Solubilité	Soluble dans l'acide nitrique dilué et l'acide sulfurique concentré
Minerai d'origine	Scories du zinc
Rayon atomique	1,41 Angström

I.7.3. Sources de contamination par le cadmium

Le cadmium est un métal relativement rare. Ses réserves sont dispersées. Seule une faible proportion est exploitée. La concentration moyenne en cadmium de la croûte terrestre est de l'ordre de 0,15 mg/Kg. Il est présent dans la nature principalement dans les minerais de zinc mais rarement sous forme de minéral pur. Dans les eaux naturelles, le cadmium se rencontre principalement dans les dépôts de sédiments et dans les particules en suspension [9].

Les sources d'émission du cadmium sont les fonderies de zinc, la métallurgie (fabrication d'alliages,...), la combustion de combustibles fossiles, les industries de la céramique et de la peinture (Il est utilisé dans les pigments pour les peintures) [11].

I.7.4. Domaines d'utilisation du cadmium

En raison de ses propriétés physico-chimiques, le cadmium est utilisé dans différents domaines industriels.

- Il entre dans la composition d'alliage dont il abaisse le point de fusion et dans la composition d'alliages antifriction,
- Il est utilisé pour la commande des réacteurs nucléaires et le blindage d'appareils de mesure,
- Le sel de cadmium est employé dans la photographie, la fabrication des feux d'artifice, le caoutchouc et la porcelaine [10],
- Il est utilisé pour protéger l'acier contre la corrosion (cadmiage),
- Il est utilisé comme stabilisant pour les plastiques et les pigments où les meilleurs colorants sont à base de cadmium [12].

I.7.5. Effets biologiques du cadmium

a) Effets biologiques pour l'homme

Sources d'exposition :

Il est bien absorbé par inhalation, par contre l'absorption gastro-intestinale est faible. Il n'est pas absorbé par la peau.

En dehors de l'exposition professionnelle, il est aussi présent dans [13] :

- 1-Les aliments,
- 2-La fumée de cigarette,
- 3-L'air atmosphérique urbain,
- 4-Le lichen et la mousse (ils accumulent le cadmium de même que les autres métaux lourds).

Intoxication aiguë :

1. Fièvre des fondeurs :

L'inhalation de fumées d'oxyde de cadmium, générées lorsque le cadmium métallique ou des éléments cadmiés sont portés à haute température, entraîne des symptômes semblables à ceux de la fièvre des fondeurs qui ressemble à un état grippal débutant. Le traitement est uniquement symptomatique [14].

2. Atteinte pulmonaire :

L'exposition à des niveaux plus élevés peut causer de sérieux dommages pulmonaires et ultimement la mort.

Les fumées d'oxyde de cadmium sont des irritants pulmonaires sévères ; les poussières de cadmium sont des irritants moins puissants que les fumées [13].

Intoxication chronique :

1. Atteinte rénale :

L'exposition chronique au cadmium, par inhalation ou ingestion, a comme conséquence des atteintes rénales qui peuvent continuer de progresser même après la cessation de l'exposition.

2. Atteinte pulmonaire :

L'exposition de longue durée par inhalation à de bas niveaux peut causer une diminution de la fonction pulmonaire et de l'emphysème.

3. Atteinte osseuse :

Même si l'absorption par ingestion est basse, l'exposition chronique à des niveaux élevés de cadmium dans la nourriture a causé des désordres osseux, incluant l'ostéoporose et l'ostéomalacie. L'ingestion à long terme, par une population japonaise, d'eau et de nourriture contaminées par le cadmium, a été associée à une condition incapacitante, la maladie "itai-itai".

4. Divers :

Les autres conséquences de l'exposition chronique au cadmium sont: l'anémie, la décoloration jaunâtre des dents, la rhinite, l'ulcération occasionnelle du septum nasal, dommages du nerf olfactif et la perte de l'odorat [13].

Cancérogenèse et mutagenèse :

Plusieurs composés inorganiques du cadmium causent des tumeurs malignes chez l'animal.

L'exposition professionnelle au cadmium peut être considérée comme responsable d'une augmentation significative du cancer du poumon. Le Centre de Recherche International sur le Cancer a déterminé qu'il y a suffisamment de preuves chez l'homme quant à la cancérogénicité du cadmium et de ses composés.

Il s'avère également que le cadmium a la capacité de modifier le matériel génétique, en particulier les chromosomes [13].

b) Effets biologiques vis à vis des organismes marins

Le cadmium ne présente pas de toxicité aiguë pour les organismes marins à des concentrations susceptibles d'être rencontrées dans le milieu marin. Des concentrations de 0,05 à 1,2 µg/l peuvent provoquer des effets physiologiques pour les larves de crustacés (respiration, stimulation enzymatique) et des inhibitions de croissance pour le phytoplancton [15].

I.8. Pollution des eaux par le nickel

I.8.1. Origines du nickel

Pendant plusieurs milliers d'années, le nickel fut utilisé dans les pièces de monnaie sous forme d'alliages nickel-cuivre, mais il ne fut considéré comme un élément à part entière qu'à partir de 1751, lorsque le chimiste suédois Axel Frederik Cronstedt l'isola à partir du minerai de niccolite., et ce n'est qu'au XIX^e siècle que l'on commença à l'extraire industriellement, d'abord en Norvège, puis en Nouvelle-Calédonie à la suite de la découverte par le Français Jules Garnier d'importants gisements de garniérite. À la fin du siècle, la découverte des gisements de la région

de Sudbury, au Canada, a permis à ce pays de devenir, et de rester, le premier producteur occidental de nickel [10].

Ce n'est que vers 1890 que l'on commença à introduire le nickel comme élément d'alliage dans l'acier et la fonte pour améliorer leurs caractéristiques mécaniques. Le nickel est abondant dans les météorites et à l'intérieur du globe terrestre (manteau et noyau). Il occupe la 24^{ème} place dans l'ordre d'abondance des éléments minéraux de la croûte terrestre [4].

I.8.2. Propriétés physico-chimiques du nickel

Le nickel se présente comme un mélange de 5 isotopes stables avec des masses atomiques relatives de 58, 60, 61, 62, 64. Le tableau (I.6) regroupe quelques caractéristiques physico-chimiques du nickel.

Tableau (I.6) : Propriétés physico-chimiques du nickel [10]

Symbole chimique	Ni
Aspect	métal blanc brillant, relativement dur, malléable et ductile
Masse atomique	58.71 g/mole
Numéro atomique	28
Température de fusion	1453°C
Température d'ébullition	2732°C
Masse volumique solide (20°C)	7.52 g/cm ³
Densité	8,9
Solubilité	soluble dans l'acide nitrique dilué, et ne réagit pas avec les bases
Minerai d'origine	météorites
Rayon atomique	1,15 Angsröm

I.8.3. Sources de contamination par le nickel

Le nickel est un élément naturel présent dans certains minerais, dont les plus connus sont les sulfures (pentlandite (NiFeS₂), chalcopyrite (CuFeS₂), pyrolite (Fe₇S₈), les oxydes, les silicates et les arsenicaux) [16].

L'oxydation des dépôts naturels de pyrites contenant du nickel peut entraîner une augmentation de la teneur en nickel dans les eaux souterraines. Cette oxydation peut se produire lorsque le niveau de la nappe phréatique s'abaisse ou en cas de lessivage des nitrates du sol.

I.8.4. Domaines d'utilisation du nickel

On utilise le nickel principalement sous forme d'alliages (c'est l'élément d'addition le plus employé dans les alliages modernes). Il apporte à l'acier une grande résistance mécanique (aciers utilisés en construction), une importante résistance à la corrosion (aciers inoxydables), une résistance aux hautes températures (aciers réfractaires, superalliages). L'acier au nickel, qui contient en général de 2 à 4 p. 100 de nickel, est par exemple utilisé dans la fabrication de pièces automobiles (essieux, vilebrequins, embrayages, soupapes, tiges).[10]

Avec le chrome (20 p. 100), le nickel forme des alliages résistants aux températures élevées. Allié au cuivre, il forme le Monel et les cupronickels alliages contenant moins de 50 p. 100 de nickel. Jadis, les pièces de monnaie en nickel étaient constituées d'un alliage contenant 25 p. 100 de nickel et 75 p. 100 de cuivre. Les cupronickels, résistants à l'eau de mer, sont actuellement utilisés dans les condenseurs sur les navires [4].

Le nickel est le constituant primordial des accumulateurs nickel-cadmium. Il est très employé dans les dispositifs électroniques et comme revêtement protecteur et ornemental pour les autres métaux, en particulier pour le fer et l'acier.

Finement divisé, le nickel absorbe 17 fois son volume d'hydrogène et sert ainsi de catalyseur dans de nombreux procédés, tels que l'hydrogénation des huiles.

I.8.5. Effets biologiques du nickel :

a) Effets biologiques pour l'homme

Sources d'exposition :

Le nickel est un oligo-élément indispensable à l'organisme, mais à doses élevées, il devient toxique.

En dehors de l'exposition professionnelle, il est aussi présent dans [17] :

1. L'eau :

Le nickel pénètre dans les eaux souterraines et les eaux de surface en provenance de la dissolution de roches et des sols, des cycles biologiques, des retombées radioactives atmosphériques, des procédés industriels. Les pluies acides ont une tendance à mobiliser le nickel du sol et à augmenter la concentration en nickel des eaux souterraines, menant éventuellement à une consommation accrue et par la même à une toxicité possible chez les micro-organismes, plantes, et animaux. L'eau potable contient habituellement moins de 20 µg de nickel par litre

2. L'Air :

Le nickel entre dans l'atmosphère à partir de sources naturelles telles que les émissions volcaniques et les poussières poussées par le vent provenant de l'érosion des roches et des sols, de la combustion de carburants, d'émissions d'opérations d'extraction et de raffinage, de la consommation du métal dans les procédés industriels, et de l'incinération de rebuts.

Des concentrations atmosphériques substantielles de nickel sont dérivées de la cendre volante produite par les centrales au charbon. Du nickel dérivé du pétrole est relâché dans l'environnement dans les émissions des véhicules automobiles

Intoxication aiguë :

1. Intoxication Aiguë par le Nickel Carbonyle :

L'inhalation accidentelle de nickel carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$ cause généralement des effets toxiques aigus en 2 étapes:

a- Symptômes Immédiats (maux de tête, vertiges, nausées, vomissements, insomnie) qui persistent quelques heures.

b- Symptômes à Retardement (serrements thoraciques, toux non productive, perturbations visuelles, vertiges, faiblesse, lassitude...etc.)

2. Pneumonie Aigue au Nickel :

L'inhalation accidentelle de particules métalliques de nickel peut causer une pneumonie. Par exemple, un soudeur est mort d'un syndrome de détresse respiratoire aigu après avoir inhalé des fumées de fines particules de nickel produites par un procédé de soudure métallique à arc [18].

Intoxication chronique

1. Effets Allergiques :

Une des causes les plus fréquentes de la dermatite de contact dans le monde entier est l'allergie aux alliages et composés du nickel.

La sensibilisation cutanée se produit fréquemment suite à des expositions aux :

- pièces de monnaie contenant du nickel,
- bijoux,
- boîtes de montre,
- attaches de vêtements.

2. Effets Respiratoires :

L'insuffisance respiratoire chronique peut se développer à la suite d'une intoxication aigue au Ni(CO)₄. Chez des ouvriers du nickel, dans des usines de plaquage, ou dans des ateliers de soudure, l'inhalation de poussières et d'aérosols irritants contenant du nickel peut contribuer à des maladies respiratoires chroniques incluant l'asthme, la bronchite, la pneumoconiose [17].

Cancérogenèse

Les études épidémiologiques ont démontré une mortalité accrue par carcinomes du poumon et des cavités nasales chez les ouvriers de raffineries de nickel.

Le nickel s'accumule dans la muqueuse nasale chez les ouvriers exposés. Sa concentration est proportionnelle à la durée de l'exposition; puisque sa demi-vie biologique est de trois ans et demi, sa concentration demeure élevée même après la cessation de l'exposition.

Le mécanisme par lequel le nickel exerce son action cancérogène n'est pas connu parce que ses dérivés sont habituellement de basse activité mutagénique. Il est possible que les sels bivalents interfèrent avec les mécanismes de réparation de l'ADN [16].

b) Effets biologiques vis à vis des organismes marins

La toxicité du nickel pour les organismes marins est considérée comme faible. Cette toxicité devient significative pour des concentrations qui varient entre 0,03 et 0,107 mg/l chez les mollusques d'eau de mer. Pour les vairons, des concentrations de 0,73 mg/l cause une réduction significative de la production des œufs [16].

Chapitre II : Procédés de traitement des eaux métallifères

II.1. Introduction

L'eau doit être dans un état tel que les organismes puissent y vivre, se développer et se reproduire sans entraves. Pour atteindre ce but, il est essentiel que les apports de polluants vers les eaux soient réduits, voire évités, quelles que soient leurs origines ménagère, artisanale, industrielle, agricole ou autres encore.

Pour cela de nombreuses recherches ont été menées pour trouver des méthodes efficaces permettant d'éliminer les métaux lourds des eaux résiduaires. Parmi ces méthodes, on trouve les méthodes classiques et les méthodes électrochimiques.

II.2. Les méthodes classiques

Parmi ces méthodes, on peut citer.

II.2.1. L'échange d'ions

Un échangeur d'ions est un solide comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de signe contraire échangeables avec d'autres ions provenant d'une solution. Pour accélérer ces échanges, la surface de contact entre la solution et le solide doit être la plus grande possible. Aussi est-ce sous forme de grains très fins que les échangeurs d'ions sont utilisés [19,20].

Une grande étape dans le domaine des échangeurs d'ions fut franchie avec la synthèse, aux États-Unis, par G.F. D'Alerio, de résines de polystyrène sulfoné échangeuses de cations (1942).

En 1949, Mc Burney parvint à synthétiser des résines échangeuses d'anions à réseau polystyrénique. Ces hauts polymères synthétiques possèdent de remarquables propriétés de résistance à l'action aussi bien des acides et des bases que des oxydants et des réducteurs. Ils ont conduit à la fabrication de ce que l'on appelle les *résines échangeuses d'ions*, dont les caractéristiques reproductibles ont permis d'atteindre une connaissance précise des phénomènes mis en jeu au cours des échanges. Un développement considérable des applications de ces résines échangeuses d'ions a de ce fait vu le jour.

Les résines se présentent le plus souvent sous la forme de sphérules, plus rarement à l'état de granulés.

Suivant la nature des polluants, quatre groupes d'échangeurs d'ions sont employés [20]:

- Echangeur de cations faiblement acides,
- Echangeur de cations fortement acides,
- Echangeur de cations faiblement/ moyennement basiques,
- Echangeur de cations fortement basiques.

Les échangeurs d'ions les plus importants sont les résines synthétiques. On peut les préparer en jouant sur la nature de la résine, la taille des pores, le degré de pontage et le groupement fonctionnel.

La résine de base contient un polymère styrène- divinylbenzène. Les styrènes sont préparés par condensation de l'éthylène avec le benzène suivi de déshydrogénation [19].

Les domaines d'utilisation sont :

- L'élimination des substances indésirables tels que les polluants cyanurés et les sels minéraux,
- Le traitement des eaux de rinçage, des eaux de galvanoplastie en vue de la récupération d'acide chromique et d'eau déminéralisée [16].

Dans le cas des métaux présents à l'état de complexe ou d'acide, la récupération doit se faire, dans le premier cas par échange d'anions et dans le second cas par échange de cations [21].

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

L'échange d'ions est un procédé relativement coûteux mais généralement efficace pour l'élimination des ions métalliques dans l'eau. Certains chercheurs [21] ont montré que l'élimination du nickel dans les eaux de rinçage a été quasi totale.

II.2.2. La neutralisation

La neutralisation est une méthode de dosage des bases et des acides. Elle a pour but [23] :

- de ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH admissible par le milieu récepteur (pH entre 7.5 et 8.5).
- de transformer les métaux lourds en composés insolubles sous forme hydroxydes ce qui permet leur élimination par décantation, par sédimentation ou par filtration.

Si les métaux lourds se présentent à l'état d'ions complexes, il faut, avant neutralisation, détruire les complexes métalliques, par oxydation [cyanure] ou par réduction (acide chromique) [20].

II.2.3. La précipitation chimique

Cette méthode consiste à précipiter les métaux dissous rencontrés principalement dans les effluents de traitement de surface et les rejets d'hydrométallurgie. Elle consiste à former, par action de réactifs appropriés, des composés insolubles [24].

L'opération dépend principalement du pH de la solution qui doit être réglé à une valeur optimale. Cette valeur varie de 7 à 10,5 ; le pH peut prendre des valeurs différentes suivant le réactif utilisé. Les réactifs les plus utilisés sont la chaux et le carbonate de soude [25].

Les domaines d'utilisation sont :

- L'élimination du cadmium : le cadmium n'est précipité par la soude et le lait de chaux qu'à partir d'un pH de 9,1 à 9,2. La précipitation est toutefois totale à un pH égal à 10. On effectue la précipitation de préférence avec une solution de carbonate de soude. Dans ce cas, la zone de précipitation du carbonate de cadmium formé se situe entre un pH de 7 et 7,5,
- L'élimination du zinc : Pour le zinc, la zone de précipitation est comprise entre un pH de 7,6 à 9,5 lorsque le réactif utilisé est de la soude [21].

II.2.4. La flottation

La flottation est un procédé de séparation (solide – liquide) ou (liquide – liquide), où les différentes compositions d'un matériau sont séparées par relativité hydrophile ou hydrophobe.

Elle consiste à former un ensemble (particule + bulle d'air + réactif) plus léger que l'eau, donc flottant.

Ces particules considérées hydrophobes se fixent sur les bulles d'air pouvant être transportées de bas en haut dans une couche d'écume. Parmi les matières flottables, nous pouvons citer : les fibres de cellulose, les boues activées, les bactéries spores isolées, les protéines de poisson, les algues, et le charbon activé ou non activé [26].

II.2.5. La coagulation

La coagulation consiste à l'addition d'agents chimiques à une dispersion de colloïdes en vue de les stabiliser de manière à les rassembler sous forme de floc. La coagulation implique donc d'une part, la réduction des charges électriques superficielles, et d'autre part la formation d'hydroxydes complexes sous forme de flocons.

Ces réactions d'oxydoréduction sont capables de colorer et d'oxyder les matières organiques [27].

II.2.6. La floculation-coagulation

En pratique, les floculants les plus courants sont : la chaux, les sels d'alumine, les sels de fer comme le chlorure ferrique, le sulfate ferrique ou le sulfate ferreux, les argiles et les polymères organiques tels que les polyélectrolytes cationiques ou anioniques. Par exemple, la coagulation du zinc par les sels ferriques ou l'alumine est peu efficace. Les taux d'abattement sont estimés respectivement à 53 et 39 %.

La coagulation est aussi un procédé de clarification qui permet d'éliminer les matières en suspension et les colloïdes [28].

II.2.7. L'osmose inverse

Le phénomène d'osmose peut être observé lorsque deux solutions de concentration différente sont séparées par une membrane semi-perméable, l'eau allant toujours de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée pour tenter d'égaliser les concentrations dans les deux compartiments.

En appliquant sur le compartiment qui contient la solution la plus concentrée, une pression suffisamment forte, on inverse le phénomène : l'eau passe à travers la membrane semi-perméable du milieu concentré vers le milieu dilué [29], la membrane ne laissant pas passer les minéraux [23].

Les domaines d'utilisation sont :

- Le dessalement de l'eau de mer,
- L'élimination des métaux lourds dans les eaux usées d'ateliers de galvanoplastie. [20]

II.3. Les méthodes électrochimiques

Toutes ces méthodes font appel à des échanges d'énergie électrique. Par rapport aux procédés physico-chimiques ou aux traitements biologiques, comme le prétraitement, l'électrochimie est une voie attrayante par sa simplicité de mise en œuvre.

II.3.1. L'électrolyse

C'est un procédé de valorisation qui repose sur l'oxydation ou la réduction des espèces chimiques. La cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode (électrode positive) et une cathode (électrode négative).

La réaction d'électrolyse est mise en œuvre par l'intermédiaire des réactions d'oxydo-réduction suivantes [30] :

Réaction d'oxydation à l'anode : $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ où l'on observe l'apparition de cations,

Réaction de réduction à la cathode : $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$ où l'on observe la formation d'un dépôt de métal.

Les domaines d'utilisation sont :

- La récupération des métaux précieux tels que l'Or, l'argent et le platine,
- La récupération de certains métaux lourds tels que le Cadmium, le chrome, le plomb, le zinc, le nickel ou le cuivre,
- La réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent par l'intermédiaire des ions ferriques en milieu acide,

II.3.2. L'électrodialyse

Dans la mesure où l'on est en présence d'ions, un champ électrique peut être appliqué pour forcer les transferts d'ions. C'est ce qui est réalisé dans les électrodialyseurs.

Une membrane perméable aux anions est placée entre deux électrodes. Après application d'un champ électrique, les anions se déplacent vers l'anode tandis que les cations voient leur passage bloqué par la membrane, pour conserver l'électroneutralité du système. Une électrodialyse doit avoir lieu simultanément aux électrodes :

- A l'anode : l'oxydation, qui génère des ions H^{+} compense l'arrivée des anions à travers la membrane
- A la cathode : la réduction de l'eau, qui génère des ions OH^{-} compense le départ des anions [4].

Les domaines d'utilisation sont [23] :

- le dessalement de l'eau de mer ou des eaux saumâtres,
- la précipitation de saumure,
- la purification des eaux contenant des ions métalliques en même temps que leur concentration et leur récupération,
- La purification des solutions salines d'acide aminé ...etc.

II.3.3. Electrolyse- électrodialyse « ou électro-électrodialyse »

Elle compte les effets de l'électrolyse et de l'électrodialyse entre deux électrodes [4].

Domaine d'utilisation :

La seule application industrielle est la génération de l'acide chromique par le traitement des bains de rinçage en galvanoplastie [20].

II.4. L'adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ion métallique, molécule organique ...) d'une manière plus ou moins réversible.

Les adsorbants sont des solides poreux qui peuvent être des substances minérales (argiles, zéolites ...) ou organiques. Ces adsorbants peuvent être aussi d'origine végétale comme le charbon actif.

Il existe sur le marché différents types d'adsorbants notamment les charbons actifs qui sont doués de propriétés adsorbantes efficaces. En raison de leur grande porosité, ils sont utilisés dans les traitements industriels (purification et récupération de solvants, décoloration, récupération des métaux lourds tels que le nickel, le zinc, le chrome ...). Une fois saturés, les charbons actifs peuvent être régénérés mais le coût de cette régénération est élevé [30].

II.5. Comparaison entre les différentes méthodes

Les procédés de traitements conventionnels comme la précipitation et l'électrocoagulation s'avèrent onéreux et peu performants surtout lorsque il s'agit de solutions peu concentrées en métaux dessous.

Le prix d'exploitation élevé, la complexité et la faible efficacité des procédés membranaires telles que l'électrodialyse et l'osmose inverse limitent leurs utilisations dans l'élimination des métaux.

Grâce aux récents progrès de la biotechnologie, on commence à développer des méthodes d'épuration plus efficaces basées sur l'utilisation de matériaux biosorbants.

Ces propriétés d'adsorption trouvent leurs applications dans la purification des effluents métallifères et dans la récupération des métaux lourds.

Chapitre III : *La biosorption des métaux lourds*

III.1. Introduction

L'élimination des métaux lourds par les méthodes conventionnelles de traitement des eaux s'avère onéreuse et peu performante, surtout lorsqu'il s'agit de solutions peu concentrées de métaux dissous.

Ces dernières années, plusieurs tentatives ont été enregistrées dans de nombreux laboratoires afin de remplacer ces méthodes par des adsorbants telles que les biomasses microbiennes.

III.2. Définition de la biosorption

La biosorption est un terme général utilisé pour décrire tous les processus reliés à la récupération des métaux en présence de biomasse. Elle utilise les produits bruts de biomasse, lesquels sont abondants (en provenance d'industrie) et peu onéreux [31].

La formation de complexes correspond à la fixation des métaux par des groupements fonctionnels situés sur les parois cellulaires de la biomasse [32].

Toutes les biomasses ne présentent pas une capacité d'adsorption élevée. Certaines sont plus performantes que d'autres, cela dépend en fait du système biosorbant / adsorbât [33].

L'intérêt croissant porté actuellement sur ces biomatériaux est basé sur les applications technologiques de cette capacité d'accumulation, connue depuis fort longtemps dans l'élimination et/ou la récupération des métaux lourds à partir des effluents industriels métallifères [33].

III.3. Biosorption et ses domaines d'application

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

Il s'agit de résidus de fermentation industrielle constitués principalement de boues de mycélium de divers champignons cultivés pour produire des enzymes, des acides organiques, ou des antibiotiques. Ces biosorbants pouvant être régénérés, s'avèrent sélectifs, performants et très économiques.

Leurs utilisations semblent particulièrement intéressantes dans les domaines d'applications suivants : [33]

- Purification des eaux riches en métaux,
 - Décontamination des eaux usées radioactives,
 - Récupération de métaux précieux en solution très diluée,
 - Récupération de métaux dans les solutions de traitement des minerais.
-
- Les avantages que présentent les procédés de traitement des effluents industriels par biosorption et que l'on ne trouve pas dans les procédés conventionnels sont :
 - La capacité d'adsorber de très faibles concentrations <1 mg/l de métaux présents dans les solutions,
 - La capacité d'adsorber sélectivement un métal tout en laissant les autres métaux en solution,

- La capacité d'éliminer les métaux en solutions en présence de contaminants organiques ou de concentrations élevées en sels de calcium, manganèse, potassium ou sodium,
- La réutilisation de biosorbant plusieurs fois après régénération,
- La disponibilité de biosorbant à très bon marché.

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

III.4. Résultats des principaux travaux antérieurs effectués sur la biosorption

De nombreuses études très intéressantes ont été menées cette dernière décennie par divers laboratoires européens et nord-Américains pour mettre en valeur la capacité de certains micro-organismes morts ou actifs à accumuler les métaux lourds de façon à trouver une solution à la pollution. Les principaux résultats sont présentés ci-dessous :

SAUTER et AL [34] ont testé les performances des cellules de *Pseudomonas putida* tuées au formaldéhyde. Ils ont constaté que les cellules mortes présentent les meilleurs rendements d'élimination des ions de cadmium que les cellules vivantes. Leur capacité d'adsorption selon le modèle de Langmuir atteint 24 mgCd/g, environ le double de la capacité que possèdent les cellules vivantes.

BUTTER et AL [35] ont montré que la souche de streptomyces *clavuligerus* peut réduire la concentration du cadmium dans les solutions diluées de 1 à 20 mg/l à une concentration de 10 µg/l. La capacité de fixation de cette souche a été évaluée à environ 55 µg Cd/g.

Z.AKSU et COL [36] ont étudié la biosorption des métaux toxiques comme le cuivre, le manganèse, le nickel, et le plomb par une biomasse *Arthrobacter*. L'équilibre du processus d'adsorption est décrit pour ces quatre cas par l'isotherme de Langmuir. Les capacités d'adsorption trouvées sont respectivement de 148 mg Cu²⁺/g, de 406 mg Mn²⁺/g, de 13 mg Ni²⁺/g, et de 130 mg Pb²⁺/g.

Z.AKSU [36] a étudié la biosorption des ions Cd²⁺ sur une biomasse *C.vulgaris* dans un système batch à une température et pH donnés. La biomasse présente une grande capacité de biosorption à une température de 20°C, à un pH initial de 4 et à une concentration initiale de cadmium de 200mg/l. La capacité de biosorption diminue de 85,3 à 51,2 mg Cd/g lorsque la température passe de 20 à 50 °C avec la même concentration initiale.

KAPOOR et COL [37] ont développé une technologie permettant d'extraire les ions métalliques lourds toxiques des eaux de rejets. Dans cette étude, le potentiel de la bactérie à savoir *Aspergillus niger*, à extraire les ions Cd²⁺, Cu²⁺ et Ni²⁺, est évalué. L'*Aspergillus niger* prétraitée pendant 15 min dans une solution 0,1N de NaOH à l'état d'ébullition a une capacité d'adsorption des ions Cd²⁺ et Cu²⁺ plus élevée que celle de la biomasse vivante. Par contre la biomasse *Aspergillus niger* vivante et non traitée est plus efficace dans la biosorption du Ni²⁺.

La biosorption du cadmium atteint l'équilibre en 5 h. Pour le cuivre et le nickel l'équilibre est atteint en 6h et 8 h respectivement.

SAR et COL [38] ont étudié la capacité de biosorption du nickel et du cadmium par la biomasse *Pseudomonas aeruginosa*. La biomasse montre des capacités de biosorption significatives de l'ordre de 256 mg Ni⁺⁺/g et de 137,6 mg Cd⁺⁺/g.

III.5. Mécanisme de biosorption

La biosorption est un phénomène physico-chimique très complexe et il n'existe actuellement que peu d'informations concernant son mécanisme. En général, les surfaces des cellules microbiennes sont anioniques. De ce fait les cations métalliques sont attirés et adsorbés [39]. Le mécanisme de biosorption est lié à la composition chimique de la paroi cellulaire, à la nature du cation ainsi qu'aux caractéristiques physico-chimiques du milieu réactionnel [40].

Dans le cas des bactéries gram- positive, les parois contiennent des polymères nommés peptidoglycane et des acides teichoïques. WALKER [41] a montré que le mécanisme de biosorption par *Bacillus subtilis*, implique un échange d'ions stoechiométrique ou une réaction chimique suivie par une précipitation ou une réduction chimique du métal. Les groupements carboxyles sont largement responsables de la fixation des cations métalliques. Ils sont les principaux sites de complexation des métaux divalents.

III.6. La biomasse sélectionnée

La Streptomyces rimosus

La *Streptomyces rimosus* est une bactérie mycélienne gram- positive appartenant à la famille des actinomycètes. C'est une bactérie filamenteuse. Son appartenance aux bactéries n'a pas toujours été reconnue du fait de leur morphologie caractéristique du champignon [42].

Elle forme un vrai mycélium dont le développement est à la fois souterrain et aérien [43]. En 1950, on a découvert que les *streptomyces rimosus* élaboraient l'oxytétracycline qui est un bactériostatique vis-à-vis de nombreuses bactéries gram- positives et gram- négative.

Les *Streptomyces rimosus* produisent environ deux tiers de tous les antibiotiques connus. L'abondance et la diversité structurale des antibiotiques synthétisés par ces bactéries ne se retrouvent dans aucun autre genre bactérien [44].

Le procédé d'extraction de l'oxytétracycline à partir d'un bouillon fermenté, s'accompagne de plusieurs phases de traitement et 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 [45]. Le complexe antibiotique de Médéa produit 4 à 5 tonnes par fermentation.

Notre choix s'est porté sur cette biomasse pour les raisons suivantes [35] :

La biomasse a une morphologie filamenteuse, ce qui facilite la formation de floc ainsi que leur séparation de la phase aqueuse,

- La biomasse peut être régénérée, ce qui permet sa réutilisation,
- La paroi cellulaire rigide de ces bactéries gram- positives contiennent de nombreux radicaux négatifs qui servent de sites actifs,
- Les sites actifs présentent une affinité pour les cations métalliques divalents.
- La biomasse est disponible en grande quantité et à bon marché.

III.7. Structure chimique de la paroi cellulaire de la *Streptomyces rimosus*

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

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

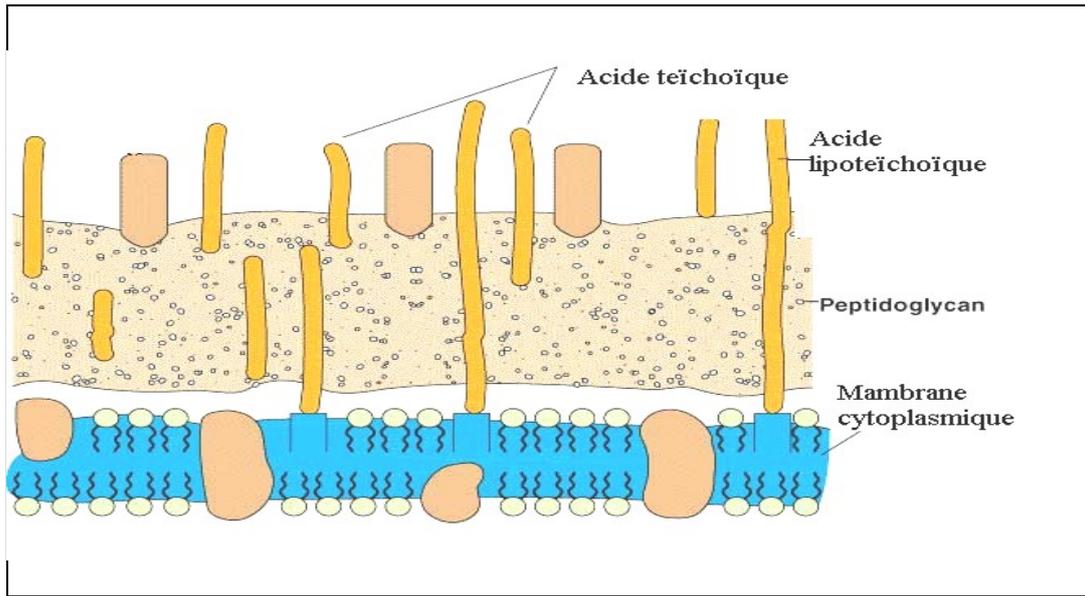


Figure (III.1) : Enveloppe des bactéries Gram-positives [44].

III.7.1. Le peptidoglycane

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

L'acide acétyl muramique (RAM) est en outre associé a une courte chaîne peptidique de quatre acides aminés appelés tétrapeptide. Il comporte deux alanines (Ala), un acide glutamique (Glu) et un acide L.L diaminopimélique (DAP) [45].

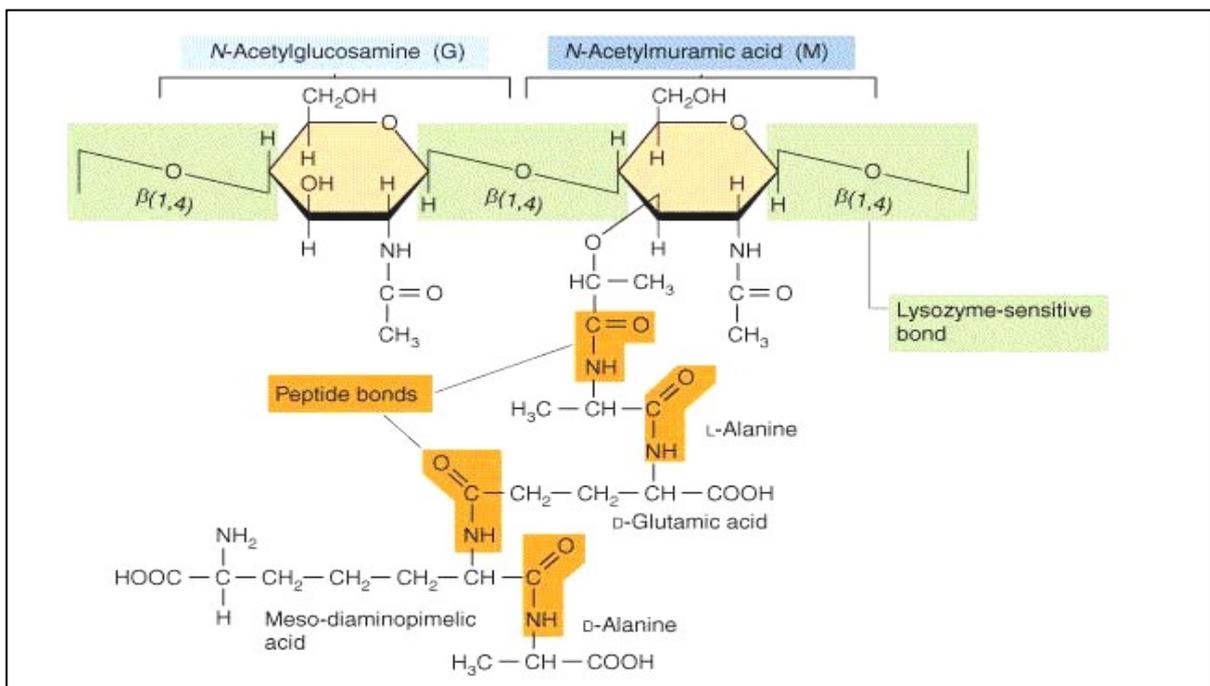


Figure (III.2) : Architecture du peptidoglycane [44]

III.7.2. L'acide teichoïque

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

L'acide teichoïque, se composant de glycérol, de phosphates, de ribitol d'alcool, de sucre, se produit en polymères jusqu' à 30 unités (figure III.3).

Du fait de sa propriété ionique, l'acide teichoïque offre des sites actifs qui adsorbent les cations métalliques. Il joue donc un rôle prédominant dans les mécanismes de biosorption [46].

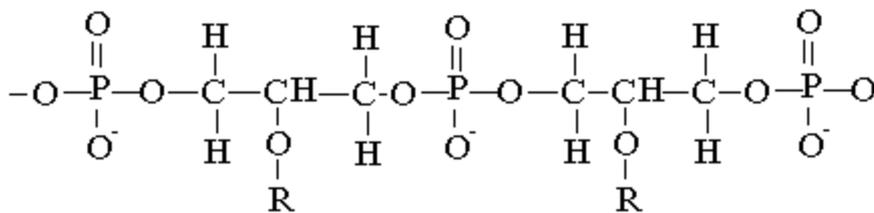


Figure (III.3) : Structure chimique de l'acide teichoïque [46].

Chapitre IV : Généralités sur \mathcal{L} 'adsorption

IV.1 Introduction

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

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

IV.2 Définition d'adsorption

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, (liquides ou solides) [47]. La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'*adsorbant*, les molécules ainsi adsorbées constituent l'*adsorbat*. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura donc *adsorption* [4].

IV.3 Phénomènes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption se manifestent lorsqu'on met en contact un fluide et un solide avec une différence de composition entre le voisinage immédiat du solide et la phase liquide [19].

Ce phénomène résulte des interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant, qui mettent en jeu des forces de natures différentes physiques ou chimiques.

Il est cependant possible de décomposer l'adsorption en deux types, l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

IV.3.1 Types de liaisons mises en jeu dans l'adsorption

Aux interfaces entre phases, l'attraction intermoléculaire n'est pas compensée dans toutes les directions, et elle subit des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface [48].

Deux catégories de forces d'adsorption sont particulièrement citées selon leurs natures : physique et chimique.

IV.3.1.1 Forces de nature physique

Les forces associées aux interactions entre les molécules de soluté et d'adsorbant sont communément qualifiées de forces physiques. Ce sont des liaisons de type Van der Waals. Dans la plupart des cas, ces interactions correspondent à des distances courtes [49].

IV.3.1.2 Forces de nature chimique

Les liaisons qui se créent entre les molécules de soluté et les groupements spécifiques de la surface du solide ont les caractéristiques de véritables liaisons chimiques et libèrent une chaleur d'adsorption relativement élevée. Ces liaisons peuvent nécessiter une énergie d'activation et donc être favorisées par de plus hautes températures. Ce sont des liaisons de type liaison hydrogène ou liaisons covalentes encore appelées liaisons de coordination [49].

IV.3.2 Types d'adsorption

Expérimentalement, il est fréquemment possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. L'ensemble de ces critères est regroupé dans le tableau (IV.1)

Tableau IV.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [49].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

IV.4 Facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption en solution, parmi ces paramètres, nous pouvons citer [49] :

IV.4.1 Structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les pores de l'adsorbant.

IV.4.2 Orientation des molécules adsorbées

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution.

IV.4.3 Nature de l'adsorbant

En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires, et l'affinité pour le substrat croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat [49].

IV.5 Mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface du solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer [50] :

- L'adsorption par échange d'ions,
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons,
- L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène,
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

IV.6 Désorption

Elle constitue généralement l'étape la plus coûteuse et la moins bien connue par rapport à l'adsorption. On peut envisager les différents modes de désorption suivants [51] :

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

IV.7 Principaux types d'adsorbants

IV.7.1 Gel de silice

Le gel de silice est probablement parmi les adsorbants les plus efficaces. Il présente une forte polarité électrique [52]. Il est préparé par précipitation de silice sous forme d'un hydrogel ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) [53].

Ce sont des matériaux amorphes comprenant des microparticules sphériques de taille comprise entre 2 et 20 nm. En s'agglomérant, elles forment l'adsorbant. Les silices à gels sont utilisées dans l'adsorption de l'eau, de l'alcool et des amines, etc. [53].

IV.7.2 Alumine activée

L'alumine activée peut être naturelle ou bien activée par précipitation. Elle a une faible capacité d'adsorption mais elle présente une forte polarité électrique [52]. L'oxyde d'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$) se caractérise par une forte porosité [53]. Elle présente une grande affinité envers l'eau en particulier et les hydroxydes en général [53].

IV.7.3 Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus anciennement connu industriellement. Il contient des plaquettes de carbone graphite micro cristallin [53].

Le charbon actif peut être divisé en deux classes :

- Charbon adsorbant des gaz : il est utilisé pour la purification des gaz.
- Charbon adsorbant des liquides : il est utilisé pour purifier les liquides [51].

IV.7.4 Zéolites

Les zéolites ou tamis moléculaires sont des solides cristallisés très finement poreux, qui existent à l'état naturel (alumino silicates). Ces alumino silicates cristallisés, alcalins ont une structure présentant des cavités quasi sphériques [51].

IV.8. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace, offre à l'industrie toute une gamme de possibilités et de solutions éprouvées pour résoudre les problèmes spécifiques à chaque type d'industrie.

En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [49] :

- La décoloration des jus sucrés,
- La purification de divers produits pétroliers et des matières grasses animales et végétales,
- Le traitement des eaux,
- La dessiccation des produits organiques industriels.

IV.9 Isothermes d'adsorption et modèles de diffusion

IV.9.1 Isothermes d'adsorption

Les processus d'adsorption se décrivent au moyen d'isothermes d'adsorption reliant la concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg/l) et la quantité (q_e) adsorbée sur la phase solide (mg/g) à température constante.

On distingue deux types d'isothermes [54] : S et L (Figure IV.1)

↪ L'isotherme en S indique la formation de couches polymoléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. Elle est caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores 15 et 1000 Å [49].

↪ L'isotherme en L est caractérisée par une pente croissante qui décroît en fonction de la concentration de la substance en solution. C'est le résultat d'une affinité relativement haute de la phase solide pour la substance adsorbée, couplée avec une diminution du nombre de sites adsorbants.

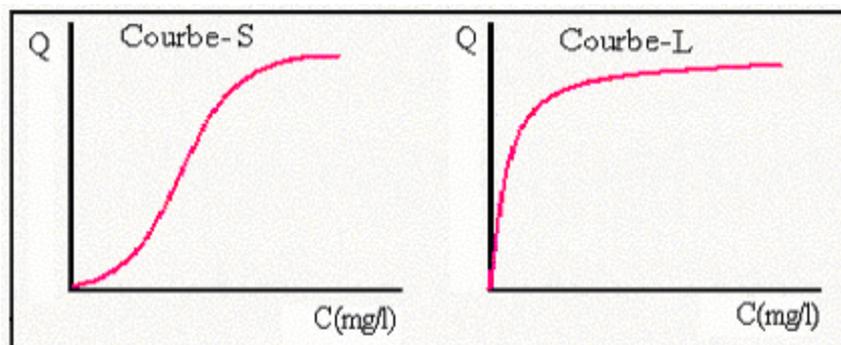


Figure (IV.1) : Représentation des deux types d'isothermes

L'isotherme en L est de loin la plus répandue dans la littérature de la chimie des surfaces solides. Plusieurs modèles d'isothermes sont utilisés pour reproduire les données expérimentales.

Parmi les modèles les plus répandus, on cite les modèles de Langmuir et de Freundlich [54].

IV.9.1.1 Modèle de Langmuir

Développé à l'origine pour décrire les mécanismes d'adsorption de gaz sur des solides, l'équation de Langmuir est largement utilisée pour les systèmes diphasiques liquide- solide.

Dans la théorie initiale, Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption, et que l'adsorption est réversible. Par la suite, d'autres hypothèses de validité se sont greffées pour simplifier l'équation [49] :

- * Chaque site ne peut adsorber qu'un ion,
- * Il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent,
- * La constante d'adsorption b est dépendante du site d'adsorption.

L'équation de Langmuir est de la forme suivante :

$$q_e = q_m \frac{b \cdot C_e}{1 + bC_e} \quad (\text{IV.1})$$

où q_e : Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme de biomasse à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
 q_m : Quantité maximale d'ions métalliques adsorbée par unité de masse de biomasse ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
 C_e : Concentration d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),
 b : Constante qui est relative à l'affinité des sites d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Cette équation peut être simplifiée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{IV.2})$$

IV.9.1.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est largement utilisé, bien qu'il soit empirique. Ici l'affinité (l'énergie d'adsorption) est supposée décroître avec l'augmentation de la saturation de la surface, supposition plus proche de la réalité que le modèle de Langmuir.

L'équation du modèle prend la forme suivante [55] :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{IV.3})$$

avec : K_F et n des constantes caractéristiques de l'équation de Freundlich. Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{IV.4})$$

IV.9.2 Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre les objectifs visés. L'étude de la cinétique est donc d'une grande importance pour définir l'efficacité d'un process. Lors de réactions fluide-solide, plusieurs étapes déterminent séquentiellement la vitesse de réaction. Quatre étapes peuvent être citées et

appliquées à la récupération du cadmium et du nickel comme le montre la figure (IV.2) (Fritz et al [56], Hand et al [57], Mc Kay [58]).

- *Etape 1.* Transfert du cadmium ou du nickel de la masse du fluide vers le film entourant la surface de la particule de biomasse,
- *Etape 2.* Transfert du cadmium ou du nickel du film vers la surface de la particule,
- *Etape 3.* Transfert du cadmium ou du nickel de la surface de la particule vers les sites à l'intérieur de la particule,
- *Etape 4.* Fixation de l'ion métallique sur les sites activés par des mécanismes de complexation, d'adsorption et de précipitation.

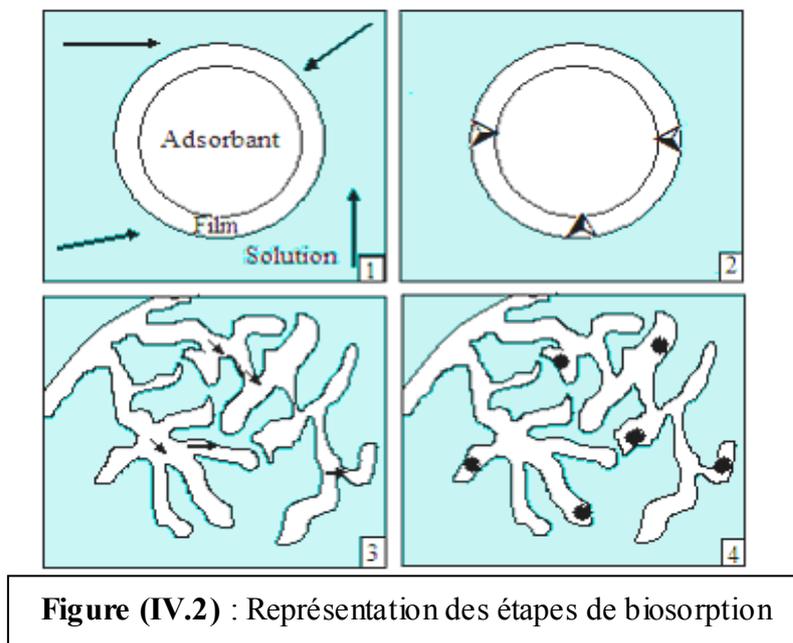


Figure (IV.2) : Représentation des étapes de biosorption

Généralement, la deuxième étape décrit la résistance de transfert de matière à travers le film. La troisième étape est relative au modèle de la diffusion intra particulaire. La première et la quatrième étape sont des étapes généralement rapides.

IV.9.2.1 Modèle de transfert de matière externe

La concentration à la surface du matériau dépendra de la diffusion à travers la couche limite (étape 2). Le modèle proposé par Weber et Morris [59], Mc Kay et Poots [60], McKay et al [61] a été choisi. Ce modèle suppose que la concentration du métal à la surface (C_s) est négligeable à $t=0$, et par conséquent la diffusion intraparticulaire est négligeable. Le coefficient de transfert de matière est alors défini par la relation :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta A(C - C_s) \quad (\text{IV.5})$$

avec :

- C : La concentration du soluté dans le liquide (g/m^3),
- C_s : La concentration du soluté dans la particule solide (g/m^3),
- A : La surface spécifique par unité de masse de biosorbant ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),
- β : Le coefficient de transfert de masse externe ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$),

q : La quantité en (mg) du métal adsorbé par (g) de biosorbant (mg/g),
 C_0 : La concentration initiale du soluté dans la solution (mg/l),
 C_B : La concentration de la biomasse (g.l^{-1}),
 q nous l'avons défini comme étant égal à

$$q = (C_0 - C) / C_B \quad (\text{IV.6})$$

En dérivant l'équation (IV.6) et en utilisant l'équation (IV.5) nous aboutissant à :

$$\frac{dC}{dt} = -\beta \cdot S \cdot (C - C_s) \quad (\text{IV.7})$$

Avec S : La surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution (m^{-1}). Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$S = \frac{6C_B}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad (\text{IV.8})$$

où d_p : Le diamètre de la particule (m),

ρ_{app} : La masse volumique apparente de la biomasse (g.m^{-3}).

A $t \rightarrow 0$, $C_s \rightarrow 0$ et $C = C_0$, l'équation (IV.7) devient :

$$\left[\frac{dC}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = -\beta S C_0 \quad (\text{IV.9})$$

Le terme $\beta \cdot S$ est déterminé à partir de la pente de la courbe (C/C_0) à $t \rightarrow 0$

$$\frac{C}{C_0} = -\beta_L \cdot S \cdot t \quad (\text{IV.10})$$

IV.9.2.2 Modèle de transfert de matière intraparticulaire

Pour un grain poreux, les ions de tailles inférieures à celles des pores peuvent migrer à l'intérieur du grain (étape 3). Le transport sera donc dépendant de la diffusivité moléculaire des ions et des caractéristiques des pores. La diffusion obéit à la deuxième loi de Fick. Dans ce travail, les modèles choisis se réfèrent aux théories développées par Weber et Morris [59] et Urano et Tachikawa [62].

A partir du modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [59], le coefficient de diffusion intraparticulaire est calculé, à partir de l'équation suivante :

$$q = K_w t^{0.5} \quad (\text{IV.11})$$

où q : La quantité en (mg) du métal adsorbé par (g) de biosorbant (mg/g),

K_w : Coefficient de diffusion global dans la particule solide ($\text{mg.g}^{-1}.\text{s}^{-1/2}$).

$$K_w = \left(\frac{12q_e}{d_p} \right) \left(\frac{D_w}{\pi} \right)^{0.5} \quad (\text{IV.12})$$

où D_w : Coefficient de diffusion intraparticulaire ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Le coefficient de diffusion est calculé en déterminant la pente à l'origine du courbe (q) en fonction du temps.

Une autre équation développée par Urano et Tachikawa [62], est proposée. La cinétique d'adsorption est modélisée par l'équation suivante :

$$-\text{Log}_{10} \left[1 - \left(\frac{q}{q_e} \right)^2 \right] = \frac{4\pi^2 D_u t}{2.3 d_p^2} \quad (\text{IV.13})$$

où D_u : le coefficient de diffusion intraparticulaire ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

IV.9.2.3 Modèles cinétiques

Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, les cinétiques obtenues ont été analysé en utilisant deux modèles différents de cinétique. Le modèle du premier ordre de Lagergreen [63]. Le modèle du deuxième ordre proposée par Ho et Mc Kay [64], Aksu [65]. L'équation différentielle qui décrit la vitesse d'adsorption est :

$$V = - \frac{d[q_t]}{dt} = k[q_e - q_t]^n \quad (\text{IV.14})$$

Où

V_t : vitesse d'adsorption (m/s)

n : L'ordre d'adsorption,

k : Constante de vitesse d'adsorption,

$[q_e]$: Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme de biomasse à l'équilibre (mg/g),

$[q_t]$: Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme de biomasse à l'instant t (mg/g).

Si l'ordre égal à 1, la relation cinétique s'écrit par l'équation suivante :

$$\frac{d[q_t]}{dt} = k[q_e - q_t] \quad (\text{IV.15})$$

En l'intégrant entre l'instant initial et un instant t on arrive à l'expression de la cinétique proposée par Lagergreen [63]. Cette cinétique est généralement exprimée par la relation suivante :

$$-\text{Log}_{10} \left[\frac{(q_e - q)}{q_e} \right] = \frac{k_1}{2.3} t \quad (\text{IV.16})$$

Où

k_1 : Constante de vitesse de biosorption du premier ordre (s^{-1}).

Si l'ordre égal à 2, l'équation différentielle du second ordre est exprimée selon (Ho et Mc Kay [64], Aksu [65]) à partir de la relation suivante :

$$\frac{d[q_t]}{dt} = k[q_e - q_t]^2 \quad (\text{IV.17})$$

L'intégration de l'équation (IV.17) entre l'instant $t=0$, $q_0=0$ et l'instant t donne l'équation suivante :

$$\left[\frac{1}{(q_e - q)} \right] = \left[\frac{1}{q_e} \right] + k_2 t \quad (\text{IV.18})$$

Où

k_2 : Constante de vitesse de biosorption du second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour déterminer l'ordre d'une réaction, il suffit donc de suivre l'évolution de la quantité adsorbé « q » au cours du temps et de tracer la courbe $q_t = f(t)$. Si l'on obtient une courbe quelconque, on peut tracer $\ln q_t = f(t)$. Si celle-ci est une droite, la réaction est d'ordre 1, car on a alors $\ln q_t = a + bt$, dans le cas contraire, on trace $1/q_t = f(t)$. S'il s'agit d'une droite, la réaction est d'ordre 2 ; si non, la réaction est d'ordre différent de 1 et 2, cela ne rentrant pas dans le cadre de notre étude. Dans les deux cas précédents, les deux courbes nous permettent de déterminer la constante de vitesse k [10].

Chapitre V : *Caractéristiques du biosorbant*

V.1. Introduction

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

La biomasse utilisée, dans notre étude, est une biomasse mycélienne de type *Streptomyces rimosus*. Elle est issue du complexe d'antibiotiques « SAIDAL » de Médéa. Elle est utilisée pour la production de l'oxytétracycline. Cette biomasse constitue un rejet de l'unité de SAIDAL. A l'état brut, elle se présente sous forme de feuillets superposés de couleur marron. Avant son utilisation dans le processus de biosorption et dans un souci permanent d'optimisation de sa capacité sorptionnelle, cette biomasse a subi des prétraitements physiques et chimiques.

V.2. Prétraitements du biosorbant

V.2.1. Prétraitement physique

Ce prétraitement consiste, tout d'abord, en plusieurs lavages répétés à l'eau distillée. La biomasse ainsi lavée subit alors un séchage dans l'étuve à une température de 50 °C et ce, pendant 24 heures. Par broyage mécanique suivi d'un tamisage, nous recueillons les particules de granulométrie comprise entre 50 et 160 µm.

V.2.2. Prétraitement chimique

La biomasse réduite à une granulométrie comprise entre 50 et 160 µm est mise en contact avec une solution de soude 0,1N. Ce traitement se poursuit pendant une durée de 30 minutes sous agitation continue de 250trs/mn sous une température ambiante $T = 25^{\circ}\text{C}$. Cette activation avec NaOH (0,1) a été suggérée par de nombreuses recherches dans le domaine [37, 66, 67]

Après filtration, cette biomasse ainsi obtenue est séchée, pendant 24 heures, sous une température de 50°C. Le traitement par la soude a pour but principal de générer de nouveaux sites actifs sur la paroi de notre biomasse et ce, sans modification notable de sa nature structurale. Par broyage mécanique suivi d'un tamisage, nous recueillons les particules de granulométrie comprise entre 50 et 160 µm.

V.3. Caractérisation physico-chimique du biosorbant

V.3.1. Analyse granulométrique

Par tamisage à travers un certain nombre de tamis de dimensions de mailles différentes, nous avons recueilli différentes fractions de biomasse que nous avons pesées. Le tamisage a été réalisé sous agitation mécanique continue. Cette procédure a été appliquée à la biomasse prise sous deux états différents : brut et traité avec NaOH (0,1 N).

La figure (V.1) donne une représentation de la courbe de poids de la poudre de biomasse en fonction de l'ouverture des mailles des tamis comprise entre 50 et 160 µm. Les conditions opératoires adoptées sont :

- La prise d'essai = 100 g de biomasse,
- Le nombre de tamis = 5 avec des ouvertures de (50, 80, 100, 120, 160) μm ,
- La duré d'agitation = 15 minutes,
- Le mode d'agitation : mécanique.

Les résultats obtenus sont schématisés par la figure (V.1).

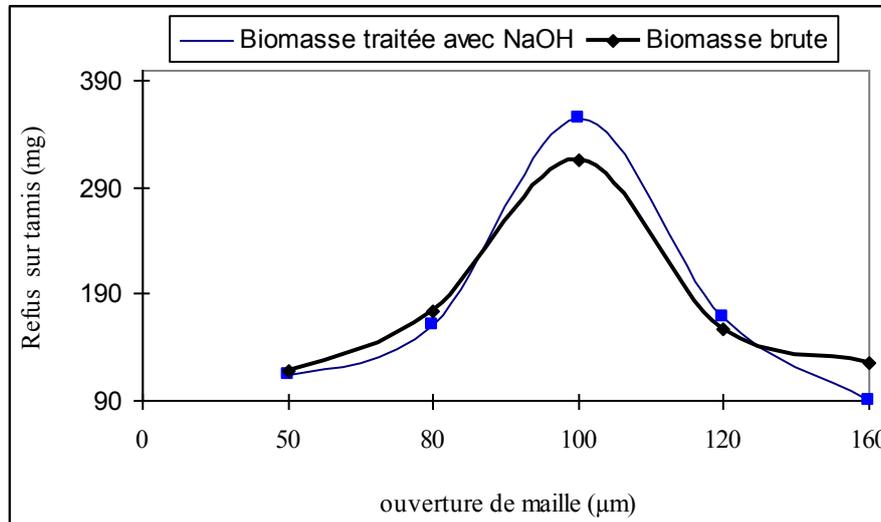


Figure (V.1) : Analyse granulométrique de la biomasse brute et de la biomasse traitée avec NaOH 0,1 N.

A partir de cette figure, nous pouvons constater que le diamètre moyen pour les deux échantillons, est égal à 100 μm . Ce type de représentation (forme cloche) est synonyme d'une homogénéité de la poudre [29].

V.3.2. Humidité

C'est le pourcentage de la masse d'eau contenue dans la biomasse. L'humidité sera calculée à partir de la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{(M_0 - M_1)}{M_0} 100 \tag{V.1}$$

avec H (%) : l'humidité,

M_0 : masse du biosorbant avant séchage (g),

M_1 : masse du biosorbant après séchage (g).

Le séchage s'est effectué sous $T = 105^\circ\text{C}$ jusqu'à poids constant.

Les conditions opératoires choisies ont été les suivantes :

Cas de biomasse brute : $M_0 = 1 \text{ g}$, $M_1 = 0.9689 \text{ g}$,

Cas de biomasse traitée : $M_0 = 1 \text{ g}$, $M_1 = 0.9578 \text{ g}$.

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

Tableau (V.1) : Humidité (%) des biomasses prises sous deux états différents.

	Humidité (%)
Biomasse brute	3.1 %
Biomasse traitée avec NaOH (0,1N)	4.2 %

V.3.3. Masse volumique apparente

La détermination de la masse volumique apparente consiste à introduire une masse M_0 du biosorbant, broyé et séché jusqu'à poids constant, dans un pycnomètre de volume V_0 égal à 10 ml. La masse volumique apparente est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{\text{app}} = \frac{M_0}{V_0} \quad (\text{V.2})$$

Avec ρ_{app} : masse volumique apparente (g/cm^3),
 M_0 : la masse du biosorbant (g),
 V_0 : volume du pycnomètre (cm^3).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Masse volumique apparente de la biomasse prise sous deux états différents.

	Masse utilisée (g)	Masse volumique apparente ρ_{app} (g/cm^3)
Biomasse brute	4,3	0,43
Biomasse traitée avec NaOH 0,1 N	4,1	0,41

V.3.4. Masse volumique réelle

La masse volumique réelle a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre de volume $V_0 = 10$ ml, dans lequel nous avons introduit une masse M_0 de biosorbant broyé et séché jusqu'à poids constant. Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, l'éthanol de masse volumique $0,8172 \text{ g/cm}^3$ à la température d'expérience qui est égale à 25°C . La masse volumique est déterminée par la formule ci-dessous :

$$\rho_r = \frac{M_0}{V_0 - V_T} = \frac{M_0}{\left(V_0 - \frac{M_E}{\rho_E} \right)} \quad (\text{V.3})$$

avec ρ_E : masse volumique de l'éthanol $\rho_E = 0,8172 \text{ g/cm}^3$,
 ρ_r : masse volumique réelle (g/cm^3),
 M_0 : masse de biomasse qui occupe le volume V_0 du pycnomètre (g),
 M_E : masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre (g).

L'éthanol a été choisi parce qu'il a la propriété de ne pas mouiller la biomasse. Les résultats obtenus sont donnés par le tableau V.3.

Tableau (V.3) : Récapitulatif des résultats obtenus.

	Masse de biosorbant utilisée (g)	Masse d'éthanol utilisée (g)	Masse volumique réelle (g/cm^3)
Biomasse brute	4,3	4,8382	1,05
Biomasse traitée avec NaOH (0,1 N)	4,1	4,9318	1,03

V.3.5. Surface spécifique par unité de volume de la solution

La surface spécifique d'une particule est le rapport entre la surface de cette particule et son volume. Cependant, ces particules sont supposées sphériques. La valeur de la surface peut s'évaluer d'après la relation suivante [59, 60, 61]:

$$S = \frac{6C_B}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad (V.4)$$

avec S : surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution (m^2/m^3),

C_B : concentration de la biomasse $m = 3 \cdot 10^{+3} \text{ g} \cdot m^{-3}$,

d_p : diamètre moyen du grain du biosorbant $d_p = 100 \cdot 10^{-6} \text{ m}$,

ρ_{app} : masse volumique apparente du biosorbant ($g \cdot cm^{-3}$).

Nous trouvons de ce fait pour une biomasse brute : $S = 418,60 \text{ m}^2/m^3$,

Nous trouvons de ce fait pour une biomasse traitée : $S = 439,024 \text{ m}^2/m^3$.

V.3.6 Surface spécifique par unité de masse des particules

La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit. Elle est calculée à partir de l'expression suivante [68] :

$$A = \frac{6}{\rho_{app} \cdot d_p} \quad (V.5)$$

avec d_p : diamètre moyen du grain du biosorbant d_p (m),

ρ_{app} : masse volumique apparente du biosorbant (g/cm^3),

A : surface spécifique de la biomasse ($m^2 \cdot g^{-1}$),

Nous trouvons de ce fait pour une biomasse brute : $A = 0,139 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$,

Nous trouvons de ce fait pour une biomasse traitée : $A = 0,146 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$.

V.3.7. Potentiel zêta ou potentiel électrocinétique

Les phénomènes électrocinétiques reflètent le rapport existant entre le déplacement relatif de deux phases (phase liquide et phase solide) et les caractéristiques électriques de leurs interfaces. Les phénomènes électrocinétiques interviennent dans les cas où l'une des phases est dispersée au sein de l'autre (biomasse dans l'eau). Ces phénomènes électrocinétiques sont mis à profit entre autres pour la purification de diverses matières. L'existence même des phénomènes électrocinétiques témoigne qu'à l'interface solide-liquide, il y a une double couche électrique, le solide ayant comme le liquide une charge déterminée.

L'existence, entre un solide et une solution, d'un potentiel Zêta, doit être prise en considération lorsqu'on élabore une théorie expliquant la structure de la double couche électrique. Cette théorie doit expliquer, non seulement les causes de l'apparition d'un tel potentiel mais aussi le caractère de la variation de celui-ci avec la composition de la solution et, en particulier, le phénomène de rechargement de la surface.

La mesure du potentiel Zêta est faite grâce à un analyseur de transfert de masse de Marque MICROMERITICS1200.

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

Tableau V.4 : Potentiel zêta de la biomasse prise sous deux états différents.

	Potentiel zêta ξ (volt)
Biomasse brute	-0,062
Biomasse traitée avec NaOH (0,1 N)	-0,082

Pour des compositions données de la solution et de la phase solide, la valeur du potentiel ξ doit être fonction du relief de l'interface. La surface d'un solide n'est jamais parfaitement lisse. Elle est parsemée de saillies et d'enfoncements. La réduction de la valeur du potentiel zêta de la biomasse traitée avec NaOH (0,1N) pourrait s'expliquer par un changement de la structure de la biomasse du fait de traitement en faveur de l'accroissement d'enfoncement qui abatte des zones de stagnation où le mouvement laminaire du liquide est empêché, si bien qu'une partie de ses charges, se trouvent immobilisée de manière d'autant plus importante que l'enfoncement est plus profond.

V. 3.8 Différentes caractéristiques physiques du biosorbant

Le tableau V.5 est un tableau récapitulatif de la caractérisation physique de la biomasse prise sous ses deux états différents.

Tableau (V.5) : Caractéristiques physiques du biosorbant.

	Boue brute	Boue traitée avec NaOH (0,1 N)
Granulométrie (μm)	50 –160	50 –160
H (%)	3,21	4,41
$\rho_{\text{réelle}}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,05	1,03
ρ_{app} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0,43	0,41
S (m^{-1})	418,63	439,02
A ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	0,139	0,146
ξ (volt)	-0,062	-0,082

Il ressort de ce tableau, que le traitement chimique à la soude (0,1 N) est bénéfique pour la biosorption en terme de potentiel zêta. Nous nous attendons à des résultats conséquents lors de l'utilisation de cette biomasse traitée. Pour affiner cette caractérisation physico-chimique et pour avoir une base d'éléments à même peut être de pouvoir expliquer le comportement de ce matériau en présence de ces métaux nocifs tels que le cadmium et le nickel, nous avons tenté de définir sa structure en faisant appel à la spectroscopie infra rouge.

V.3.9 Analyse structurale par spectroscopie Infra Rouge :

Cette étude a été essentiellement entreprise dans le but de compléter les résultats de l'analyse physique. L'analyse par infrarouge est largement utilisée pour identifier les groupements fonctionnels présents sur la paroi de la biomasse. Ces groupements sont responsables de la biosorption de Ni^{+2} et Cd^{+2} par cette biomasse.

Le principe de l'analyse consiste à enregistrer les vibrations des groupements fonctionnels entre 200 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU modèle FTIR-8400. Les

échantillons, préalablement séchés dans une étuve à une température de 50 °C, sont pastillés en présence de bromure de potassium anhydre.

Les spectres infrarouges des deux échantillons (biomasse brute et biomasse traitée) sont représentés par les figures (V.2) et (V.3). Les fréquences de vibrations et leurs groupements correspondants sont présentés dans le tableau V.4.

Tableau (V.4) : Bande d'absorption infra-rouge et leurs groupements fonctionnels correspondants.

Groupement fonctionnel	Fréquences (cm-1)	
	Biomasse brute	Biomasse traitée
O-H (alcool), N-H (amine)	3441,2	3431,58
C-H (alcane), OH (acide)	2919,49	2919,49
C-H (aldéhyde)	2842,67	2852,92
C=C, -C=O (amide, acide)	1644,38	1623,9
C-H (CH ₂ alcane).	1398	1398,58
C-O (alcool), C-C, C-N, P=O, P-O.	1045	1111,81

L'analyse spectroscopique infrarouge a permis d'identifier les groupements fonctionnels constituant la biomasse. Ces groupements coïncident avec la composition chimique donnée dans la littérature. Ces groupements sont les groupements hydroxydes -OH, -CH, carboxyles -COO⁻ et les groupements amines -NH₂. Le biosorbant est chargé négativement.

Après traitement avec NaOH (0,1 N), nous constatons les mêmes groupements trouvés dans la biomasse brute. Cette analyse donne, à titre indicatif les groupements fonctionnels dans la biomasse.

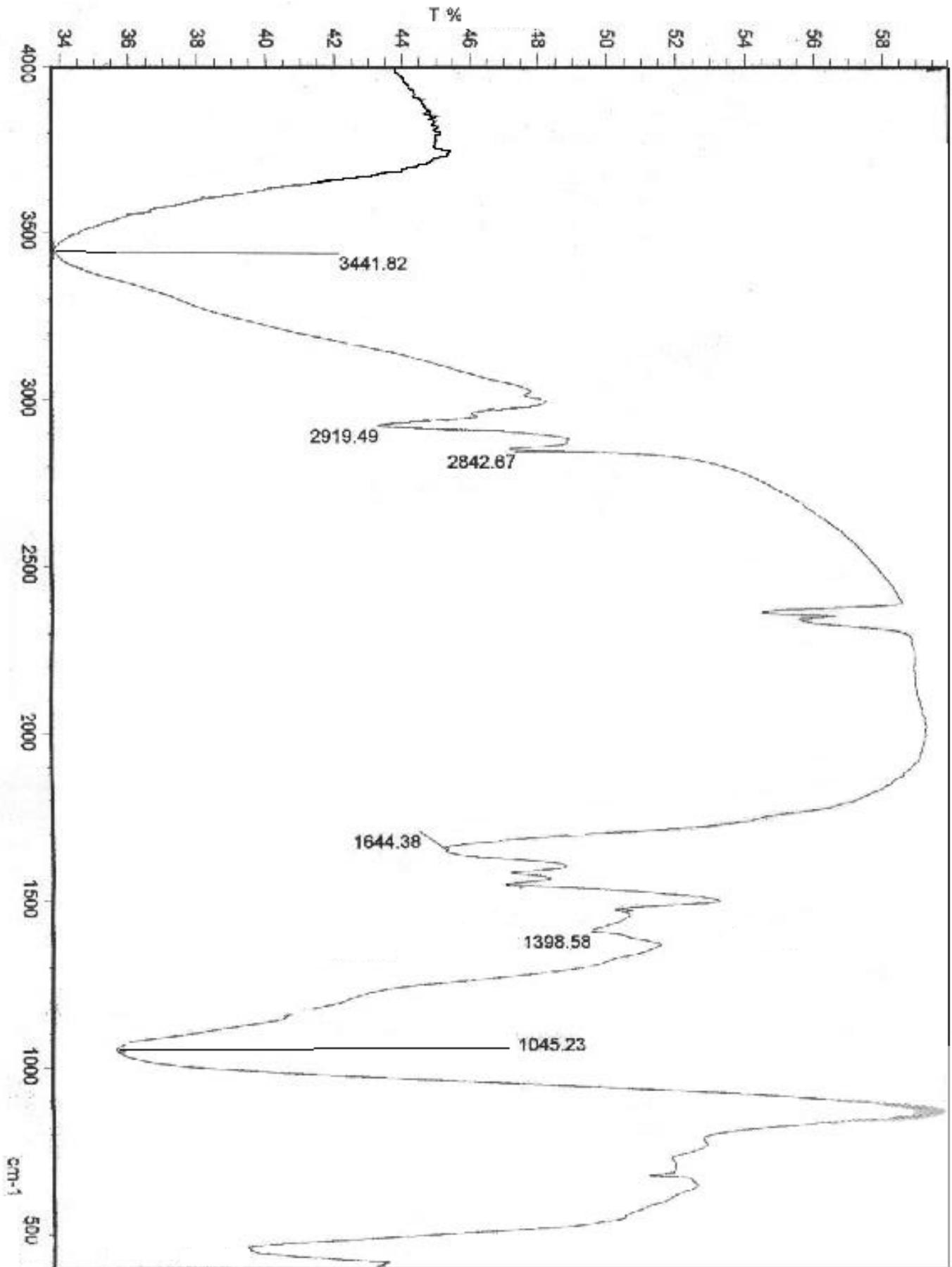


Figure (V.2) : Spectre Infra rouge de la biomasse brute.

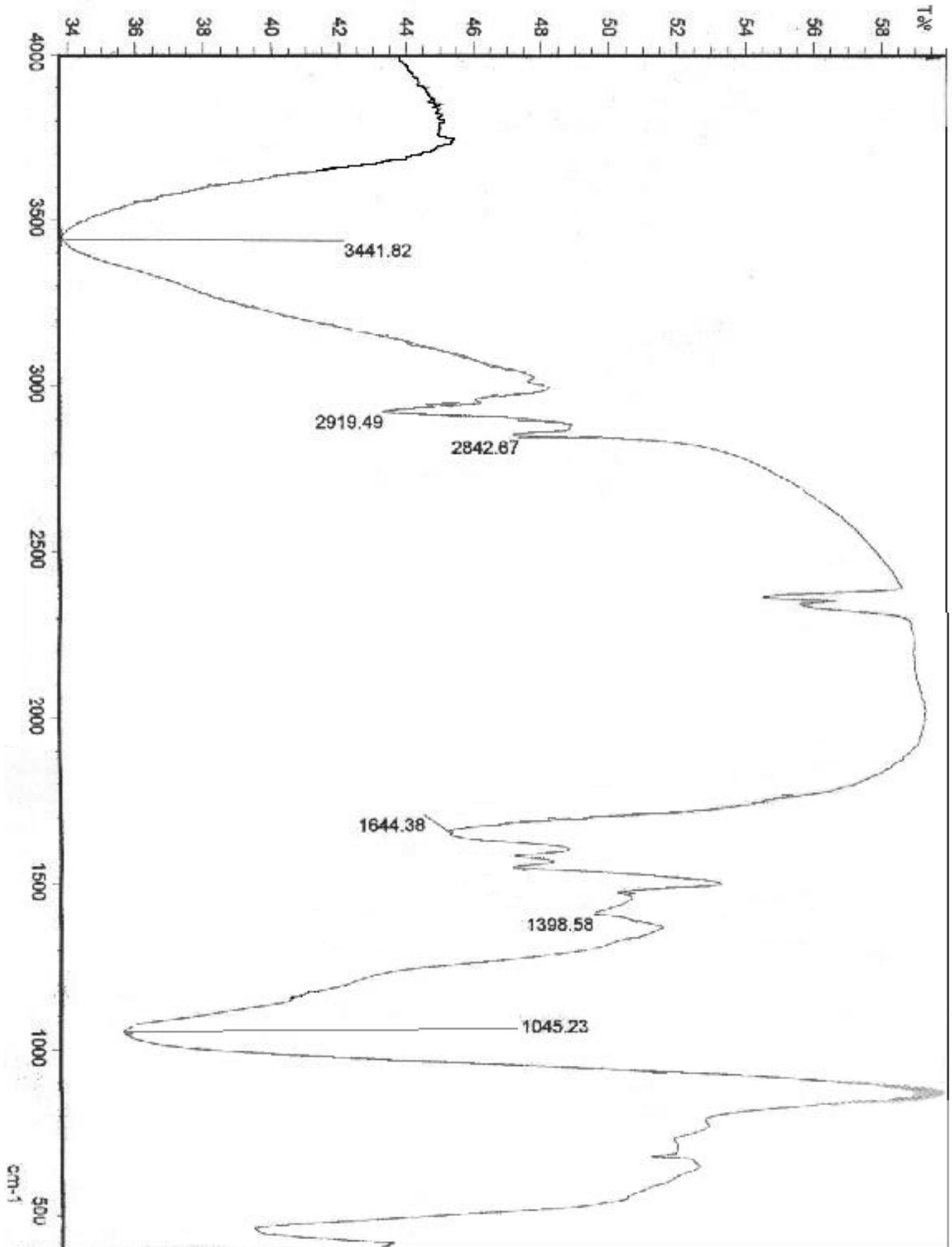


Figure (V.3) : Spectre Infra rouge de la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).

V.3.10 Analyse élémentaire de la biomasse brute

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

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

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

Tableau (V.5) : Pourcentage massique en éléments organiques présents dans la biomasse.

Matière organique	C	N	P	H	O
% massique	28,47	3,71	2,26	3,99	61,57

Tableau (V.6) : Pourcentage massique en composés inorganiques présent dans la biomasse.

Matière Inorganique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ti ₂ O ₃
% élément	20,64	3,34	0,26	4,88	0,06	0,016	0,89	1,36	1,024	0,025
Matière Inorganique	Cr ₂ O ₃	SO ₃	ZrO ₂	Rb ₂ O	PbO	ZnO	CuO	NiO	BaO	PAF
% élément	0,002	1,76	0,003	0,007	<0,001	0,01	<0,001	<0,001	0,017	65,30

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

V.3.12 Analyse par le microscope électronique à balayage

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

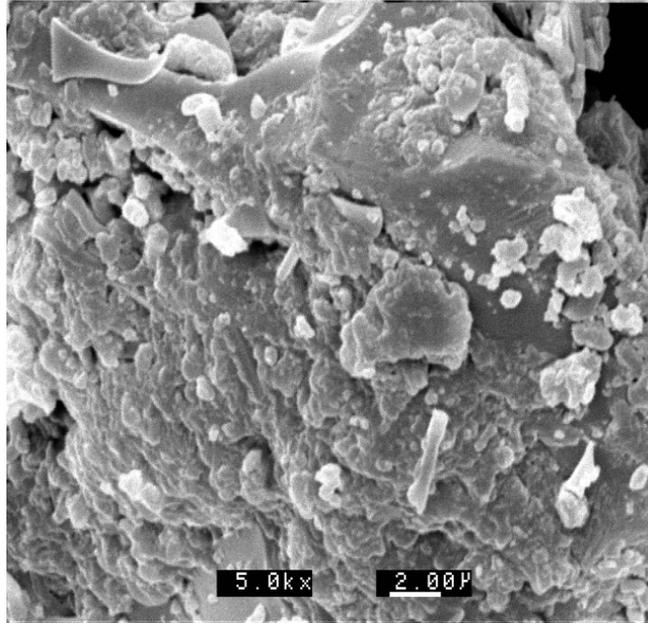


Figure 4 : la biomasse brute observée par le microscope électronique à balayage (x 5000).

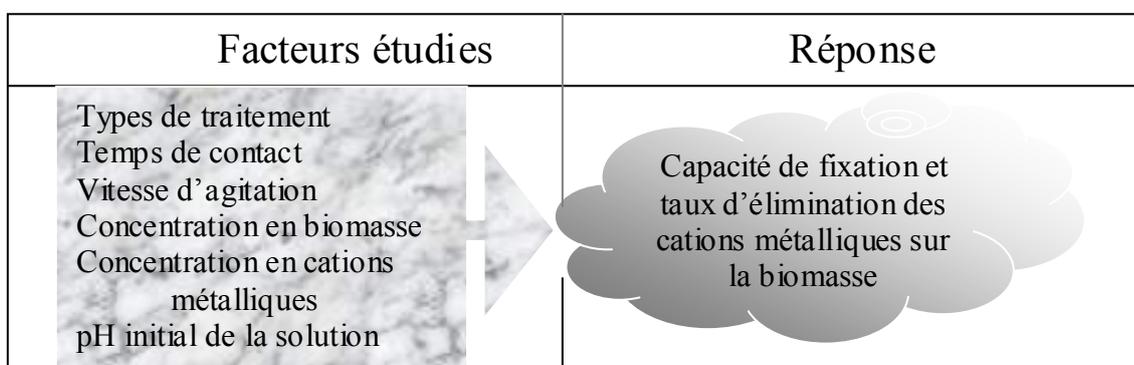
Cette image donne à titre indicatif, la morphologie de la structure de la biomasse sans plus.

Chapitre VI : *Etude expérimentale de la biosorption du cadmium et du nickel sur une biomasse mycélienne morte la Streptomyces rimosus.*

VI.1 Introduction

L'objectif principal de cette étude est de rechercher les conditions optimales de la fixation des cations métalliques Ni^{+2} et Cd^{+2} par une biomasse morte la *Streptomyces rimosus* pris à l'état brut et à l'état activé par NaOH (0,1 N).

Tableau (VI.1) : Planification des essais de biosorption.



VI.2 Origine des solutions métalliques et techniques d'analyse

Les ions métalliques en solution, avec lesquels nous avons travaillés sont obtenus à partir des composés complexes cités dans le tableau VI.2

Tableau (VI.2) : Caractéristiques des composés complexes utilisés.

Nom chimique	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mole)	Pureté (%)
Chlorure de Cadmium	$CdCl_2 ; 5/2 H_2O$	228,36	99
Chlorure de Nickel	$NiCl_2 ; 6 H_2O$	237,71	98

Les expériences ont été réalisées en suspension agitée, dans une cuve contenant une concentration donnée de biosorbant et d'ions métalliques. Cette solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une durée de plus de 3 heures.

Pour les études cinétiques, des prélèvements de solution ont été faits à des intervalles de temps réguliers. Par contre, pour les études des capacités d'adsorption (isotherme), les mesures des concentrations résiduelles des métaux ont été faites à l'équilibre c'est-à-dire au bout de 3 heures de contact entre les solutions métalliques de concentration variables entre (10 à 400) mg/l et le biosorbant à une concentration de 3 g/l.

Les concentrations des métaux à l'équilibre ont été déterminées par spectrométrie d'absorption atomique de marque PERKIN ELMER à une longueur d'onde de 228.8 nm pour le cadmium et 232 nm pour le nickel.

Les courbes d'étalonnage pour les deux types de métaux étudiés sont données en Annexe (1).

Vu la faible granulométrie de l'adsorbant utilisé (160 µm) et le fait que l'opération a été menée avec une agitation suffisante assurant une bonne homogénéité du système, nous émettons l'hypothèse que le rapport masse d'adsorbant sur volume de solution reste constant pendant toute l'opération. Tous les résultats expérimentaux ont été exprimés de manière générale sous forme de capacité d'adsorption « q » que nous définissons comme suit :

$$q = \left(\frac{C_0 - C}{m} \right) V \quad (\text{VI.1})$$

Posant $C_B = m/V$, l'équation (VI.1) devient alors :

$$q = \frac{C_0 - C}{C_B} \quad (\text{VI.2})$$

Le taux d'élimination E a été défini par l'équation

$$E = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{VI.3})$$

Avec :

- C_0 : Concentration initiale du métal en solution (mg/l),
- C : Concentration résiduelle du métal en solution (mg/l),
- q : Capacité de biosorption de la biomasse en mg de métal par g de biosorbant (mg/g),
- E : Taux d'élimination des ions métalliques (%),
- m : Quantité de biomasse utilisée (g),
- V : Volume de la solution métallique (l),
- C_B : Concentration du biomasse (g/l).

VI.3 Etude cinétique de la biosorption

VI.3.1 Détermination de la capacité maximale d'adsorption

L'étude cinétique de la biosorption du nickel et du cadmium sur la biomasse brute et sur la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N), consiste en la détermination des concentrations résiduelles des ions Ni^{+2} et Cd^{+2} dans les solutions en fonction du temps.

Cette étude cinétique s'est faite sur la base de prélèvement de quelques millilitres de la solution après mise en contact avec la biomasse brute ou traitée avec NaOH (0,1 N) à des temps bien définis. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux donnés en Annexes (2.1, 2.2, 3.1, 3.2).

Ces différents essais ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en métal $C_0=100$ mg/l,
- Volume de la solution métallique $V= 500$ ml,
- Vitesse d'agitation $\omega = 250$ tours/min,
- Concentration de biosorbant $C_B=3$ g/l.

Les figures (VI.1) et (VI.2) représentent respectivement les cinétiques de biosorption du cadmium et du nickel sur une biomasse brute et sur une biomasse traitée avec NaOH (0,1 N). Compte tenu des phénomènes intimes pouvant avoir lieu entre le biosorbant et la solution, il nous a paru intéressant de suivre aussi l'évolution du pH de la solution au cours du phénomène de biosorption. Nous avons de ce fait, aussi représenté sur ces mêmes figures l'évolution de ce pH.

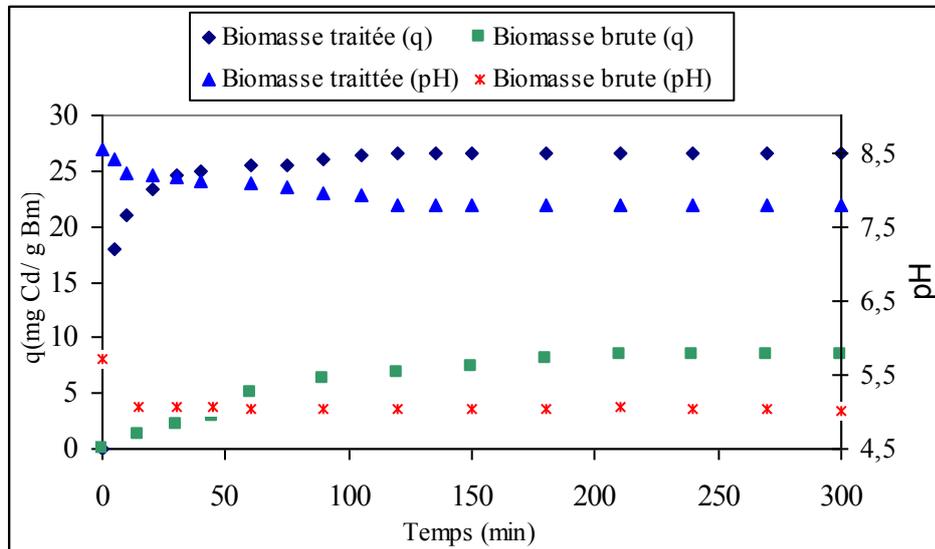


Figure (VI.1) : Evolution de la capacité de biosorption du Cd⁺² et du pH en fonction du temps.

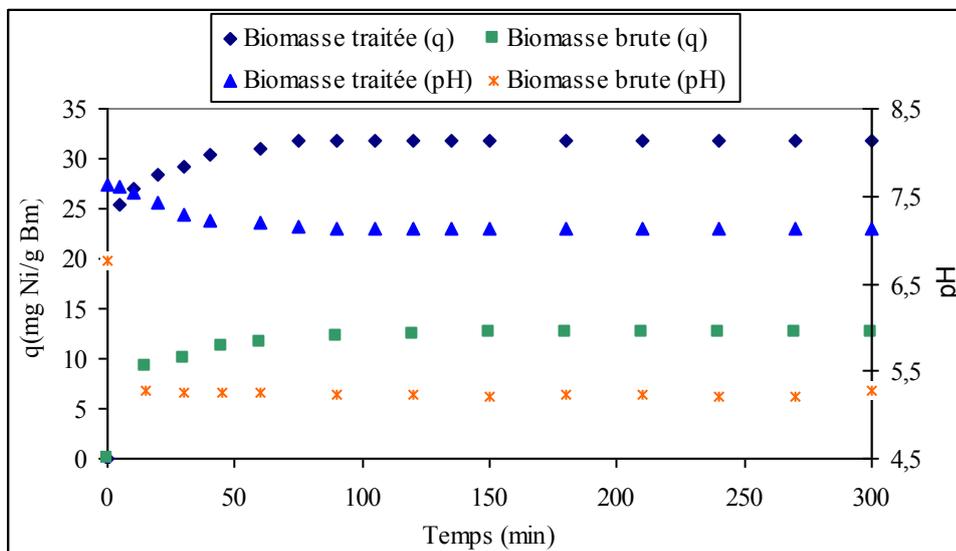


Figure (VI.2) : Evolution de la capacité de biosorption du Ni⁺² et du pH en fonction du temps.

La première remarque que nous pouvons faire à la lecture de ces résultats est que la biomasse traitée à la soude est plus performante que la biomasse brute. En effet, le taux d'élimination des cations (Cd⁺² ou Ni⁺²) y est le plus élevé (Annexe [tableaux 2.1, 2.2, 3.1, 3.2])

Globalement, la cinétique d'échange des cations Cd⁺² et Ni⁺² aux concentrations considérées s'exprime en différentes courbes qui peuvent se subdiviser en trois parties :

↳ La première Partie linéaire s'étale de la façon suivante :

- Pour le cas de la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N), elle s'étale de t=0 à t= 5 min.

La quantité de Ni^{+2} retenue par la biomasse traitée est appréciable après contact avec cette biomasse. La quantité adsorbée de ce métal lourd y est importante, elle avoisine les 25 mg Ni^{+2}/g . Pour le cadmium, cette quantité approche les 17 mg Cd^{+2}/g . (Annexe, tableaux (3.1, 3.2)).

- Pour le cas de la biomasse brute, cette partie s'étale de $t=0$ à $t=15$ min

Les quantités des métaux lourds adsorbés dans ce cas n'atteignent que 9 mg Ni^{+2}/g , et 2 mg Cd^{+2}/g . (Annexe, tableau (2.1, 2.2)).

↳ La deuxième partie s'étale jusqu'à $t=120$ min (pour les deux types de biomasse) :

Nous remarquons que pour un temps plus long, la quantité de métal fixée sur la biomasse augmente lentement. Ceci est normal vu que la presque totalité des sites d'échange a été occupée durant la première étape.

↳ La troisième partie s'étale au delà de $t=120$ min :

Au delà de ce temps, la cinétique d'échange des cations sur ces biomasses est représentée par un palier. Ce dernier montre que nous avons déjà atteint la fin du processus d'échange des cations.

Ce palier peut vouloir aussi dire qu'un certain nombre de cations se fixent pendant que d'autres se désorbent de la biomasse et passent en solution.

En conclusion, nous pouvons dire que ces résultats montrent que l'échange cationique aux concentrations utilisées se fait au bout d'un temps relativement court. Ce sont des cinétiques rapides qui sont dues à la grande réactivité de la surface de la biomasse, réactivité imputée à l'existence sur la paroi de molécules de peptidoglycanes liées aux acides techôiques. En effet, la biosorption des métaux dépend fortement de la protonation ou la déprotonation des groupements fonctionnels (carboxyliques, phosphate, amines hydroxyle) présents sur la paroi de la biomasse [69, 70, 71]. De plus le traitement chimique de la biomasse montre que l'échange d'ions entre Na^+ et les ions Cd^{+2} et Ni^{+2} est plus facile que l'échange d'ions entre H^+ et les ions Cd^{+2} et Ni^{+2} .

En ce qui concerne le pH, nous pouvons expliquer sa chute en début d'expérience par la libération des ions H^+ des groupements fonctionnels présents sur la paroi de la biomasse. Après un certain temps, le pH de la solution se stabilise autour de 7 pour la biomasse traitée avec NaOH (0,1N), dans le cas de la biomasse brute le pH est voisinage de 5. Ceci pourrait éventuellement s'expliquer par l'intervention d'autres mécanismes de type attraction électrostatique, complexation et en particulier échange d'ions entre Cd^{+2} , Ni^{+2} et Na^+ mis en jeu dans le cas de biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).

VI.3.2 Modèle cinétique :

L'étude cinétique est d'une grande importance pour définir l'efficacité d'un processus. Dans cette étape nous supposons que les résistances des particules aux transferts de masse externes et internes sont considérées comme insignifiantes [72. 73]. Deux modèles cinétiques ont été employés afin de déterminer les constantes des vitesses d'adsorption.

Détermination des constantes de vitesse d'adsorption

Les résultats expérimentaux trouvés précédemment, nous ont permis de calculer les constantes de vitesse relatives aux deux métaux lourds. En cherchant la fonction de $[q]$ qui varie linéairement avec le temps, on déduit l'ordre de la réaction à partir de la nature de cette fonction. De ce fait, nous avons supposé en premier lieu que la réaction est du premier ordre. Pour cela nous procédons de la manière suivante :

Désignons par q_e et q les quantités adsorbées de métal lourd aux instants t_{eq} et t , calculons et traçons les courbes correspondantes à l'équation suivante : $K_1 t = \log_{10} \left(\frac{q_e}{q_e - q} \right)$ pour chaque instant t les résultats obtenus ont été exprimés sous forme des figures (VI.3 et VI.4)

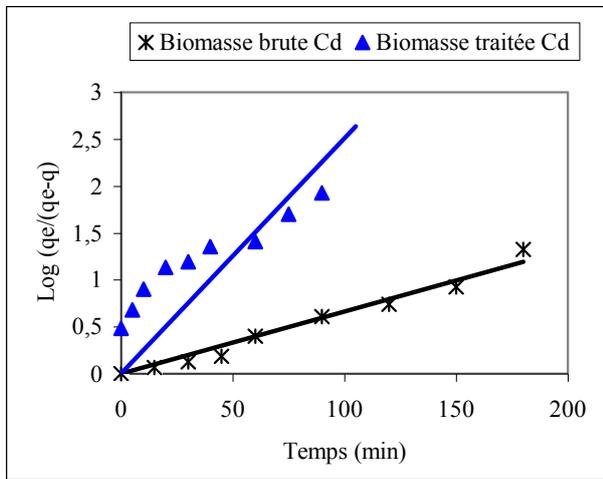


Figure (VI.3) : Constante de vitesse K_1 de biosorption du Cd^{+2} pour une biomasse brute et traitée.

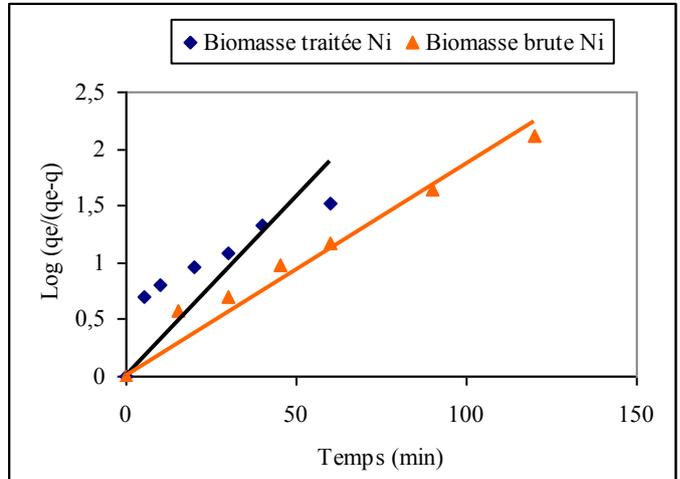


Figure (VI.4) : Constante de vitesse K_1 de biosorption du Ni^{+2} pour une biomasse brute et traitée.

L'allure de ces courbes montrent que la linéarisation est vérifiée dans le cas du biomasse brute pour les deux métaux, ce qui permis de conclure que la réaction est d'ordre 1. Tandis que, pour la biomasse traitée la linéarisation n'est plus vérifiée, les coefficients de corrélation nous confirment ces résultats. De ce fait, nous allons supposer que la réaction est du deuxième ordre et en vérifiant la linéarité de l'équation suivante : $k_2 t = \left(\frac{1}{(q_e - q)} \right) - \frac{1}{q_e}$.

Les résultats obtenus sont schématisés par la figure VI.5.

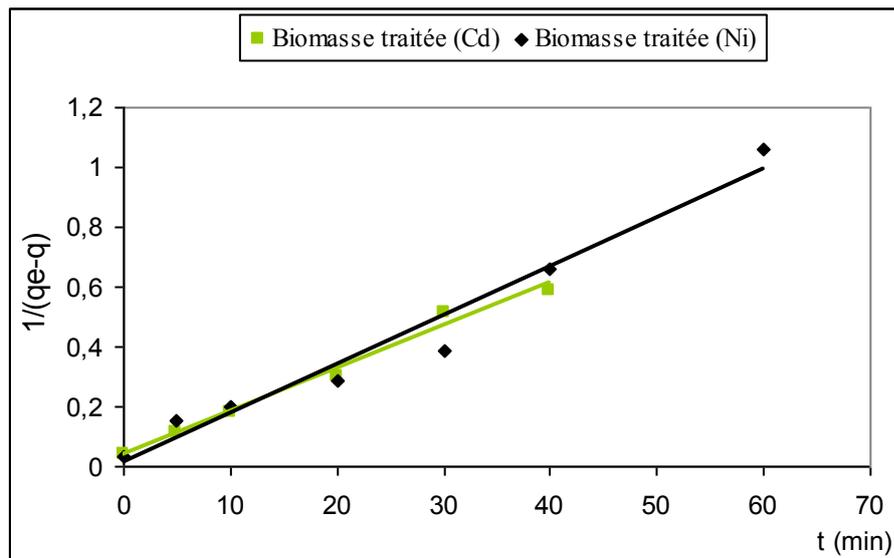


Figure (VI.5) : Constante de vitesse K_2 de biosorption du Cd^{+2} Ni^{+2} pour la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N).

De cette figure, il apparaît que les réactions d'adsorption du Cd^{+2} et Ni^{+2} dans le cas du biomasse traitée avec NaOH (0,1 N) soient du deuxième ordre.

Le tableau VI.3 rassemble les valeurs des constantes de vitesse trouvées et leurs coefficients de corrélations près pour les cas d'adsorption considérés.

Tableau (VI.3) : Valeurs de constantes de vitesse de biosorption du Cd^{+2} et Ni^{+2} sur les deux types de biomasse.

	Réaction du premier ordre				Réaction du second ordre	
	Biomasse brute		Biomasse traitée Avec NaOH (0,1N)		Biomasse traitée Avec NaOH (0,1N)	
	K_1 (s^{-1})	R^2	K_1 (s^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	R^2
Cd^{+2}	0,015	0.97	0.025	0.45	0,0143	0,966
Ni^{+2}	0,043	0.948	0.031	0.18	0.016	0,987

De ce tableau, il ressort que l'ordre de la réaction des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} dans le cas de la biomasse traitée est du second ordre, tandis que, pour la biomasse brute l'ordre de la réaction est du premier ordre.

VI.3.3 Modèle diffusionnels

Dans une seconde étape, nous émettons l'hypothèse que le processus global est régi par la résistance au transfert de matière. La vitesse de réaction n'intervient pas puisqu'elle est considérée comme quasi-instantanée. Pour cela, nous avons calculé les coefficients de transfert de masse externe et interne.

Détermination des coefficients de transfert de masse externe

Pour estimer l'influence de la résistance externe, nous avons déterminé le coefficient de transfert de masse externe en émettant l'hypothèse que cette étape du processus n'est pas négligeable et nous l'avons calculé aux premiers instants de contact solide liquide (pente à l'origine quand $t_x \rightarrow 0$). En effet cette hypothèse se justifie par le fait qu'à l'instant $t^y \rightarrow 0$, seul le transfert de masse externe aurait débuté.

Le tracé des courbes C/C_0 en fonction du temps pour Cd^{+2} et Ni^{+2} sur les deux types de biomasse [figures VI.6 et VI.7] en notre possession nous a permis d'accéder aux valeurs des coefficients de transfert de masse externes β .

Ce dernier étant mis en valeur par l'équation suivante [59, 60, 61] :

$$\left(\frac{dC/C_0}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = -\beta.S$$

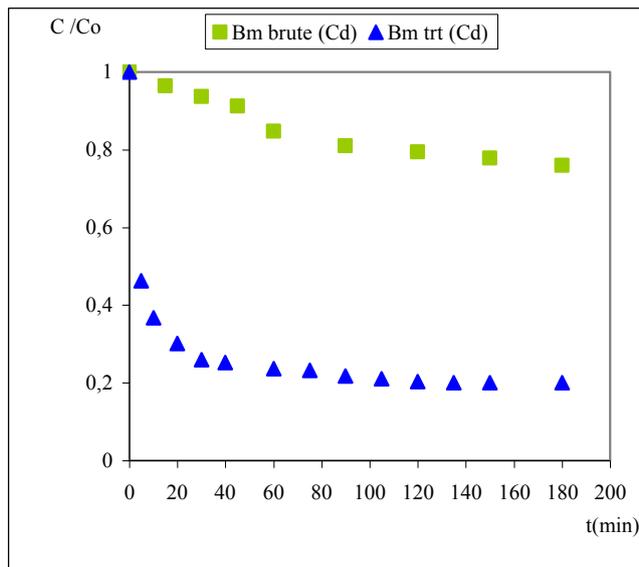


Figure (VI.6) : Variation de C/C_0 en fonction du temps pour les ions Cd^{+2}

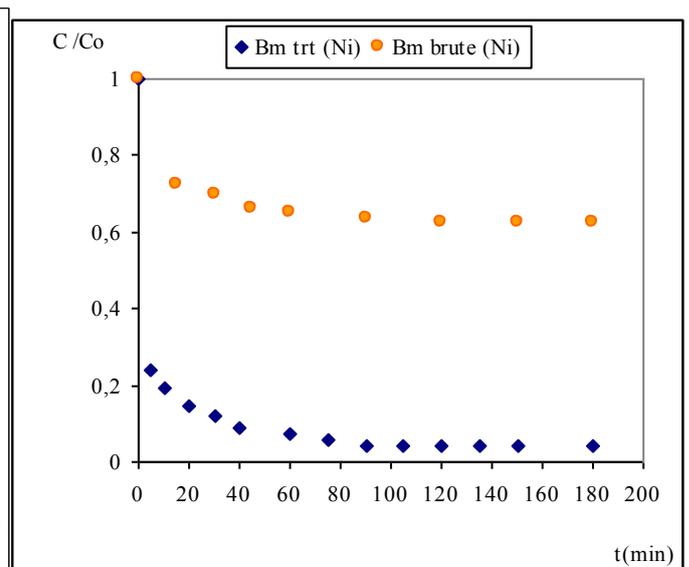


Figure (VI.7) : Variation de C/C_0 en fonction du temps pour les ions Ni^{+2}

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI.4 ci-dessous.

Tableau (VI.4) : Valeurs des coefficients de transfert de matière externe.

	β ($m.s^{-1}$) Biomasse brute	β ($m.s^{-1}$) Biomasse traitée avec NaOH (0,1 N)
Cd^{+2}	$5,73 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$
Ni^{+2}	$4,42 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$

Dans un souci de faire une étude un peu plus fine concernant la diffusion, nous nous sommes attelés à calculer les coefficients de diffusion intraparticulaire, que nous avons symbolisés par les termes D_w (modèle de Weber et Morris) et D_u (modèle d'Urano et Tachikawa).

Détermination des coefficients de diffusion intraparticulaire

Pour l'estimation du coefficient de diffusion interne, nous émettons l'hypothèse que la résistance externe est négligeable, vu la vitesse d'agitation choisi dans toutes les expériences et seule la diffusion interne contrôle le processus [74]. Dans ce cas, nous appliquons les équations mathématiques relatives à la diffusion dans une sphère.

En appliquant le modèle de Weber et Morris [57], la constante de diffusion intraparticulaire D_w a été déterminée en traçant (q/q_e) en fonction de $t^{0.5}$. Les figures (VI.8) et (VI.9) illustrent respectivement les résultats obtenus pour Cd^{+2} et Ni^{+2} .

Les résultats obtenue montrent que les valeurs des coefficients de transfert de masse externe sont de même ordre de grandeurs, mais l'agitation de la solution par une vitesse considérée suffisante pour réduire la couche limite rendre la résistance au transfert de masse externe négligeable.

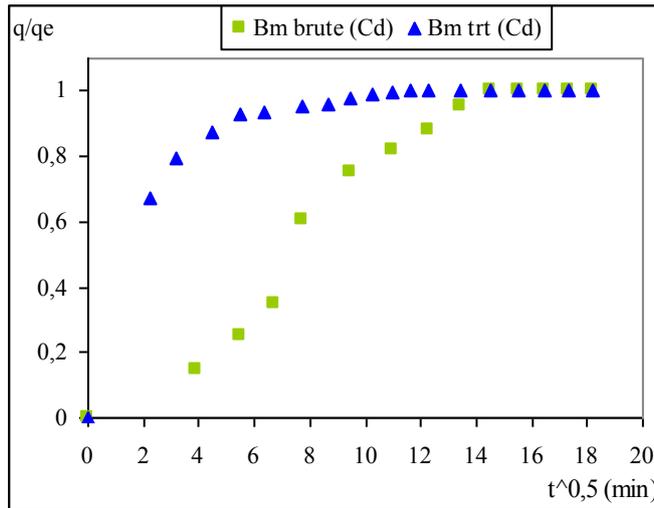


Figure (VI.8) : Variation de q/q_0 en fonction du temps pour les ions Cd^{+2}

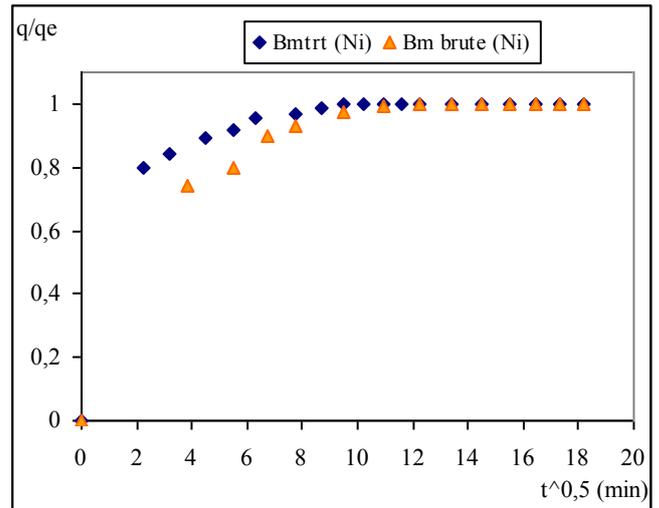


Figure (VI.9) : Variation de q/q_0 en fonction du temps pour les ions Ni^{+2}

En calculant les pentes à l'origine des courbes, nous pouvons déterminer D_w des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} pour les deux types de biomasses.

Un autre modèle de Urano et Tachikawa [60] permet de calculer le coefficient de diffusion intraparticulaire D_u en traçant $\log_{10} (1 - (q/q_e)^2)$ en fonction du temps. La figure (VI.10) montre cette variation pour le cadmium et le nickel.

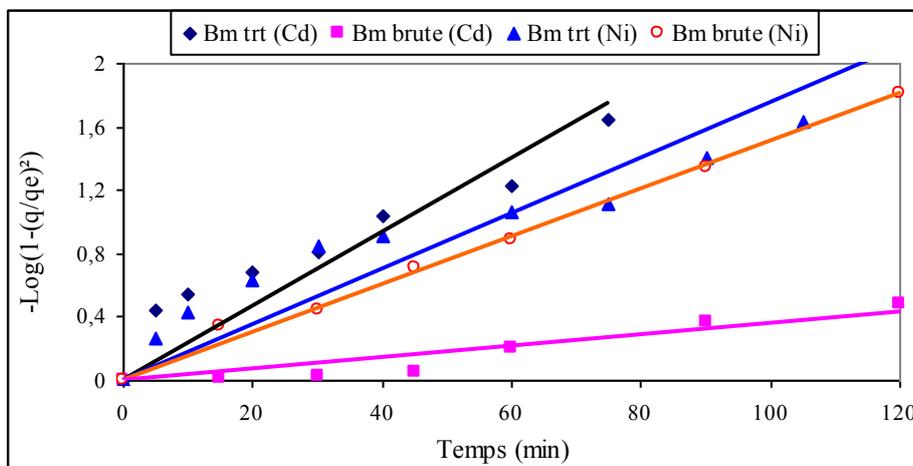


Figure (VI.10) : Variation de $\log_{10} (1 - (q/q_e)^2)$ en fonction du temps

Les valeurs de D_w et D_u trouvées sont rassemblées dans le tableau (VI.5).

Tableau (VI.5) : Valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire β , D_w et D_u .

	$D_w(m^2/s)$	$D_u (m^2/s)$	$D_w(m^2/s)$	$D_u (m^2/s)$
Cd^{+2}	$3,02 \cdot 10^{-11}$	$2,09 \cdot 10^{-12}$	$1,97 \cdot 10^{-11}$	$1,03 \cdot 10^{-12}$
Ni^{+2}	$7,95 \cdot 10^{-12}$	$8,8 \cdot 10^{-12}$	$2,77 \cdot 10^{-11}$	$1,35 \cdot 10^{-11}$

Vient conforter l'hypothèse que la diffusion externe peut être négligée devant la diffusion interne. Lors de cette étude, nous avons deux approches du phénomène :

- La cinétique de réaction contrôle la vitesse globale du processus.
- La diffusion contrôle la vitesse globale du processus.

De ce fait, nous avons comparés les résultats expérimentaux représentant les concentrations des métaux dans le solide en fonctions du temps avec celles calculé par les modèles cinétique et diffusionnel. La figure suivante représente à titre exemple ces résultats dans le cas d'adsorption du Cd^{+2} par la biomasse traitée. Les autres résultats sont représentés en annexe (4).

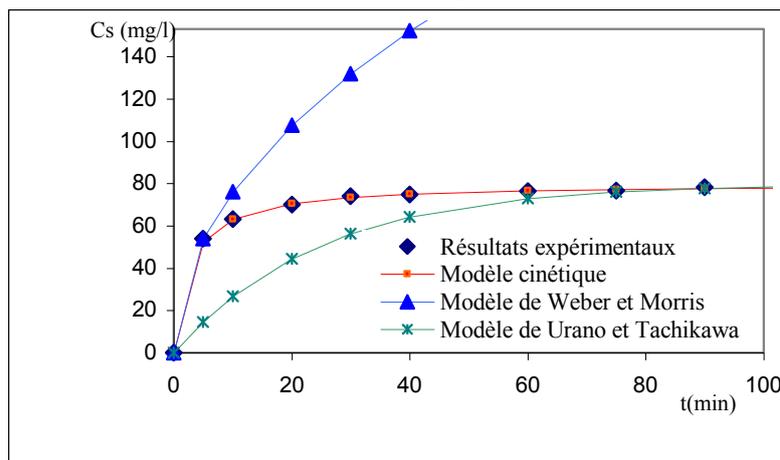


Figure (VI.11) : Modèles diffusionnels et cinétique d'adsorption du Cd^{2+} par la biomasse traitée

Le modèle qui s'approche plus aux résultats expérimentaux est le modèle cinétique. Donc on peut conclure que cette étape limite la vitesse d'adsorption.

VI.4 Effet du pH initial sur la biosorption du cadmium et du nickel

Des études antérieures [75. 76] sur la biosorption des métaux lourds montrent que le pH est un paramètre important affectant le processus de biosorption. Ce fait peut être expliqué par la forte relation entre la biosorption et le nombre de charges négatives sur la surface de la biomasse les quelles elles-mêmes sont en relation avec les groupements fonctionnels. La forme ionique du métal en solution et la charge électrique de la biomasse dépend du pH de la solution. La biosorption des métaux lourds peut être l'effet de l'ionisation et de la charge négative des groupements fonctionnels servant comme sites de fixation des métaux lourds.

Afin d'étudier, l'effet du pH sur l'adsorption des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} sur la biomasse (figures VI.13 et VI.14), nous avons varié le pH de la solution de pH=2 à pH=12. Pour cela nous avons opté pour les conditions opératoires ci-après :

- Concentration initiale en métal $C_0=100$ mg/l,
- Volume de la solution métallique $V= 500$ ml,
- Vitesse d'agitation $\omega = 250$ tour/min,
- Durée d'agitation $t = 3$ heures,
- Concentration de biosorbant $C_B = 3$ g/l.

La fixation du pH initial a été faite en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique HCl (1N) et d'hydroxyde de sodium (0,5 N). Les essais ont été réitérés à chaque fois pour les deux états de biomasse utilisés.

Les résultats obtenus sont donnés en annexe (tableaux (2.3, 2.4, 3.3, 3.4)) et schématisés par les figures (VI.12, VI.13).

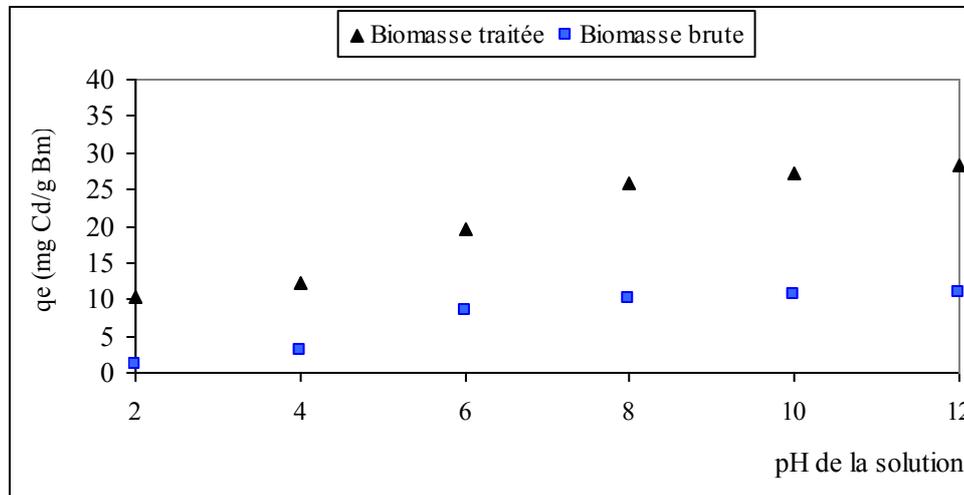


Figure (VI.12) : Effet du pH initial sur la capacité de biosorption des ions Cd^{+2} sur la biomasse brute et sur la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N)

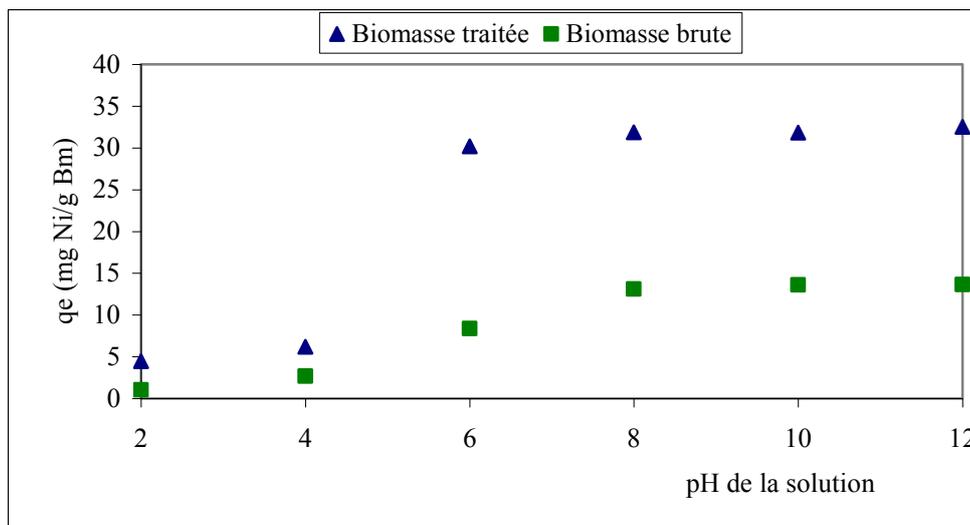


Figure (VI.13) : Effet du pH initial sur la capacité de biosorption des ions Ni^{+2} sur la biomasse brute et sur la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N)

A partir de ces figures, nous constatons que pour des pH <4 l'adsorbabilité des ions métalliques est faible. Dans ces conditions les groupements fonctionnels (-COOH ; -OH ; -NH₂ ; -Po₄⁻³) restent fermement attachés aux ions H⁺ empêchant ainsi l'approche des cations métalliques sous l'effet des forces de répulsion, comme l'a été suggéré par certains chercheurs [64,65,66].

Pour des pH >4, les groupements fonctionnels (- COOH, -NH₂, - Po₄⁻³, -OH) sont exposés et portent des charges négatives présentant ainsi un pouvoir d'attraction des ions métalliques portant des charges positives. Ceci mène à l'attraction électrostatique entre les charges positives des ions métalliques Cd⁺² et Ni⁺² et les charges négatives des sites de fixation, ce qui explique une forte amélioration des capacités de biosorption.

VI.5 Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption des ions Cd^{+2} et Ni^{+2}

La vitesse d'agitation est un paramètre essentiel dans le processus d'adsorption. Elle répond aux principaux objectifs suivants :

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

L'effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption de la biomasse a été étudié pour différentes vitesses d'agitation allant de 200 à 500 tours/ minute comme le montre les figures (VI.14 et VI.15). Ces résultats sont regroupés en annexe (tableaux (2.5, 2.6, 3.5, 3.6)). Les conditions opératoires adoptées pour nos expériences sont les suivantes :

- Concentration initiale en métal $C_0=100$ mg/l,
- Volume de la solution $V= 500$ ml,
- Vitesse d'agitation $\omega = [200 \text{ à } 500]$ tours/min,
- Durée d'agitation $t = 3$ heures,
- Concentration de biosorbant $C_B = 3$ g/l.

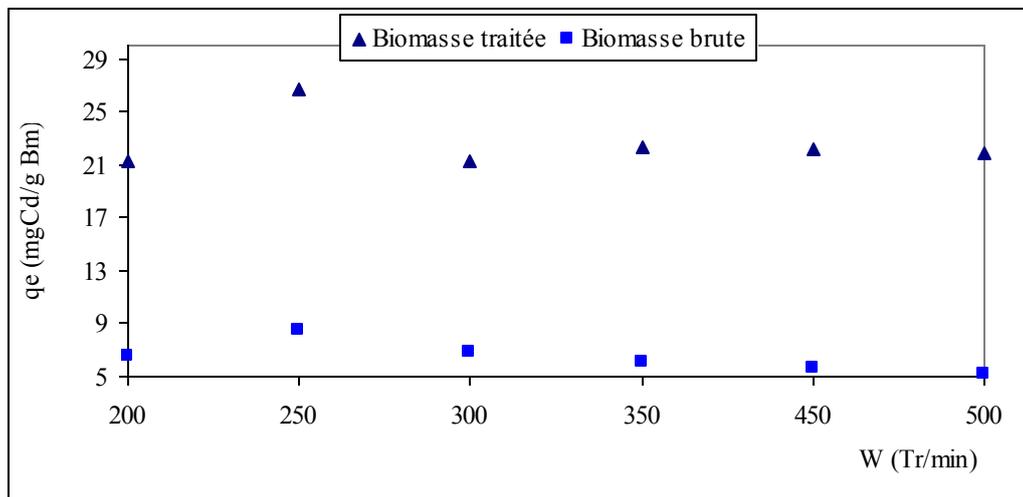


Figure (VI.14) : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption des ions Cd^{+2} sur la biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N)

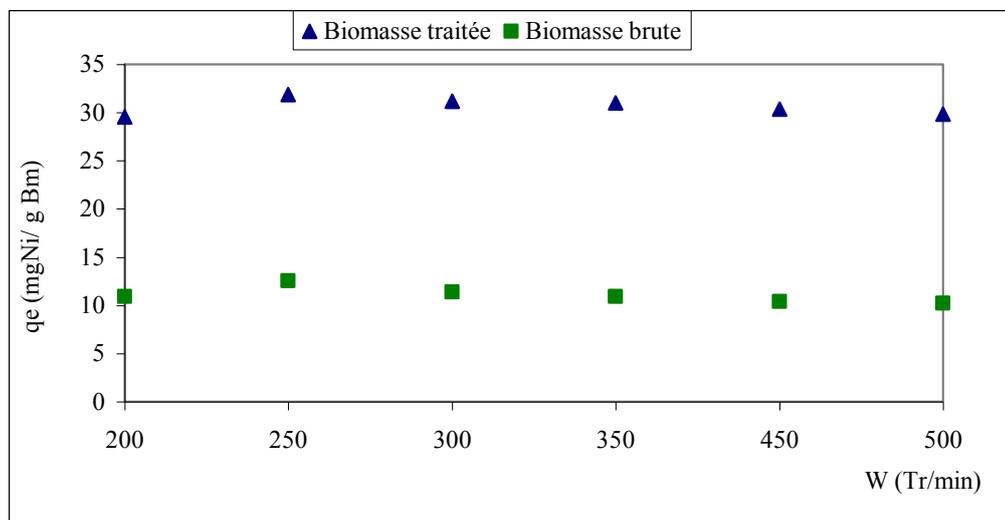


Figure (VI.15) : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption des ions Ni^{+2} sur la biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N)

Les valeurs optimales des capacités de biosorption ont été obtenues pour des vitesses d'agitation de 250 Tours/ min. Des vitesses modérées donnent une bonne homogénéité de la suspension. A des vitesses élevées, des phénomènes de vortex apparaissent dans la suspension. La solution n'est plus homogène qui induit une diminution de l'adsorption des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} .

VI.6 Influence de la concentration en biomasse

L'étude de l'influence de la concentration en biomasse a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en métal $C_0=100 \text{ mg/l}$,
- Volume de la solution métallique $V= 500 \text{ ml}$,
- Vitesse d'agitation $\omega = 250 \text{ tour/min}$,
- Durée d'agitation $t = 3 \text{ heures}$,
- Concentration de biosorbant $C_m = 2 \text{ g/l à } 10 \text{ g/l}$.

Les résultats obtenus sont schématisés sur les figures (VI.16) et (VI.17) et regroupés en annexe (tableaux (2.7, 2.8, 3.7, 3.8)).

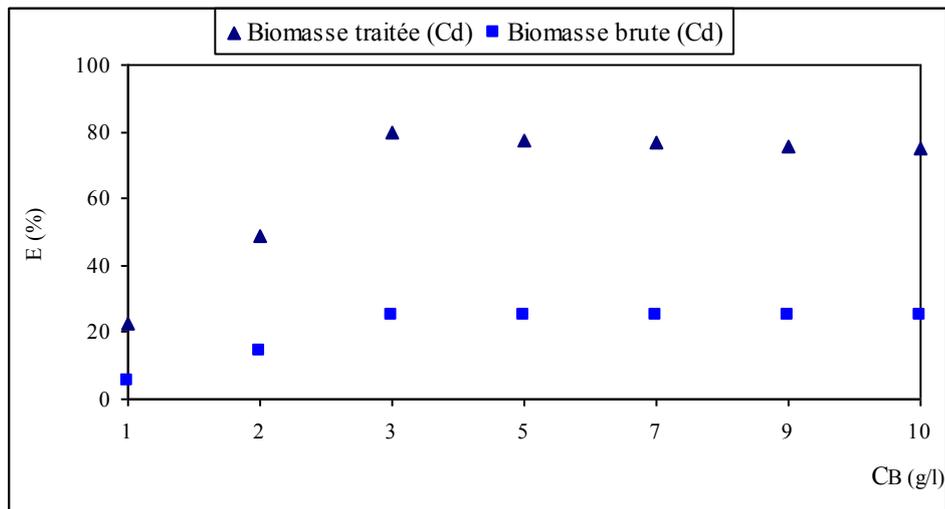


Figure (VI.16) : Effet de la concentration de la biomasse sur le taux d'élimination des ions Cd^{+2} sur la biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N)

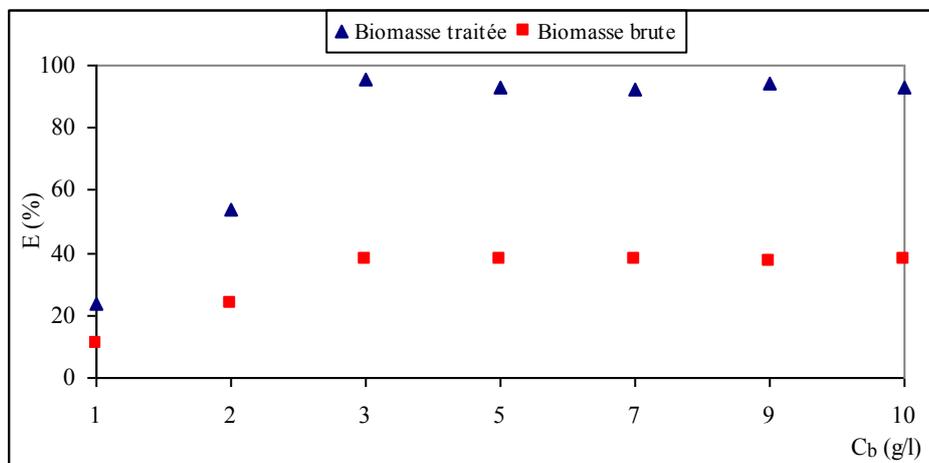


Figure (VI.17) : Effet de la concentration de la biomasse sur le taux d'élimination des ions Ni^{+2} sur la biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N)

Ces figures montrent que l'augmentation de la concentration en biomasse influe positivement sur le taux d'élimination des ions jusqu'à une valeur de 3 g/l. Au delà de cette valeur nous constatons qu'il n'y a pas une amélioration du pourcentage d'élimination des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} . Ceci peut être expliqué par la saturation de biosorbant.

VI.7 Influence de la concentration initiale en ions Cd^{+2} et Ni^{+2}

Afin de déterminer l'efficacité d'adsorption de la biomasse traitée et brute vis-à-vis du cadmium et du nickel, nous allons déterminer le comportement de la biomasse en fonction des différentes concentrations initiales en métal. Les résultats sont obtenus dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en métal $C_0 = 10$ à 400 mg/l,
- Volume de la solution métallique $V = 500$ ml,
- Vitesse d'agitation $\omega = 250$ tourd/min,
- Durée d'agitation $t = 3$ heures,
- Concentration de la biomasse $C_B = 3$ g/l.

Les figures (VI.18) et (VI.19) montrent l'influence des concentrations initiales des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} sur les capacités d'adsorption d'une biomasse brute et traitée avec NaOH (0,1 N).

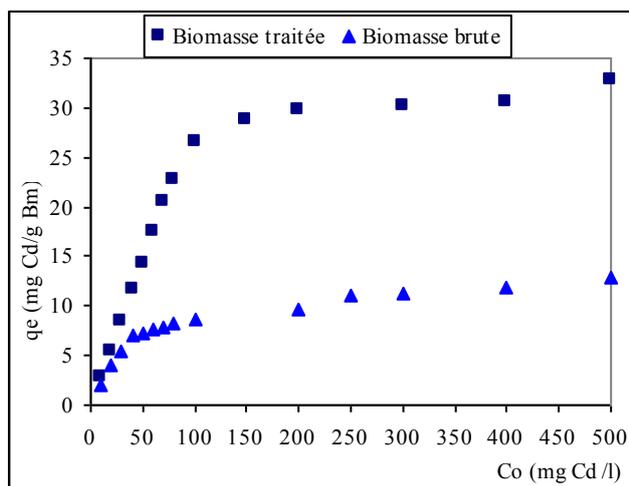


Figure (VI.18) : Influence de la concentration initiale en ions Cd^{+2} sur la capacité de biosorption d'une biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N)

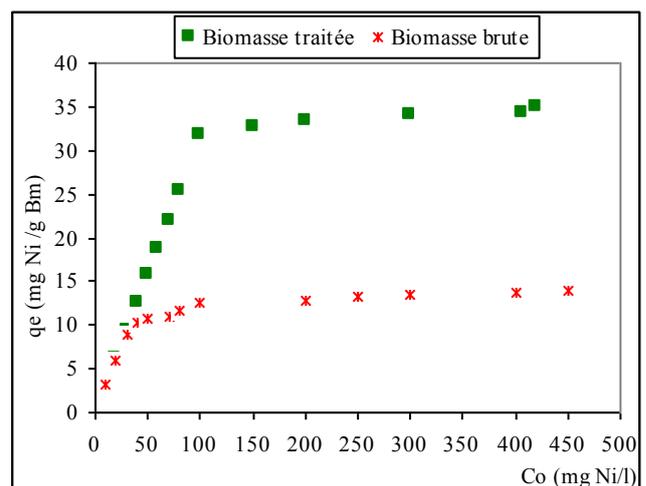


Figure (VI.19) : Influence de la concentration initiale en ions Ni^{+2} sur la capacité de biosorption d'une biomasse brute et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N)

De ces courbes nous constatons que les capacités de biosorption des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} augmentent avec l'accroissement de la concentration initiale en ions Cd^{+2} ou Ni^{+2} . A partir de 100 mg/l, nous constatons l'apparition d'un palier caractérisé en terme de capacité d'adsorption pour la biomasse brute et pour la biomasse traitée.

VI.8 Analyse des isothermes d'adsorption

Dans un souci d'optimiser les paramètres du processus de biosorption, nous avons modélisé les courbes d'équilibres. Pour cela, nous avons représenté les variations des quantités des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} en fonction de leurs concentrations à l'équilibre sur les figures (VI.20) et (VI.21) respectivement. Deux équations d'isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été testées.

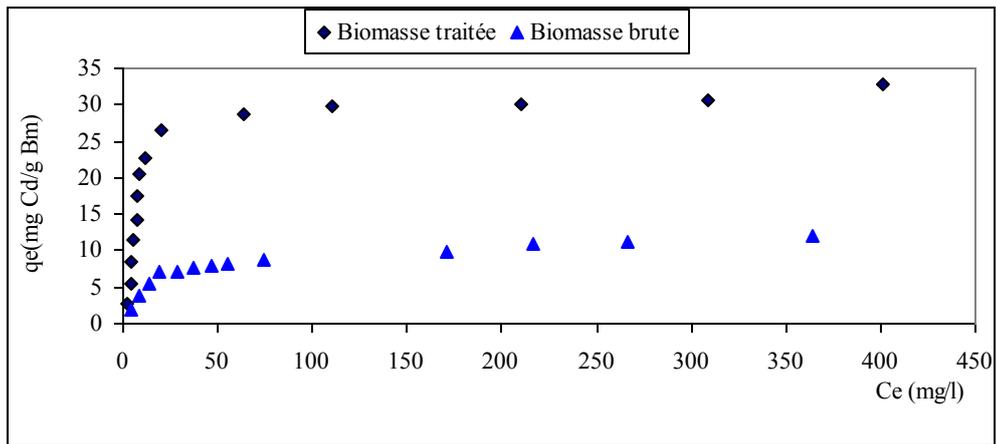


Figure (VI.20) : Données d'équilibre d'adsorption des ions Cd^{+2} sur la biomasse brute et sur la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N)

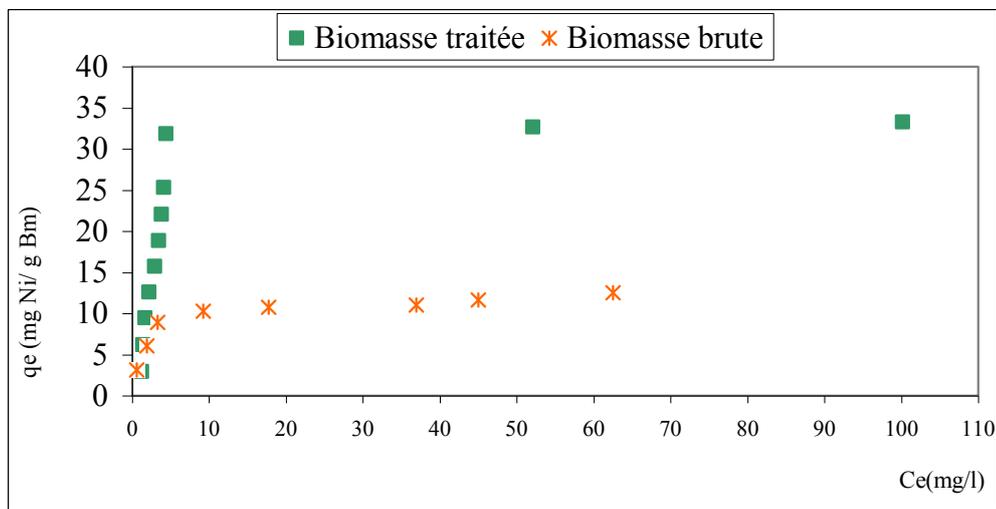


Figure (VI.21) : Données d'équilibre d'adsorption des ions Ni^{+2} sur la biomasse brute et sur la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N)

La représentation de l'isotherme de Langmir, se fait en utilisant la transformation linéaire de l'équation de Langmir, nous avons porté Ce/q_e en fonction de C_e pour le Cd^{+2} et Ni^{+2} comme le présentent les figures (VI.22) et (VI.23) respectivement.

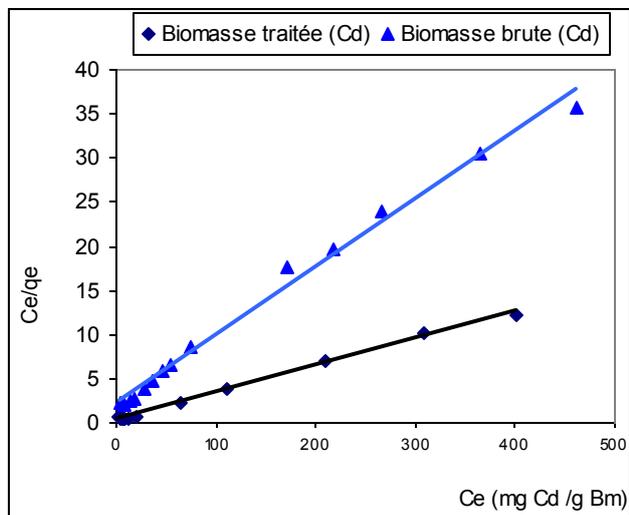


Figure (VI.22) : Isotherme de Langmir du Cd^{+2} pour la biomasse brute et traitée avec NaOH (0,1 N)

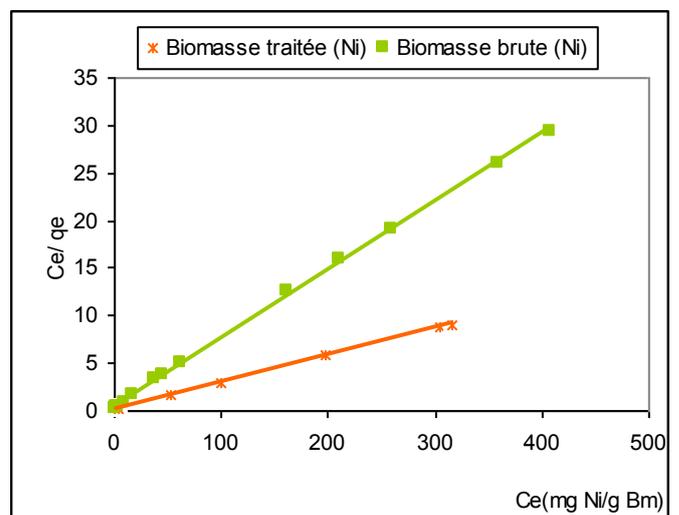


Figure (VI.23) : Isotherme de Langmir du Ni^{+2} pour la biomasse brute et traitée avec NaOH (0,1 N)

En ce qui concerne l'isotherme de Freundlich, la représentation s'est faite sur la base du tracé de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, comme le montrent les figures (VI.24) et (VI.25).

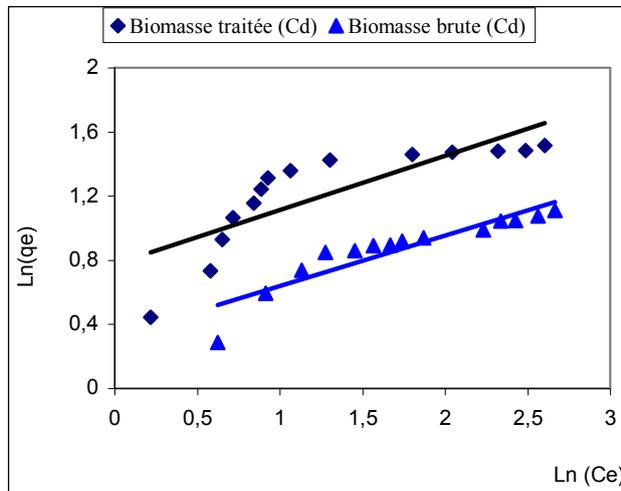


Figure (VI.24) : Isotherme de Freundlich Cd^{+2} pour une biomasse brute et traitée avec NaOH (0,1 N)

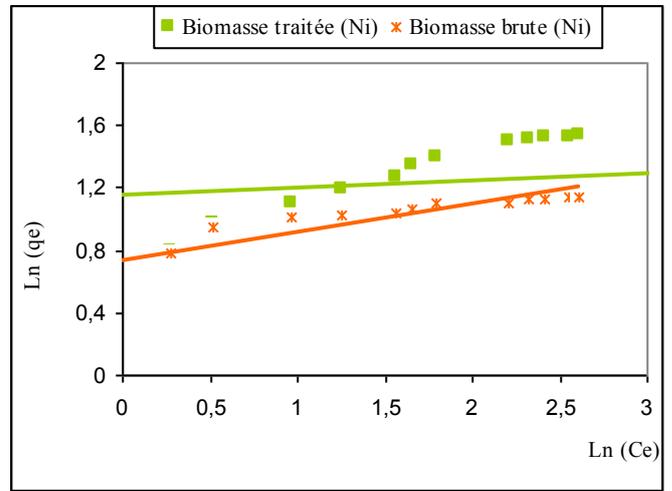


Figure (VI.25) : Isotherme de Freundlich Ni^{+2} pour une biomasse brute et traitée avec NaOH (0,1 N)

Les paramètres caractérisant les modèles de Langmuir et Freundlich sont rassemblés dans le tableau (VI.6).

Tableau (VI.6) : Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich.

		Biomasse brute		Biomasse traitée avec NaOH	
		Cadmium	Nickel	Cadmium	Nickel
Langmuir	q_m	32,7	34,9	12,9	13,9
	b	0,1	0,23	0,4	0,16
	R^2	0,992	0,9992	0,998	0,9992
Freundlich	K_F	1,38	2,09	2,17	3,17
	n	3,17	5,65	2,96	21,88
	R^2	0,84	0,794	0,6658	0,23

Sur la base de ces résultats, nous pouvons dire que le modèle de Langmuir est celui qui s'adapte au mieux à notre biosorption. Cette dernière se fait par monocouche et ce jusqu'à saturation des sites actifs.

Chapitre VII : *Etude expérimentale de la biosorption du mélange cadmium- nickel par la biomasse traitée*

VII.1- Introduction

Ce présent chapitre porte sur l'étude des capacités de biosorption du Cd^{+2} et Ni^{+2} simultanément sur une biomasse morte la *Streptomyces rimosus* prétraitée avec la soude (0,1 N).

Ceci nous permet d'appréhender le comportement de ces adsorbats vis-à-vis d'un effluent industriel réel. Nous avons utilisé une biomasse traitée car c'est elle qui répond convenablement à nos aspirations en terme de capacité d'adsorption et ce par rapport à la biomasse brute.

VII.2 Etude cinétique

VII.2.1 Détermination de la capacité maximale d'adsorption

L'étude cinétique de biosorption du Cd^{+2} et Ni^{+2} simultanément a été conduite dans les conditions suivantes :

- Concentration initiale du Cd^{+2} $C_0=100$ mg/l,
- Concentration initiale du Ni^{+2} $C_0=100$ mg/l,
- Volume de la solution métallique $V= 500$ ml,
- Vitesse d'agitation $\omega = 250$ tour/min,
- Durée d'agitation $t = 6$ heures,
- Concentration en biomasse $C_B=3$ g/l.

Tout comme pour les études cinétiques des ions pris séparément, nous avons aussi tenté de voir l'évolution de la capacité d'adsorption et du pH d'une telle solution mélange en fonction du temps. Les résultats obtenus sont exprimés sous forme de tableau (Annexe 5.1 et 5.2) et représentés par la figure (VII.1).

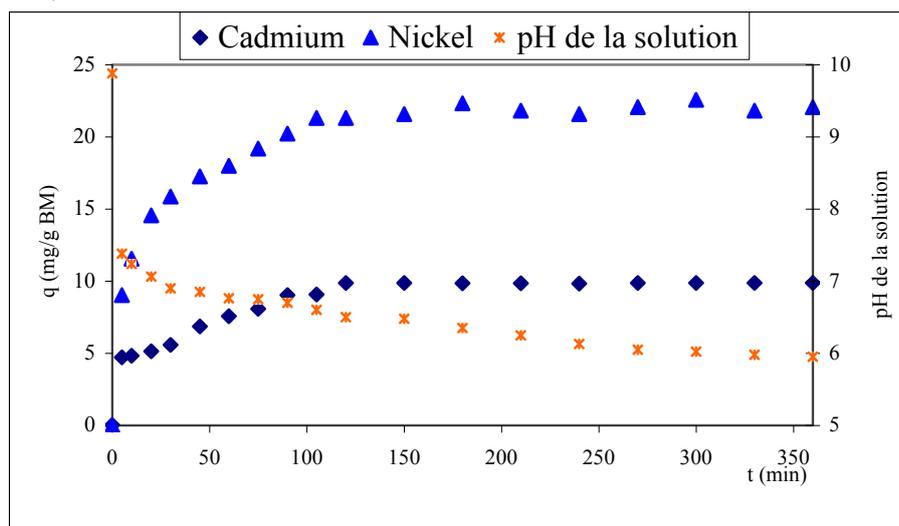


Figure (VII.1) : Evolution du pH et de la capacité de biosorption du Cd^{+2} et Ni^{+2} simultanément en fonction du temps

L'allure de ces courbes obtenues rappelle celles déjà obtenues lors des études cinétiques effectuées pour chacun des ions considérés. Ce qui apparaît intéressant reste la quantité adsorbée qui est moindre en mélange qu'en solution individuelle.

On pourrait éventuellement expliquer cela par la forte densité d'échanges existant au sein de la solution, densité de charge induisant des interactions entre ions au sein de la solution, interaction ne pouvant que gêner la mobilité de ces ions au sein du milieu considéré.

VII.2.2 Modèle cinétique

La détermination de la cinétique d'adsorption des ions Cd^{2+} et Ni^{2+} permet de calculer les constantes de vitesse d'adsorption.

Détermination des constantes de vitesse d'adsorption

Pour la détermination des constantes de vitesse d'adsorption, nous allons en premier lieu déterminer l'ordre de la réaction, en traçant la courbe représentant $\text{Log}(q_e/(q_e-q))$ en fonction du temps si l'ordre égal à 1 figure (VII.2).

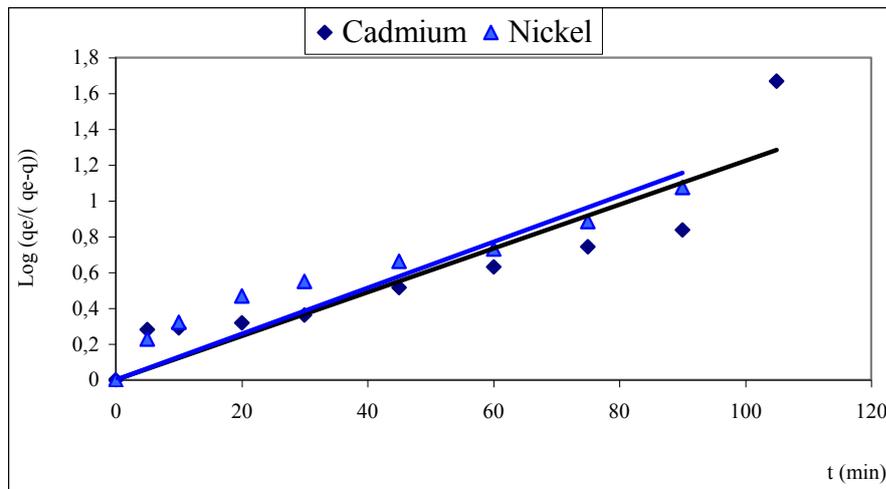


Figure (VII.2) : constante de vitesse du premier ordre de biosorption du mélange Cd^{+2} et Ni^{+2} pour une biomasse traitée

L'allure de ces courbes suggère que la variation du $\text{Log}(q_e/(q_e-q))$ en fonction du temps n'est pas linéaire. Donc, l'adsorption peut être du deuxième ordre et les valeurs des constantes de vitesses du nickel et du cadmium sont déterminées en calculant les pentes des droites représentant $1/(q_e-q)$ en fonction du temps. Ces droites sont schématisées sur la figure (VII.3).

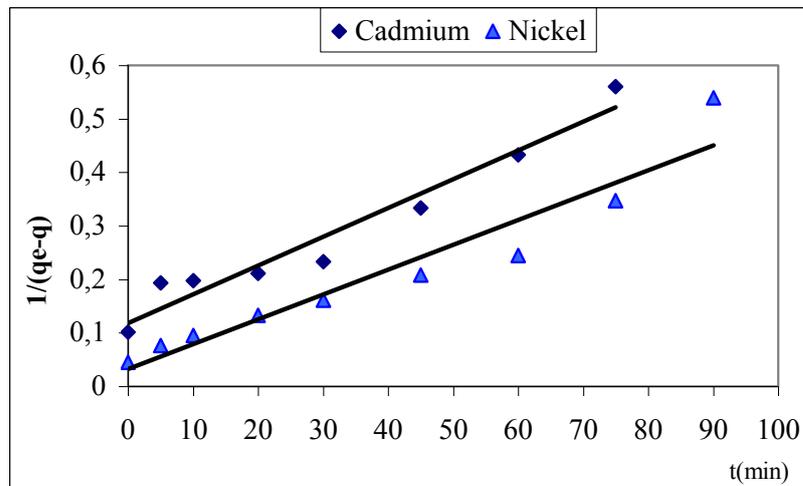


Figure (VII.3) : constante de vitesse du deuxième ordre de biosorption du mélange Cd^{+2} et Ni^{+2} pour une biomasse traitée

Les valeurs des constantes de vitesses sont regroupées sur le tableau (VII.1)

Tableau (VII.1) : Valeurs des constantes de vitesses de biosorption du mélange Cd^{+2} et Ni^{+2} .

	Réaction du premier ordre		Réaction du deuxième ordre	
	$K_1 (s^{-1})$	R^2	$K_2 (g \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1})$	R^2
Cd^{+2}	0,0122	0,8206	0,0054	0,9493
Ni^{+2}	0,0129	0,8252	0,0046	0,9199

A partir de ce tableau, nous pouvons conclure que l'adsorption des ions Ni^{+2} et Cd^{+2} est du deuxième ordre. Cela peut être expliqué par la grande réactivité entre les ions métalliques et la biomasse traitée avec NaOH (0,1 N), vu le nombre des réactives jouant en sa faveur.

VII.2.3 Modèle diffusionnel

Détermination du coefficient de transfert de masse externe

Les valeurs des coefficients de transfert de masse externe β sont déterminées en déterminant les pentes à l'origine des courbes représentant le rapport C/C_0 en fonction du temps, en supposant la même hypothèse que l'adsorption de Cd^{2+} et Ni^{2+} individuellement.

La figure (VII.4) illustre ces résultats.

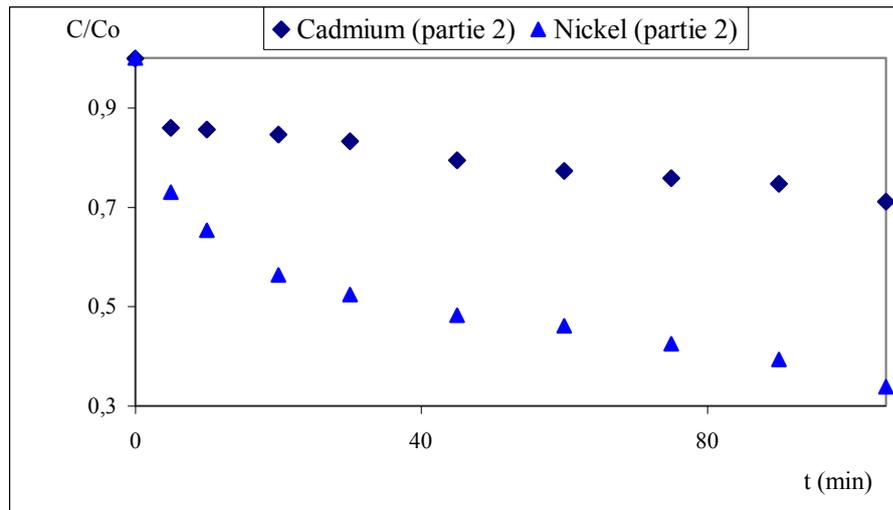


Figure (VII.4) : Variation de C/C_0 en fonction du temps

Le coefficient de transfert externe global (β_S), est calculé en traçant la pente à l'origine. Le tableau (VII.2) regroupe les valeurs du coefficient de transfert de masse externe des métaux.

Tableau (VII.2) : Valeurs des coefficients de transfert de masse externe.

	$\beta (m.s^{-1})$
Cd^{+2}	$6,37 \cdot 10^{-5}$
Ni^{+2}	$1,2 \cdot 10^{-4}$

Détermination du coefficient de transfert de masse interne

De même pour l'estimation des coefficients de diffusion interne, nous avons négligé la résistance au transfert de masse externe et la cinétique d'adsorption. Pour cela nous avons utilisé deux modèles décrivant la diffusion interne, le modèle de *Weber et Morris* [59] et celui d'*Urano et tachikawa* [62].

Pour l'application du modèle *Weber et Morris*, nous allons tracer q/q_e en fonction de $t^{0.5}$, la pente de la droite à l'origine obtenue permet de déterminer la valeur du coefficient de diffusion interne. La figure (VII.5) illustre ces résultats.

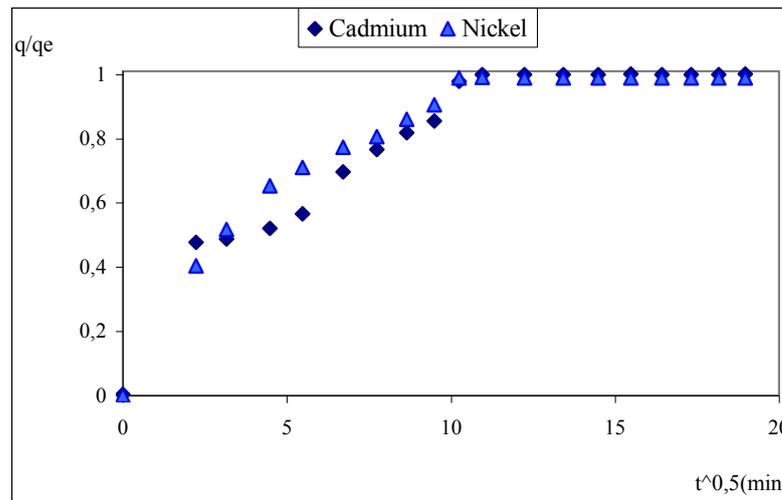


Figure (VII.5) : Variation de q/q_0 en fonction du temps

Pour le modèle de *Urano et Tachikawa* [62], Le coefficient de diffusion interne D_u est obtenu par la pente de la partie linéaire $\log_{10} (1 - (q/q_e)^2)$ en fonction du temps, comme le montre les figures (VII.6).

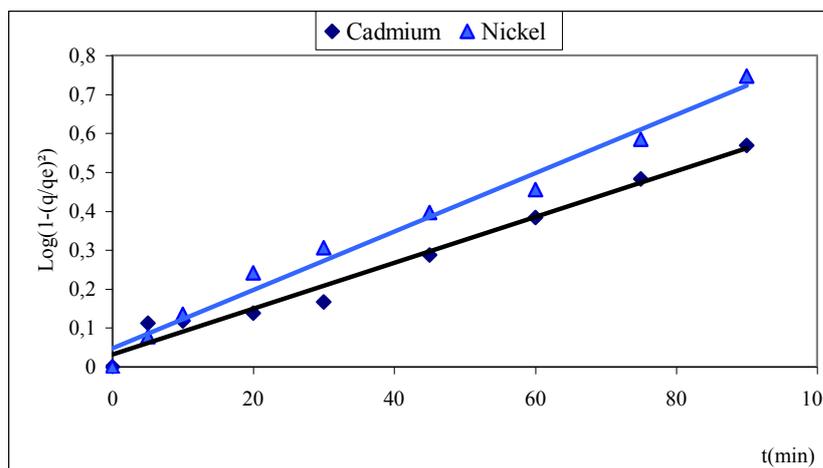


Figure (VII.6) : Variation de $\log_{10} (1 - (q/q_e)^2)$ en fonction du temps.

Le tableau (VII.3) regroupe les valeurs obtenues pour les coefficients de diffusion internes D_w et D_u , avec les valeurs des coefficients de transfert externes β .

Tableau (VII.3) : Les valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaires et extraparticulaire.

	β (m.s ⁻¹)	D_w (m ² /s)	D_u (m ² /s)
Cd^{+2}	$6,37 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-12}$	$3,36 \cdot 10^{-12}$
Ni^{+2}	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$7,12 \cdot 10^{-12}$	$3,43 \cdot 10^{-12}$

Le tableau (VII.3) montre, tout comme cela a été le cas pour les ions pris individuellement, que la résistance au transfert de masse externe est négligeable devant la diffusion interne. Tout porte à croire que même dans ce cas, il faut comparer les résultats expérimentaux représentant les concentrations des métaux dans le solide en fonctions du temps avec celles calculé par les modèles cinétique et diffusionnel. Cette étude comparative est schématisée sur les figures (VII.7) et (VII.8).

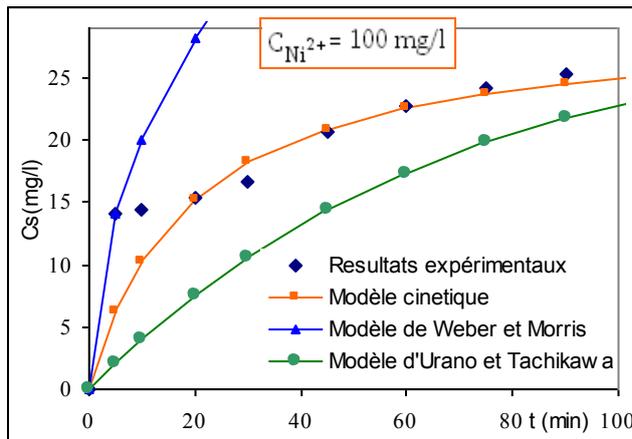


Figure (VII.7) : Modèles diffusionnels et cinétique d'adsorption du Cd²⁺ par la biomasse traitée

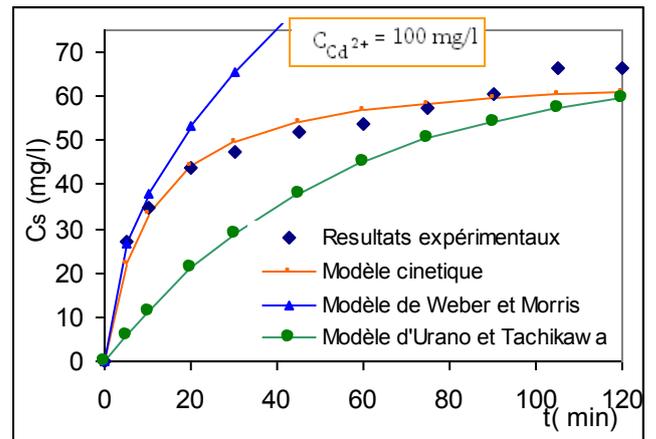


Figure (VII.8) : Modèles diffusionnels et cinétique d'adsorption du Ni²⁺ par la biomasse traitée

De ces figures, nous constatons que le modèle cinétique est le plus proche aux résultats expérimentaux. On admet que cette étape limite la vitesse d'adsorption.

VII.3 Influence du pH initial sur la biosorption du mélange cadmium- nickel

L'influence de la concentration d'ion d'hydrogène sur la biosorption du mélange Cd⁺² et Ni⁺² a été étudiée en changeant le pH de la solution en métal avec les conditions opératoire suivantes :

- Concentration initiale du cadmium $C_0=100$ mg/l,
- Concentration initiale du nickel $C_0=100$ mg/l,
- Volume de la solution métallique $V= 500$ ml,
- Vitesse d'agitation $\omega = 250$ tourd/min,
- Durée d'agitation $t = 3$ heures,
- Concentration de biosorbant $C_m = 3$ g/l,
- pH de la solution $pH = 1$ à 11 .

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure suivante.

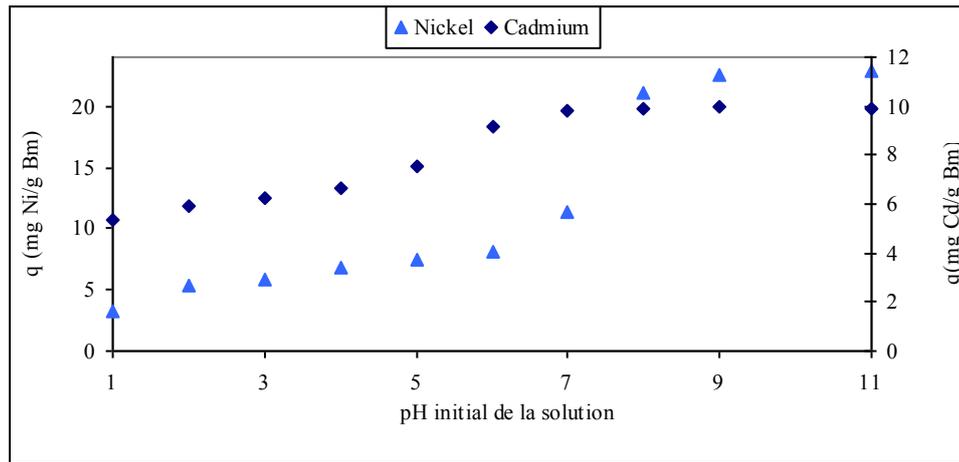


Figure (VII.9) : L'influence du pH initial de la solution de la biomasse traitée sur la biosorption du mélange Cd^{+2} et Ni^{+2}

Pour le Nickel, on constate l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation du pH pour atteindre un maximum d'adsorption pour un pH basique (12), la même allure est remarquée pour le cadmium, sauf que la capacité d'adsorption est moins prononcée.

La faible capacité d'adsorption du cadmium et du nickel pour des pH très acides (<5) peut être expliqué par la quantité d'ions H^+ existant dans la solution, ces ions limitent la libération des ions H^+ des groupements fonctionnels (COOH et OH) qui ne peuvent pas donc fixer les cations métalliques.

Pour les doublets libres des groupements ($\overline{\text{N}}\text{H}_2$), il y a une compétition entre les protons H^+ et les cations Cd^{+2} et Ni^{+2} , ce qui rend la biosorption lente. Plus le pH de la solution augmente, la probabilité d'adsorption des cations métalliques augmente. Nous constatons de ces courbes que pour des $\text{pH} < 5$ l'adsorbabilité des ions métalliques est faible. Pour des $\text{pH} > 5$, les capacités de biosorption sont améliorées.

VII.4 Influence de la vitesse d'agitation :

Afin de situer l'influence de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption du mélange Cd^{+2} Ni^{+2} , nous allons varier la vitesse d'agitation entre 100 et 500 tours /min dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale du cadmium $C_0=100$ mg/l,
- Concentration initiale du nickel $C_0=100$ mg/l,
- Volume de la solution métallique $V= 500$ ml,
- Vitesse d'agitation $\omega = 100$ à 500 tourd/min,
- Durée d'agitation $t = 3$ heures,
- Concentration de biosorbant $C_m = 3$ g/l.

L'évolution de la capacité d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation pour le mélange Cd^{+2} et Ni^{+2} est représentée par la figure (VII.10).

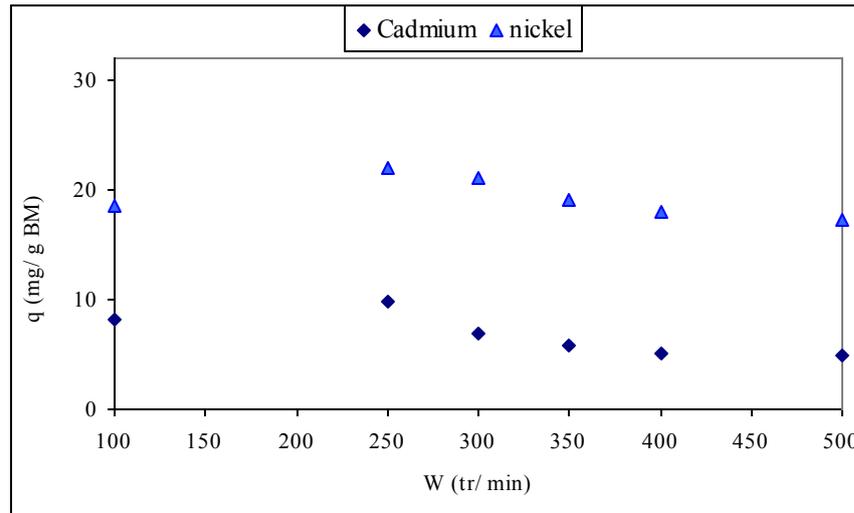


Figure (VII.10) : L'influence de la vitesse d'agitation de la biomasse traitée sur la biosorption du Cd^{+2} et Ni^{+2}

La présence simultanée des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} donne la meilleure capacité de fixation à 250 tr/min. Pour des vitesses inférieures à 250 tours/min, les faibles capacités de fixation peuvent être expliquées par la décantation des poudres d'adsorbants, ce qui rend la résistance diffusionnelle autour des particules solides importante. Tandis que pour des fortes vitesses d'agitation, le phénomène de vortex est rencontré et la suspension n'est plus homogène, ce qui rend l'adsorption difficile.

VII.5 Influence de la concentration du biosorbant

Nous avons étudié l'influence de la concentration du biosorbant sur la capacité d'adsorption du mélange Cd^{+2} et Ni^{+2} . Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (VII.11) avec les conditions expérimentales suivantes :

- Concentration initiale du cadmium $C_0=100$ mg/l,
- Concentration initiale du nickel $C_0=100$ mg/l,
- Volume de la solution métallique $V= 500$ ml,
- Vitesse d'agitation $\omega = 250$ tour/min,
- Durée d'agitation $t = 3$ heures,
- Concentration de biosorbant $C_m = 1$ g/l à 10 g/l.

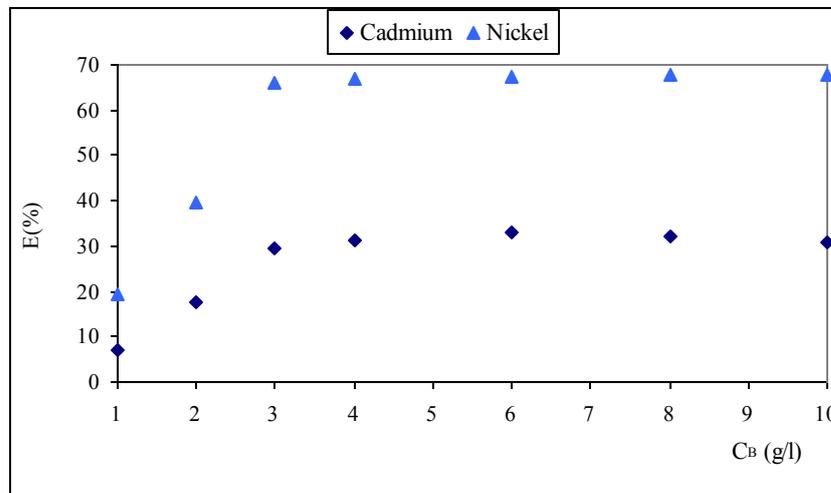


Figure (VII.11) : L'influence de la concentration de la biomasse traitée sur le taux de biosorption du mélange Cd^{+2} et Ni^{+2}

L'examen de ces courbes suggère que la capacité d'adsorption est maximale pour une concentration de (3g/l). On constate que la capacité d'adsorption diminue à partir de cette concentration.

VII.6 Influence de la concentration initiale en ions Cd^{+2} et Ni^{+2}

Afin de déterminer l'efficacité d'adsorption de la biomasse traitée vis-à-vis du mélange cadmium et du nickel, nous allons déterminer le comportement de la biomasse en fonction des différentes concentrations initiales en métal.

En premier lieu, nous allons déterminer le comportement de la biomasse en fonction des différentes concentrations initiales du cadmium, en fixant la concentration initiale du nickel dans les conditions suivantes :

- Concentration initiale en cadmium $C_0 = 10$ à 800 mg/l,
- Concentration initiale en nickel $C_0 = 100$ mg/l,
- Volume de la solution métallique $V = 500$ ml,
- Vitesse d'agitation $\omega = 250$ tourd/min,
- Durée d'agitation $t = 3$ heures,
- Masse du biosorbant $m = 150$ mg.

Pour le nickel, on procède de la même façon, en fixant la concentration initiale du cadmium, et on fait varier la concentration du nickel, dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en cadmium $C_0 = 100$ mg/l,
- Concentration initiale en nickel $C_0 = 10$ à 800 mg/l,
- Volume de la solution métallique $V = 500$ ml,
- Vitesse d'agitation $\omega = 250$ tourd/min,
- Durée d'agitation $t = 3$ heures,
- Masse du biosorbant $m = 150$ mg.

Pour une concentration initiale du Ni^{+2} constante et égale à 100 mg/l, et avec des concentrations variables de Cd^{+2} . Les résultats représentant les variations des quantités adsorbées à l'équilibre des ions Cd^{+2} et de Ni^{+2} en fonction des concentrations initiales du cadmium sont schématisés par la figure (VII.11).

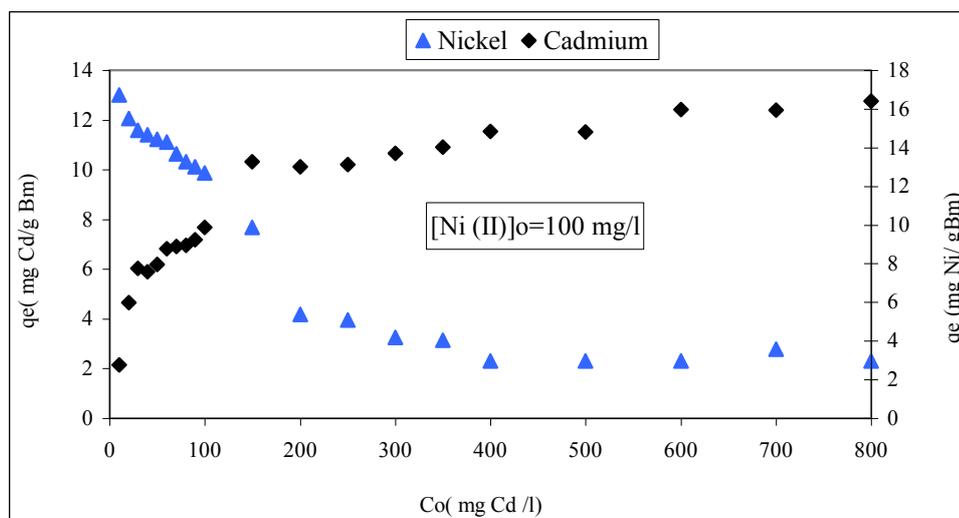


Figure (VI.12) : Influence de la concentration initiale en ions Cd^{+2} sur la capacité de biosorption Cd^{+2} et Ni^{+2} de la biomasse traitée

De même, dans le cas d'une concentration initiale de Cd^{+2} constante et égale à 100 mg/l, et avec des concentrations variables de Ni^{+2} . Les résultats représentant les variations des quantités adsorbées à l'équilibre des ions Cd^{+2} et de Ni^{+2} en fonction des concentrations initiales du Ni^{+2} sont schématisés par la figure (VII.13).

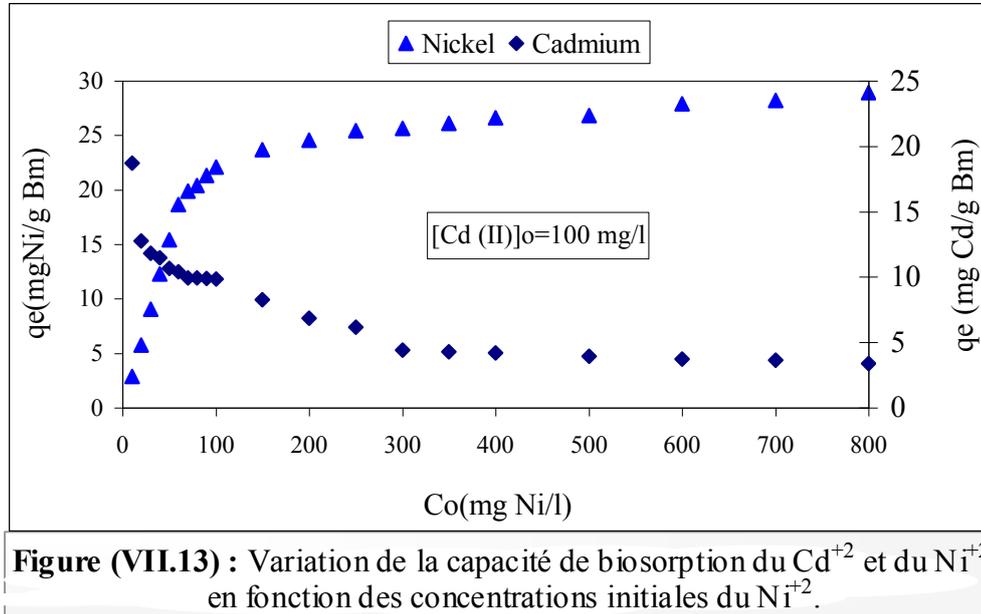


Figure (VII.13) : Variation de la capacité de biosorption du Cd^{+2} et du Ni^{+2} en fonction des concentrations initiales du Ni^{+2} .

On constate de ces figures une croissance de la quantité adsorbée en fonction de sa concentration initiale du métal, suivi par un palier qui est expliqué par la saturation des sites actifs de la biomasse.

Dans le cas des concentrations initiales de Cd^{+2} et de Ni^{+2} constantes (100 mg/l), Les quantités des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} adsorbés à l'équilibre en fonction des concentrations initiales Ni^{+2} et Cd^{+2} respectivement diminue.

VII.7 Analyse des isothermes d'adsorption

Les données expérimentales d'équilibre pour la sorption d'un mélange binaire des ions de Cd^{+2} et de Ni^{+2} par la *Streptomyces rimosus* ont été comparées en utilisant deux modèles différents d'isotherme. Ces modèles sont : le modèle de Langmuir et de Freundlich.

Pour les concentrations initiales Cd^{+2} et Ni^{+2} constantes (100 mg/l), les variations des capacités d'adsorption de chaque ion en fonction de leurs concentrations à l'équilibre sont représentées sur la figure (VII.14).

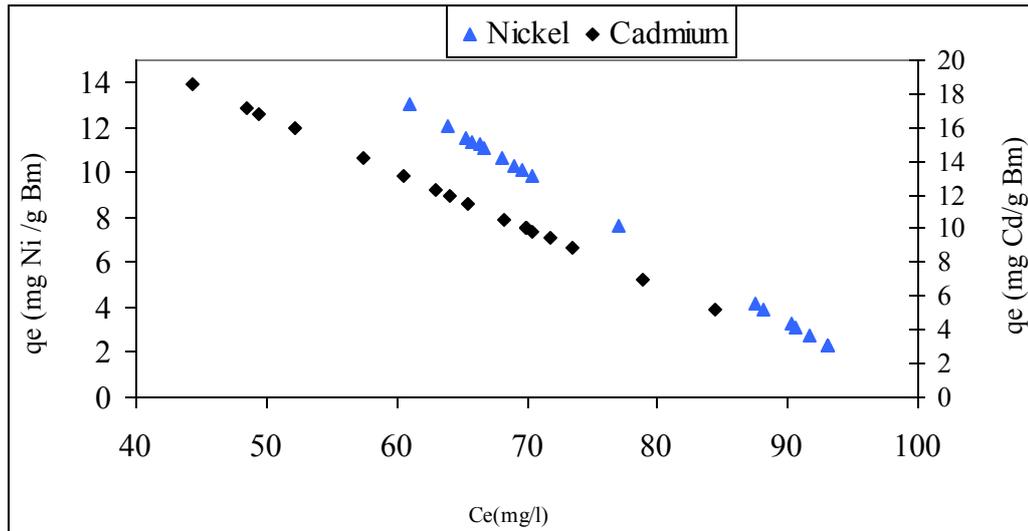


Figure (VII.14) : Variation des capacités d'adsorption du Cd^{+2} et du Ni^{+2} en fonction de leurs concentrations à l'équilibre. Cas $C_0 (Cd^{+2}) = C_0 (Ni^{+2}) = 100 \text{ mg/l}$

De cette figure, nous constatons que l'augmentation des concentrations à l'équilibre des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} influent négativement sur leurs capacités d'adsorption dans le cas de $C_0 (Cd^{+2}) = C_0 (Ni^{+2}) = 100 \text{ mg/l}$. Cette diminution, peut être expliquée par l'occupation des sites actifs par les ions Cd^{+2} et Ni^{+2} ayant des concentrations variables.

Pour des concentrations initiales de Cd^{+2} et de Ni^{+2} variables, Les résultats représentant la variation de la quantité du cadmium et du nickel en fonction de leurs concentrations à l'équilibre C_e (mg/l) sont schématisés par la figure (VII.15).

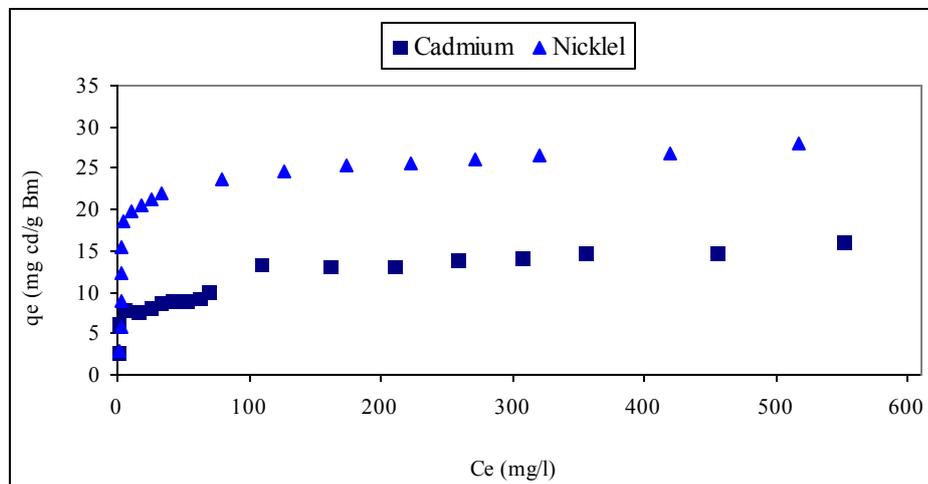


Figure (VII.15) : Variation des capacités d'adsorption du Cd^{+2} et du Ni^{+2} en fonction de leurs concentrations à l'équilibre

Ces courbes montrent que les isothermes sont du type I, pour cela les modèles de Langmuir et de Freundlich sont choisis dans cette étude.

La représentation de l'isotherme de Langmuir, se fait en utilisant la transformation linéaire de l'équation de Langmuir. Nous avons porté C_e/q_e en fonction du C_e , pour le mélange Cd^{+2} et Ni^{+2} comme le présente la figure (VII.16).

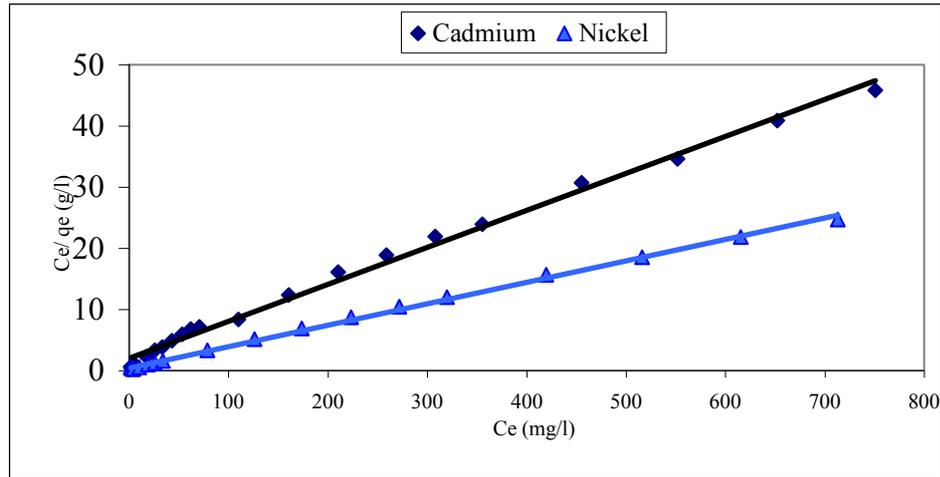


Figure (VII.16) : Isotherme de Langmuir du mélange Cd^{+2} et Ni^{+2} .

L'isotherme de Freundlich est représentée, en traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, comme le montre la figure (VII.17) pour la biomasse traitée.

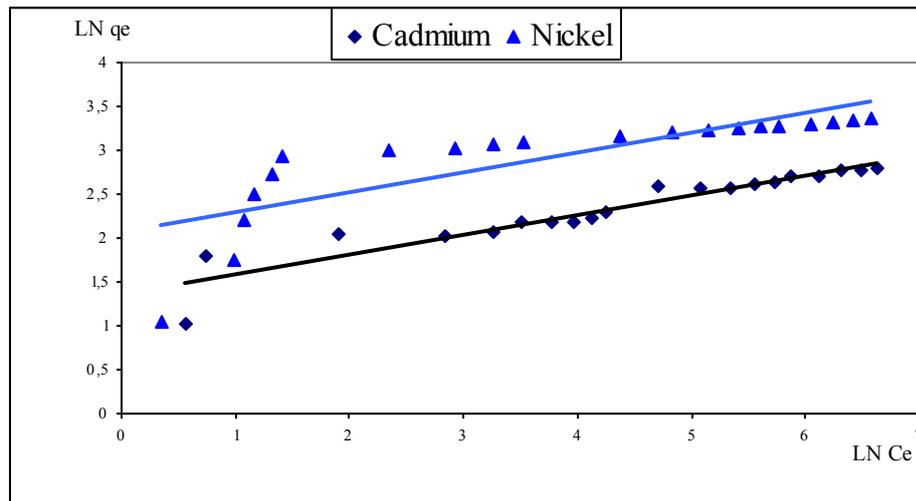


Figure (VII.17) : Isotherme de Freundlich du mélange Cd^{+2} et Ni^{+2} .

Les paramètres caractérisant les modèles de Langmuir et Freundlich sont rassemblés dans le tableau (VII.4).

Tableau (VII.4) : Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich.

	Langmuir			Freundlich		
	b	q_m	R^2	K_F	n	R^2
Cadmium	0,03	16,53	0,9944	3,88	4,42	0,6445
Nickel	0,08	28,5	0,9983	7,84	4,44	0,8856

Ces résultats, nous ont permis d'établir que le modèle suivi est l'isotherme de Langmuir, car son coefficient de corrélation obtenu lors de l'application de ce modèle est supérieur à celui obtenu avec le modèle de Freundlich.

VII.7 Etude comparative des deux cas

La structure complexe de la biomasse implique qu'il existe plusieurs manières pour que le métal soit adsorbé par la cellule microbienne. Les mécanismes de biosorption sont divers et ne sont pas entièrement compris. En effet, plusieurs mécanismes pourraient intervenir tels que : l'échange ionique, la complexation, la coordination, la chélation, la microprécipitation.

Des réactions d'oxydation/réduction peuvent aussi avoir lieu dans le biosorbant. En raison de la complexité de la matière biologique employée, il est tout à fait possible que plusieurs de ces mécanismes agissent simultanément mais à des degrés variables. Des études plus récentes avec des biomasses ont indiqué le rôle dominant de l'échange ionique. En effet, la composition de biomasse offre de nombreux groupements moléculaires qui sont connus pour offrir des emplacements d'échange ionique : exemple les groupements carboxylique, sulfate, phosphate, amine.

Sur la base des résultats trouvés pour l'adsorption du Cd^{+2} et du Ni^{+2} individuellement, et sur ceux trouvés en travaillant sur le mélange de ces deux métaux, nous avons tenté de faire une étude comparative.

VII.7.1 L'étude cinétique

La biosorption des métaux considérés pris individuellement et pris en mélange sur les deux états de la biomasse nous amène aux conclusions suivantes :

➤ Etats de la biomasse

La biomasse traitée à la soude donne les meilleurs résultats pour les deux cations considérés. Nous pouvons éventuellement expliquer cela par attraction entre les ions Na^+ et Cd^{+2} et Ni^{+2} , attraction plus forte que celle qui pourrait exister entre nos cations et les ions H^+ .

➤ Compétitive entre les cations

Pris individuellement, le Ni^{+2} s'adsorbe mieux que le Cd^{+2} . Un tel résultat est aussi constaté lorsque ces deux ions sont pris en mélange. Dans ce dernier cas, il est évident qu'en terme de capacité d'adsorption, celle-ci est moins bonne que lorsque la densité de charge dans la solution est moindre (ions pris individuellement). Tous ces résultats ont été schématisés par la figure (VII.18)

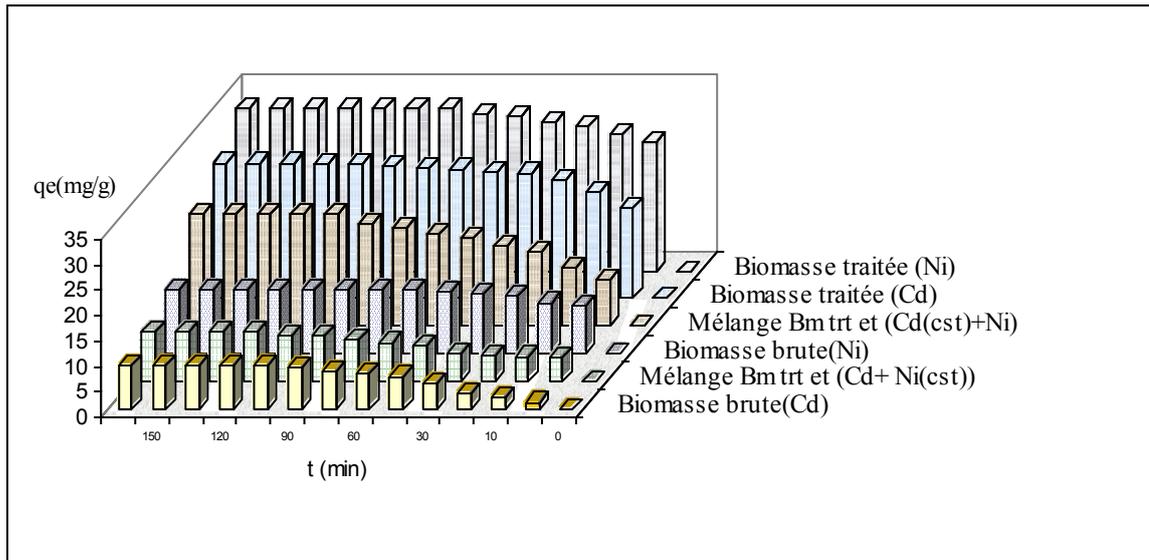


Figure VII. 18 : cinétique des ions Cd^{+2} et Ni^{+2} sur les deux états de la biomasse.

VII.7.2 Influence du pH, de la vitesse d’agitation, de la concentration de la biomasse et de la concentration initiale du métal

L’étude de l’influence de ces paramètres sur la capacité d’adsorption des ions métalliques considérés, montre que pour des conditions opératoires suivantes (pH = 9-10, V =250 Tr/min, C_B= 3g/l), nous assistons à des capacités d’adsorption élevées comme le met en évidence le tableau (VII.5).

Tableau VII.5 : influence du pH, C_B, et vitesse d’agitation sur la capacité de biosorption des ions métalliques.

	pH(9-10)	Vitesse d’ agitation (W=250trs/min)	Concentration de la biomasse (C _B =3 g/l)
Biomasse brute Ni^{+2}	Capacité d’adsorption =12.5 (mg/g)		
Biomasse traitée Ni^{+2}	Capacité d’adsorption =31.87 (mg/g)		
Biomasse brute Cd^{+2}	Capacité d’adsorption =8.4 (mg/g)		
Biomasse traitée Cd^{+2}	Capacité d’adsorption =26.6 (mg/g)		
Bm tr($Ni^{+2} + Cd^{+2}$ [cst])	Capacité d’adsorption =22.1 (mg/g)		
Bm tr($Cd^{+2} + Ni^{+2}$ [cst])	Capacité d’adsorption =9.8 (mg/g)		

VII.7.3 Isotherme d’adsorption

Il est parfois difficile d’identifier clairement les réactions de fixation mises en jeu lorsqu’un métal est en contact avec un milieu poreux. Le problème se complique encore si le milieu poreux est complexe et mal défini. Ces incertitudes sur les réactions impliquées peuvent être contournées par

l'emploi d'isothermes d'adsorption. Cette approche a été très largement utilisée pour décrire les équilibres d'adsorption de métaux en traces. Elle tente de globaliser l'adsorption sans entrer dans le détail des mécanismes physico-chimiques mis en jeu au niveau des surfaces.

Les isothermes obtenues sur les différents types de biomasse ont une allure générale à peu près similaire (figure VII.19), de type L. La modélisation par les équations de Freundlich et Langmuir est pertinente.

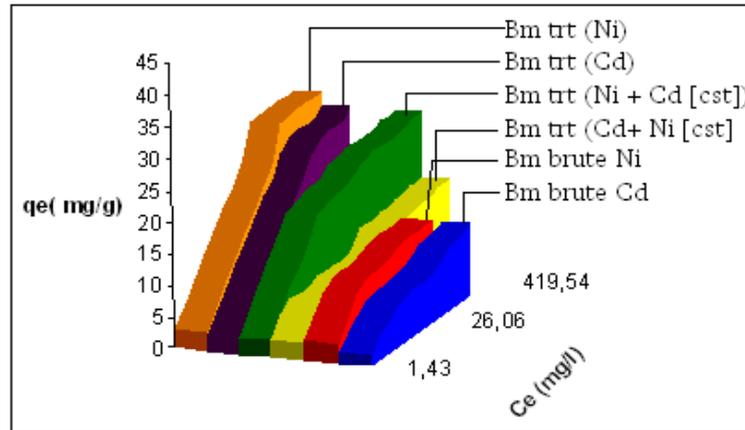


Figure VII.19 : Représentation des variations des capacités d'adsorption en fonction des concentrations initiales de chaque métal pour chaque cas étudié.

Les meilleures régressions sont toujours obtenues avec la linéarisation de Langmuir. On a donc probablement une adsorption en monocouches, dont l'énergie d'adsorption est identique

Conclusion générale

Ce travail a permis de donner quelques informations

- D'une part, sur le comportement physique, chimique et structural de la biomasse « La *Streptomyces rimosus* », cette dernière étant un sous produit de la fabrication de l'Antibiotique, l'oxytétracycline, par le complexe antibiotical de Médéa.
- D'autre part, sur la biosorption des cations Ni^{2+} et Cd^{2+} sur cette biomasse.

Cette étude est nécessaire à une éventuelle application des biomasses mortes algériennes dans le traitement des eaux résiduaires industrielles chargées en métaux lourds.

La première partie expérimentale de cette mémoire est relative à la caractérisation de ce type de sorbant. L'ensemble des résultats que nous avons obtenus, nous permet d'affirmer que cette biomasse est riche en charges négatives. En effet, la spectroscopie infra-rouge a mis en évidence les groupements chimiques responsables en grande partie de la biosorption. Il s'agit notamment des groupements (-OH, -COOH, -NH₂, -CH, C=O, -C-N).

La surface spécifique étant par définition liée à la structure du composé, la valeur trouvée (S (biomasse brute)= 0,139 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, S (biomasse traitée)= 0,146 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) peut être attribuée à la structure de ce sorbant, à sa porosité ainsi qu'aux dimensions des particules de cette biomasse (le diamètre des particules de la sphère équivalente ayant la même surface que la particule de biomasse est égal à $d_p = 100 \mu\text{m}$).

L'activation par la soude s'accomplit à travers la substitution des cations échangeables de la paroi cellulaire de la biomasse par les cations Na^+ et l'apparition de nouveaux sites (augmentation de la densité de charges de la paroi externe).

L'étude de la fixation du nickel et du cadmium sur la biomasse prise sous deux états différents (brute et activé) nous a permis de constater que la soude augmente l'activité de la biomasse (capacité d'échange).

En effet, à l'état activé, cette biomasse échange mieux les cations Ni^{2+} et Cd^{2+} . L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de deux heures, les quantités en Ni^{2+} et Cd^{2+} adsorbées alors sont respectivement de 31,87 mg de Ni^{2+} /g de biomasse et de 26,63 mg de Cd^{2+} /g de biomasse.

La biomasse brute, quant à elle, pour un même temps d'équilibre, ne retient que 12,51 mg de Ni^{2+} /g de biomasse et de 8,408 mg de Cd^{2+} /g de biomasse.

Il faut dire que cette cinétique d'échange des ions Ni^{2+} et Cd^{2+} (d'ordre 1 pour la biomasse brute et d'ordre 2 pour la biomasse traitée) est bonne car la plupart des facteurs sont favorables (vitesse d'agitation, température d'expérience, rayon des particules adéquat, sites d'échange accessibles).

Par ailleurs, nous avons tenté de définir les modèles diffusionnels par une série d'hypothèses que nous avons par la suite essayé de confirmer ou d'infirmer. Il s'agit en fait de déterminer l'étape limitante dans le processus de biosorption. Les calculs ont montré que la cinétique d'échange l'emportait sur tout autre phénomène diffusionnel.

La fixation du nickel et du cadmium augmente avec la quantité de biomasse. Pour des concentrations en Ni^{2+} et Cd^{2+} de 100 mg/l, l'effet maximum est atteint pour les rapports biomasse- solution de 3 g/l. La fixation des cations Ni^{2+} et Cd^{2+} sur la biomasse brute et activée est maximal pour des $\text{pH} > 8$.

Le tracé des isothermes d'adsorption de ces deux cations pris individuellement conduit vers le modèle de type Langmuir.

La sorption du mélange Cd^{2+} et Ni^{2+} sur la biomasse traitée conduit aux résultats suivants :

- L'équilibre d'adsorption des ions Cd^{2+} et Ni^{2+} est atteint au bout de 2 heures. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont respectivement 22,8 mg Ni^{2+} /g Bm et 9,86 mg Cd^{2+} /g Bm,
- La cinétique du biosorption est du deuxième ordre, et l'étape limitante est la cinétique d'échange,
- A des pH supérieurs à 8, la capacité d'adsorption est maximale,
- Les valeurs optimales des capacités de biosorption ont été obtenues pour des vitesses d'agitation de 250 Tours/ min,
- Pour une concentration du biosorbant de 3 g/l et une concentration de 100 mg/ l du métal, le taux d'élimination est maximal,
- Le modèle de Langmuir est le modèle retenu,

Enfin, nous insistons sur le fait que les résultats obtenus sont encourageants. Aussi, l'avenir il serait intéressant de poursuivre cette étude et ce, pour améliorer le rendement de ce type de sorbant et pour déterminer les conditions de sa mise en œuvre à l'échelle semi-pilote.

Bibliographie

[1] M. Di BENEDETTO

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

[2] « les pollution chimiques », site Internet
www.pollution.fr.2002.

[3] G. MIQUEL

« Effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé », site Internet
<http://www.encyclopedia.com>. SÉNAT.2001.

[4] CD ROM Universalis.2002.

[5] Brigden, K., Labunska

“Identification of organic pollutants and heavy metal contaminants in samples collected from the vicinity of the Oxiquim plant”, the Sector el Salto, Viña del Mar, Chile. 2000.

[6] M. DORE

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

[7] A. KETTAB

« Traitement des eaux (les eaux potables) », Office des publications universitaire, Alger. 1992.

[8]] JEAN- CLAUDE BOEGLIN

« Traitements et destinations finales des boues résiduaire » Technique de l'ingénieur, J3944. 2001.

[9] « Directive qualité pour l'eau de boisson ».

« Organisation mondiale de la santé », 2^{ième} Ed. Volume 2. Genève, 2000.

[10] CD ROM encarta. 2002.

[11] Loi canadienne sur la protection de l'environnement

« le cadmium et ses composés » Liste des substances d'intérêt prioritaire, Rapport d'évaluation.
Canada, 1994.

[12] F. RAMADE.

“Ecotoxicologie” 2^{ème} Edition Masson, Paris New york, 1979.

[13] “CADMIUM & LEGISLATION on ceramic products in contact with foodstuffs”, site Internet

<http://www.perso.wanadoo.fr/smart2000/>

[14] A. BERNARD R.LAUWEYS.

« Toxicologie pathologie professionnelles (le cadmium et ses composés) », Encyclopédie Médico-chirurgicale (EMC). Volume 1, p 15.001.A 2001.

[15] « Dragages et environnement », site Internet

<http://www.ifremer.fr/envlit/dossiers/dragages/drag-C332-hm>.

[16] L. LEVESQUE

« Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles », Rapport N° 6, 1979.

[17] E. BASTARACHE

« NICKEL et ses Composés », site Internet
<http://www.sorel-tracy.qc.ca/~edouardb/2003>.

[18] A. BERNARD R. LAUWEYS.

« Toxicologie pathologie professionnelles (Le nickel et ses composés) » Encyclopédie Médico-Chirurgicale (EMC), Volume 2, p 16.004.A. 2001.

[19] R. WEINER.

« Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux » Ed. Eyrolles, Paris, 1975.

[20] M. LORHIOIS .G RICHARD .B SUTTER.

« Guide d'analyse des eaux de rejets de traitement de surface ». Ed. Lavoisier, Paris, 1990.

[21] F.MEINK, N.STOOF, H.KOHLSCHUTTER

« Les eaux résiduaires industrielles », Ed. Masson, Paris, 1982.

[22] R.THOMAZEAU

« Station d'épuration d'eaux potables – d'eaux usées », Ed. Tech et Doc. Lavoisier, Paris, 1982.

[23] CD ROM dictionnaire Hachette, 2001.

[24] DEGREMONT

« Mémento technique de l'eau », Ed. Lavoisier, Paris, Tome 1, 1989.

[25] L.LEVESQUE

« Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles »
Rapport N° 4,1978.

[26] F. EDLINE

« L'épuration physico-chimique des eaux », théorie et technologie
2^{ième} Ed, Lavoisier, Paris, 1992.

[27] DEFFONTAINE-FOUREZ

« Caractérisation d'un réacteur d'électrocoagulation à écoulement siphonide pour la dépollution des eaux. »
Univ. du Littoral-Côte d'Opale - LEGIME - LONGUENESSE – France, 2001.

[28] R.THOMAZEAU

« Station d'épuration eaux potables – eaux usées », Ed. Lavoisier, Paris, 1982.

[29] Le Hir

« Abrégé de pharmacie galénique (formes pharmaceutiques) », Ed. Masson, Paris, 1981.

[30] A.J.BARD et L.R.FANLKNER

« Electrochimie, principe, méthode et application » .Ed. Masson, Paris, 1983.

[31] R.DEJARDINS

« Le traitement des eaux », Ed de l'école polytechnique de Montréal, Canada, 1990.

[32] B. VOLESKY

« Evaluation of sorption performance », site Internet
<http://www.mc.gill.ca/biosorption/publication/book/book.htm>.1999.

[33] B. VOLESKY

«Biosorption for the next century». Chemical Engineering Department, McGill University, 3610 University St., MONTREAL, Canada H3A 2B2. June 20-23, 1999.

[34] G. SAUTER, P. LECLERC

« Biofixation du cadmium par la bactérie *Pseudomonas putida* », Récents progrès en génies des procédés. 15, 203-208, 1991.

[35] T.J.BUTTER, L.M.EVISION, T.C.HANCOCK, F.C.HOLLAND

«Removal and recovery of cadmium from dilute aqueous streams by biosorption, elution and electrolysis », 9th forum for appl, biotechnol, Gent, 2581-2583, 1995.

[36] Z.AKSU

«Equilibrium and Kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. Vulgaris* in a batch system : effect of temperature », *Separation. Purification Technology* 21:285-294, 2001.

[37] ANOOP KAPOOR

«Removal of heavy metals using the fungus *aspergillus niger* », *Bioresource technology* 7095-104, 1999.

[38] P.SAR

«Metal adsorption and desorption by lyophilized *pseudomonas aeruginosa* », *international biodeterioration et biodegradation* 44:101-110, 1999.

[39]B. HOYLE J. BEVRIDGE

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

[40] L. COMPANELLA, E.CARDARELLI,

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

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

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

[42] «Les bactéries », site Internet

http://www.pheem.fr/bio/page/p_ib_2.html. 2001.

[43] « Le différentes classes d'antibiotique », site Internet

<http://www.123bio.Net/cours/antibio/index.htm>. 2003.

[44] « The Differences in Gram Positive and Gram Negative Cell Walls», site Internet

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

[45] L. LECLERC, D. TIZERD

« Microbiologie générale » Ed. Doin, Paris, 1983.

[46] « le revêtement cellulaire des cellules procaryotes », site Internet

<http://www.bact.wisc.edu/MicrotextBook/BactérialeStructure/CellWall.html>

[47] LOUIS ROBERT.

« Traité génie des procédés chimiques- opération unitaire- adsorption des mélanges liquides » *Technique de l'ingénieur* J2731-1989.

[48] L. ROBERT.

« Traité génie des procédés chimiques- opération unitaire- adsorption ». Technique de l'ingénieur J2730-1989.

[49] Pr. CE CHITOUR

« Physico-chimie des surfaces (les interfaces gaz- solide) » Volume2, OPU. Alger (1992)

[50] P SCHWEITZER

« Hand book of separation technique for chemical engineering ».New York. Ed Mc. Graw-hill, 1979.

[51] F.E EDELINE

« L'épuration physico- chimiques des eaux » Ed. Lavoisier, Paris (1992).

[52] « les chromatographies en phase liquide », site Internet

<http://www.123bio-net/danslevif/chromato/adsorption.htm>

[53] C .BARRY W.JOHN TOMAS

« Adsorption technology and design » Ed. Masson, Paris 1998.

[54] « Biosorption » site Internet

www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0619102-193943/04CAPITOL2.2003.

[55] «La rétention du phosphore par sur matériau défini » site Internet

www.lyon.cemagref.fr/doc/these/molle/partieC. 2003.

[56] Fritz, W., Merk, Schlünder, E.U

« Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-II. Adsorption kinetics in batch reactors». Chemical Engineering Science, 36, 731-741, 1981.

[57] HAND,D.W.,CRITTENDEN,J.C., THACKER, W.E

«User-Oriented batch reactor solutions to the homogenous surface diffusion model». Journal of Environmental Engineering Division, 109, 82-101, 1983.

[58] Mc KAY, G

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

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

« Advances in water pollution research », ind. Proc. Int .Conf. On water pollution Symp, 2, 231-266, 162. 1992.

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

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

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

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

[62] K.URANO, H.TACHIKAWA

« Process development for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbant », Ind. Eng. Chem. Res. 30, 1887-1899, 1991.

[63] **LAGERGREN. S, SVENSKA.B.K**

Ventemskapaka Handl, Vol. 24, 1898.

[64] **HO, Y. S., MAC KAY, G**

«Pseudo- second order model for sorption process». *Process Biochemistry*, 34, 451, 1983.

[65] **AKSU, Z**

«Equilibrium and kinetics modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in batch system: effect of temperature. Separation and Purification». *Technology*, 21, 285-294, 2001.

[66] **FOUREST,E.,ROUX,J.C**

«Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products : Mechanisms and influence of pH». *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 37, 399-403. 1992.

[67] **GLOMBITZA,F.,ISKE,U**

« Treatment of biomasses for increasing biosorption activity». In : Salley, J., Mc Cready, R.G.L., Wichlcz, P.L(Ed.), *Proceeding of the international*. 1989

[68] **Pr. A. MERMOUD**

« COURS DE PHYSIQUE DU SOL Chapitre 2: Propriétés de base du sol et de la phase liquide ». Ed de l'école polytechnique Fédérale de Lausanne.13.4.93. 2002.

[69] **GUIBAL et AL**

«Uranium biosorption by filamentous fungus *Mucor nriechei*, pH effect on mechanisms and performances of uptake, water research». 26(8), 1139-1145, 1992.

[70] **SAUTEL.G, ROULPH.C, LECLERC.P**

«Cadmium bio fixation by *Pseudomonas putida* Bacteria». *Récents progrès en Génie des procédés*, 5, 203-208, 1991.

[71] **FOUREST. , VELOSKY, B**

«Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae». *Biochemistry and Biotechnology*, 67, 215- 226, 1997.

[72] **A. KOGEJ., A. PAVKO**

«Mathematical Model of Lead Biosorption by *Rhizopus nigricans* Pellets in a Laboratory Batch Stirred Tank». *Chem. Biochem. Eng. Q.* 18 (1) 29–35 (2004).

[73] **Y.S. HO, G. MCKAY**

«Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents». *Process Biochemistry* 38. 1047_ 1061. 2003.

[74] **N. FIOL, J. POCH, I. VILLAESCUSA**

« Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads : equilibrium and Kinetics studies». *Chemical Speciation and Bioavailability*, 16 (1/2). (2004).

[75] **I. HALUK ÇERIBASI, ÜLKÜ YETIS**

«Biosorption of Ni^{2+} and Pb^{2+} by *Phanerochaete chrysosporium* from a binary metal system - Kinetics». *Environmental Eng Department, 06531 Ankara, Turkey ISSN 0378-4738 = Water SA Vol. 27 No. 1 January 2001*

[76] **ZELJKA. FILIPOVIC- KOVACEVIC**

« Biosorption of Chromium, Copper, Nickel and Zinc Ions onto Fungal Pellets of *Aspergillus niger* 405 from Aqueous Solutions ». *Food technol. biotechnol.* 38 (3) 211–216. 2000.

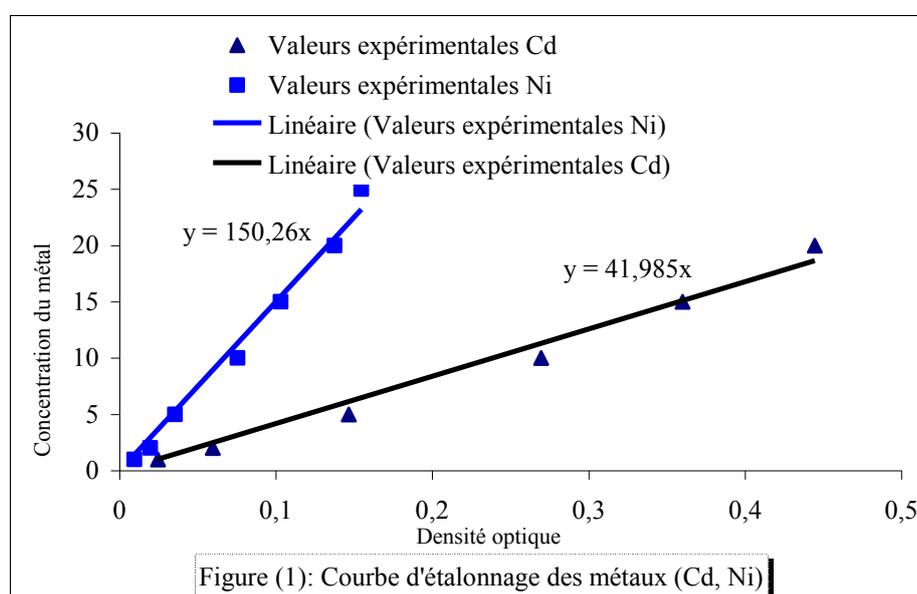
Annexe 1

Annexe 1.1 : Tableau de l'évolution de la concentration du Cd^{+2} en fonction de leur absorbance.

C_{Cd} (mg/l)	Abs1	Abs2	moyenne
1	0,03	0,02	0,03
2	0,06	0,06	0,06
5	0,15	0,14	0,15
10	0,28	0,26	0,27
15	0,36	0,36	0,36
20	0,45	0,44	0,44
25	0,49	0,48	0,48
30	0,50	0,51	0,51
50	0,66	0,63	0,64

Annexe 1.2 : Tableau de l'évolution de de la concentration du Ni^{+2} en fonction de leur absorbance.

C_{Ni} (mg/l)	Abs1	Abs2	moyenne
1	0,01	0,01	0,01
2	0,02	0,02	0,02
5	0,04	0,03	0,04
10	0,08	0,07	0,08
15	0,10	0,10	0,10
20	0,13	0,15	0,14
25	0,16	0,15	0,16
30	0,17	0,17	0,17
50	0,22	0,22	0,22



Annexe 2

Annexe 2.1 : L'évolution de la concentration, de la capacité d'adsorption et du pH du Cadmium en fonction du temps pour une biomasse brute.

Temps (min)	C (mg Cd/l)	q (mg Cd/g BM)	Taux d'élimination (%)	pH _i Cd
0	100	0	0	5.7
15	96.37	1.21	3.63	5.07
30	93.70	2.10	6.30	5.06
45	91.28	2.91	8.72	5.06
60	84.78	5.08	15.22	5.05
90	80.99	6.34	19.01	5.04
120	79.37	6.88	20.63	5.04
150	77.78	7.41	22.22	5.05
180	75.98	8.01	24.02	5.05
210	74.78	8.41	25.22	5.06
240	74.78	8.41	25.22	5.04
270	74.78	8.41	25.22	5.05
300	74.78	8.41	25.22	5.02
330	74.78	8.41	25.22	5.05

Annexe 2.2 : L'évolution de la concentration, de la capacité d'adsorption et du pH du nickel en fonction du temps.

Temps (min)	C (mg Ni/l)	q (mg Ni/g BM)	Taux d'élimination (%)	pH _i Ni
0	100	0	0	6.76
15	72.24	9.25	27.76	5.27
30	69.96	10.01	30.04	5.26
45	66.36	11.22	33.64	5.25
60	64.96	11.68	35.04	5.25
90	63.31	12.23	36.68	5.24
120	62.74	12.42	37.26	5.24
150	62.45	12.52	37.55	5.22
180	62.45	12.52	37.55	5.23
210	62.45	12.52	37.55	5.23
240	62.45	12.52	37.55	5.22
270	62.45	12.52	37.55	5.22
300	62.45	12.52	37.55	5.27
330	62.45	12.52	37.55	5.25

Annexe 2.3 : L'évolution de la concentration, de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du cadmium en fonction du pH initial de la solution.

pH initial	C _e (mg Cd/l)	q _e (mg Cd/g BM)	Taux d'élimination (%)
2	98,40	0,53	1,60
4	82,44	5,85	17,56
6	58,11	13,96	41,89
8	39,20	20,27	60,80
10	25,72	24,76	74,28
12	22,44	25,85	77,56

Annexe 2

Annexe 2.4 : L'évolution de la concentration, de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du nickel en fonction du pH initial de la solution.

pH initial	C _e (mg Ni /l)	q _e (mg Ni/g BM)	Taux d'élimination (%)
2	90,38	3,207	9,62
4	60,42	13,19	39,58
6	43,90	18,69	56,10
8	11,80	29,39	88,20
10	8,93	30,36	91,07
12	8,60	30,47	91,40

Annexe 2.5 : L'évolution de la concentration, de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du cadmium en fonction de la vitesse d'agitation.

Vitesse d'agitation (tr/min)	C _e (mg Cd/l)	q _e (mg Cd/g BM)	Taux d'élimination (%)
200	59,00	13,67	41
250	54,00	15,33	46
300	57,20	14,27	42,8
350	62,40	12,53	37,6
450	64,80	11,73	35,2
500	67,20	10,93	32,8

Annexe 2.6 : L'évolution de la concentration, de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du nickel en fonction de la vitesse d'agitation.

Vitesse d'agitation (tr/min)	C _e (mg Ni /l)	q _e (mg Ni/g BM)	Taux d'élimination (%)
200	25	24,99	75,00
250	15,42	28,19	84,58
300	22,40	25,87	77,60
350	24,90	25,03	75,10
450	28,30	23,89	71,70
500	29,20	23,59	70,80

Annexe 2.7 : L'évolution de la concentration, de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du cadmium en fonction de la quantité de biomasse non traitée.

Quantité de biomasse (g/l)	C _e (mg Cd/l)	q _e (mg Cd/g BM)	Taux d'élimination (%)
1	71,20	9,59	28,80
2	54,20	15,27	45,80
3	48,00	17,33	52,00
5	48,22	17,26	51,78
7	48,28	17,24	51,72
9	48,52	17,16	51,48
10	48,60	17,13	51,40

Annexe 2

Annexe 2.8 : L'évolution de la concentration, de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du nickel en fonction de la quantité de biomasse.

Quantité de biomasse (g/l)	C_e (mg Ni/l)	q_e (mg Ni/g BM)	Taux d'élimination (%)
1	26,6	24,47	73,40
2	21,00	26,33	79,00
3	15,42	28,19	84,58
5	15,40	28,19	84,60
7	15,46	28,18	84,54
9	15,54	28,15	84,46
10	15,44	28,19	84,56

Annexe 2.9 : L'évolution de la concentration, de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du cadmium en fonction de sa concentration initial.

C_0 Cd (mg/l)	C_e (mg Cd/l)	q_e (mg Cd/g Bm)	Taux d'élimination (%)
10	4,20	1,93	58,00
20	8,20	3,93	59,00
30	13,60	5,46	54,67
40	18,90	7,03	52,75
50	28,36	7,21	43,28
60	36,80	7,73	38,67
70	46,50	7,83	33,57
80	55,12	8,29	31,10
100	73,98	8,67	26,02
200	170,8	9,73	14,60
250	216,86	11,04	13,26
300	266,50	11,16	11,17
400	364,30	11,9	8,93
500	461,23	12,92	7,75

Annexe 2.10 : L'évolution de la concentration, la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du nickel en fonction de sa concentration initial.

C_0 Ni (mg/l)	C_e (mg Ni/l)	q_e (mg Ni/g Bm)	Taux d'élimination (%)
10	0,60	3,13	94,00
20	1,90	6,03	90,50
30	3,30	8,9	89,00
40	9,20	10,26	77,00
50	17,71	10,76	64,58
70	36,95	11,02	47,21
80	45,00	11,67	43,75
100	62,50	12,5	37,50
200	161,65	12,78	19,17
250	210,23	13,26	15,91
300	259,41	13,53	13,53
400	358,56	13,81	10,36
450	408,35	13,88	09,26

Annexe 2

Annexe 2.12 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich du cadmium pour une biomasse brute.

Ce (mg Cd/l)	q _e (mg Cd/d)	Langmuir	Freundlich	
		Ce/q _e (mg Cd/l)	Ln Ce	Ln q _e
4.2	1.93	2.17	1.44	0.66
8.2	3.93	2.08	2.10	1.37
13.6	5.47	2.49	2.61	1.69
18.9	7.03	2.69	2.94	1.95
28.36	7.21	3.93	3.35	1.98
36.8	7.73	4.76	3.61	2.05
46.5	7.83	5.94	3.84	2.06
55.12	8.29	6.65	4.01	2.11
73.98	8.67	8.53	4.30	2.16
160.8	13.07	12.31	5.11	2.46
206.86	14.38	14.39	5.25	2.98
256.5	14.50	17.69	5.46	3.06
4.2	1.93	2.17	5.79	3.21
8.2	3.93	2.08	1.43	0.66
13.6	5.47	2.49	2.10	1.37

Annexe 2.13 : Isotherme de Langmuir et de Freundlich du nickel pour une biomasse brute.

Ce (mg Ni /l)	q _e (mg Ni /d)	Langmuir	Freundlich	
		Ce/q _e (mg Ni /l)	Ln Ce	Ln q _e
0.6	3.133	0.19	0.60	1.14
1.9	6.033	0.31	0.64	1.79
3.3	8.9	0.37	1.19	2.19
9.2	10.267	0.89	2.22	2.33
17.71	10.763	1.65	2.87	2.38
36.95	11.017	3.35	3.61	2.39
45	11.667	3.86	3.81	2.46
62.5	12.5	5.00	4.14	2.53
146	18	8.11	5.06	2.64
192	19.333	9.93	5.29	2.82
234.41	21.863	10.73	5.49	2.96
326.56	24.48	13.34	5.79	3.19
374.35	25.217	14.85	5.93	3.23
0.6	3.133	0.19	0.60	1.14
1.9	6.033	0.31	0.64	1.79

Annexe 3

Annexe 3.1 : L'évolution de concentration, de la capacité d'adsorption et du pH du cadmium en fonction du temps.

Temps (min)	C (mg Cd/l)	q (mg Cd/g BM)	Taux d'élimination (%)	pH (Cd)
0	100	0	0	8,55
5	46,21	17,93	53,79	8,40
10	36,73	21,09	63,27	8,23
20	30,10	23,3	69,90	8,20
30	25,95	24,68	74,05	8,17
40	25,20	24,93	74,8	8,11
60	23,64	25,45	76,36	8,09
75	23,24	25,59	76,76	8,03
90	21,70	26,10	78,30	7,94
105	21,04	26,32	78,96	7,92
120	20,29	26,57	79,71	7,79
135	20,09	26,64	79,91	7,77
150	20,08	26,64	79,92	7,79
180	20,12	26,63	79,88	7,73
210	20,11	26,63	79,89	7,70
240	20,13	26,62	79,87	7,78
270	20,14	26,62	79,86	7,80
300	20,13	26,62	79,87	7,76
330	20,12	26,63	79,88	7,79

Annexe 3.2 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du pH du nickel en fonction du temps.

Temps (min)	C (mg Ni/l)	q (mg Ni/g BM)	Taux d'élimination (%)	pH (Ni)
0	100	0	0	7,63
5	23,71	25,43	76,29	7,61
10	19,21	26,93	80,79	7,55
20	14,83	28,39	85,17	7,43
30	12,13	29,29	87,87	7,28
40	6,94	31,02	91,06	7,22
60	5,23	31,59	92,77	7,20
75	4,48	31,84	94,52	7,16
90	4,4	31,87	95,62	7,13
105	4,4	31,87	95,60	7,13
120	4,4	31,87	95,61	7,13
135	4,4	31,87	95,60	7,13
150	4,4	31,87	95,61	7,13
180	4,4	31,87	95,61	7,13
210	4,4	31,87	95,61	7,13
240	4,4	31,87	95,59	7,13
270	4,4	31,87	95,60	7,13
300	4,4	31,87	95,58	7,13
330	4,4	31,87	95,6	7,13

Annexe 3.3 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du cadmium en fonction du pH initial de la solution.

pH initial	C _e (mg Cd/l)	q _e (mg Cd/g BM)	Taux d'élimination (%)
2	69,29	10,24	30,71
4	63,45	12,18	36,55
6	41,03	19,66	58,97
8	29,20	23,60	70,80
10	20,10	26,64	79,90
12	0,15	33,28	99,85

Annexe 3

Annexe 3.4 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du nickel en fonction du pH initial de la solution.

pH initial	C_e (mg Ni/l)	q_e (mg Ni/g BM)	Taux d'élimination (%)
2	86,64	04,45	13,36
4	81,38	06,21	18,62
6	09,44	30,19	90,56
8	04,40	31,87	95,60
10	04,50	31,83	95,50
12	02,50	32,49	97,50

Annexe 3.5 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du cadmium en fonction de la vitesse d'agitation.

Vitesse d'agitation (tr/min)	C_e (mg Cd/l)	q_e (mg Cd/g Bm)	Taux d'élimination (%)
188	36,36	21,21	63,64
250	20,10	26,63	79,90
275	36,08	21,31	63,92
363	33,25	22,25	66,75
450	33,55	22,15	66,45
538	34,60	21,80	65,40

Annexe 3.6 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du nickel en fonction de la vitesse d'agitation.

Vitesse d'agitation (tour/min)	C_e (mg Ni/l)	q_e (mg Ni/g Bm)	Taux d'élimination (%)
188	7,32	30,89	92,68
250	3,11	32,29	96,89
275	6,47	31,18	93,53
363	7,05	30,98	92,94
450	8,91	30,36	91,09
538	10,50	29,83	89,50

Annexe 3.7 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du cadmium en fonction de la quantité de biomasse traitée avec la soude 0.1 N.

Quantité de biomasse (g/l)	C_e (mg Cd/l)	q_e (mg Cd/g BM)	Taux d'élimination (%)
0	100	0	0
2	52,98	15,67	47,02
3	20,1	26,63	79,90
5	22,64	25,79	77,36
7	23,5	25,49	76,50
9	24,7	25,09	75,30
10	25,22	24,93	74,78

Annexe 3

Annexe 3.8 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du nickel en fonction de la quantité de biomasse.

Quantité de biomasse (g/l)	C _e (mg Ni/l)	q _e (mg Ni/g BM)	Taux d'élimination (%)
0	100	0	0
2	19,32	26,89	80,68
3	4,40	31,87	95,60
5	7,11	30,96	92,89
7	7,82	30,73	92,18
9	6,00	31,33	93,99
10	6,79	31,07	93,21

Annexe 3.9 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du cadmium en fonction de la concentration initiale.

C ₀ Cd (mg/l)	C _e (mg Cd/l)	q _e (mg Cd/g Bm)	Taux d'élimination (%)
10	1,66	2,78	83,40
20	3,80	5,40	81,00
30	4,50	8,50	85,00
40	5,20	11,60	87,00
50	6,98	14,34	86,04
60	7,71	17,43	87,15
70	8,50	20,50	87,86
80	11,60	22,80	85,50
100	20,10	26,63	79,90
150	63,60	28,80	57,60
200	110,90	29,700	44,55
300	209,7	30,1	30,1
400	308,5	30,5	22,87
500	401,54	32,82	83,4

Annexe 2.10 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du nickel en fonction de la concentration initiale.

C ₀ Ni (mg/l)	C _e (mg Ni/l)	q _e (mg Ni/g Bm)	Taux d'élimination (%)
10	1,21	2,93	87,9
20	1,4	6,2	93
30	1,68	9,44	94,4
40	2,2	12,6	94,5
50	2,9	15,7	94,2
60	3,48	18,84	94,2
70	3,84	22,05	94,51
80	4,1	25,3	94,87
100	4,4	31,87	95,6
150	52,13	32,62	65,24
200	100,15	33,28	49,92
300	198,04	33,98	33,98
407	304,22	34,26	25,25

Annexe 3

Annexe 2.12 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich du cadmium pour une biomasse traitée.

Ce (mg Cd/l)	q _e (mg Cd/d)	Langmuir	Freundlich	
		Ce/q _e (mg Cd/l)	Ln Ce	Ln q _e
1,66	2,78	0,59	0,22	0,44
3,8	5,4	0,70	0,57	0,73
4,5	8,5	0,52	0,65	0,92
5,2	11,6	0,44	0,71	1,06
6,98	14,34	0,48	0,84	1,15
7,71	17,43	0,44	0,88	1,24
8,5	20,5	0,41	0,92	1,31
11,6	22,8	0,50	1,06	1,35
20,1	26,63	0,75	1,30	1,42
63,6	28,8	2,20	1,80	1,45
110,9	29,7	3,73	2,04	1,47
209,7	30,1	6,96	2,32	1,47
308,5	30,5	10,11	2,48	1,48
401,54	32,82	12,23	2,60	1,51
1,66	2,78	0,59	0,22	0,44

Annexe 2.13 : Isotherme de Langmuir et de Freundlich du nickel pour une biomasse traitée.

Ce (mg Ni /l)	q _e (mg Ni /d)	Langmuir	Freundlich	
		Ce/q _e (mg Ni /l)	Ln Ce	Ln q _e
1,21	2,93	0,41	0,08	0,466
1,4	6,2	0,22	0,14	0,79
1,68	9,44	0,17	0,22	0,97
2,2	12,6	0,17	0,34	1,10
2,9	15,7	0,18	0,46	1,19
3,48	18,84	0,18	0,54	1,27
3,84	22,05	0,17	0,58	1,34
4,1	25,3	0,16	0,61	1,40
4,4	31,87	0,13	0,64	1,50
52,13	32,62	1,59	1,71	1,51
100,15	33,28	3,00	2,00	1,52
198,04	33,98	5,82	2,29	1,53
304,22	34,26	8,87	2,48	1,53
1,21	2,93	9,04	2,49	1,54
1,4	6,2	0,41	0,08	0,46

Annexe 4

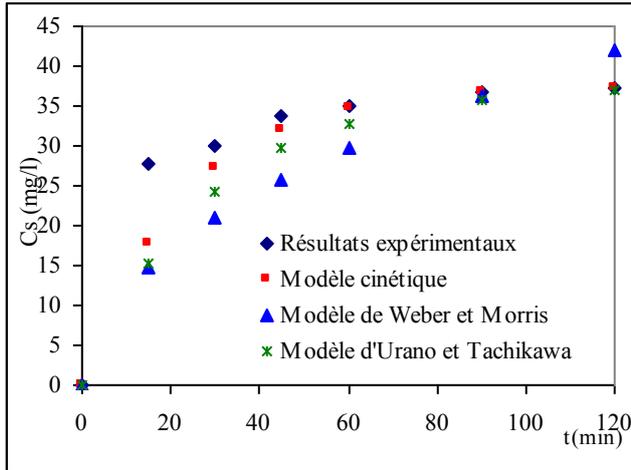


Figure 1: Modèles diffusionnels et cinétique d'adsorption du Ni^{2+} par la biomasse brute

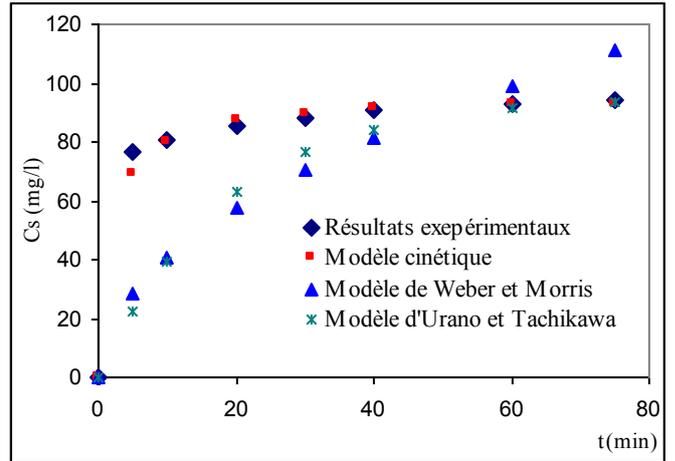


Figure 2: Modèles diffusionnels et cinétique d'adsorption du Ni^{2+} par la biomasse traitée

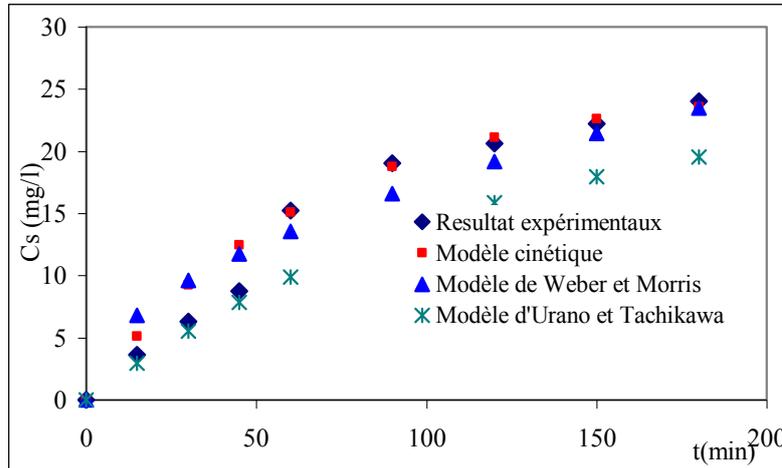


Figure 3: Modèles diffusionnels et cinétique d'adsorption du Ni^{2+} par la biomasse brute

Annexe 5

Annexe 5.1 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du pH du cadmium en fonction du temps.

Temps (min)	C (mg Cd/l)	q (mg Cd/g BM)	Taux d'élimination (%)	pH Cd (II)-Ni (II)
0	99,90	0,03	0,09	9,88
5	85,89	4,70	14,10	7,38
10	85,54	4,81	14,45	7,24
20	84,58	5,13	15,41	7,06
30	83,27	5,57	16,72	6,9
45	79,40	6,86	20,59	6,85
60	77,32	7,55	22,67	6,76
75	75,74	8,08	24,25	6,75
90	72,94	9,01	27,05	6,7
105	72,77	9,07	27,22	6,6
120	70,40	9,86	29,59	6,5
150	70,41	9,86	29,58	6,48
180	70,39	9,86	29,60	6,35
210	70,39	9,86	29,60	6,25
240	70,37	9,87	29,62	6,13
270	70,39	9,86	29,60	6,05
300	70,40	9,86	29,59	6,02
330	70,40	9,86	29,59	5,98
360	70,37	9,87	29,62	5,95

Annexe 5.2 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du pH du nickel en fonction du temps.

Temps (min)	C (mg Ni/l)	q (mg Ni/g BM)	Taux d'élimination (%)
0	100	0	0
5	72,95	9,016	27,04
10	65,36	11,54	34,63
20	56,34	14,55	43,65
30	52,44	15,85	47,55
45	48,23	17,25	51,76
60	46,05	17,98	53,94
75	42,44	19,18	57,55
90	39,36	20,21	60,63
105	33,80	22,06	66,19
120	33,73	22,08	66,26
150	33,82	22,05	66,17
180	33,80	22,06	66,19
210	33,83	22,05	66,16
240	33,85	22,04	66,14
270	33,80	22,06	66,19
300	33,81	22,06	66,18
330	33,83	22,05	66,16
360	33,80	22,06	66,19

Annexe 5

Annexe 5.3 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du cadmium en fonction du pH initial de la solution.

pH initial	C _e (mg Cd/l)	q _e (mg Cd/g BM)	Taux d'élimination (%)
1	83,97	5,34	16,03
2	82,22	5,92	17,77
3	81,17	6,27	18,82
4	79,96	6,67	20,03
5	77,32	7,55	22,67
6	72,59	9,13	27,40
7	70,49	9,83	29,50
8	70,41	9,86	29,58
9	70,20	9,93	29,79
11	70,23	9,92	29,76

Annexe 5.4 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du Nickel en fonction du pH initial de la solution.

pH initial	C _e (mg Ni/l)	q _e (mg Ni/g BM)	Taux d'élimination (%)
1	90,15	3,28	9,84
2	84,14	5,28	15,85
3	82,64	5,78	17,35
4	79,63	6,78	20,36
5	77,38	7,53	22,61
6	75,88	8,03	24,11
7	66,11	11,29	33,88
8	36,81	21,06	63,18
9	32,30	22,56	67,69
11	31,55	22,81	68,44

Annexe 5.5 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du Cadmium en fonction de la vitesse d'agitation.

Vitesse d'agitation (tr/min)	C _e (mg Cd/l)	q _e (mg Cd/g BM)	Taux d'élimination (%)
100	75,22	8,25	24,77
250	70,41	9,86	29,58
300	79,24	6,91	20,75
350	82,74	5,75	17,25
400	84,66	5,11	15,33
500	85,01	4,99	14,98

Annexe 5.6 : L'évolution de la concentration, de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du Nickel en fonction de la vitesse d'agitation.

Vitesse d'agitation (tr/min)	C _e (mg Ni/l)	q _e (mg Ni/g BM)	Taux d'élimination (%)
188	44,32	18,55	55,67
250	33,80	22,06	66,19
275	36,81	21,06	63,18
363	42,82	19,05	57,17
450	45,82	18,05	54,17
538	48,15	17,28	51,84

Annexe 5

Annexe 5.7 : Tableau de l'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du Cadmium en fonction de la quantité de biomasse traitée avec la soude 0.1 N.

Quantité de biomasse (g/l)	C _e (mg Cd/l)	q _e (mg Cd/g Bm)	Taux d'élimination (%)
1	92,76	7,23	7,23
2	82,41	8,79	17,58
3	70,41	9,86	29,58
4	68,92	7,76	31,07
6	67,17	5,47	32,82
8	68,05	3,99	31,94
10	69,13	3,08	30,86

Annexe 5.8 : L'évolution de concentration, la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du nickel en fonction de la quantité de biomasse.

Quantité de biomasse (g/l)	C _e (mg Ni/l)	q _e (mg Ni/g BM)	Taux d'élimination (%)
1	80,76	19,23	19,23
2	60,22	19,88	39,77
3	33,80	22,06	66,19
4	33,05	16,73	66,94
6	32,83	11,19	67,16
8	32,15	8,480	67,84
10	32,00	6,799	67,99

Annexe 5.9 : Isotherme de Langmir de cadmium pour une biomasse traitée avec la soude 0.1 N.

C ₀ (mg Cd/l)	C _e (mg Cd/l)	q _e (mg Cd/gBM)	C _e /q _e (mg Cd/l)	C _e (mg Ni /gBm) pour Ni ₀ = 100mg/l	q _e (mg Ni /g Bm) pour Ni ₀ = 100mg/l
10	1,74	2,75	0,63	60,96	13,01
20	2,09	5,96	0,35	63,85	12,04
30	6,73	7,75	0,86	65,25	11,58
40	17,23	7,58	2,27	65,79	11,40
50	26,10	7,96	3,27	66,30	11,23
60	33,67	8,77	3,83	66,65	11,11
70	43,38	8,87	4,89	68,08	10,63
80	53,18	8,93	5,94	69,04	10,31
90	62,27	9,24	6,73	69,66	10,11
100	70,41	9,86	7,13	70,41	9,86
150	110,21	13,22	8,30	76,97	7,67
200	160,94	13,01	12,36	87,46	4,17
250	210,62	13,12	16,04	88,16	3,94
300	258,90	13,69	18,90	90,26	3,24
350	307,89	14,03	21,93	90,61	3,12
400	355,47	14,84	23,94	93,06	2,31
500	455,53	14,82	30,73	93,06	2,31
600	552,10	15,96	34,58	93,06	2,31
700	652,16	15,94	40,90	91,66	2,77
800	750,83	16,38	45,81	93,06	2,31

Annexe 5

Annexe 5.10 : Isotherme de Langmir de nickel pour une biomasse traitée avec la soude 0.1 N.

C ₀ (mg Ni/l)	C _e (mg Ni/l)	q _e (mg Ni/gBM)	C _e /q _e (mg Ni/l)	C _e (mg Cd /gBM) pour Cd ₀ = 100mg/l	Q _e (mg Cd /g BM) pour Cd ₀ = 100mg/l
10	1,43	2,85	0,50	43,90	18,69
20	2,68	5,77	0,46	61,75	12,74
30	2,94	9,02	0,32	64,55	11,81
40	3,2	12,26	0,26	65,60	11,46
50	3,73	15,42	0,24	68,05	10,64
60	4,12	18,62	0,22	68,75	10,41
70	10,42	19,86	0,52	70,14	9,950
80	18,76	20,41	0,91	70,235	9,920
90	26,06	21,31	1,22	70,32	9,891
100	33,8085	22,06	1,53	70,41	9,862
150	78,9	23,70	3,32	75,25	8,247
200	126,3	24,56	5,14	79,42	6,859
250	173,7	25,43	6,82	81,52	6,159
300	223,1	25,63	8,70	86,76	4,41
350	271,71	26,09	10,40	87,11	4,29
400	320,12	26,62	12,00	87,46	4,17
500	419,54	26,82	15,64	88,16	3,94
600	516,25	27,91	18,49	88,86	3,71
700	615,36	28,21	21,81	89,07	3,64
800	713,3	28,90	24,68	89,84	3,38

Annexe 5.11 : Isotherme de Freundlich de Cadmium sur une biomasse traitée avec la soude.

C _e (mg Cd/l)	q _e (mg Cd/g)	LN C _e	LN q _e
0,55	1,01	0,55	1,01
0,74	1,78	0,74	1,78
1,90	2,04	1,90	2,04
2,84	2,02	2,84	2,02
3,26	2,07	3,26	2,07
3,51	2,17	3,51	2,17
3,77	2,18	3,77	2,18
3,97	2,19	3,97	2,19
4,13	2,22	4,13	2,22
4,25	2,28	4,25	2,28
4,70	2,58	4,70	2,58
5,08	2,56	5,08	2,56
5,35	2,57	5,35	2,57
5,55	2,61	5,55	2,61
5,72	2,64	5,72	2,64
5,87	2,69	5,87	2,69
6,12	2,69	6,12	2,69
6,31	2,77	6,31	2,77
6,48	2,76	6,48	2,76

Annexe 5

Annexe 5.12 : Isotherme de Freundlich de nickel sur une biomasse traitée avec la soude.

Ce (mgNi/l)	qe (mg Ni/g)	LN Ce	LN qe
1,43	2,85	0,50	0,35
2,68	5,77	0,46	0,98
2,94	9,02	0,32	1,07
3,2	12,26	0,26	1,16
3,73	15,42	0,24	1,31
4,12	18,62	0,22	1,41
10,42	19,86	0,52	2,34
18,76	20,41	0,91	2,93
26,06	21,31	1,22	3,26
33,8085	22,06	1,53	3,52
78,9	23,7	3,32	4,36
126,3	24,56	5,14	4,83
173,7	25,43	6,82	5,15
223,1	25,63	8,70	5,40
271,71	26,09	10,41	5,60
320,12	26,62	12,02	5,76
419,54	26,82	15,64	6,03
516,25	27,91	18,49	6,24
615,36	28,21	21,81	6,42
713,3	28,90	24,68	6,56