

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département du génie de l'environnement
Laboratoire des biotechnologies environnementales et Génie des Procédés(BIOGEP)

THESE

Présentée par :

TASSIST AMINA

En vue de l'obtention d'un Doctorat en
Génie de l'environnement
Option biotechnologie

Thème

VALORISATION DES REJETS DE L'INDUSTRIE PHARMACEUTIQUE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX CHARGEES EN METAUX

Jury:

Président:	Mr BENYOUSSEF EL HADI	Professeur,	ENP
Examineurs	Mme ABDI HAIDER NADIA	Professeur,	ENP
	Mme DJABRI ADOUR LYDIA	Professeur,	UMMTO
	Mr ABDESSEMED DJAMEL	Professeur,	USTHB
	Mr PAUSS ANDRE	Professeur,	U. Compiègne
Directeur :	Mr MAMERI NABIL	Professeur,	ENP
Co-directeur :	Mr LOUNICI HAKIM	Professeur,	UMMTO

ENP 2010-201

Abstract:

This work focuses on kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on aluminum, zinc and copper biosorption by *S. rimosus* biomass. Infrared spectroscopy analysis shows that *S. rimosus* presents some groups: hydroxyl, methyl, carboxyl, amine, thiol and phosphate. The maximum biosorption capacity of *S. rimosus* biomass is 11,76 mg.g⁻¹ for aluminum, 18 mg. g⁻¹ for zinc and 90,9 mg.g⁻¹ for copper under the optimized conditions. Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich (D–R) models are applied to describe the biosorption isotherms. Using the thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° and ΔS°), the activation energy (Ea) and the mean free energy calculated from D–R isotherm, the mechanism of aluminum, zinc and copper biosorption is determined. It could be a chemical ion-exchange in the case of aluminum and mixed mechanism in the case of zinc and copper. The comparison between native and NaOH treated biomasses reveals that the basic treatment (With NaOH 0,1N) does not improve aluminum and zinc uptake on *S rimosus* and decreases the biosorption capacity of copper ($q_m=25,33\text{mg.g}^{-1}$). The regeneration rates are 99,77% for treated biomass (H₂SO₄, pH1,5 m= 4,5 g.L⁻¹, I=0,1A) and 18,68% for untreated biomass (H₂SO₄, pH=1,5, m=200 g.L⁻¹).The maximum biosorption capacity of copper after regeneration for untreated biomass is 39 mg.g⁻¹.

Keywords: Aluminum, Zinc, Copper, *S. rimosus*, Biosorption, Desorption.

Résumé:

Ce travail cible une étude cinétique, thermodynamique et à l'équilibre de la biosorption de l'aluminium, du zinc et du cuivre sur *S rimosus*. La caractérisation par Infrarouge révèle que *S rimosus* présente les groupements : hydroxyle, méthyle, carboxyle, amine, thiol et phosphate. Les capacités maximales de biosorption sont 11,76 mg.g⁻¹ pour l'aluminium, 18 mg. g⁻¹ pour le zinc et 90,9 mg.g⁻¹ pour le cuivre sous les conditions optimisées. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin–Radushkevich (D–R) sont appliqués pour décrire les isothermes de biosorption. Le mécanisme de la biosorption des ions métallique sur *S rimosus* est établi, en se basant sur les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°), l'énergie d'activation (Ea) et l'énergie de la biosorption calculée par le modèle de Dubinin–Radushkevich. Il semble être un échange d'ions dans le cas de l'aluminium et un mécanisme mixte dans le cas du zinc et du cuivre. La comparaison entre la biomasse native et celle traitée à la soude (0,1N) révèle que ce traitement basique n'améliore pas la capacité de biosorption de *S rimosus* vis-à-vis de l'aluminium et du zinc et diminue la capacité de fixation du cuivre ($q_m=25,33\text{mg.g}^{-1}$). Les taux de régénération sont de 99,77% pour la biomasse traitée (H₂SO₄, pH1,5 m= 4,5 g.L⁻¹, I=0,1A) et de 18,68% pour la biomasse native (H₂SO₄, pH=1,5, m=200g.L⁻¹). La capacité maximale de biosorption du cuivre pour la biomasse native régénérée est de 39 mg.g⁻¹.

Mots clés : Aluminium, Zinc, Cuivre, *S. rimosus*, Biosorption, Désorption.

صخلم

دهيف هذا العمل على إدراة مساز تميز الةلتكلا س يسيمو تبيرتس (تيجلر وميز دعمل) س بين اوينملا م واكنزلو الحنلس درا تميز تيمو د تيماني رحار تيمونكا درا تلماد يف متساوتلازن و انل ينسني كا تيمب ن ع فشكلا تلتكلا تيجلا تينقت انلمعتسا ليلحتاتة تعشلا اب يف ايطما ارمحلاء انكلم. هذا ان م ص حفلا اشكف دعة و اهدزيمت تيمانيك ف ناطا ملدة ا تيجل، اهنم ا تيلو حكلو ا تيليتيملو الكلر تيليسكوبوا تيمنيملو ا تيمبيركلو ا تيمنا فسوفلودق ليجست ن م انكمت دقرة المعيتسبوصف دقتر بـ /غلم 11.76 غ دعملن اوينملا م و /غلم 18 غ دعملن الكنزلو /غلم 90 غ دعملن الحنلس يف فارظلوف المذق بييتب انمق دقل. بتملا م لذج ريمغلا Langmuir، فراندليش Freundlich و ومنذج دوانين و دورغب Radushkevish – Dubinin ش تيفكشش درا مساز تميز لاز درا مسواد يف تيفصل اونلازن ن بييت. ا ريباعملا تيمانيلا رحار تيمو تقاطا طيشنتلو از تميز لاز ا تيملاز تميز ا تلتكلا دعملل تيجلن دبيي و أن ا تيملاز تميز ا تلتكلا و ينملا لا تيجلم ايت تيمم يف ل تمنتدل و شلا ارد و أن ا تيملاز تميز الكنزلو الحنلس يف بطلنخ ا ريخلا، تنيد ا قملر ن بييتا تلتكلا تيجلا تيمبيطلو كنت ا ب تجملا عمل ديهرو ديسكا و صلدويم 0.1 ن، أن ا تجملا عمل ا ملة تيد عاقلدة ادق ن يسحت ن م ن كمت لا تيجلرة اوينملا لا اهباعيتسم و الكنزلو دقة ن م ص قنطرة ادعمل اهباعيتسن الحنلس /غلم (25.33 غ دقتة امك) ر بسن از ناع ابي تيميك 99,77% تلتكلا تيجلا تجملا عملو ب تلتكلا 18,68% تيجلا يف تيمبيطلا رظلوف ادق ليجست ن م انكمت دقل. بتملا ملرة المعيتسب وصق دعملن الحنلس لبق ن م تلتكلا تيجل ا تيمبيطلاز نلا تجملا عمل ابي تيميك، دقتر بـ /غلم 39 غ .

الملكيت ا: جيتافلم اوينملا م-ا-كنزلو الحنلس س يسيمو تبيرتس-رومير- س ياز تميز لاز- از ناع ابي تيميك

Remerciements

Je souhaite marquer ma profonde reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

J'adresse mes vifs remerciements aux professeurs Mameri Nabil et Lounici Hakim, mes directeurs de thèse, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire des biotechnologies environnementales et génie des procédés de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Merci pour la confiance que vous m'avez accordé, pour vos encouragements et pour votre suivi scientifique.

Je remercie Mr Benyoussef El Hadi, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'avoir accepté de présider mon jury. Je remercie également Mr Pausse André, professeur à l'Université de Compiègne, Mr Abdessamed Djamel, professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie, Houari Boumediene, Mme Abdi Haider Nadia, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Mme Djabri Adour Lydia, professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, d'avoir pris le temps de juger et rapporter le travail accompli.

J'adresse mon remerciement au personnel de l'unité ANTIBIOTICAL de Médéa, de m'avoir facilité les procédures de récupération de la biomasse, support de mon travail.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur Guétarni Djamel, directeur du laboratoire de microbiologie à l'Université Saad Dahleb de Blida d'avoir mis à ma disposition tous les moyens de son laboratoire. Je le remercie pour son soutien moral si réconfortant. Merci aussi à toute son équipe et spécialement à M^{lle} Tadgine Nacéra, M^{me} Ami Djamila, et M^{me} Nadia Hezil d'avoir été à mes côtés.

J'exprime toute ma gratitude à Mr Kouadik Smail, Doyen de la Faculté des Sciences Technologiques et Kortebi Othmane, Chef de Département de génie des procédés et environnement à l'Université Yahia Farès de Médéa pour leur aide illimitée, et leur contribution au bon avancement de mes travaux.

Je n'oublie pas le personnel du Hall Technologique de l'université Yahia Farès de Médéa, spécialement : Mr Alouaoui Rédha, Mme Moulai Khéira, l'adorable M^{lle} Kraouche Meriem, Mr Atsamnia Djamel, M^{lle} Zouambia Soumia... Merci à tous pour les différents coups de main, si précieux, afin de mener à bien ce travail.

Merci enfin à tous mes amis, les récents comme les anciens, qu'ils savent sans lire ces lignes mon attachement à eux. J'espère avoir de nombreuses occasions de leurs montrer combien ils sont chers à mon cœur.

Merci finalement à ma famille et spécialement mes parents. Vous êtes évidemment pour beaucoup dans la personne que je suis aujourd'hui et je vous dois énormément.

Tassist.A



SOMMAIRE

I-INTRODUCTION	1	
II-PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE		
1/METAUX LOURDS: IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE HUMAINE		4
1.1/ Définition.....	4	
1.2/ Origine.....	4	
1.3/ Propriétés	5	
1.3.1/ <i>Solubilité et spéciation chimique dans une eau pure</i>	5	
1.3.2/ <i>Réactivité chimique</i>	7	
1.4/ Sources de pollution par les métaux lourds	8	
1.4.1/ <i>Sources d'origines naturelles</i>	8	
1.4.2/ <i>Sources de pollution artificielle</i>	9	
1.5/ Toxicité des métaux lourds	10	
1.5.1/ <i>Caractéristiques communes</i>	10	
1.5.2/ <i>Facteurs modulant la toxicité</i>	10	
a- <i>Niveau et durée de l'exposition</i>	10	
b-	<i>Formes</i>	
<i>chimiques</i>	11	
c- <i>Facteurs physiologiques</i>	11	
1.5.3/ <i>Effets toxiques des métaux lourds sur l'environnement</i>	12	
a- <i>Toxicité chez l'homme et les animaux</i>	12	
b- <i>Toxicité chez les plantes</i>	15	
c- <i>Toxicité chez les microorganismes</i>	15	
d- <i>Toxicité chez les organismes aquatiques</i>	16	
2/METHODES CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX CHARGÉES EN METAUX LOURDS		17
2.1/ Définition des eaux résiduaires industrielles	17	
2.2/ Milieux récepteurs.....	17	
2.3/ Méthodes de traitement	18	

2.3.1 / <i>Traitement par neutralisation et précipitation</i>	18
2.3.2 / <i>Traitement par oxydoréduction</i>	20
2.3.3 / <i>Méthodes électrochimiques</i>	20
a- <i>Electrolyse</i>	20
b- <i>Electrodialyse</i>	21
c- <i>Electrocoagulation et Electroflocculation</i>	22
2.3.4 / <i>Techniques membranaires</i>	23
a- <i>Osmose inverse</i>	23
b- <i>Electrodialyse</i>	24
2.3.5 / <i>L'échange d'ion</i>	24
2.3.6 / <i>Adsorption et Biosorption</i>	25
a- <i>Définition de l'adsorption</i>	25
b- <i>Propriétés des adsorbants</i>	25
✓ Insolubilité	25
✓ Surface spécifique importante	25
✓ Activité	25
c- <i>Types d'adsorption</i>	26
d- <i>Facteurs influençant l'adsorption</i>	27
✓ Propriétés de l'adsorbant	27
✓ Propriétés de l'adsorbât	27
✓ Propriétés du milieu	27
e- <i>Isotherme d'adsorption (caractéristiques et équations correspondantes)</i>	27
✓ Isotherme de type I	28
✓ Isotherme de type II	28
✓ Isotherme de type III	28
✓ Isotherme de type IV	28
✓ Isotherme de type V	28
f- <i>Application de l'adsorption dans le traitement des eaux</i>	30
g- <i>La biosorption</i>	30
h- <i>Nature et choix des biosorbants</i>	31
i- <i>Mécanisme de la biosorption</i>	32
✓ L'échange ionique	32
✓ la complexation	32

✓ l'adsorption physique	33
✓ la précipitation	33
j- <i>Facteurs affectant la biosorption des métaux lourds</i>	33
✓ <i>Le pH</i>	33
✓ <i>La Température</i>	33
✓ <i>Concentration de la biomasse en solution</i>	34
✓ <i>Qualité de la biomasse</i>	34
✓ <i>Présence des cations</i>	34
✓ <i>Présence d'anions</i>	34
k- <i>Avantages de la biosorption</i>	34
l- <i>Régénération des adsorbants et des biosorbants</i>	35
2.4/ <i>Les normes de rejets des métaux lourds</i>	35
3/ GENERALITES SUR LES ACTINOMYCETES	37
3.1/ Historique et évolution de la Taxonomie	37
3.2/ Caractères morphologiques	38
3.3/ Ecologie et cycle de développement	39
3.4/ Importance dans le domaine industriel	40
3.5/ <i>Les constituants du biosorbant</i>	41
3.5.1/ <i>Paroi cellulaire des bactéries à gram positif</i>	41
a- <i>Peptidoglycane</i>	41
b- <i>Acides téichoïques</i>	43
c- <i>Les polysaccharides</i>	43
3.5.2/ <i>La membrane plasmique</i>	43
a- <i>Lipides membranaires</i>	45
b- <i>Protéines membranaires</i>	45
3.5.3/ <i>Contenu cellulaire : Les Acides nucléiques</i>	47

III- MATERIELS ET METHODES

1/ MATERIELS	48
1.1/ Matériel biologique	48
1.2/ Matériels non biologiques	49
1.2.1/ <i>Solutions et produits utilisés</i>	49
1.2.2/ <i>Petit matériel</i>	49

1.2.3 / Appareillage.....	49
2/ METHODES.....	50
2.1/ Préparation du biosorbant	50
2.1.1/ <i>Prétraitement physique</i>	50
2.1.3/ <i>Prétraitement chimique.....</i>	52
2.2/ Caractérisation physique du biosorbant	52
2.2.1 / <i>Caractéristiques particulières du biosorbant</i>	52
a- <i>Granulométrie</i>	53
b- <i>Humidité</i>	53
c- <i>Densité réelle.....</i>	53
d- <i>La densité apparente</i>	54
e- <i>La porosité totale.....</i>	54
f- <i>Volume poreux total</i>	55
2.2.2 / <i>Surface spécifique par BET.....</i>	55
2.3/ Caractérisation chimique du biosorbant.....	56
2.3.1 / <i>Détermination du caractère acido-basique du biosorbant.....</i>	56
2.3.2 / <i>Détermination des taux de la matière organique et de la matière minérale ...</i>	56
2.3.3/ <i>Détermination du taux de lipides en surface.....</i>	57
2.3.4 / <i>Spectroscopie infrarouge</i>	57
2.3.5 / <i>Courbes de titration.....</i>	58
2.4/ Etude de la cinétique de biosorption	58
2.4.1 / <i>Effet de la granulométrie</i>	59
2.4.2 / <i>Effet de la teneur en biosorbant</i>	59
2.4.3 / <i>Effet de l'agitation.....</i>	59
2.4.4 / <i>Effet de la température.....</i>	59
2.4.5 / <i>Effet du pH.....</i>	60
2.5. Isothermes d'adsorption	60
2.6/ Etude du mécanisme d'adsorption	61
2.6.1 / <i>Evaluation des paramètres thermodynamiques (ΔG°, ΔH° and ΔS°).....</i>	61
2.6.2 / <i>Détermination de l'énergie d'activation.....</i>	62
2.7/ Organisation des essais de biosorption.....	63
2.8/ Essais de régénération de la biomasse et récupération du cuivre.....	67

281 / Préparation de l'échantillon de biomasse chargée en cuivre.....	67
282 / Régénération de la biomasse traitée à la soude (NaOH 0,1N).....	67
a- Régénération spontanée.....	67
✓ Effet de la nature du désorbant.....	67
✓ Effet du pHi du désorbant.....	67
b- Régénération provoquée (Essais de récupération du cuivre désorbé).....	68
283 / Régénération de la biomasse non traitée.....	69
a- Régénération spontanée.....	69
✓ Effet de la nature du désorbant.....	69
✓ Effet du pH du désorbant.....	69
✓ Effet de la teneur en biomasse (pHi=1,5).....	69
✓ Effet de la teneur en biomasse (pH _m =1,5).....	70
b- Détermination de la nouvelle capacité maximale d'adsorption de la biomasse non traitée après un cycle d'adsorption- désorption.....	70
284 / Définitions.....	70
a- La capacité de désorption.....	70
b- Le taux de régénération.....	70
c- Le rendement de l'électrodéposition.....	71
2.9/ Analyse des échantillons.....	71

IV- RESULTATS ET DISCUSSION

1/ CARACTERISATION PHYSIQUE DU BIOSORBANT.....	72
1.1/ Caractéristiques particulières du biosorbant.....	72
1.2/ Calcul de la surface spécifique par BET.....	72
2/ CARACTERISATION CHIMIQUE DU BIOSORBANT.....	75
2.1/ Détermination du caractère acido-basique du biosorbant.....	75
2.2/ Détermination des taux de la matière organique et de la matière minérale... 76	76
2.3/ Détermination du taux de lipides en surface.....	76
2.4/ Analyse du spectre infrarouge.....	77
2.5/ Courbes de titrage.....	80
3/ BIOSORPTION DE L'ALUMINIUM, DU CUIVRE ET DU ZINC SUR <i>S. rimosus</i>	83

c- <u>Effet du pH</u>	119
3.3.2/ Equilibre de biosorption (Isothermes de biosorption)	122
a- <u>Isothermes de biosorption du cuivre sur la biomasse traitée à la soude 0,1N</u>	122
b- <u>Isothermes de biosorption du cuivre sur la biomasse native</u>	124
3.3.3/ Mécanisme de biosorption	127
a- <u>Cas de la biomasse traitée à la soude 0,1N</u>	127
✓ Effet de la température	127
✓ Evaluation des paramètres thermodynamiques (ΔG°, ΔH° and ΔS°)	127
✓ Détermination de l'énergie d'activation	129
b- <u>Cas de la biomasse native</u>	131
✓ Effet de la température	131
✓ Evaluation des paramètres thermodynamiques	131
✓ Détermination de l'énergie d'activation	133
✓ Influence du pH sur l'équilibre de Biosorption du cuivre sur la biomasse native	136
3.4/ Comportement de la biomasse vis-à-vis des trois métaux : Etude comparative	140
3.5/ Utilité du traitement à la soude (NaOH 0,1N)	142
3.6/ Comment utiliser la biomasse de <i>S. rimosus</i> ? Avantages et inconvénients...	143
4/ REGENERATION DE LA BIOMASSE	145
4.1/ Régénération de la biomasse traitée	145
4.1.1/ Régénération spontanée	145
a- <u>Effet de la nature du désorbant</u>	145
b- <u>Effet du pH initial du désorbant</u>	147
4.1.2/ Essais de récupération du cuivre désorbé (Régénération provoquée)	148
a- <u>Effet du pH initial du désorbant</u>	148
b- <u>Effet de l'intensité de courant</u>	150
4.1.3/Effet du champ électrique sur la régénération de la biomasse	152
4.2/ Régénération de la biomasse non traitée	153

4.2.1/ Régénération spontanée.....	153
a- <u>Effet de la nature du désorbant.....</u>	153
b- <u>Effet du pH initial du désorbant.....</u>	153
c- <u>Effet de la teneur en biomasse chargée à $pH_i=1,5$ et à pH_m</u> <u>$=1,5$.....</u>	156
4.2.2/ Détermination de la nouvelle capacité maximale d'adsorption de la biomasse non traitée après un cycle d'adsorption- désorption.....	159
	161
V-CONCLUSION.....	

Liste des Figures

Figure 1: Influence du pH sur la solubilité et la forme chimique de l'aluminium, du cuivre et du zinc [28].....	6
Figure 2: Classification des métaux traces [30, 31].....	7
Figure 3: Zones pH de précipitation des principaux métaux [63].....	19
Figure 4 : Schéma d'une électrolyse simple [66]	20
Figure 5 : Principe de l'électrodialyse [69].....	22
Figure 6 : Principe de l'osmose inverse [66]	23
Figure 7: Les isothermes d'adsorption de I à V [75].....	29
Figure 8: Structure du peptidoglycane de <i>Streptomyces rimosus</i> [96].....	42
Figure 9: Structure des acides téichoïques [96].....	44
Figure 10: Schéma de la membrane plasmique selon le modèle de la mosaïque fluide [99].....	44
Figure 11: Structure des phospholipides caractéristiques des <i>Streptomyces</i> [99]	46
Figure 12: Structure des acides nucléiques [99].....	47
Figure 13: Biomasse à l'état brute... ..	48
Figure 14: La biomasse après lavage et traitement physique.....	51
Figure 15: Dispositif utilisé pour la récupération du cuivre adsorbé... ..	68
Figure 16: Calcul de la surface spécifique de la biomasse native par BET... ..	73
Figure 17 : Calcul de la surface spécifique de la biomasse traitée par BET... ..	74
Figure 18: Détermination du caractère acido-basique des deux types de biomasse... ..	75

Figure 19: Taux en matière organique (MO), en matière minérale (MM) et en humidité (H) au niveau des deux types de biomasse.....	76
Figure 20: Détermination du taux de lipides en surface au niveau du biosorbant traité (Bio-T) et non traité (Bio-N).....	77
Figure 21: Spectre infrarouge enregistré pour la biomasse non traitée.....	78
Figure 22: Spectre infrarouge enregistré pour la biomasse traitée.....	79
Figure 23: Courbe du titrage acido-basique de la biomasse non traitée.....	81
Figure 24: Courbe du titrage acido-basique de la biomasse traitée.....	82
Figure 25 : Influence de la granulométrie sur la cinétique de biosorption de l'aluminium sur une biomasse non traitée de <i>S. rimosus</i>	84
Figure 26: Influence de la teneur en biomasse sur la cinétique de biosorption de l'aluminium sur une biomasse non traitée de <i>S. rimosus</i>	85
Figure 27: Influence de l'agitation sur la biosorption de l'aluminium sur une biomasse non traitée de <i>S. rimosus</i>	87
Figure 28: Influence de la température sur la cinétique de biosorption de l'aluminium sur une biomasse non traitée de <i>S. rimosus</i>	89
Figure 29: Effet du pH sur la biosorption de l'aluminium sur <i>S. rimosus</i> non traité.....	91
Figure 30: Isothermes de biosorption de l'aluminium sur <i>S. rimosus</i> à pH libre (pH _i =4) et pH maintenu (pH _m =4).....	93
Figure 31 : Isothermes de biosorption de l'aluminium sur <i>S. rimosus</i> traité à la soude 0,1N à pH _m =4.....	95
Figure 32: Estimation des paramètres thermodynamiques pour la biosorption de l'aluminium sur une biomasse non traitée de <i>S. rimosus</i>	98
Figure 33: Biosorption de l'aluminium sur <i>S. rimosus</i> non traité: Modèles cinétiques.....	100
Figure 34: Détermination de l'énergie d'activation pour la biosorption de l'aluminium sur une biomasse non traitée de <i>S. rimosus</i>	101
Figure 35: Influence de la granulométrie sur la cinétique de biosorption du zinc sur une biomasse de <i>S. rimosus</i> traitée à la soude	102
Figure 36: Influence de la teneur en biomasse sur la cinétique de biosorption du zinc sur une biomasse de <i>S. rimosus</i> traitée à la soude.....	103
Figure 37 : Effet du pH initial sur la cinétique de biosorption de Zn(II) sur une biomasse traitée de <i>S. rimosus</i> : Evolution du pH.....	105
Figure 38: Effet du pH sur la cinétique de biosorption du zinc sur une biomasse traitée de <i>S. rimosus</i>	105
Figure 39 : Isothermes de biosorption du zinc sur <i>S. rimosus</i> traité à la soude 0,1N à pH _m =5.....	107

Figure 40: Isothermes de biosorption du zinc sur une biomasse native de <i>S. rimosus</i> à $pH_m=5$	108
Figure 41: Influence de la température sur la cinétique de biosorption du zinc sur une biomasse non traitée de <i>S. rimosus</i>	111
Figure 42: Estimation des paramètres thermodynamiques pour la biosorption du Zinc sur une biomasse non traitée de <i>S. rimosus</i>	112
Figure 43: Modèles décrivant la cinétique de biosorption du zinc sur <i>S. rimosus</i> non traité aux différentes températures.....	113
Figure 44: Détermination de l'énergie d'activation pour la biosorption du zinc sur une biomasse non traitée de <i>S. rimosus</i>	114
Figure 45: Effet du pH sur la cinétique et la capacité de biosorption du zinc sur une biomasse non traitée de <i>S. rimosus</i>	114
Figure 46: Isothermes de biosorption du zinc sur la biomasse native de <i>S. rimosus</i> à différents pH.....	116
Figure 47 : Influence de la granulométrie sur la cinétique de biosorption du cuivre sur la biomasse non traitée.....	117
Figure 48: Influence de la teneur en biomasse sur la cinétique et la capacité de biosorption du cuivre sur la biomasse traitée à la soude.....	118
Figure 49: Influence de la teneur en biomasse sur la cinétique et la capacité de biosorption du cuivre sur la biomasse native.....	118
Figure 50: Effet du pH initial sur la cinétique de biosorption de Cu(II) sur la biomasse traitée: Evolution du pH.....	119
Figure 51: Effet du pH sur la cinétique et la capacité de biosorption de Cu(II) sur la biomasse traitée.....	120
Figure 52: Effet du pH initial sur la cinétique de biosorption de Cu(II) sur la biomasse native: Evolution du pH.....	121
Figure 53: Influence du pH sur la cinétique et la capacité de biosorption du cuivre sur une biomasse non traitée de <i>S. rimosus</i>	121
Figure 54 : Isothermes de biosorption du cuivre sur <i>S. rimosus</i> traité à la soude à $pH_m=5$	123
Figure 55: Isothermes de biosorption du cuivre sur une biomasse native de <i>S. rimosus</i> à $pH_m=5$	125
Figure 56: Influence de la température sur la cinétique de biosorption du cuivre sur une biomasse de <i>S. rimosus</i> traitée à la soude	128
Figure 57: Estimation des paramètres thermodynamiques pour la biosorption du cuivre sur une biomasse de <i>S. rimosus</i> traitée à la soude.....	128
Figure 58: Biosorption du cuivre sur <i>S. rimosus</i> traité à la soude 0,1N: Modèles cinétiques.....	130
Figure 59: Détermination de l'énergie d'activation pour la biosorption du cuivre sur une biomasse traitée de <i>S. rimosus</i>	131
Figure 60: Influence de la température sur la cinétique et la capacité de biosorption du cuivre sur la biomasse non traitée de <i>S. rimosus</i>	132

Figure 61: Estimation des paramètres thermodynamiques pour la biosorption du cuivre sur une biomasse non traitée de <i>S. rimosus</i>	132
Figure 62: Biosorption du cuivre sur <i>S. rimosus</i> non traitée : Modèles cinétiques.....	134
Figure 63: Détermination de l'énergie d'activation pour la biosorption du cuivre sur une biomasse non traitée de <i>S. rimosus</i>	135
Figure 64: Isothermes de biosorption du cuivre sur la biomasse native à différents pH.....	135
Figure 65 : Spectres infrarouges enregistrés pour la biomasse non traitée avant et après biosorption du cuivre aux différents pH.....	137
Figure 66 : Cinétique de biosorption du cuivre et du zinc dans un système binaire.....	141
Figure 67: Effet du lavage sur la capacité de biosorption de <i>S. rimosus</i>	142
Figure 68: Régénération spontanée de la biomasse traitée. Effet de la nature du désorbant.....	146
Figure 69: Régénération spontanée de la biomasse traitée. Effet du pH du désorbant.....	147
Figure 70: Rôle de l'électrolyse dans la désorption du cuivre.....	148
Figure 71: Régénération provoquée de la biomasse traitée. Effet du pH du désorbant.....	149
Figure 72: Régénération provoquée de la biomasse traitée. Influence du pH sur les pertes en biomasse et le rendement.....	150
Figure 73: Régénération provoquée. Effet du pH du désorbant.....	152
Figure 74: Régénération spontanée de la biomasse non traitée. Effet de la nature du désorbant.....	154
Figure 75: Régénération spontanée de la biomasse non traitée. Effet du pH initial du désorbant.....	154
Figure 76: Régénération spontanée de la biomasse non traitée. Effet de la teneur en biomasse à $pH_i=1,5$	157
Figure 77: Régénération spontanée de la biomasse non traitée. Effet de la teneur en biomasse à $pH_m=1,5$	158
Figure 78: Isothermes de biosorption du cuivre à $pH_m=5$ après une régénération spontanée.....	160

Liste des Tableaux

Tableau 1: Caractéristiques physiques principales des adsorbants [72].....	25
Tableau 2 : Différences entre la <i>physiosorption</i> et la <i>chimiosorption</i> [74-77].....	27
Tableau 3: Teneurs limites des éléments à caractère toxique des rejets dans les principaux pays industrialisés et l'Algérie [1, 88].....	36
Tableau 4: Conditions expérimentales appliquées aux différentes études réalisées sur la biosorption de l'aluminium sur <i>S. rimosus</i>	64
Tableau 5: Conditions expérimentales appliquées aux différentes études réalisées sur la biosorption du zinc sur une biomasse de <i>S. rimosus</i>	65
Tableau 6: Conditions expérimentales appliquées aux différentes études réalisées sur la biosorption du cuivre sur une biomasse de <i>S. rimosus</i>	66
Tableau 7: Caractéristiques particulières du biosorbant non traité.....	72
Tableau 8: Caractéristiques particulières du biosorbant traité à la soude 0,1N.....	72
Tableau 9: Nombre de chaque groupement par gramme de biomasse native.....	82
Tableau 10: Nombre de chaque groupement par gramme de biomasse traitée à la soude.....	82
Tableau 11: Paramètres à l'équilibre liés à la biosorption de l'aluminium sur une biomasse native de <i>S. rimosus</i>	93
Tableau 12: Paramètres à l'équilibre liés la biosorption de l'aluminium sur une biomasse traitée à la soude 0,1N à $pH_m=4$	95
Tableau 13: Comparaison de la capacité de biosorption de <i>S. rimosus</i> vis-à-vis de l'aluminium avec celles des différents biosorbants.....	97
Tableau 14: Comparaison entre les deux modèles cinétiques appliqués à la biosorption de l'aluminium sur <i>S. rimosus</i> non traité.....	99
Tableau 15: Paramètres à l'équilibre liés à la biosorption du Zinc sur une biomasse traitée à la soude 0,1N à $pH_m=5$	107
Tableau 16: Paramètres à l'équilibre liés à la biosorption du Zinc sur une biomasse native à $pH_m=5$	108
Tableau 17: Comparaison de la capacité de biosorption de <i>S. rimosus</i> vis-à-vis du zinc avec celles des différents biosorbants.....	110
Tableau 18: Comparaison entre les deux modèles cinétiques appliqués à la biosorption du zinc sur <i>S. rimosus</i> natif aux différentes températures...	113

Tableau 19: Effet du pH sur la fixation du Zinc à l'équilibre: mécanismes de biosorption et contributions probables des différents groupements....	116
Tableau 20: Paramètres à l'équilibre liés à la biosorption du cuivre sur une biomasse traitée à la soude à $pH_m=5$	123
Tableau 21: Paramètres à l'équilibre liés à la biosorption du cuivre sur une biomasse native à pH_m5	125
Tableau 22: Comparaison de la capacité de biosorption de <i>S. rimosus</i> vis-à-vis du cuivre avec celles des différents biosorbants.....	126
Tableau 23: Comparaison entre les deux modèles cinétiques appliqués à la biosorption du cuivre sur <i>S. rimosus</i> traité	130
Tableau 24: Comparaison entre les deux modèles cinétiques appliqués à la biosorption du cuivre sur la biomasse native.....	134
Tableau 25: Effet du pH sur la fixation du cuivre à l'équilibre: mécanisme de biosorption et contributions probables des différents groupements...	139
Tableau 26: Comparaison des paramètres d'équilibres ainsi que les mécanismes de biosorption des trois métaux sur <i>S. rimosus</i>	140
Tableau 27: Résultats cités par la littérature concernant la régénération de différents types de biomasses par l'acide chlorhydrique.....	145
Tableau 28 : Rendements de l'électrodéposition obtenus aux différents pH d'acide sulfurique.....	149
Tableau 29 : Effet du champ électrique sur la régénération de la biomasse.....	152
Tableau 30 : Paramètres à l'équilibre liés à la biosorption du cuivre à $pH_m=5$ après une régénération spontanée.....	160

Symboles et Abréviations

- C_e : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}).
- C_0 : Concentration initiale de la solution à $t=0$ (mg.L^{-1}).
- C_S : Concentration saturante en adsorbât (mg.L^{-1}).
- C_d : Concentration des cations Cu(II) désorbés en mg.L^{-1} .
- C_f : Concentration finale (mg.L^{-1}).
- d_{app} : Densité apparente.
- d_r : Densité réelle (g.cm^{-3}).
- E_a : Energie d'activation (kJ.mol^{-1}).
- E : Energie d'adsorption (kJ.mol^{-1}), calculée par le modèle de Dubinin–Radushkevich.
- H : Humidité.
- K_L : Constante de Langmuir (affinité).
- K_F : Constante de Freundlich.
- K_{DR} : Coefficient d'activité.
- K_d : Constante de dissociation de l'adsorbât.
- k_1 : Constante cinétique correspondante au modèle du premier ordre (min^{-1}).
- k_2 : Constante cinétique correspondante au modèle du second-ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).
- $K_D (q_e/C_e)$: Coefficient de distribution.
- MM : Matière minérale.
- MO : Matière organique.
- m ou m_{bio} : Masse du biosorbant (g).
- m_d : Masse du cuivre désorbé (mg).
- m_b : Masse du cuivre biosorbé (mg).
- $m_{\text{dép}}$: Masse du cuivre déposé (mg).
- P : Pression en Pascal.
- pHi : pH initial.
- pH_m : pH maintenu ou stabilisé.
- q : Capacité d'adsorption (mg.g^{-1}).
- q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}).
- q_m : Capacité d'adsorption ultime ou maximale (mg.g^{-1}).
- q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g^{-1}).

$q_{e,exp}$: Capacité d'adsorption à l'équilibre obtenue expérimentalement ($mg.g^{-1}$).

q_d : Capacité de désorption en ($mg.g^{-1}$).

$R(\%)$: Le rendement de l'électrodéposition (rendement de récupération du cuivre).

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$).

T : Température ($^{\circ}C$).

T_r : Taux de régénération en (%).

V : Volume (cm^3 , ml, L).

$V_{P.T}$: Volume poreux total ($cm^3.g^{-1}$).

ε : Porosité.

ε : Potentiel de Polanyi.

ρ_m : Masse volumique du méthanol ($g.cm^{-3}$).

ρ_r : Masse volumique réelle ($g.cm^{-3}$).

ω : Vitesse d'agitation (rpm).

ΔG° : Energie libre ($kJ.mol^{-1}$).

ΔH° : Enthalpie ($kJ.mol^{-1}$).

ΔS° : Entropie ($kJ.mol^{-1}.K^{-1}$).

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'histoire du développement industriel s'est construite en partenariat avec l'eau, toute technique industrielle est liée à l'utilisation de cette dernière. Les usines se sont toujours implantées au bord de l'eau (rivière, canal, mer) afin de l'utiliser dans le processus de fabrication ainsi que pour les commodités du transport des matières premières, des produits finis et aussi des sous-produits et les déchets générés au cours des procédés de fabrication.

L'eau réunit un ensemble exceptionnel de propriétés physico- chimiques, elle peut devenir solvant, fluide thermique ou simplement liquide facile à manipuler. Ces propriétés expliquent pourquoi l'eau est impliquée dans toutes les grandes activités industrielles. Pour la plupart des techniques et opérations de fabrication, l'eau entre en contact avec des matières premières minérales ou organiques. Elle les dissout partiellement, voire totalement ou les entraîne à l'état de suspensions colloïdales [1].

Utiliser l'eau, c'est pratiquement accepter de la polluer. En effet, toute activité industrielle engendre des rejets polluants qui renferment tous les sous produits et les pertes de matières qui n'ont pu être récupérés, ni recyclés [1].

La contamination de notre environnement et en particulier par les métaux lourds constitue l'un des faits les plus graves de notre civilisation. L'homme a utilisé les métaux lourds et continué à les utiliser. Parfois avec excès, souvent avec inconscience ; ou pire, en toute conscience. Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire car ils sont des toxiques puissants du fait de leur accumulation dans la chaîne alimentaire [2].

Il est donc nécessaire de traiter les rejets d'eaux usées susceptibles de contenir les métaux lourds afin d'obtenir une eau épurée qui satisfait aux normes de rejet édictées par la législation et pouvant par la suite être évacuées sans danger dans le milieu naturel ou bien être utilisées dans le cadre des mesures nécessaires à une bonne gestion de l'eau (recyclage), plus particulièrement en milieu industriel.

De nouvelles technologies de séparation ont été développées pour répondre aux besoins d'élimination des métaux par des méthodes efficaces et économiques. Les techniques les plus courantes sont : la précipitation, l'échange d'ions, les traitements électrochimiques et membranaires. Cependant, l'application de ces procédés est parfois limitée par des contraintes techniques ou économiques [3].

Grâce aux progrès récents de la biotechnologie, on commence à développer des méthodes d'épuration plus efficaces basées sur l'utilisation de matériaux biosorbants. En effet, les parois cellulaires de nombreux micro-organismes morts ou vivants, telles que les biomasses microbiennes (champignons filamenteux, bactéries, levures, les algues...etc.) sont capables d'accumuler naturellement les cations métalliques. Il s'agit de résidus de fermentation industrielle constitués principalement de boues de microorganismes cultivés pour produire des enzymes, des antibiotiques... [4]. Ces biomasses sont en général utilisées à l'état natif sans aucune transformation [5-8] ou bien à l'état traité, car certains traitements améliorent leurs capacités d'adsorption. Le procédé de traitement change d'un biosorbant à un autre [9, 10].

Notre étude propose **Streptomyces rimosus** comme biosorbant. Il s'agit d'une bactérie mycélienne, Gram+ ; elle constitue un déchet solide de l'industrie pharmaceutique SAIDAL de MEDEA (ALGERIE) où elle sert à produire de l'oxytétracycline.

A l'état natif, la biomasse de **Streptomyces rimosus** a prouvé son efficacité pour le traitement des eaux chargées en métaux lourds [11]. A fin d'améliorer ces capacités de biosorption vis-à-vis le zinc, certains auteurs préconisent le traitement à la soude 1N, ce dernier améliore nettement la capacité maximale de biosorption [12, 13]. Par la suite, d'autres auteurs ont utilisé cette biomasse traitée à la soude 0,1N a fin d'adsorber le cuivre, le zinc et le chrome [14], le plomb [15], le cadmium [16], le nickel [17] et le fer [18]. Cependant, dans la bibliographie actuelle aucune comparaison complète n'a été réalisée entre la biomasse native et celle traitée à la soude 0,1N.

L'objectif de la première partie de notre travail est de valoriser une biomasse de **Streptomyces rimosus** dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Le problème posé est abordé en terme d'influence de divers paramètres comme : la granulométrie des poudres, la teneur en biomasse, la concentration des solutions métalliques, le pH et la température sur la cinétique et la capacité de fixation de trois métaux : aluminium, cuivre et zinc. Par la suite, nous entamons une comparaison entre la biomasse native et la biomasse traitée à la soude 0,1N afin de se fixer sur l'utilité réelle de cette opération de traitement. Cette comparaison touche l'aspect structural, chimique des deux biosorbants ainsi que leurs capacités de fixation des métaux lourds en solutions. Enfin, notre travail a aussi ciblé le mécanisme d'adsorption de chaque métal sur la biomasse non traitée grâce à des études thermodynamique et à l'équilibre.

Lorsque le procédé de dépollution de l'eau s'arrête à l'adsorption, ceci ne constitue qu'un déplacement de la pollution ; la biomasse chargée de métaux constituera un déchet solide dont le volume augmentera d'année en année avec l'augmentation des rejets d'eau pollués. L'incinération peut résoudre en partie le problème de stockage en transformant la biomasse utilisée en cendre, mais elle n'élimine pas l'existence de cette nouvelle forme de pollution.

La solution la plus pertinente consiste à la désorption de la biomasse, et à la récupération des métaux à des fins industrielles : les métaux concentrés au niveau de la biomasse constituent une grande perte, surtout avec l'épuisement des gisements de métaux dans le monde, et particulièrement en Algérie.

L'objectif de la deuxième partie de notre travail constitue donc à régénérer les deux types de biomasses chargées en cuivre, le couplage de la désorption avec un autre procédé (comme l'électrolyse) permet la récupération des cations métalliques désorbés sous forme d'un dépôt cathodique et une désorption plus poussée de notre biosorbant. La performance du procédé dépend de plusieurs paramètres : la nature et la teneur de la biomasse chargée, le choix de l'éluant ainsi que son pH et l'intensité du courant. L'optimisation de ces paramètres doit trouver un équilibre entre l'accessibilité technique, l'impératif économique, et le respect de l'environnement.

Afin d'atteindre ces objectifs, nous avons subdivisé notre travail en trois parties : la première partie consiste en une étude bibliographique sur la toxicité des métaux lourds, les méthodes de traitements des eaux chargées en métaux lourds et les actinomycètes-famille à laquelle appartient l'outil biologique de notre étude-. La deuxième partie s'intéresse à la procédure expérimentale de notre travail et la troisième partie expose les résultats obtenus avec discussions.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

1/METAUX LOURDS: IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE HUMAINE:

1.1/ Définition :

On regroupe généralement sous le nom de métaux lourds, appelés métaux pesants, les éléments métalliques naturels, métaux, ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une densité élevée supérieur à 5 g.cm^{-3} et ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$).

En toxicologie, on désigne sous le nom de métaux lourds tous les métaux ayant une action toxique. Cette classification est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (le zinc), certains métaux lourds ne sont pas particulièrement toxiques (titane), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (arsenic).

Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques regroupent sous cette appellation les éléments à l'état de traces dans l'environnement (0,1% de la lithosphère ou 1 g.Kg^{-1} de la croûte terrestre) [2].

1.2/ Origine:

La plupart des métaux et métalloïdes se trouvent dispersés dans la nature, dans les roches, les filons de minerai, le sol, l'eau et l'air ; leur distribution est hétérogène, les teneurs sont généralement basses dans le sol, l'eau et l'air [19].

Longtemps considéré comme précieux et rare, l'aluminium (en latin *alumen*) est en fait l'un des 8 éléments les plus abondants dans la croûte terrestre, il représente environ 8% de celle-ci [20] se situant en 3^{ème} position après l'oxygène et le silicium [20, 21]. Dans la nature l'aluminium n'existe pas à l'état natif, en tant que métal mais sous forme d'oxyde d'aluminium (corindon: Al_2O_3 , bauxite : $\text{AlO}_x (\text{OH})_{3-2x}$ $0 < x < 1$) ou d'aluminosilicate, formant un certain nombre de minéraux tels que : l'argile, le granite, le feldspath, le mica...[21, 22].

Le cuivre ou Cuprum en Grec est un métal très anciennement connu (9000 ans avant J.-C.), peu abondant dans l'écorce terrestre (environ 0,068 %). Le cuivre existe à l'état natif (métallique) ou sous forme d'oxyde Cu_2O (Cuprite), de carbonates $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (malachite), de sulfure Cu_2S (Chalcosine) et surtout de chalcopyrite CuFeS_2 [22]. Dans la nature, il est répandu dans les roches basaltiques et dans les schistes ; les granites sont très pauvres en cet élément [23].

Le zinc est un élément abondant qui constitue 0.004% de la croûte terrestre. La forme minérale la plus commune est la sphalérite (ZnS), qui est souvent associée aux sulfures de certains autres éléments tels que le plomb, le cuivre, le cadmium et le fer. Le zinc se rencontre aussi sous forme de calamine (Zn CO₃) dans les sédiments carbonatés ; les autres formes du zinc sont habituellement des produits d'oxydation de la sphalérite [24, 25].

1.3/ Propriétés :

1.3.1 / Solubilité et spéciation chimique dans une eau pure:

La spéciation chimique d'un métal dans l'eau est d'un intérêt particulier car elle détermine sa mobilité, sa biodisponibilité et sa toxicité. Le pH est l'un des facteurs qui déterminent sa forme dans l'eau.

Dans l'eau brute contenant de faibles concentrations de composés organiques dissous, tels les acides humiques et fulviques, la courbe d'évolution de l'aluminium dissout en fonction du pH ressemble à une parabole avec un minimum de solubilité très prononcée se situant approximativement au pH 6,5 [26]. La solubilité de l'aluminium augmente à des pH moins élevés en raison de la formation de $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ souvent abrégés en Al^{3+} et parfois appelés aluminium libre. Le $\text{Al}(\text{OH})_3$ solide est l'espèce prédominante à des pH se situant entre 5,22 et 8,8, alors qu'à des pH supérieurs à 9, l'espèce prédominante est le $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et AlO_2^- , qui est soluble [27, 28] (Fig.1).

Certains sels de cuivres (II), notamment le chlorure, le nitrate et le sulfate ; sont solubles à un pH faible, dans des conditions oxydantes. En solution aqueuse, lorsque la solution devient basique (pH9), on constate une précipitation d'oxyde cuivrique CuO et d'hydroxyde cuivrique $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ces composés se dissolvent progressivement en donnant l'ion HCuO_2^- et CuO_2^{2-} en solution fortement basique (pH supérieur à 9) [28] (Fig.1).

En solution aqueuse, le zinc a tendance à former des complexes covalents avec les molécules d'eaux pour donner des ions tétra-hydratés. Lorsque la solution devient basique, on constate une précipitation de l'hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$); en solution fortement basique, ce composé se dissout en donnant l'ion zincate qui peut exister sous forme ZnO_2^{2-} ou HZnO_2^- [28, 29] (Fig.1).

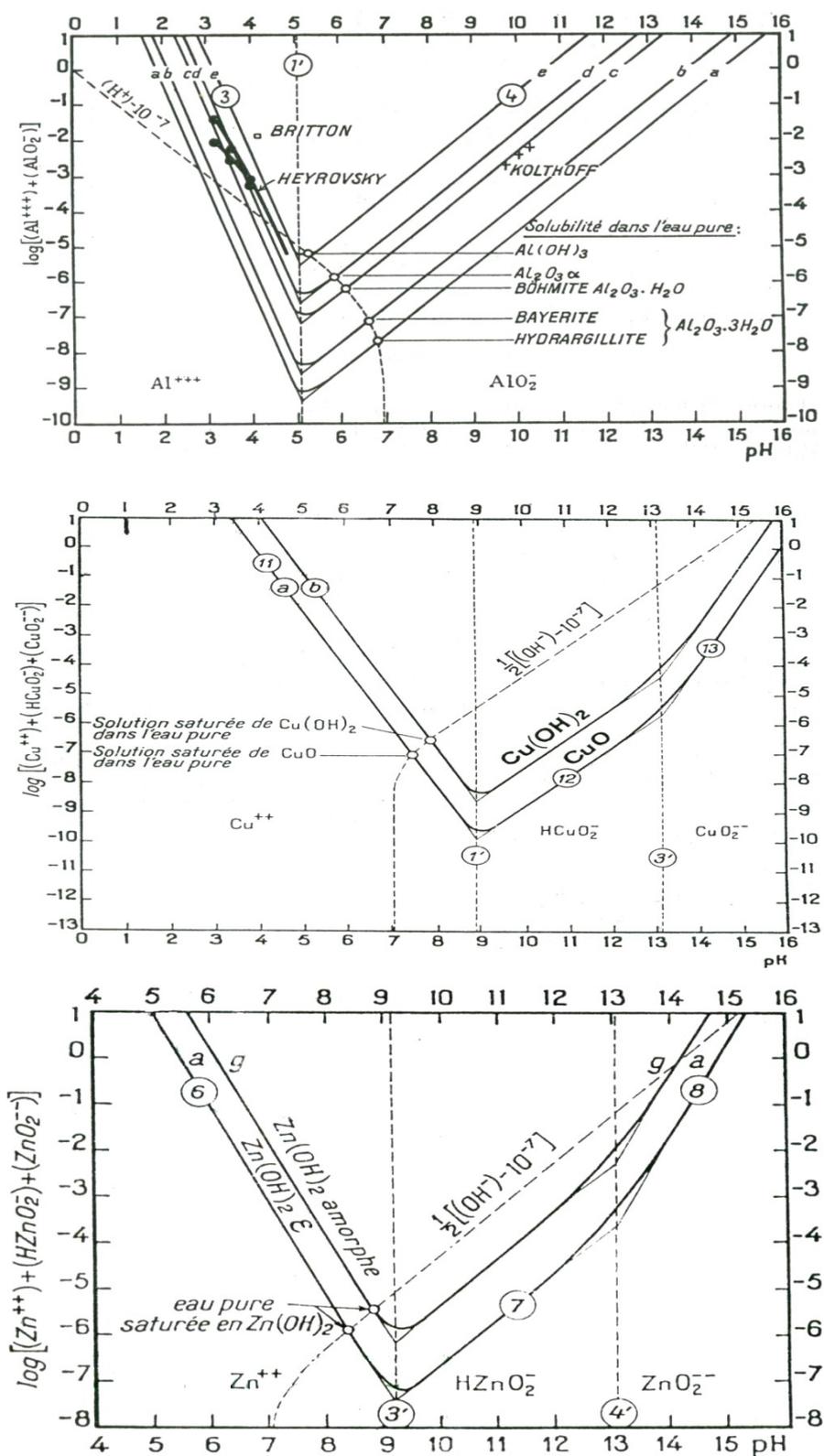


Figure 1: Influence du pH sur la solubilité et la forme chimique de l'aluminium, du cuivre et du zinc [28].

1.3.2 / Réactivité chimique:

L'affinité d'un métal pour un ligand et les échanges avec d'autres métaux sur ce ligand sont fonction de la chimie de coordination du métal considéré [30]. Les métaux sont classés en deux grands groupes (A ou forts, et B ou faibles) selon leur affinité pour des ligands avec des fonctions carboxyliques, thiol... (Fig.2). Les métaux de transition possèdent des orbitales non saturées, vides ou occupées par un seul électron, ce qui donne aux éléments de cette classe un moment magnétique maximum quand il y a un électron célibataire. La stabilité des complexes formés avec ces métaux dépend donc du nombre d'électrons, ce qui est décrit par la série d'Irving-Williams. Elle permet de montrer que le cuivre a la plus forte affinité pour les ligands organiques [23, 30, 31].

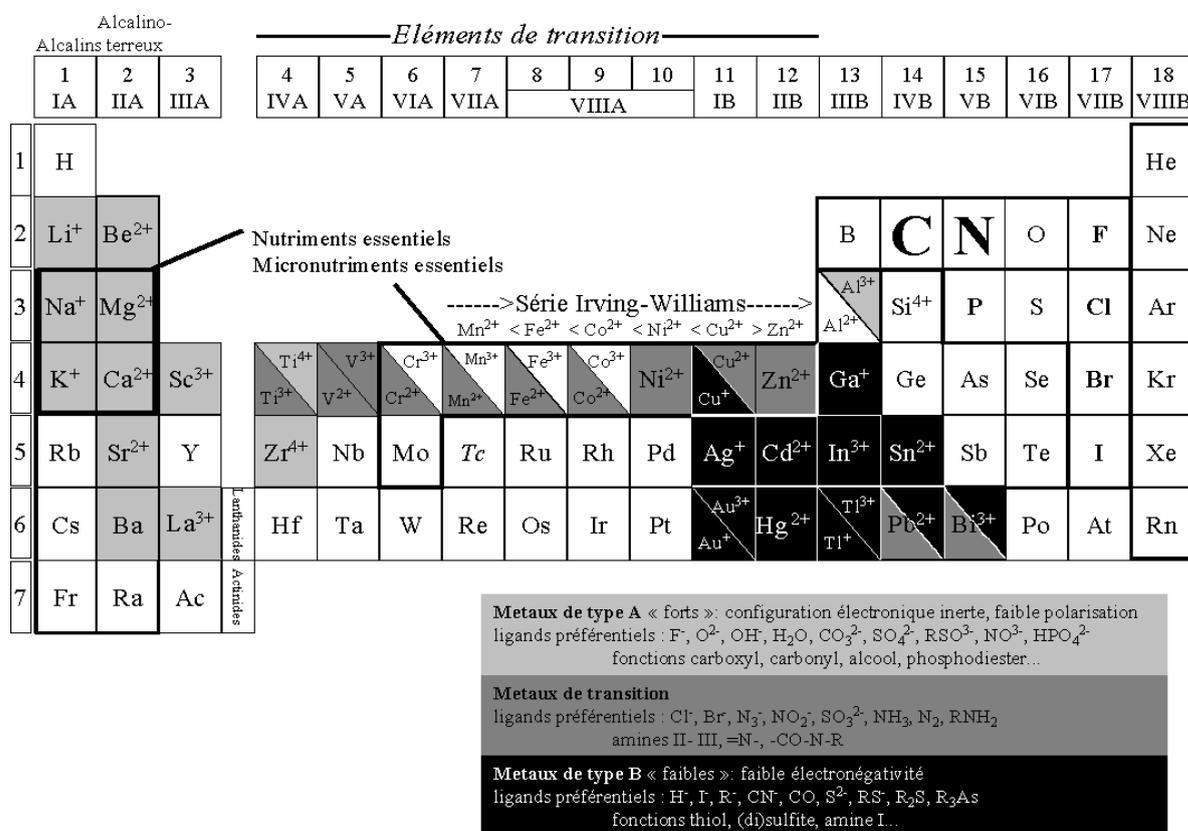


Figure 2: Classification des métaux traces [30, 31].

Cette propriété facilite l'absorption et le transport de ces toxiques dans les organismes animaux. A titre d'exemple, l'aluminium est véhiculé à 80% dans le sang par des protéines sériques, principalement l'albumine et la transferrine [23, 32]. Sa dimension relativement

faible explique sa réactivité et son affinité importante vis à vis des groupements phosphoryles, carboxyliques et hydroxyles avec lesquels il forme des complexes peu solubles. De plus, sa liaison, est extrêmement stable et difficile à déplacer. Sa petite taille, la stabilité de sa liaison avec les ligands, sa compétition au niveau des sites actifs avec des éléments tels que le Mg^{2+} , le Ca^{2+} , le Zn^{2+} , et le Fe^{2+} le rend potentiellement toxique pour la cellule [33]. Quand au cuivre, son passage au niveau de la circulation est assuré sous forme de mercaptides, par une liaison à des protéines vectrices : les métallothionéines, riches en groupements thiols. Dans le sang, il est véhiculé aux hépatocytes grâce à l'albumine et aux aminoacides (histidine et thréonine). Au niveau du foie, il est principalement lié aux métallothionéines. Le cuivre quitte finalement le foie véhiculé par la céruloplasmine, l'albumine et les aminoacides [23]. En fin, le zinc contenu dans l'alimentation peut se complexer avec plusieurs composés organiques qui peuvent augmenter ou diminuer son absorption (glycine, histidine, aspartate, Gluconate, picolinate, phytate ...) [34, 35]. Dans l'appareil circulatoire, 80 à 90% du zinc présent dans le sang se lie à l'anhydrase carboniques des érythrocytes, le reste se lie à l'albumine, l'alpha-2-globine et les acides aminés libres [34, 36, 37].

En fin, la liaison des métaux avec la matière organique naturelle dissoute, colloïdale et particulaire est aussi un paramètre important à considérer. Les substances humiques et l'ensemble des molécules organiques produites par les activités biologiques forment un ensemble de ligands potentiels pour les métaux dont la nature est très hétérogène et encore aujourd'hui mal caractérisée [38].

1.4/ Sources de pollution par les métaux lourds :

1.4.1/ Sources d'origines naturelles:

Les métaux lourds sont naturellement présents dans la croûte terrestre. Des phénomènes naturels (météorites, volcanisme, érosion, biolixiviation ...) les disséminent dans tous les milieux. Des processus géologiques comme le dégazage relarguent 25000 à 125000 tonnes de mercure par an. Une éruption volcanique libère surtout de grosses quantités de gaz carbonique et de soufre, mais aussi des métaux lourds. On estime que les volcans libèrent en moyenne annuelle dans le monde, de 800 à 1400 tonnes de cadmium, 18800 à 27000 tonnes de cuivre, 3200 à 4200 tonnes de plomb, et 1000 tonnes de mercure dans l'atmosphère [2, 19].

1.4.2/ Sources de pollution artificielle :

Les sources d'origine artificielle sont de loin les plus importantes émettrices des métaux lourds dans la biosphère. Les métaux traces dans l'environnement ont pour origine de nombreuses activités humaines :

- ✓ sources ponctuelles (rejet massif dans un espace géographique restreint) : mines, fonderies, industries diverses (métallurgie, galvanoplastie, tannerie, industries chimiques : fabrication d'insecticides et de peintures, industries électriques : fabrication de batteries et de câbles, industrie pharmaceutiques et médico-dentaires, industries aérospatiale ...) [19, 38].
- ✓ sources diffuses (rejet disséminé dans le milieu) : rejets des réseaux d'assainissement urbain, eaux de pluie, ruissellements des forêts et des zones agricoles, écoulements d'irrigation, ... [19, 38].

Pendant des dizaines d'années, les fleuves ont hérité des rejets d'eaux résiduaires industriels, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation des matières premières. Les poussières produites par les minerais occasionnent en périodes de pluies des envasements nuisibles des cours d'eau, surtout lorsque le pH de l'eau est acide (pluies acides). Les eaux peuvent être aussi contaminées par les métaux issus d'ordures ménagères à travers les lixiviations d'ordures ménagères [2].

L'aluminium par exemple, est le minerai le plus employé dans le secteur industriel, il est donc massivement rejeté dans l'environnement. Il est utilisé dans:

- ✓ les industries métallurgiques de transformation de l'aluminium : fabrication d'alliage léger pour l'aéronautique, l'automobile, navires à grandes vitesses, la construction mécanique (moteurs de véhicules), matériaux de construction (fenêtres et portes) et conducteurs haute tension. Il sert à la fabrication de conteneurs, d'ustensiles ménagers, de boîtes de conserves et d'emballage [32, 39, 40].
- ✓ les industries chimiques comme catalyseur, pigment, agent de tannage des peaux et mordantage des tissus. Il entre en composition d'abrasifs (émeri, corindon), d'encre, de ciment et d'explosif. [32, 39].
- ✓ en industrie pharmaceutique, des dérivés d'aluminium (hydroxyde d'aluminium, phosphate d'alumine colloïdal) sont utilisés dans des préparations anti diarrhéiques et antiacides [21].

Le volume des eaux résiduaires provenant des industries d'extraction et de préparation de l'alumine à partir de la bauxite peut arriver jusqu'à 2000 m³ par jour selon la nature et l'importance des diverses usines, elles contiennent plus de 460 mg.L⁻¹ de substances minérales non dissoutes principalement d'oxyde d'aluminium, jusqu'à plus de 180 mg.L⁻¹ de soude et jusqu'à 80 mg.L⁻¹ de composés d'aluminium [41].

Les eaux de surface peuvent contenir des composés de cuivre provenant d'eaux résiduelles des usines de galvanisation, d'unités de décapage et de placage, des industries électriques, des installations minières et de traitement de minerais, ainsi que des usines pour la fabrication de soie à cuivre [42].

Les composés de zinc entrent dans les eaux de surface par les eaux résiduelles, provenant des installations de galvanisation, de décapage, de traitement du zinc, les mines du zinc et du plomb, les raffineries du zinc et du cadmium, les engrais phosphatés et insecticides [29].

1.5/ Toxicité des métaux lourds:

1.5.1/ Caractéristiques communes:

Pour être dangereux, les métaux lourds requièrent trois caractères indispensables [1, 43]:

- ✓ La toxicité : Un toxique est tout facteur chimique ou biologique créant une source de pollution potentielle néfaste pour le développement normal des organismes vivants.
- ✓ La bioaccumulation : les organismes vivants constituent une chaîne alimentaire présentant des teneurs en polluants croissantes selon leur place dans la chaîne alimentaire (facteurs de concentration pouvant atteindre plusieurs dizaines de milliers)
- ✓ La rémanence (persistance) chimique et métabolique afin qu'ils ne soient pas détruits ni rejetés par l'organisme.

1.5.2 / Facteurs modulant la toxicité :

a- Niveau et durée de l'exposition :

Les effets des métaux sont liés au niveau et à la durée de l'exposition. En général, plus le niveau est élevé et la durée est longue, plus importants seront les effets toxiques. Les changements de dose et de durée d'exposition peuvent modifier la nature des effets toxiques [19]. Pour l'homme et les espèces animales cette toxicité peut être [43]:

- ✓ *Aiguë* : due à l'absorption d'une dose généralement élevée d'une substance chimique entraînant un effet létal ou sub-létal.
- ✓ *Chronique* : due à une exposition à des doses faibles mais répétées pendant un temps plus au moins long provoquant des troubles à apparition progressive.

b- Formes chimiques:

La forme chimique du métal détermine ses caractéristiques physicochimiques et donc l'organe cible sur lequel se manifeste sa toxicité. Un exemple remarquable est fourni par le mercure : les formes inorganiques sont essentiellement des toxiques rénaux, tandis que le méthylmercure et l'éthylmercure sont plus toxiques pour le système nerveux, car ils sont lipophiles et passent facilement à travers la barrière hémato-encéphalique [19].

Il faut noter qu'il existe une différence entre le métal total et le métal dissout dans l'eau. Seule la fraction soluble a une signification écologique, car elle constitue la fraction bio disponible. De nombreux facteurs comme la température, la dureté de l'eau, le pH et la teneur en carbone organique dissous déterminent en fait la biodisponibilité du métal dans l'eau [38].

Du fait de leur solubilité relativement faible (en règle générale), les métaux lourds rejetés dans les eaux sont plus fréquemment retrouvés adsorbés sur des particules organiques et inorganiques et déposés avec les sédiments, ce qui réduit leur biodisponibilité. Quelques métaux se transforment sur les matières en suspension par l'action de certaines bactéries, ils deviennent liposolubles et traversent facilement les membranes biologiques, s'accumulent dans les organismes aquatiques, et atteignent des concentrations de plus en plus importantes en suivant la chaîne alimentaire [38, 43]. L'équilibre de la solubilité est aussi influencé lorsque le pH tend vers de très faibles valeurs. Dans les cours d'eaux, on observe avec la diminution du pH une augmentation de la concentration en Al(III) dissouts, qui a un effet toxique sur divers organismes en particulier les poissons [44]. En 1998, l'analyse d'échantillons d'eau prélevés du réservoir de Sainte-Marguerite 2 (Québec) a montré que l'aluminium a atteint des concentrations préoccupantes pour la vie aquatique. Cette augmentation était accompagnée par une diminution du pH de l'eau [45]. Des pluies acides ont provoqué une diminution du pH au niveau des lacs en Scandinavie, au Canada et aux Alpes induisant une libération de l'aluminium dans le milieu (présent à l'état naturel dans les sédiments). L'augmentation de la concentration de l'aluminium dans l'eau a stérilisé ces lacs en tuant tous les poissons et les micro-organismes [46].

c- Facteurs physiologiques:

La sensibilité des animaux aux métaux lourds semble être reliée à leur âge. Les populations jeunes et âgées sont les plus touchées [19]. D'une manière générale, il semble que la toxicité accrue de certaines substances, chez les personnes âgées, provient surtout du fait que l'élimination rénale et hépatique deviennent moins efficaces avec l'âge [47].

1.5.3 / Effets toxiques des métaux lourds sur l'environnement:

a- Toxicité chez l'homme et les animaux:

Vis à vis de l'homme et l'espèce animale, les métaux lourds présentent les effets toxiques généraux suivants :

✓ **Cancérogénicité** : De nombreux métaux comme l'arsenic sont considérés comme cancérogènes, d'autres comme le cadmium sont des cancérogènes probables [19]. Lors d'autopsies faites sur des défunts morts du cancer, on a pu trouver une quantité trop élevée de mercure au cœur des tumeurs. Le traitement par injection de DMPS (un chélateur créé en URSS pour soigner les mineurs intoxiqués par les métaux lourds lors de la catastrophe de Tchernobyl) a fait disparaître des tumeurs multiples, mammaires et au niveau du bassin au bout de quatre mois. Toutes ces observations démontrent l'implication des métaux lourds comme cofacteurs de développement des tumeurs [48].

✓ **Action sur le système immunitaire:** L'exposition à certains métaux (Exemple du zinc) peut entraîner une inhibition des fonctions immunitaires et des réactions d'hypersensibilité [19]. Ils peuvent augmenter le pouvoir infectieux de certains virus, bactéries et champignons ; c'est le cas des viroses occasionnées par le zinc chez les poissons [29], les herpès et les candidoses occasionnées par le mercure chez l'homme [48].

✓ **Action sur le système nerveux:** Le système nerveux est une cible fréquente des métaux lourds. En règle générale, tous les métaux sont neurotoxiques, cependant la neurotoxicité est conditionnée par la forme hydrophobe du métal [19]. Pour le système nerveux central, les métaux lourds peuvent engendrer les symptômes suivants : irritabilité, peur, nervosité, inquiétude, instabilité émotionnelle, perte de la confiance, timidité (symptômes principaux chez les adolescents), indécision, perte de la mémoire immédiate, insomnies, et dépression [48]. Selon la relation dose-réponse, les symptômes neurologiques varient du fourmillement, tremblement des mains, et rétrécissement du champ visuel jusqu'aux troubles de coordination (ataxie), surdité, convulsions et coma; dans ce dernier cas, des atteintes importantes des neurones sont enregistrées : dégénérescence des axones, des cellules de Schwann, suivie d'une démyélinisation [19, 48].

Un lien a été établi entre le mercure, l'aluminium et la maladie d'Alzheimer ; l'autopsie révèle que les personnes décédées de cette maladie présentent quatre fois plus de dépôts de mercure et deux fois plus de dépôts d'aluminium dans leurs cerveaux que dans ceux des sujets normaux. [48]. L'usage de la desferroxamine, chélateur de l'aluminium ralentit la progression de la démence chez ces patients [33]. L'aluminium est aussi accusé dans deux maladies neuro-dégénératives sévères : la sclérose latérale amyotrophique et la maladie de

parkinson [49]. A l'échelle cellulaire, l'excès d'aluminium soluble dans le cytoplasme pénètre dans les lysosomes et y précipite sous forme d'un phosphate d'aluminium insoluble du fait de la présence des phosphatases acides jusqu'à formation de dépôt volumineux incompatibles avec le bon fonctionnement, voire la survie de ces cellules. Lorsqu'en plus la variété cellulaire concernée ne se renouvelle pas ou très peu, cas des cellules cérébrales et cardiaques, il peut s'ensuivre une destruction de l'organe correspondant [50].

En excès, le cuivre provoque un syndrome schizophrénique et des troubles psychosomatiques. L'insomnie des adultes et le sommeil léger des personnes âgées sont probablement induites par des hypercuprémies. Cette insomnie est corrigée par la supplémentation en zinc, manganèse et vitamine-C [23]. Une concentration élevée en cuivre provoque aussi une dégradation accrue d'un neuro- transmetteur : l'Histamine par sur-induction de l'Histaminase et la Céruloplasmine (Cupro- Enzymes) [23].

✓ **Action sur le rein:** Il faut signaler que la cellule rénale ayant concentré des précipités de métaux (exemple phosphate d'aluminium) peut aisément s'en débarrasser en libérant les précipités dans la lumière du néphron qui peuvent s'éliminer avec le flux urinaire [50]. Le rein en tant que principal organe d'élimination, est aussi fréquemment un organe cible. Dans ce cas la néphrotoxicité est conditionnée par la forme hydrophile du métal. Le métal affecte surtout les cellules des tubes proximaux, provoquant l'excrétion urinaire de protéines de faible poids moléculaire, d'acides aminés et de glucose [19]. Bien que la plus grande partie du cuivre soit éliminée par voie biliaire, une surcharge en cuivre entraîne une fuite rénale augmentée de la forme ultra-filtrable, ce qui provoque une nécrose des cellules rénales avec une surcharge du noyau et rupture des lysosomes [23].

✓ **Atteinte respiratoires:** Les poumons en tant que porte d'entrée pour les vapeurs du métal, sont les principaux organes cibles lors de l'exposition professionnelle. L'atteinte peut aller d'une irritation et une inflammation des voies respiratoires jusqu'aux atteintes alvéolaires et les carcinomes [19].

✓ **Atteinte cardiovasculaire:** caractérisée par une arythmie due aux dépôts des métaux lourds dans les nerfs qui commandent l'activité cardiaque ; ainsi que des problèmes de pression qui, généralement, disparaissent après six mois de traitement par le DMPS (Chélateur) [48].

✓ **Atteinte digestive:** Ces effets se manifestent lors des toxicités aiguës. Après ingestion, les métaux lourds provoquent des crampes abdominales, des vomissements, diarrhées sanglantes avec ulcérations et nécroses du tractus gastro- intestinal. Une intoxication massive peut engendrer dans certain cas (cas du Bore) une déshydratation et un état de coma convulsif [43].

En plus de ces effets généraux, nous pouvons citer:

✓ **les atteintes hépatiques:** occasionnées par l'accumulation de l'arsenic et le cuivre dans les cellules hépatique; avec jaunisse (ictère) comme premier signe clinique suite à la libération du métal dans le sang, suivie ensuite de cirrhose et d'ascite [19]. Le foie joue un rôle important dans le métabolisme du cuivre, il est le lieu de stockage, de distribution et d'élimination. Un risque d'atteinte cirrhotique a été rapporté lorsque l'exposition au cuivre (eau contaminée contenant plus de 1 mg.L^{-1}) s'effectue dans les premier mois de la vie [21]. La surcharge hépatique en cuivre est assez classique dans les atteintes hépatiques ($411 \mu\text{g.g}^{-1}$), elle est d'abord lysosomiale jusqu'à la rupture du lysosome entraînant une nécrose hépatique [23].

✓ **les atteintes osseuses (ostéomalacie):** dues au cadmium et l'aluminium ; caractérisées par des pseudo-fractures multiples au niveau du tibia, des omoplates et du bassin. Ces atteintes sont dues à un déséquilibre de la balance calcique et phosphorique dans l'organisme [29].

✓ **les atteintes hématopoïétiques:** provoquées essentiellement par le plomb, dues à une inhibition de la machinerie enzymatique responsable de la synthèse de l'hème, constituant essentiel de l'hémoglobine [19]. L'intoxication chronique, occasionnée par l'aluminium chez les insuffisant rénaux soumis à la dialyse, est caractérisée par une anémie due à une inhibition de la synthèse de l'hémoglobine par compétition avec le fer pour sa liaison à la transferrine. Il est intéressant de signaler qu'une supplémentation correcte en fer, sans réduction des apports d'aluminium, ne corrige pas l'anémie [23, 32].

✓ **les effets mutagène et tératogène:** Ils sont probablement engendrés par le Cadmium [29] et par le zinc chez les moutons [51].

✓ **l'hypertension:** est la manifestation la plus commune de l'hypercuprémie. La race noire est plus sensible, car la mélanine possède la propriété de fixer les métaux lourds. Les femmes pré- éclamptiques présentent une augmentation du cuivre placentaire [23].

✓ **les atteintes multiples [23]:** enregistrées chez les sujets atteints d'une maladie génétique, syndrome de Wilson. Ces malades sont d'avantage menacés par les effets toxiques d'une ingestion chronique de doses élevées en cuivre ($>5 \text{ mg/j}$). Ce syndrome se traduit par un trouble du métabolisme du cuivre caractérisé par :

- un abaissement du cuivre et la céruloplasmine plasmatique (protéine qui véhicule le cuivre).
- une diminution de l'élimination biliaire avec une augmentation du cuivre urinaire.
- Une accumulation du cuivre dans plusieurs organes, principalement dans le foie, entraînant des troubles multiples : (hépatiques, nerveux, rénaux et oculaires (anneau cornéen).

✓ *les atteintes métaboliques*: enregistrés par le zinc, ce dernier provoque lors d'une intoxication chronique, une rupture du métabolisme du cholestérol chez l'homme. Ceci est du aux effets nocifs des fortes concentrations du zinc sur le métabolisme du cuivre [51].

Une étude réalisée sur les renards de la ville révèle que ces derniers sont en mesure de concentrer les métaux lourds (Cd, Pb, Cu, Zn) et que ces animaux conviennent pour mettre en évidence ces substances avant que des intoxications chroniques n'apparaissent dans la population humaine [52].

b- Toxicité chez les plantes:

La contamination des plantes par les métaux lourds provient de l'eau d'irrigation. Le pH du sol est un facteur déterminant de la phytotoxicité. En effet, plus le sol est acide plus l'absorption est importante. Une fois absorbés, les ions métalliques se concentrent surtout au niveau des feuilles entraînant une mortalité des jeunes plants [53, 54]. A titre d'exemple, l'action toxique de l'aluminium sur les germes de citrouille, de maïs, d'haricots, de riz et de blé a été observée dans des sols acides provoquant ainsi une baisse de l'absorption de l'acide phosphorique. Chez l'orge et le millet, les effets nuisibles apparaissent à une concentration de 1mg.L^{-1} induisant une intoxication des racines [41]. Les légumes contaminés constituent un apport constant en métaux lourds dans l'alimentation humaine, entraînant l'apparition de toxicités chroniques [53, 54]. En augmentant le pH du sol, un chaulage suffit pour atténuer la toxicité de certains ions métalliques (Cu, Zn, Al, Mn), mais ne l'élimine pas complètement [54]. Pour résoudre ce problème, une phytoremédiation peut être utilisée pour extraire biologiquement les métaux du sol. Cette méthode consiste à l'usage de certaines espèces végétales (*Thlaspi caerulescens*, *Brassica juncea*) capables de se développer dans les sols pollués en absorbant l'excès en métaux [53, 55].

c- Toxicité chez les microorganismes:

Quand aux microorganismes, les métaux lourds peuvent provoquer (à certaines concentrations) une réduction considérable de la microflore des cours d'eaux (bactéries et protozoaires). A fortes concentrations, les ions métalliques (Cd, Cr, Ni, Cu, Zn) réduisent la croissance de certaines algues unicellulaires (*Chlorella sorokiniana*, *Chlorella vulgaris*, *Selanastrum capricornutum*). La concentration qui occasionne 50% de réduction de la croissance varie selon le métal et selon l'espèce [29]. Le cuivre apparaît aussi toxique vis-à-vis les micro-organismes. Des concentrations de cuivre aussi petites que $0,1$ à $0,5\text{mg.L}^{-1}$ sont toxiques pour les bactéries [42, 56]. Le zinc présente un effet toxique vis-à-vis des

protozoaires et des bactéries : une concentration de $62,5 \text{ mg.L}^{-1}$ diminue de 50% la DBO_5 des cours d'eau [29, 56].

d- Toxicité chez les organismes aquatiques:

Vis à vis des organismes aquatiques, la toxicité des éléments métalliques est influencée par plusieurs facteurs : la forme du métal dans l'eau, l'anion associé, les effets antagonistes ou synergiques des autres cations, le pH, la dureté de l'eau, la température, la concentration en oxygène dissout et en gaz carbonique, le temps d'exposition et enfin l'organisme exposé lui-même et son stade de développement. Les principaux organismes aquatiques ciblés par les métaux lourds sont les huîtres, les escargots et les poissons. La toxicité affecte la vie, le comportement de l'espèce, ainsi que sa reproduction. Elle touche à des degrés différents tous les stades du développement : l'adulte, la larve et l'œuf (Embryon) [29]. Une dose de 88 mg.L^{-1} de AlCl_3 peut entraîner la mort de quelques poissons au bout d'un temps d'action plus ou moins long ; avec 132 mg.L^{-1} d' AlCl_3 la plupart des poissons périssaient au bout de quelques heures. Dans une eau douce, l'aluminium exerce une action toxique à la concentration de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ au bout d'une semaine. D'autres auteurs indiquent comme limite de toxicité des concentrations comprises entre $0,5$ et 10 mg.L^{-1} d'aluminium [41]. Parmi tous les organismes aquatiques, les poissons sont les plus sensibles au zinc: des études ont montré que le zinc peut affecter leur reproduction, leur rythme natatoire et respiratoire (augmentation due à des lésions au niveau des branchies). Sur le plan immunitaire le zinc peut augmenter le pouvoir infectieux viral vis-à-vis des poissons ainsi qu'une diminution des globules blancs. Les poissons intoxiqués présentent une accumulation du zinc au niveau des organes surtout le foie et les reins [29].

Chez les végétaux aquatiques, la présence de $0,005$ à $0,01\%$ de sel d'aluminium provoque un affaiblissement et des troubles de l'assimilation. Le maïs cultivé en milieu aqueux avec des doses croissantes d'aluminium de 10^{-10} à 100 mg.L^{-1} , a été affecté tant dans sa croissance que dans son rendement. A des valeurs de pH inférieur à $6,5$, le sulfate d'aluminium produit un effet de ralentissement sur les processus d'autoépuration dans les cours d'eau. Le seuil de toxicité, pour les algues du genre *Scenedesmus*, est de l'ordre de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$. L'action toxique de l'ion d'aluminium sur *Daphnia magna* commence à se manifester vers 136 mg.L^{-1} [41]. Une concentration de cuivre de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ suffit à réduire la photosynthèse d'une algue géante de 50% en deux à cinq jours et de 70% en sept à neuf jours. L'accumulation du cuivre dans les algues résulte d'une augmentation des ions cuivre Cu^{2+} liés à la membrane cellulaire, entraînant une augmentation de la perméabilité de celle-ci, et en conséquence une sortie

excessive de potassium K^+ [42]. Le zinc provoque un ralentissement des processus biologiques dans l'eau, se traduisant par une diminution de la respiration aérobie et une forte perturbation de l'assimilation de l'azote. L'appareil chlorophyllien des végétaux est détérioré et la croissance des algues est affectée [29, 56].

Dans un système combiné de plusieurs métaux, la toxicité résultante varie selon la combinaison et selon la concentration des métaux constitutifs du système. Nous pouvons avoir : une additivité, un synergisme ou un antagonisme. A fortes concentration, le zinc inhibe la toxicité du cadmium et cuivre pour l'algue marine *Phaeosactylum trinitum*. Cet effet antagoniste est expliqué soit par l'interaction compétitive des ions métalliques à la surface cellulaire, ou par l'incapacité du cadmium à remplacer le zinc dans certaines enzymes, lorsque ce dernier se trouve à des concentrations élevées [57].

2/ METHODES CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX CHARGEES EN METAUX LOURDS:

2.1/ Définition des eaux résiduaires industrielles :

On appelle eaux résiduaires industrielles, toutes les eaux qui sont en principe rejetées par l'usine dans le milieu extérieur, après avoir contribué à la fabrication, au nettoyage, au transport, au refroidissement...etc. On exclue généralement les eaux pluviales sauf si elles sont polluées par des eaux de ruissellement suite aux lessivages des toitures d'usines à l'origine d'une forte pollution atmosphérique (par exemple, cimenteries, centrales thermiques) ou des sols de sites industriels contaminés par les produits chimiques transportés [58, 59].

2.2/ Milieux récepteurs:

Les rejets des eaux usées chargées en métaux lourds, dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable est un motif de préoccupation croissant compte tenu des effets indésirables qu'elles peuvent engendrer sur l'environnement et sur la santé [59].

Les eaux naturelles visées par cette pollution sont :

- ✓ Les eaux souterraines : dont la qualité est influencée par la contamination des sols par les métaux lourds. Ces derniers s'infiltrent à travers le sol vers les nappes phréatiques [59, 60].
- ✓ Les eaux de surfaces : qui sont les premières visées par la pollution dues aux rejets des effluents industriels et aux pluies acides chargées en métaux [59, 60].
- ✓ Les eaux de mers et d'océans: Elles sont devenues le réceptacle de pollutions multiples chimiques, organiques, radioactives, et microbiologiques d'origines variées [58, 59].

Les rejets liquides de l'industrie est un vecteur majeur de la pollution et de la dégradation de la qualité de l'eau. Ces rejets doivent donc être traités avant leur déversement dans le milieu récepteur [59].

2.3/ Méthodes de traitement:

2.3.1 / Traitement par neutralisation et précipitation:

On désigne par le terme de *neutralisation*, toute opération de traitement d'un acide par une base et inversement, jusqu'à l'obtention d'un milieu de pH égal à 7 [58].

La *neutralisation* a donc pour objet de modifier le pH d'une eau résiduaires pour l'amener à une valeur déterminée afin de favoriser un traitement ultérieur (précipitation des métaux lourds sous forme d'hydroxydes très peu solubles) ou de permettre le rejet dans un milieu récepteur où le pH ne doit présenter de danger pour les processus biologiques [58].

La *neutralisation* de l'alcalinité des effluents est généralement réalisée en les mélangeant avec les acides sulfuriques ou chlorhydriques, réactif industriels avec lesquels les réactions sont pratiquement instantanées. L'acidité des eaux résiduaires industrielles est neutralisée en mélangeant les effluents avec des réactifs alcalins comme la soude (NaOH) ou la chaux éteinte Ca (OH)₂ sous forme de lait de chaux [58].

La *précipitation* est une action chimique par laquelle un corps en solution se sépare de son solvant et se dépose au fond. La *précipitation* est une méthode très largement utilisée pour éliminer les composés solubles, le plus souvent des minéraux contenus dans les rejets, en l'occurrence les sels (carbonates, sulfates, fluorures...) et les métaux lourds à caractère toxique (Cu, Pd, Cd, Cr, Fe,.....) [58]. Elle consiste à ajouter à l'eau résiduaire des agents précipitants tels que les sels de fer trivalents et les sels d'aluminium, avec ou sans addition de chaux pour la correction du pH de manière à ce que le produit présente une solubilité aussi faible que possible et puisse de cette façon être séparé de l'eau sous forme précipitée [61, 62].

Prenant comme exemple la *précipitation des métaux lourds sous forme d'hydroxydes*. (*Précipitation par neutralisation*) :

Comme les hydroxydes de métaux lourds sont généralement insolubles, on utilise souvent la précipitation par ajout de la chaux. Nous avons ainsi la réaction:



La solubilité du métal, c'est-à-dire sa concentration (sous toutes ses formes dans la solution) dépend fortement du pH. Les pH de précipitation maximale de tous les métaux ne coïncident pas, il faut rechercher une zone optimale de pH réactionnel qui peut évoluer de 7 à 10,5 pour éliminer les métaux les plus miscibles. Parfois, on procède à plusieurs précipitations

successives à des pH échelonnés, en vue d'une récupération sélective des différents métaux. La **Figure 3** indique la zone optimale de pH pour la précipitation des métaux [63].

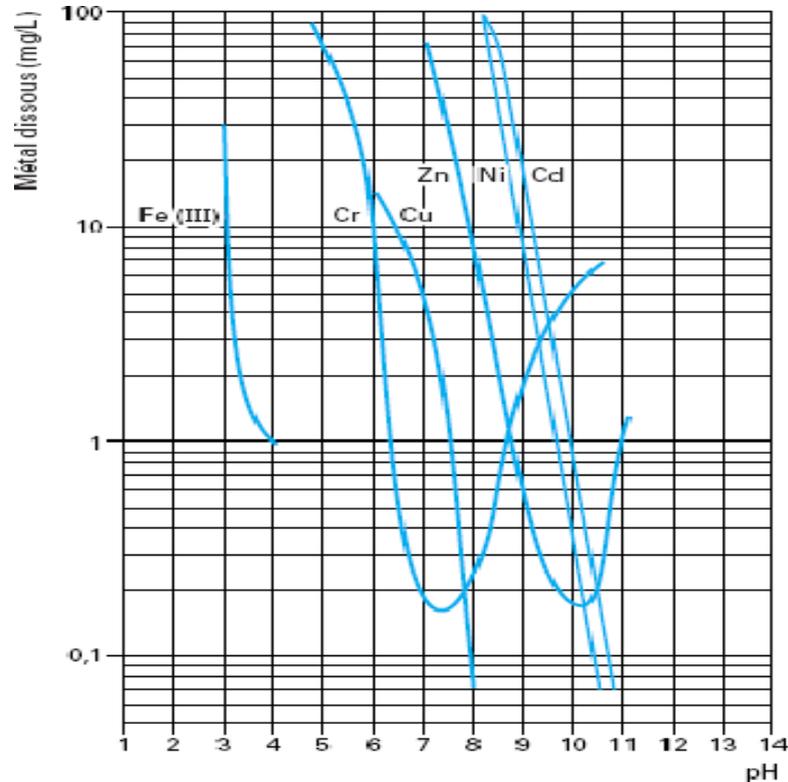


Figure 3: ZONES pH de précipitation des principaux métaux [63].

Notons que si les cinétiques des réactions de neutralisation avec les acides chlorhydriques (HCl) ou sulfurique (H₂SO₄) et la soude (NaOH) sont généralement très rapides (inférieur à 5 min), il n'est pas le même avec la chaux qui nécessitent un temps de contact de l'ordre de l'heure. Ce problème est pallié par l'usage des réacteurs à recirculation accélérée qui par des moyens purement hydrauliques permettent une homogénéisation parfaite des réactifs. [63].

Le problème majeur de ces opérations (neutralisation et précipitation) est la production de grosses quantités de boues [58]. Elle s'avère généralement assez onéreuse, tant par les produits utilisés, que par les dispositifs assez élaborés nécessaires à la régulation, et par les risques de corrosion du matériel en contact avec les eaux et le produit de neutralisation [64].

2.3.2 / Traitement par oxydoréduction:

C'est une opération par laquelle on ajoute à l'eau contenant une substance à caractère réducteur ou oxydant une quantité suffisante soit d'un oxydant ou d'un réducteur de manière à réaliser un échange d'ions complet entre les deux constituants [62].

L'addition d'un métal réducteur (exemple le fer) provoque la réduction des ions en solution (tel que Cu^{2+}) sous forme métallique qui se dépose au même temps que le métal réducteur passe en solution sous forme ionique (Fe^{2+}). Cette méthode est très simple du point de vue installation et surveillance, mais toutefois présente l'inconvénient de produire des eaux résiduaires très riches en métaux réducteurs (exemple le fer) [64].

Ces réactions sont généralement mises en œuvre pour modifier l'état de certains métaux (fer divalent, chrome hexavalent...) ou certains composés soufrés et cyanurés afin:

- ✓ Soit de les rendre insolubles ;
- ✓ Soit de les transformer en composés encore solubles, mais non toxique (destruction chimique de complexes toxiques) [63].

2.3.3 / Méthodes électrochimiques :

a- Electrolyse (Fig.4):

Elle consiste à soumettre un liquide (effluent) riche en ions métalliques à un champ électrique grâce à deux électrodes entre lesquelles on applique une différence de potentiel continu, les cations se déplacent vers l'électrode négative (cathode) tandis que les anions se dirigent vers l'électrode positive (anode) (Fig.4) [65].

Lors de l'électrolyse (Fig.4) [66] :

- ✓ L'anode est le siège d'une réaction d'oxydation avec émission d'électrons.
- ✓ La cathode est le siège d'une réaction de réduction avec capture d'électrons.

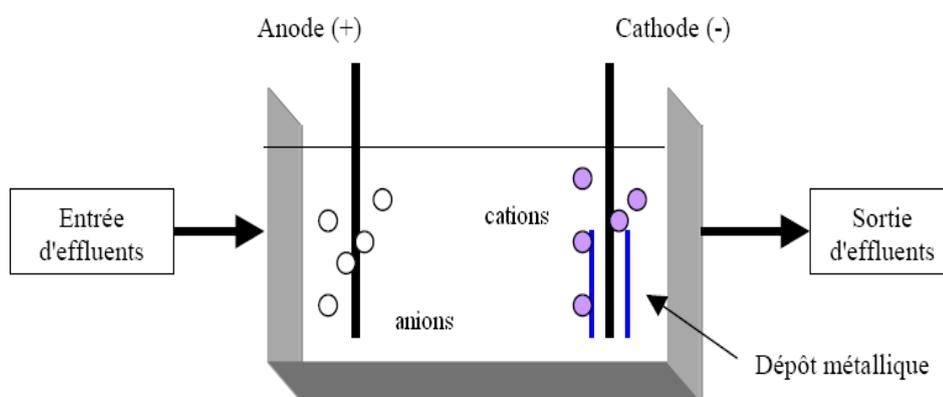
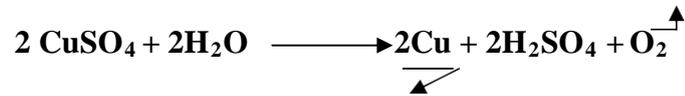


Figure 4: Schéma d'une électrolyse simple [66]

La récupération du cuivre métal par électrolyse est notamment appliquée au traitement des bains de décapage. Le traitement est assuré par une série de cellules électrolytiques comportant chacune une anode en plomb ou en alliage de plomb antimoine et une cathode en alliage Cuivre - Etain. La réaction globale d'électrolyse peut s'écrire :



L'électrolyse peut être appliquée à la récupération du nickel, néanmoins l'efficacité du traitement est faible, permettant dans les meilleurs des cas la récupération de seulement de 65 à 70% du nickel présent dans les effluents traités [42].

L'électrolyse permet donc de récupérer les métaux contenus dans les effluents. Elle a donc l'avantage de réduire la pollution et de diminuer la quantité de boues générées par le traitement physico-chimique. Son inconvénient se résume dans le remplacement périodique des électrodes et la nécessité de traitement d'effluent de concentrations supérieur à 0,1 g.L⁻¹ [66].

b- Electrodialyse (Fig.5):

Permet d'extraire les ions contenus dans une solution par migration, sous l'influence d'un champ électrique à travers deux membranes l'une négative ; perméable uniquement aux cations (MEC) et l'autre positive, perméable aux anions seulement (MEA) [65, 67]. En disposant alternativement des membranes perméables aux anions et aux cations, on crée une série de compartiment à faibles et à fortes concentrations en sels [68].

Une cellule élémentaire est constituée de deux compartiments (1) et (2). Lors du passage du courant électrique i , les cations sont attirés par le pôle négatif: ils peuvent quitter (1) en migrant à travers la (MEC) mais sont piégés dans (2) à cause de la (MEA). Les anions migrent en sens inverse. Donc le compartiment (1) dans lequel arrive l'effluent brut s'appauvrit progressivement en espèces ioniques (compartiment «diluât ») tan disque le compartiment (2) s'enrichit en ces mêmes ions (compartiment concentrât) (Fig.5) [69].

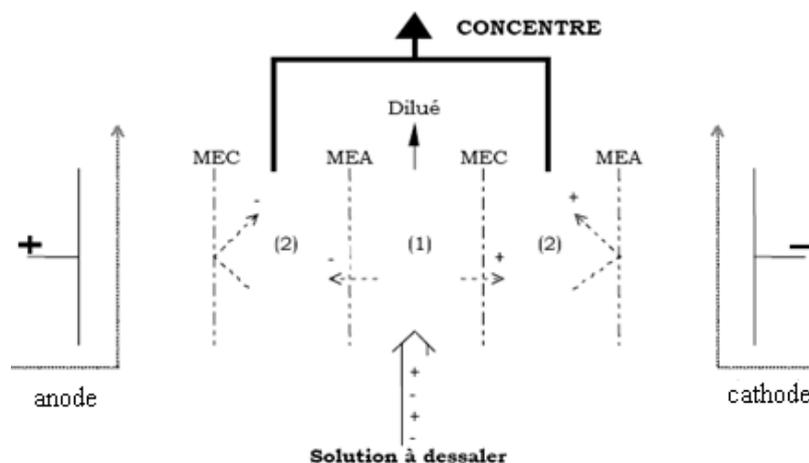


Figure 5 : Principe de l'électrodialyse [69].

MEA: membrane échangeuse d'anions, MEC: membrane échangeuse de cations.

Cette technique n'élimine pas la pollution ; elle consiste à une concentration de l'effluent réduisant ainsi le volume de l'eau résiduaire à traiter. L'inconvénient de cette méthode est la formation des hydroxydes métalliques qui engendrent l'obstruction de la membrane ce qui rend le procédé coûteux [68].

c- *Electrocoagulation et Electroflocculation* [66]:

L'électrocoagulation et l'électroflocculation sont deux techniques comparables. Elles consistent à coaguler ou flocculer les polluants grâce à l'électrolyse à anode métallique consommable à aluminium ou en fer

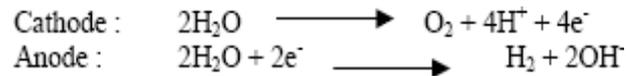
L'action du courant entre les deux électrodes permet la libération d'ions métalliques (Al^{3+} ou Fe^{2+}) par oxydation à l'anode. Les ions métalliques libérés à l'anode se combinent avec les ions hydroxydes OH^- libérés par électrolyse de l'eau et génèrent des hydroxydes métalliques selon les réactions suivantes :



Les hydroxydes formés sont favorables à la formation de floccs. De plus, les groupements hydroxydes OH^- libérés à la cathode permettent la formation d'hydroxydes métalliques (MOH) avec les ions métalliques (M^+) (chrome hexavalent, nickel, cuivre, zinc, plomb, cadmium) contenus dans la solution à traiter selon la réaction suivante :



Les floes sont, suivant leur densité, soient récupérés à la surface par raclage ou décantés. Dans le cas où le système d'électrocoagulation ou d'électrofloculation est couplé à un système d'électroflottation, les microbulles d'oxygène ou d'hydrogène formées à l'anode et à la cathode suivant les réactions énoncées plus bas, permettent de faire remonter à la surface les matières en suspension, les hydrocarbures et les colloïdes, ce qui permet une clarification totale des solutions.



2.3.4/ Techniques membranaires :

a- *Osmose inverse* [Fig.6]:

Consiste à appliquer à une solution concentrée une pression mécanique supérieure à la pression osmotique afin d'inverser le sens normal du flux à travers la membrane semi-perméable ; ainsi, l'eau pure va passer dans le compartiment de la solution la moins concentrée, ce procédé est appliqué pour le traitement des effluents pollués par des ions métalliques. L'osmose inverse (OI) est née de la réversibilité de l'osmose naturelle (osmose directe) [66-68].

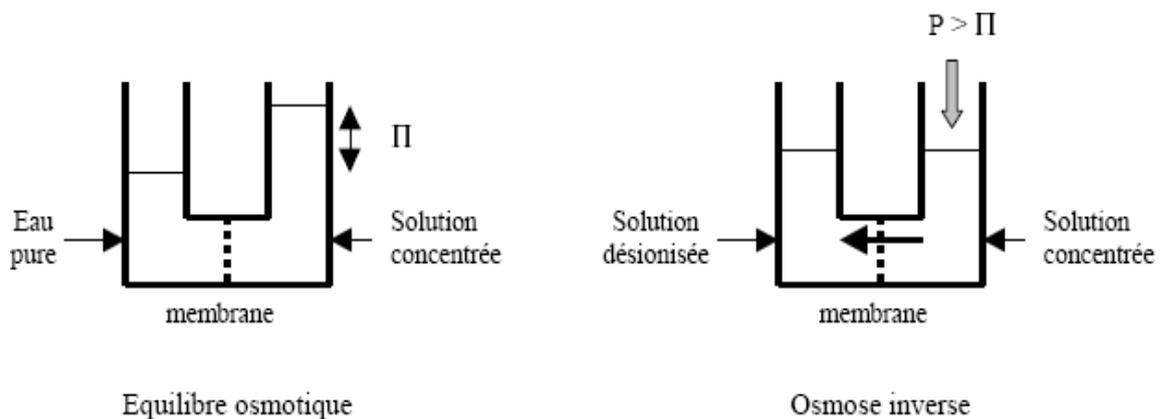


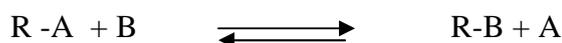
Figure 6 : Principe de l'osmose inverse [66].

L'inconvénient de cette méthode est le colmatage dû à l'atteinte de la limite de la solubilité des sels au niveau des membranes. Le deuxième inconvénient consiste au coût élevé de cette méthode [66].

b- *Electrodialyse*: Déjà détaillée dans les méthodes électrochimiques.

2.3.5 / L'échange d'ions:

Les échangeuses d'ions sont des substances granulaires insolubles, minérales ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique, qui comportent des fonctions acides ou basiques susceptibles d'échanger leurs ions mobiles avec les ions de même signe contenus dans les solutions avec lesquelles elles sont mises en contact. Cette forme d'échange est en générale une réaction d'équilibre de la forme [70]:

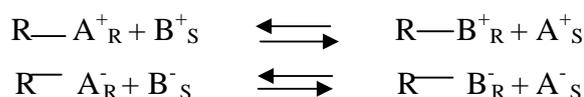


Une telle réaction est une permutation, qui ne modifie ni l'aspect (sauf éventuellement la couleur), ni la structure, ni le caractère insoluble de l'échangeur d'ions ; par contre elle permet de modifier la composition ionique du liquide c'est à dire objet du traitement, sans modification du nombre total d'ions existant dans ce liquide au début de l'échange [70].

Les échangeurs d'ions ont d'abord été des terres naturelles, puis des composés synthétiques, minéraux (silice, alginate, alumine) et organiques. Ces derniers étant presque exclusivement employés actuellement sous le nom de résines [70]. Il existe deux catégories d'échangeurs d'ions:

- ✓ les échangeurs de cations dans lesquels l'ion échangeable A est chargé positivement.
- ✓ les échangeurs d'anions dans lesquels l'ion échangeable A est chargé négativement.

Les représentations schématiques de cet échange sont les suivantes.



Par convention, on affecte de l'indice R et S aux ions se trouvant respectivement dans la résine et dans la solution à traiter [71]. Ces échangeurs d'ions ne réalisent donc pas l'élimination ou la destruction des éléments toxiques mais ne font que les extraire à partir d'une solution. La capacité d'adsorption est toutefois limitée, car les réactions d'échange d'ions sont régies par la loi des équilibres chimiques : à saturation les échangeurs d'ions doivent être régénérés afin de les réutiliser pour un nouveau cycle. Le procédé est coûteux mais donne des résultats d'autant meilleur que la teneur en impuretés dissoutes est plus faible [66, 70].

2.3.6 / Adsorption et Biosorption :

b- Définition de l'adsorption:

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux (dits adsorbants) de fixer à leur surface des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelées adsorbât. On désigne par la surface du solide, les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et de cavités à l'intérieur de l'adsorbant [70, 72].

b- Propriétés des adsorbants:

Beaucoup de substances chimiques de nature très différente peuvent être utilisées comme adsorbants à condition de présenter certaines propriétés [71]:

✓ **Insolubilité** : les adsorbants doivent avoir une inertie chimique vis-à-vis d'eux et des substances à adsorber.

✓ **Surface spécifique importante** : la surface spécifique des adsorbants est leur surface par unité de masse. Elle est liée à leur granulométrie et à leur porosité. Une grande surface spécifique est en général souhaitable, elle permet d'obtenir de meilleures capacités adsorptions. La surface spécifique dépend de la nature de l'adsorbant et de sa préparation ; elle est ainsi très grande pour les poudres de charbon végétal ou animal dont le pouvoir adsorbant est considérable ($1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), mais se situe pour la majeure partie des adsorbants couramment utilisés entre 50 et 500 m^2 par gramme.

✓ **Activité** : L'activité des adsorbants est très variable, elle dépend de leur nature, de leur préparation mais surtout de leur teneur en eau. La majorité d'entre eux possèdent des groupements polaires qui ont tendance à fixer des molécules d'eau. certains sites sont alors saturés et la capacité d'adsorption est modifiée ce qui nécessite de réactiver les adsorbants au moment de leurs utilisation. Cette opération est réalisée en portant l'adsorbant à des températures élevée afin de provoquer l'élimination des molécules d'eau fixées à la surface.

Le **tableau 1** résume les adsorbants les plus utilisés ainsi que leurs principales propriétés.

Tableau 1: Caractéristiques physiques principales des adsorbants [72].

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Charbon actif	200 à 400	1 à 4	0,4 à 0,8	300 à 600
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gel de silice	600 à 800	2 à 5	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1 à 6	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbant à base de polymère	100 à 700	4 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

c-Types d'adsorption :

Suivant la grandeur des énergies mises en jeu, le problème d'adsorption présentera les caractéristiques qui permettront de le classer soit dans la catégorie de l'*adsorption physique* ou *physiosorption* soit dans celle de l'*adsorption chimique* ou *chimiosorption* [73].

L'*adsorption physique* constitue un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelques Kilocalories par mole: il consiste essentiellement à la condensation de molécules dans le pore du solide et cela est favorisé en conséquence par un abaissement de la température. Cette adsorption n'est pas spécifique, en ce sens qu'elle est peu influencée par la nature de la surface, elle est multimoléculaire par nature, puisqu'une deuxième, puis une troisième, etc, couches adsorbées peuvent recouvrir la première couche [73, 74]. Ce type d'adsorption concerne les molécules peu ou pas polaires, elle se caractérise par une réversibilité rapide puisque le fluide est non seulement adsorbé rapidement par le solide, mais il est désorbé aisément. Les forces impliquées sont des forces faibles de type Van der Waals [74, 75].

L'*adsorption chimique* met en jeu des énergies, en général supérieur à 10 Kcal.mol^{-1} , elle se traduit par la formation de liens chimiques entre les atomes superficiels et les atomes ou molécules adsorbés, et elle est en général favorisée par un accroissement de températures ; cette adsorption est spécifique puisqu'elle dépend de la nature des liens chimiques des atomes en contact. Au cours de l'adsorption chimique, la surface se garnie au maximum de recouvrement d'une couche mono moléculaire de l'adsorbât. En outre l'adsorption chimique est généralement irréversible; la désorption est plus difficile [73-75].

Des *cas limites* peuvent cependant exister et sont en rapport avec la force des liaisons et le haut degré de distorsion du nuage électronique responsable de la liaison adsorbat- adsorbant [75].

Les différences entre la *physiosorption* et la *chimiosorption* sont indiquées dans le **tableau 2**.

Tableau 2 : Différences entre la *physiosorption* et la *chimiosorption* [74-77].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse.	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 Kcal.mol ⁻¹ environ (<10 Kcal.mol ⁻¹) [74] 0,5 à 5 kcal.mol ⁻¹ [76, 77].	≥10 Kcal.mol ⁻¹ [74] 5–100 kcal.mol ⁻¹ [76, 77]
Liaison	Physique de Van der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Couches formées	Multicouches	Monocouches

d-Facteurs influençant l'adsorption:✓ **Propriétés de l'adsorbant [41, 63, 68, 78] :**

- Sa polarité : qui définit son affinité vis-à-vis de l'adsorbât,
- Le volume total des pores,
- La distribution de la grandeur des pores,
- La surface développée du matériau.

✓ **Propriétés de l'adsorbât :**

- Sa polarité: un soluté polaire a plus d'affinité pour l'adsorbant polaire [41, 78],
- Son poids et sa taille moléculaire [68].

✓ **Propriétés du milieu :** Le pH du milieu à traiter (l'eau résiduaire) a une très grande influence sur l'affinité de la surface adsorbante pour l'adsorbât [41, 63]. La température du milieu a aussi son influence: l'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les adsorptions sont dans leurs grandes majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid. La physiosorption est toujours exothermique, la chimiosorption est usuellement exothermique. Cependant, il est possible de rencontrer des processus de chimiosorption endothermiques [75].*e-Isotherme d'adsorption (caractéristiques et équations correspondantes):*

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

L'examen d'un grand nombre des résultats publiés des différents chercheurs a permis en 1940 à Brunnauer, Emmett et Teller [74, 75] de proposer cinq types d'isothermes qui sont représentés sur la **figure 7**. L'isotherme type I est typique d'une adsorption en monocouche alors que les autres types impliquent la formation de couches polymoléculaires. L'adsorption de la première couche peut-être physique ou chimique, mais les suivantes sont adsorbées physiquement [74].

✓ **Isotherme de type I :**

Représente la formation de couche mono moléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou aux micropores de diamètre inférieur à 25 Å°. Puisque les diamètres des pores sont de même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de l'adsorbât, les pores se remplissent préférentiellement même aux faibles pressions [74].

✓ **Isotherme de type II :**

Rencontrée très fréquemment. Elle s'obtient sur des solides non poreux ou à macro-pores supérieurs à 500 Å°. Les couches polymoléculaires n'apparaissent que lorsque la surface est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire [75].

✓ **Isotherme de type III :**

Assez rare ; indique la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption, et avant que la surface ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. Un tel comportement suggère que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses [74, 75].

✓ **Isotherme de type IV :**

Cette isotherme, s'observe dans le cas des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000 Å°. Par augmentation de la pression, il y'a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers. La poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Il arrive un moment où les épaisseurs sur les lèvres des pores se rejoignent pour former un ménisque nécessaire à une plus facile adsorption dans les pores [75].

✓ **Isotherme de type V :**

Cette isotherme, est similaire à l'isotherme du type III aux faibles pressions c'est à dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. C'est une isotherme très rare, caractéristique du solide poreux, ayant des diamètres de pore de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de Type IV [75].

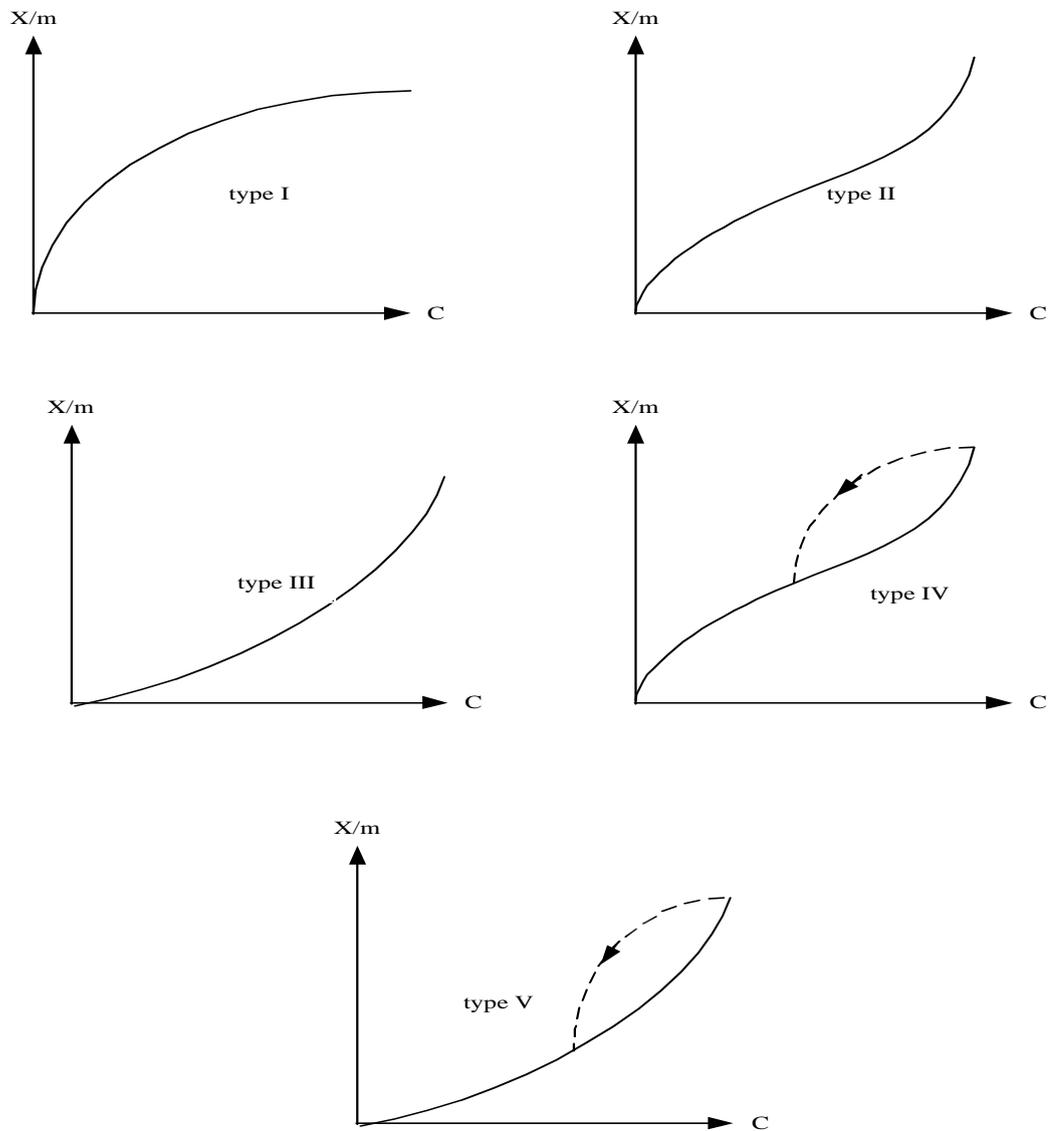


Figure 7: Les isothermes d'adsorption de I à V [75].

L'isotherme type I est généralement décrit par les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin–Radushkevich détaillés en partie « Matériels et Méthodes ».

Le modèle le plus utilisé en pratique pour la description de l'adsorption en multicouche est le celui de B-E-T (*Brunauer Emmet et Teller, 1938*) [79]. Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m A C_e}{C_s - C_e \left[1 + (A-1) C_e \right]} \quad (1)$$

q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})

¹). q_m : quantité ultime du soluté adsorbé (mg.g^{-1}).

C_e : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1})

¹). C_s : Concentration saturante en adsorbât (mg.L^{-1}).

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

f- Application de l'adsorption dans le traitement des eaux:

Parmi les matériaux adsorbants, le *charbon actif* est actuellement le plus utilisé dans le domaine du traitement des eaux grâce à sa surface développée. Ce procédé est appliqué dans l'élimination de nombreux polluants et micropolluants tels que les phénols, les pesticides, les détergents et même certains *métaux lourds* ainsi que pour l'amélioration de la qualité organoleptique de l'eau en éliminant les matières organiques responsables du goût, des odeurs et des couleurs [70]. Vu son caractère hydrophobe et organophile, il est surtout utilisé pour l'élimination de la matière organique réfractaire (DCO résiduelle), c'est-à-dire le « talon dur » de la pollution organique [63, 68, 78].

Les adsorbants minéraux : les argiles (bentonites, montmorillonite, kaolin), les zéolites naturels et synthétiques, l'alumine et le gel de silice sont à caractère hydrophile. Ils interagissent donc avec les molécules polaires (comme les ions métalliques) [70, 78].

g- La biosorption:

La biosorption des métaux lourds se base sur la propriété que possèdent certains biomatériaux (bactéries, algues, champignons, végétaux...) à capter des ions métalliques (Pb, Zn, Cu....) et des radionucléides (uranium, thorium...) à leurs surfaces. La fixation de ces ions aux groupements chimiques fonctionnels des constituants de la paroi cellulaire aboutit à la formation de complexes organométalliques insolubles [12].

h- Nature et choix des biosorbants:

Les biosorbants sont des biomasses mortes ou vivantes (algues, moisissures, levures, bactéries, résidus de végétaux, coquilles de crabe, biopolymères) qui sont [80]:

- ✓ des organismes abondants dans la nature,
- ✓ des déchets ou des résidus industriels dépourvus de leurs charges,
- ✓ organismes à croissance rapide cultivés pour cet objectif.

Les deux conditions principales pour le choix de ces biosorbants sont [80]:

- ✓ facilité de leur obtention,
- ✓ le coût faible de leur obtention et de leur préparation,
- ✓ leur efficacité à accumuler les polluants.

L'utilisation des biomasses mortes offre certains avantages par rapport à celle des biomasses vivantes [12, 81]:

- ✓ Une culture délicate et coûteuse n'est pas nécessaire.
- ✓ La dose du toxique en contact avec la biomasse n'est pas limitée.
- ✓ Le temps de réaction est court du fait de l'absence d'un quelconque métabolisme écartant tous les procédés actifs d'accumulation.
- ✓ Les cellules mortes peuvent être régénérées après désorption d'où un aspect plus économique.
- ✓ La capacité d'adsorption est meilleure : selon *Sautel (1991)*, le cadmium Cd^{2+} a plus d'affinité vis à vis des bactéries tuées au formol que des bactéries vivantes. La capacité d'adsorption passe de $12,5 \text{ mg.g}^{-1}$ dans le cas des bactéries vivantes à $23,8 \text{ mg.g}^{-1}$ dans le cas des bactéries mortes [82].

Les biomatériaux à base de cellulose sont très utilisés pour leurs capacités importantes de fixer les métaux lourds [80]. Les bactéries [11-18, 82], les algues [83, 84] et les champignons [11, 85] sont aussi très sollicités pour le traitement des eaux polluées par les métaux. Cette propriété est due à leurs parois riches en groupements : hydroxyle, carbonyle, carboxyle, sulfhydryle, thioether, sulfonate, amine, imine, amide, imidazole, phosphonate, et phosphodiester [80]. L'efficacité d'un biosorbant dépend de plusieurs facteurs tels que [80]:

- ✓ le nombre de sites dans la matière du biosorbant,
- ✓ l'accessibilité des sites,
- ✓ l'état chimique du site (c.-à-d. sa disponibilité),
- ✓ l'affinité entre le site et le métal.

i- Mécanisme de la biosorption:

La structure complexe des microorganismes implique qu'il y'a plusieurs mécanismes par lesquels le métal se lie à la biomasse. Les mécanismes de biosorption sont divers et ne sont pas entièrement métrisés. Dans la plupart des cas, nous avons la contribution de plusieurs mécanismes en même temps. Ils se résument dans le cas des biomasses mortes à [86]:

✓ **l'échange ionique** : l'échange d'ion est un concept important dans la biosorption, car il explique bien des observations faites au cours des expériences d'adsorption des métaux. Les groupements fonctionnels (BH) au niveau du biosorbant peuvent échanger leurs protons avec le cation métallique. Le mécanisme se résume ainsi :



Toutefois, une stœchiométrie un-à-un n'est pas respectée en tant que généralement deux protons sont libérés lors de la fixation d'un ion métallique divalent lourds. Ce mécanisme apparait clairement lorsqu'on travail dans des systèmes à pH constant. Les groupements amines sont chargés positivement sous leur forme protonée et sont neutre sous leur forme déprotoné, les groupements acides (carboxyles et phosphoryles) sont neutres sous leur forme protonée et négatifs sous la forme déprotonée. Pour cela, la forme protonée des amines attire les anions alors que la forme déprotonée des carboxyles attire les cations. La quantité de site que présente un biosorbant dépend du pH du milieu et du pKa des groupements présents à sa surface [87]. *Kuyucak et Volesky (1989)* montrent que la biomasse de l'algue marine brune *Ascophyllum nodosum* porte une charge négative dont la proportion a fortement augmenté à partir de pH 3. Il est probable que cette charge de surface provient des groupes carboxyles déprotonés de l'alginate dans la paroi cellulaire [83]. L'échange ionique d'un métal bivalent avec les contres ions des polysaccharides est possible. Les algues marines par exemple produisent les alginates des sels de K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ces ions peuvent s'échanger avec des contre ions tel que Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} et ayant pour résultat la biosorption des métaux lourds [87].

✓ **la complexation**: Ce mécanisme est aussi à ne pas négliger : un complexe (appelé aussi un composé de coordination) est une molécule poly-atomique constituée de un ou plusieurs atomes centraux (cations métalliques), entourés par des ligands (d'autres atomes ou des groupes généralement de charge négative ou neutre) qui y sont attachés. Le complexe peut être neutre ou chargé (positivement ou négativement). Le nombre d'atomes de coordination liés directement à l'atome central est appelé nombre de coordination et peut être plus grand que la valence de l'atome central (Nombres de coordination les plus courants: 4 et 6, mais 2 et 8 sont aussi fréquents). Les liens entre l'atome central et les groupes de coordination peuvent

être des forces de valence principales ou auxiliaires. Un ion métallique en solution aqueuse représente un exemple d'un complexe métallique : le zinc par exemple est entouré d'une enveloppe de molécules d'eau. Chaque molécule d'eau est liée au métal par émission d'électrons provenant des doublets libres de l'oxygène [87].

✓ **l'adsorption physique** : certain biosorbant possèdent une paroi cellulaire très poreuse et facilement perméable aux petites espèces ioniques qui sont adsorbées physiquement impliquant des forces de liaison faibles [80].

✓ **la précipitation**: Formation de précipité (molécules de faible solubilité) en contact avec la biomasse [87].

En maîtrisant le mécanisme de biosorption, nous pouvons optimiser ce processus à l'échelle moléculaire et opter pour le développement de matériaux adsorbants analogues. Finalement, nous pouvons aussi envisager l'amélioration des capacités de biosorption des biomasses à faible pouvoir adsorbant [86].

j- Facteurs affectant la biosorption des métaux lourds :

La recherche sur l'efficacité de l'élimination des métaux par les biomasses est essentielle pour l'application industrielle de la biosorption. Les facteurs affectant la biosorption sont:

✓ **Le pH**: Il est le paramètre le plus important dans le processus de biosorption, il affecte la chimie de la solution des métaux (forme chimique du métal ainsi que sa solubilité) et l'activité des groupes fonctionnels dans la biomasse. Il affecte donc l'affinité biosorbant-adsorbat. Un processus de biosorption réel s'effectue dans la marge de solubilité du métal [87].

✓ **La Température**: Elle semble ne pas influencer les exécutions de biosorption dans la gamme (20-30°C). Les fortes températures peuvent provoquer une désorption due à un changement de la structure du biosorbant. *Kuyucack (1989)* a remarqué que la fixation des ions Co sur une algue marine est améliorée de 50% à 70% entre 4°C et 23°C. A 60°C, la structure de la biomasse commence à changer. A 80°C et plus un effet négatif de la température est observé avec perte de la forme granulaire et coagulation du biosorbant [83]. Selon *Marulanda et al (2000)*, une biomasse (*Cyanadium Caldarium*) bouillie adsorbe moins indiquant que les sites d'adsorption générés par un prétraitement à température ambiante sont détruits par les hautes températures. Un séchage effectué à des températures élevées détruit les propriétés de la surface d'adsorption de cette biomasse [84]. La biosorption physique est généralement exothermique. D'autres processus de biosorption sont endothermiques: ΔH est positive et la constante d'équilibre augmente avec l'augmentation de la température [87].

✓ **Concentration de la biomasse en solution:** Les grandes teneurs restent en pratique les plus intéressantes du fait qu'elles aboutissent à une baisse significative de la concentration résiduelle des cations et de la biodisponibilité croissante de sites réactionnels facilitant le phénomène d'adsorption. Cependant, le choix de la teneur limite optimale peut tenir compte dans certains cas des conditions opératoires. Pour *Kogej et Pavko (2001)* l'optimum est un compromis entre le taux d'adsorption et la qualité de l'agitation dans le réacteur ; les teneurs élevées retardent l'agitation du milieu [85]. Dans plusieurs études, on a remarqué qu'une augmentation supplémentaire de la masse du biosorbant à partir d'un certain seuil n'induit pas une élévation du taux d'élimination du métal. Dans certains cas, nous avons une diminution de la capacité d'adsorption due à la formation d'agglomérats de biomasse qui réduisent le nombre de sites actifs [15-18].

✓ **Qualité de la biomasse :** La qualité biosorptive de la biomasse dépend de sa richesse en groupements pouvant établir une liaison avec le métal à éliminer (Cf. sous titre-f).

✓ **Présence des cations :** La présence des cations sorbables dans le milieu peut exercer une compétition avec le métal à éliminer induisant une inhibition de sa fixation. L'importance de cette inhibition dépend de la force de liaison établie entre la biomasse et le métal considéré [87].

✓ **Présence d'anions :** La présence d'anions dans la solution peut induire [87]:

- une interaction avec la biomasse changeant l'état des sites actifs et induisant soit une amélioration ou une diminution de la capacité de biosorption du métal.
- la formation de complexes avec le métal induisant soit une augmentation ou une diminution de son affinité du métal pour le biosorbant. D'une façon générale, les biomasses ont une affinité moindre pour les complexes métal-ligand que pour la forme libre hydratée du métal.

La présence de ligands anioniques (EDTA, acides organiques, nitrates) n'est pas évitable dans l'effluent industriel, son influence est donc d'une grande importance et doit être prise en considération [87].

k- Avantages de la biosorption:

Les procédés de traitement des effluents industriels par biosorption présentent un certain nombre d'avantages qu'on ne retrouve pas systématiquement dans les autres procédés classiques [86]:

1. La capacité d'adsorber et de concentrer les métaux présents en très faibles concentrations ($<1\text{mg.L}^{-1}$) dans les solutions.
2. La sélectivité : la capacité d'adsorber sélectivement un soluté métallique tout en laissant les autres en solution.
3. La capacité d'éliminer les métaux en solution en présence de contaminants organiques ou de concentration élevées en sels de Ca, Mg, de K ou de Na.
4. Récupération aisée des espèces adsorbées et possibilité de recycler le biosorbant
5. C'est un procédé peu coûteux vu qu'il utilise des biomatériaux rejetés par les diverses industries. Dans ce cas le phénomène de biosorption ne dépend pas de la viabilité de la biomasse.

l-Régénération des adsorbants et des biosorbants :

Lorsque l'adsorbant est saturé, il devient inefficace et doit être régénéré grâce à une opération de désorption qui peut se faire par élévation de température, élévation de la pression ou par élution en faisant passer une solution désorbante. En générale, la dernière méthode est la plus utilisée. Dans le cas des biosorbants, il est préconisé d'utiliser une solution de régénération (HCl, H₂SO₄...). Le choix de la solution de désorption, doit être porté sur la solution qui permet de recueillir un effluent le plus concentré que possible en ions métalliques, sans provoquer des dommages physicochimique à la biomasse, ce qui permet de sauvegarder ces qualités sorptives [86].

2.4/ Les normes de rejets des métaux lourds :

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

Généralement tout effluent traité, indépendamment de son niveau d'épuration, doit avoir une température inférieure à 30°C (inférieure à 25°C pour un débit supérieure à 10 L.s⁻¹) et un pH compris entre 5,5 et 8,5. Il ne doit pas entraîner la destruction de la faune aquatique à 50 m en aval du point de rejet [65]. Nous résumons dans le **tableau 3** les normes de rejets des eaux résiduaires (effluents industriels) en Algérie et dans les pays industrialisés. .

Tableau 3: Teneurs limites des éléments à caractère toxique des rejets dans les principaux pays industrialisés et l'Algérie [1, 88].

Paramètres de pollution	Concentration (en mg.L ⁻¹)						
	France	Allemagne	Angleterre	Suisse	USA	Japon	Algérie
Aluminium	5,0			10			3,0-5,0
Cadmium	0,2	3,0	0,2 à 2,0	0,2	1,2	0,1	0,2-0,25
Chrome hexavalent	0,1	0,5		0,1		0,5	0,1-0,5 Cr (VI) 0,5-0,75 Cr _{total}
Cuivre	0,5-2,0	1,0	0,5 - 5,0	0,1	4,5	3,0	0,5-1,0
Fer	5,0	2,0	5,0	1,0			3,0-5,0
Plomb	1,0		0,5 - 2,0	1,0	0,6	1,0	0,5-0,75
Zinc	5,0	3,0		2,0	4,2	5,0	3,0-5,0

Notre étude repose sur l'utilisation d'une bactérie filamenteuse *Streptomyces rimosus* qui joue le rôle de capteur efficace vis à vis plusieurs métaux lourds [11-18]. Pour cela, nous nous sommes intéressés à une étude biologique de ce genre bactérien.

3/ GENERALITES SUR LES ACTINOMYCETES :

3.1/ Historique et évolution de la Taxonomie [89] :

Le premier *Actinomycete* fut décrit par *Cohn en 1875*. Par la suite, de nombreuses espèces telluriques furent isolées et décrites. En 1917, *Buchanan* créa l'ordre des *Actinomycetales*, *Actinomyces* représentait en fait la plupart des genres actuels. Les espèces qui le composaient étaient très différentes. Certains auteurs ont commencé par scinder ce genre en plusieurs autres. *Waksman et Henrici (1943)*, inclurent dans le genre *Streptomyces* (*Strepto* : pliant, incliné et *myces* : champignon) les *Actinomycetes* à mycélium végétatif non fragmenté et à mycélium aérien produisant de longues chaînes de spores non mobiles portées par des sporophores. Ce fut alors, l'époque où l'on isola un bon nombre de souches productrices d'antibiotiques dont *S. rimosus* (*rimosus* : plein de fissures) pour l'oxytétracycline (1950).

En 1958, *Pridham et al* proposèrent un système de classification des *Streptomyces* basé sur la morphologie des chaînes de spores et la couleur du mycélium aérien. *Ettlinger et al (1958)* introduit un autre critère important pour la différenciation des espèces : la production de pigments mélanoïdes.

A partir de 1958, de nombreux genres et espèces ont été créés et la taxonomie des *Streptomyces* est devenue de plus en plus complexe et confuse à cause de l'insuffisance des critères de détermination. Pour améliorer leur systématique plusieurs auteurs ont proposé de nouveaux critères tels que :

- ✓ l'ornementation de la surface des spores : lisse, chevelue, épineuse....,
- ✓ l'utilisation des actinophages,
- ✓ la production de structures spéciales tels que : sporanges, sclérotés, zoospores....,
- ✓ la couleur des mycéliums aériens et végétatifs,
- ✓ la détermination du pourcentage en guanine et cytosine de l'ADN et
- ✓ la sensibilité aux antibiotiques.

Mais les résultats les plus spectaculaires furent ceux obtenus après l'analyse des constituants cellulaires en acides aminés, en sucres et en acides mycoliques. Ces critères chimiques ont apporté beaucoup de changements et de clarté dans la systématique des

Actinomycetes. Cette clarté fut encore accentuée par les travaux de certains auteurs sur la taxonomie numérique.

Dans la 8^{ème} édition du Manuel de *Bergey* (1974), les *Actinomycetes* ont été classés dans huit familles. Ces dernières furent différenciées grâce à quelques caractères morphologiques. *Lechevalier* a souligné dans le volume 4 du Manuel de *Bergey* (1989) que le classement des *Actinomycetes* à un niveau supragénique n'est pas encore mis au point.

La souche étudiée est ainsi classée:

Selon Bergey (1989)	Selon Fox et Stackebrandt
Règne des <i>Procaryotes</i>	Classe II : <i>Actinomycetes</i>
Division des <i>Firmicutes</i>	Ordre des <i>Actinomycetales</i>
Classe des <i>Thallobacteria</i>	Famille des <i>Streptomycetaceae</i>
Groupe des <i>Streptomyces</i>	Genre : <i>Streptomyces</i>
Genre : <i>Streptomyces</i>	Espèce : <i>S. rimosus</i>
Espèce : <i>S. rimosus</i>	

3.2/ Caractères morphologiques:

S. rimosus fait partie des Eubactéries mycéliennes : *Actinomycetes*, dont certains caractères les rapprochent des champignons en particulier une structure végétative de type mycélienne et un cycle de développement très apparenté [90].

En dépit de ces caractères voisins de ceux des champignons, les *Actinomycetes* sont des bactéries avec une structure interne procaryote. Ils sont aussi sensibles aux bactériophages, sensibles aux antibiotiques antibactériens et résistants aux antibiotiques antifongiques. La dimension de leur cellule est celle des bactéries et non des champignons [90].

La morphologie joue un rôle majeur dans la distinction du genre *Streptomyces* des autres *Actinomycetes* sporulants et dans la caractérisation de ses espèces. Ce genre est formé d'hyphes végétatifs de 0,5 à 2,0 µm de diamètre produisant un mycélium extrêmement ramifié, rarement fragmenté et ne formant pas de structures particulières telles que : sclérotés, sporanges... [91].

A maturité, le mycélium aérien produit des chaînes de trois à plusieurs spores immobiles de type arthrospores d'environ 1,5 µm de diamètre. Les arthrospores se forment par la septation et la désarticulation d'éléments des hyphes préexistants à l'intérieur d'une fine gaine fibreuse [91]. La capacité de survie des spores de *Streptomyces* semble être plus grande que celles des hyphes. Les spores possèdent habituellement une paroi plus épaisse que celle des

hyphes et sont plus hydrophobes par la présence de la gaine externe qui enveloppe la paroi des spores [91].

Les spores de *Streptomyces* ont une surface chargée négativement exceptée à des niveaux de pH bas. Elles ont un métabolisme endogène relativement faible et sont généralement plus résistantes à la chaleur que les hyphes correspondants [91].

Les caractères particuliers de l'espèce *S. rimosus* sont la formation de chaînes de spores spiralées à 57%, quelques fois droites à flexueuses à 14% et en forme de crochets ou de boucles plus ou moins enroulées et sans verticilles. La surface des spores est lisse, leur couleur est blanche ou jaune, l'envers est jaune-marron. Il n'y a pas production de pigments diffusibles, ni de mélanine. Le mycélium aérien est de couleur blanc-gris [91, 92]. Leur teneur en GC% varie de 69 à 78%, ils sont ainsi classés parmi les bactéries Gram positives à haut GC % [91].

3.3/ Ecologie et cycle de développement :

Les *Streptomyces* sont largement distribués. Ils constituent une partie importante de la microflore tellurique [93]. La plupart sont des saprophytes stricts, d'autres parasitent les plantes ou les animaux. Leur rôle dans les environnements naturels reste peu connu, bien que leur nombre dans ces milieux soit élevé. Les sols, les fourrages et les composts semblent être les réservoirs primaires des *Streptomyces*. Ainsi, lorsque des substrats organiques, tels que des fragments de racines et d'hyphes d'algues mortes, sont disponibles, ils sont rapidement colonisés par le mycélium produisant des spores dès que les nutriments s'épuisent [91].

La production *in vitro* d'enzymes et la capacité de dégradation des *Streptomyces* sont mieux connues, mais leur rôle écologique reste à élucider. Ils sont habituellement considérés comme étant les plus actives à plusieurs stades avancés de la décomposition de plantes ou d'autres matériaux jouant un rôle important dans l'épuisement de composés relativement complexes et de polymères résistants. Diverses souches dégradent : les parois cellulaires du phloème, la lignocellulose de l'herbe, le bois tendre et le bois dur. Ils peuvent également décomposer d'autres polymères naturels tels que la chitine, l'hémicellulose, la kératine, la pectine et le matériel des parois cellulaires algales, ils ont été impliqués dans la dégradation des herbicides, du plastique, de tannins poly-phénoliques et des acides humiques [91].

Les *Streptomyces* sont largement distribués dans les habitats aquatiques. Ils sont facilement isolés des eaux douces et spécialement des sédiments des rivières et des lacs, mais la possibilité qu'ils soient entraînés par le lessivage des sols avoisinants n'est pas à écarter [91].

Dans les retenues, où les eaux destinées à l'alimentation sont stockées pour être purifiées, la production de certaines substances à forte odeur et goût de terre ou de moisi a été attribuée aux *Streptomyces*. La géosamine, la mucidone et le 2 méthyl-isobornéol, composés volatils associés à l'altération de la qualité organoleptique des eaux de consommation ont été isolés des cultures de *Streptomyces*. Il apparaît vraisemblablement que ces composés ne sont pas produits par les spores mais résultent d'un métabolisme secondaire subséquent à la croissance du mycélium. Le pouvoir de ces substances à générer des odeurs est très important vu que des concentrations infimes de l'ordre du dixième de ppb peuvent être décelées. Les poissons qui vivent dans un milieu imprégné, même faiblement de ces substances, peuvent les accumuler dans leur chair ; ils deviennent alors impropres à la consommation. Le charbon actif à une concentration d'environ 10 mg.L⁻¹, est très efficace pour réduire ces goûts et odeurs terreuses [91, 94].

Le pouvoir pathogène expérimental des *Streptomyces* ne se manifeste que rarement et est généralement nul [95].

Le cycle de développement de *Streptomyces* peut être considéré comme l'un des modèles représentatifs des *Actinomycetes*. Il est caractérisé par la formation de deux types de mycéliums, souterrain ou aérien, par l'alternance entre la forme cellulaire végétative et une forme sporulée et par l'autolyse d'une fraction importante du mycélium. Le cycle commence avec la germination de la spore lorsque celle-ci rencontre des conditions physico-chimiques favorables : température optimale de 25-30°C et pH optimum de croissance de 6,5 - 8,0. Elle donne naissance à un tube germinatif qui se différencie en un mycélium rampant en surface ou pénétrant dans le substrat. Après une période de croissance sur le substrat, le mycélium se développe verticalement. Le mycélium aérien produit des spores, probablement par suite de l'épuisement des éléments nutritifs [91, 96].

3.4/ Importance dans le domaine industriel :

Les *Streptomyces* ont un rôle très important dans le secteur pharmaceutique. De nombreux isolats produisent des substances intéressantes telles que les antibiotiques mais aussi des agents antifongiques, antiviraux, antiparasitaires, antitumoraux, insecticides et herbicides, des enzymes d'intérêt industriel (cellulases), des inhibiteurs d'enzymes et des immunomodulateurs [90].

Parmi ces substances, les antibiotiques sont ceux qui ont suscité le plus grand intérêt, environ 65% des antibiotiques produits par des microorganismes le sont par des *actinomycetes*. Le plus grand nombre d'antibiotiques est produit par le genre *Streptomyces*

(Streptomycine, Tétracycline, Kanamycine, etc...), 50 à 70% des souches telluriques de *Streptomyces* sont capables de sécréter des antibiotiques [89].

3.5/ Les constituants du biosorbant :

Le mécanisme de biosorption, pour une biomasse morte, est lié surtout à la composition chimique de la paroi cellulaire, mais aussi à la nature du cation et aux caractéristiques physico-chimiques du milieu réactionnel. C'est pourquoi la détermination des molécules formant la paroi, la membrane plasmique mais également le contenu cellulaire et par conséquent les groupements chimiques exposés au milieu externe pourra aider à élucider ce phénomène.

3.5.1/ Paroi cellulaire des bactéries à gram positif:

La paroi apparaît être une sorte de réseau fibrillaire de structure discontinu. La paroi des bactéries Gram positives est en général la plus épaisse avec 15 à 100 nm et d'aspect plus homogène, elle représente 20% du poids sec de la cellule bactérienne [90, 97].

d- Peptidoglycane:

La paroi des bactéries Gram positives est majoritairement constituée par un hétéropolymère de polysaccharides associés à des peptides. Ce polymère complexe formé par l'assemblage d'une à deux centaines de millions de molécules dénommées : mucopeptide, ou encore peptidoglycane [97].

Il s'agit d'un glycosaminopeptide comportant une molécule de N-acétylglucosamine et une molécule d'acide N-acétylmuramique, reliées entre elles par une liaison β -glycosidique. L'acide muramique est en outre associé à une courte chaîne peptidique de quatre acides aminés appelée : térapeptide et formée de deux alanines, un acide glutamique et une lysine ou un acide diaminopimélique [97] (Fig.8).

Pour *S. rimosus*, la paroi est de type I C soit avec l'acide diaminopimélique sous la forme isomère LL, présence de glycine et absence de lysine et des sucres caractéristiques (Arabinose, Galactose, Xylose, Madurose et Rhamnose). Quant au peptidoglycane, il est de type A3 γ soit un acide aminé basique en position trois du térapeptide: l'acide LL-diaminopimélique et comme premier acide aminé la L- alanine [91, 98].

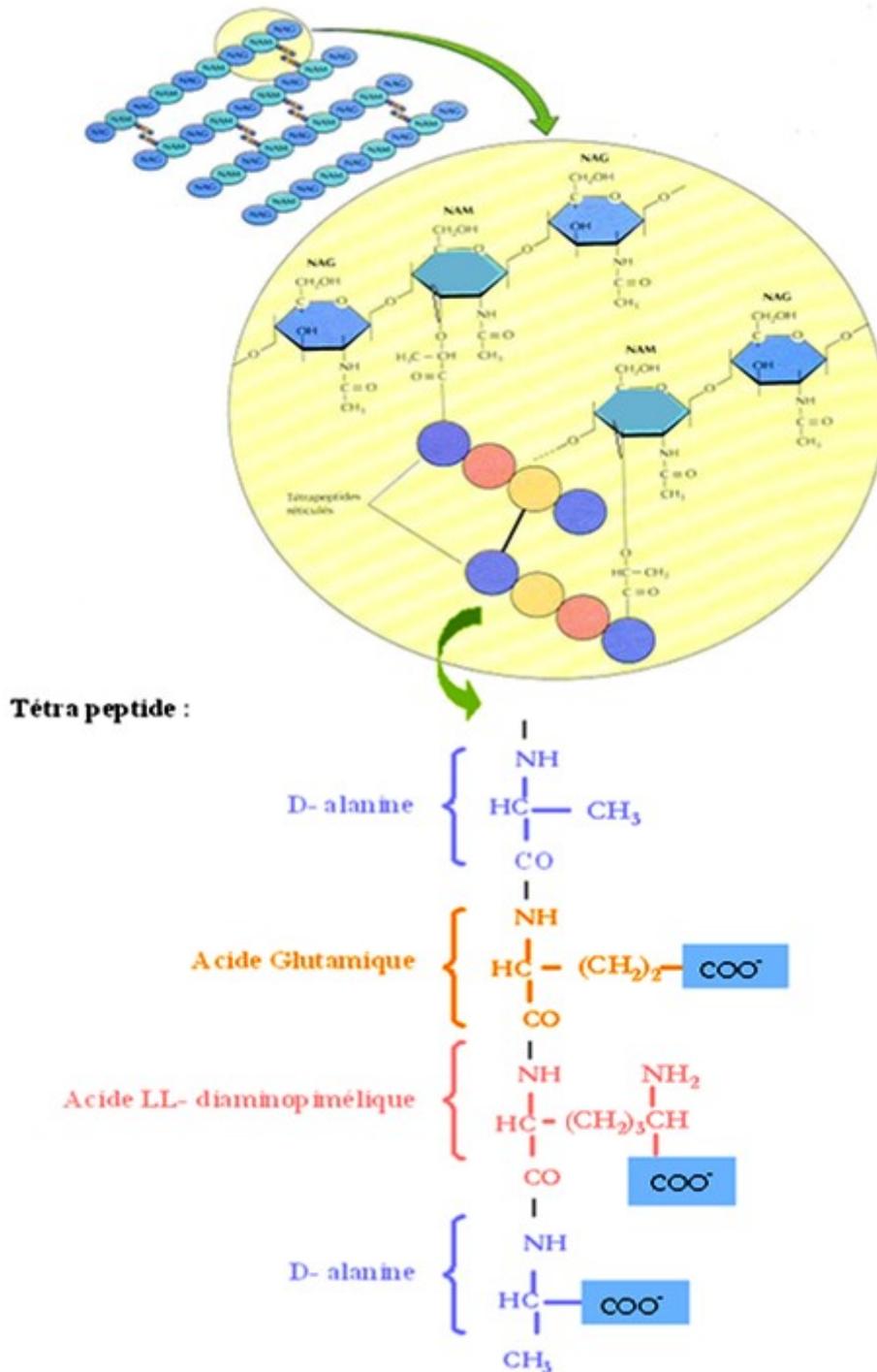


Figure 8: Structure du peptidoglycane de *Streptomyces rimosus* [96].

e- Acides téichoïques :

Les acides téichoïques représentent le deuxième composant essentiel de la paroi des bactéries Gram positives. Ils constituent jusqu'à 50% du poids sec de la paroi et 10% du poids sec de la cellule. Ce sont des polymères constitués d'unités glycérolphosphate liées en 1,3 ou 1,2 ou d'unités ribitolphosphate liées en 1,5 ou encore d'unités plus complexes dans lesquelles le glycérol ou le ribitolphosphate se lient à des sucres comme le glucose, le galactose ou la N-acétylglucosamine. Ils contiennent souvent de grandes quantités de D-alanine attachées au glycérol en position 2 ou 3 ou ribitol en position 3 ou 4 [90] (Fig.9).

La localisation exacte des acides teichoïques au niveau des enveloppes est mal connue, il semblerait cependant qu'ils soient unis à la D-alanine terminale du peptidoglycane. Les acides lipoteichoïques membranaires sont unis, par des liaisons covalentes, aux glycolipides membranaires et paraissent concentrés dans les mésosomes. Finalement les acides teichoïques constituent le lien principal entre la membrane cytoplasmique et le peptidoglycane qu'ils traversent pour émerger à la surface externe. Ils pourraient contribuer à régulariser le passage des ions à travers la membrane car leur production paraît augmentée en milieux hypersalés ou trop acide. Toutefois, leur implication dans la fixation des cations n'est pas à négliger [90, 97].

f- Les polysaccharides:

Dans les parois des bactéries Gram positives ont été décelés des sucres non aminés divers typiques aux différents genres bactériens. Dans le cas de *Streptomyces*, la paroi est de type I ne contenant aucun sucre caractéristique [97].

3.5.2/ La membrane plasmique: (Fig.10)

C'est une mince membrane située immédiatement sous la paroi, son épaisseur, calculée d'après les micrographies électroniques de coupes ultra fines, est de l'ordre de 7,5 nm. C'est une bicouche phospholipidique contenant des protéines membranaires plus ou moins enfouies [92].

La plupart des membranes plasmiques sont constituées d'environ 50% de lipides et 50% de protéines, la portion glucidique des glycolipides et des glycoprotéines comptant pour quelque 5 à 10% de la masse d'une membrane. Comme les protéines sont des molécules beaucoup plus volumineuses que les lipides, ce pourcentage correspond à environ à une molécule de protéine pour 50 à 100 molécules de lipides [99].

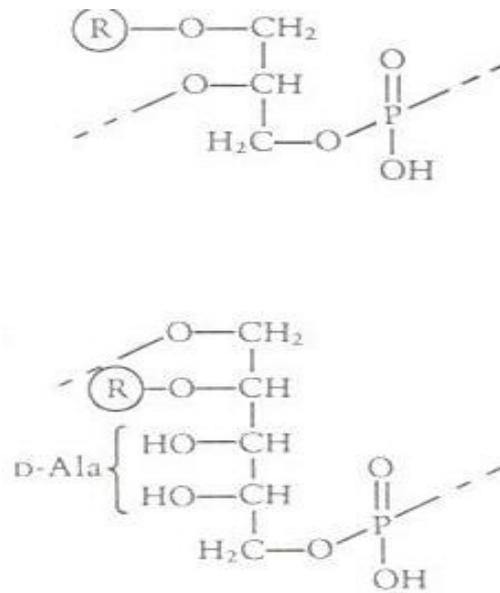


Figure 9: Structure des acides téichoïques [96].

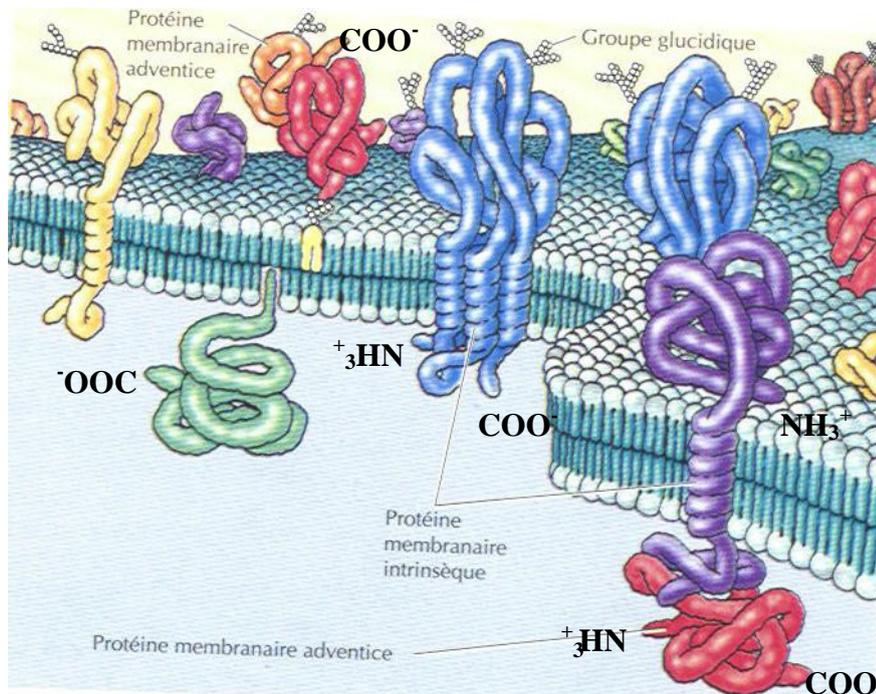


Figure10: Schéma de la membrane plasmique selon le modèle de la mosaïque fluide [99].

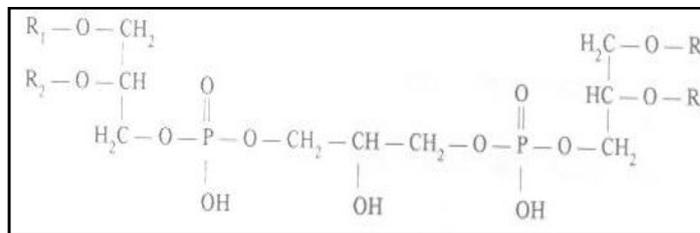
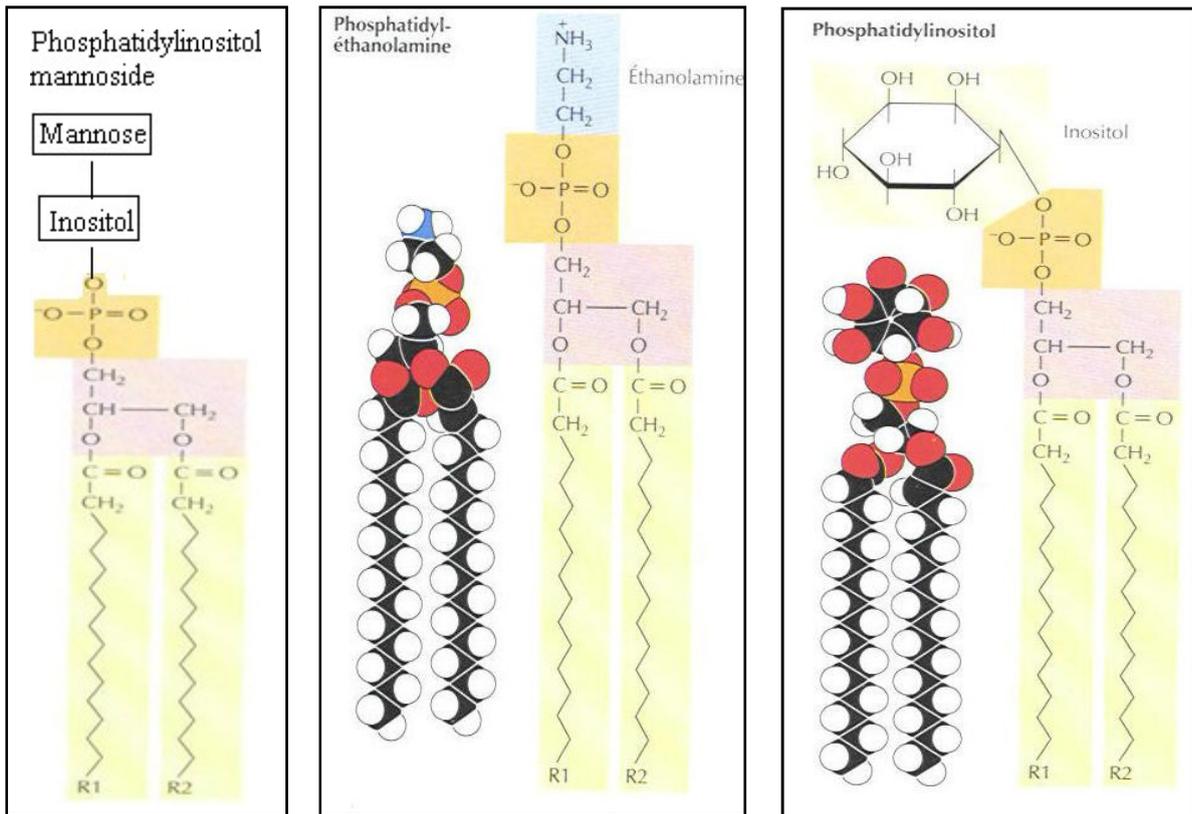
c- Lipides membranaires :

Les phospholipides comportent deux acides gras greffés, par leur extrémité carboxylique, à un groupe polaire. Dans le cas des glycérophospholipides les deux acides gras sont attachés à des atomes de carbone du glycérol ; le troisième atome de carbone est lié à un groupe phosphate, souvent lui-même substitué par un autre petit groupe polaire comme l'inositol, l'éthanolamine ou le glycérol, pour former du phosphatidylinositol, de la phosphatidyléthanolamine et du phosphatidylglycérol. Ces phospholipides sont répartis de façon asymétrique dans les deux moitiés de la bicouche membranaire. Les têtes polaires du phosphatidylinositol et du diphosphatidylglycérol sont chargées négativement à pH neutre, de sorte que leur prééminence dans le feuillet interne résulte en une charge négative nette de la surface cytosolique de la membrane plasmique [99] (Fig.11).

Le genre *Streptomyces* possède un modèle complexe de lipides polaires de type II contenant du diphosphatidylglycérol, de la phosphatidyléthanolamine, du phosphatidylinositol et du phosphatidylinositol mannosides [91].

d- Protéines membranaires:

Les autres composants majeurs d'une membrane sont les protéines. On classe ces protéines en deux catégories, selon la nature de leur association avec la bicouche : les protéines membranaires intrinsèques sont enfouies directement au sein de la bicouche, les protéines membranaires adventices ne sont pas noyées dans la bicouche lipidique, mais sont arrimées indirectement à la membrane par des interactions avec les protéines intrinsèques. Beaucoup de ces protéines transmembranaires traversent la membrane de part en part en émergeant à chaque face de la membrane. Donc leurs extrémités COO^- et NH_3^+ sont exposées d'un coté ou de l'autre ou des deux en même temps selon l'emplacement des protéines [99] (Fig.10).



Diphosphatidylglycérol

Figure 11: Structure des phospholipides caractéristiques des *Streptomyces* [99].

3.5.3 / Contenu cellulaire : Les Acides nucléiques

L'acide désoxyribonucléique (ADN) et l'acide ribonucléique (ARN) sont des polymères de nucléotides, formés de purines et de pyrimidines, des bases azotées liées à des sucres phosphorylés. L'ADN contient deux purines (adénine et guanine) et deux pyrimidines (cytosine et thymine).

Ces bases sont liées à des sucres (le 2'-désoxyribose dans l'ADN, le ribose dans l'ARN), pour former un nucléoside; une nucléotide contient en plus au moins un groupe phosphore greffé au carbone 5' du sucre nucléosidique. Insistons sur le fait qu'une chaîne polynucléotidique a un sens puisqu'un bout se termine par un groupe phosphate 5' chargé et l'autre par un groupe hydroxyle 3' [99] (Fig.12).

Le matériel génétique de la cellule semble être le constituant le plus important. Il est à noter cependant, la présence d'autres macromolécules telles que les protéines intracellulaires qui peuvent jouer un rôle dans la biosorption des métaux.

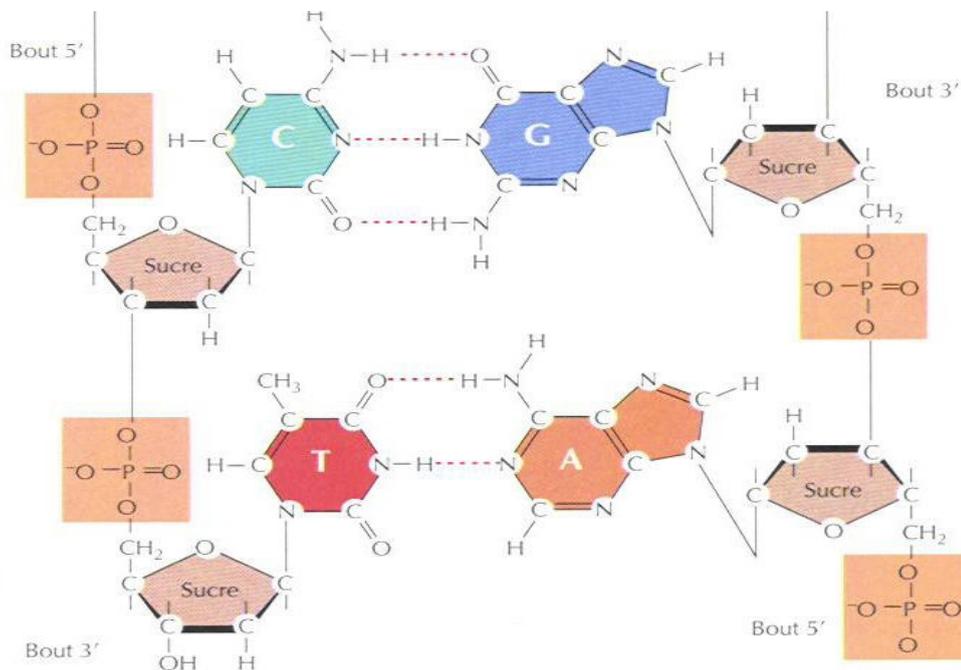


Figure 12: Structure des acides nucléiques [99].

PARTIE
EXPERIMENTALE

Matériel et Méthodes

1/ MATERIEL :**1.1/ Matériel biologique:**

Le biosorbant utilisé dans la présente étude : *Streptomyces rimosus* nous a été aimablement fourni par l'unité de production d'antibiotiques du complexe SAIDAL de Médéa où il sert à produire l'oxytétracycline en bouillon fermenté (pH de la phase finale est de 6,5 ; Température de 27°C).

Afin d'extraire cette molécule endocellulaire, les bactéries subissent un traitement chimique à l'acide sulfurique à 35% jusqu'à pH=2,3, à une température de 22 à 23°C, ce qui aboutit à la lyse cellulaire. L'antibiotique se retrouve ainsi à l'extérieur de la cellule. Le tout passe sur un filtre rotatif sous vide afin de séparer le mycélium du bouillon de fermentation, puis il est rincé à l'eau pour extraire les résidus d'antibiotique restants. L'emploi du décalite (sable de filtration) facilite cette étape, permettant, ainsi la rétention du mycélium et des macromolécules. Le prélèvement de la biomasse se fait à la sortie des fermenteurs juste avant son incinération. Elle est sous forme de grands blocs stratifiés, tendres, humides, de couleur marron gris et d'aspect terreux avec une odeur caractéristique (odeur terreuse) (**Fig.13**).



Figure 13: Biomasse à l'état brute.

1.2/ Matériels non biologiques:**1.2.1/ Solutions et produits utilisés :**

- ✓ Solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 0,1N préparé à partir de cristaux de NaOH type : *Cheminova international, S.A.* (98% pur),
- ✓ Sulfate d'aluminium 18- Hydrate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) de Panreac,
- ✓ Acide nitrique HNO_3 de Merck (98% pur),
- ✓ Sulfate de zinc 7-Hydraté ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), type Riedel-Dehaen (99,5% pur),
- ✓ Sulfate de cuivre 5-Hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), type Riedel-Dehaen (99% pur),
- ✓ Pastilles d'analyse d'aluminium, cuivre et zinc fournies par Palintest[®] et Lovibond,
- ✓ Acide sulfurique (H_2SO_4), type Merck (37% pur),
- ✓ Acide chlorhydrique (HCl), type Merck (37% pur),
- ✓ Méthanol type Merck,
- ✓ Chloroforme type Merck,
- ✓ Bleu de méthylène,
- ✓ Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{SO}_4$), Type Merck (99% pur).
- ✓ Iodure de potassium (KI) type Merck, (99% pur).
- ✓ KIO_3 type Merck (99% pur).

1.2.2/ Petit matériel:

- ✓ Tamis de différents diamètres: 800, 560, 250, 140 μm conformes à la norme ISO R565 fabriqués par : *Laboratory test bieve, ENDECOTTS LTD, London ENGLAND*,
- ✓ Micropipettes de 1000 et 100 μl type : FORTUNA,
- ✓ Thermomètre type : Assistent N°3200/ 250°C,
- ✓ Dessiccateur en verre,
- ✓ Mortier en verre.

1.2.3/ Appareillage:

- ✓ Etuve type: *MEMMERT 40050- IP20*,
- ✓ Balance électronique : *Sartorius BP 121S*, précision 10^{-4} g,
- ✓ Spectrophotomètre type: *SHIMADZU UV mini 1240*,
- ✓ pH mètre de type : *CRISON BASIC 20*,
- ✓ Conductimètre type Phywe,
- ✓ Broyeur électrique domestique type Moulinex,
- ✓ Four type : *Volca MC-18 PROLABO*,

- ✓ Agitateurs à plaques type : *JANKE et KUNKEL IKA- WERK*,
- ✓ Potentiostat type *P FUNTAINE MC 3030C*,
- ✓ Multimètres type *ALDA DT 830 BUZ*.

2/ METHODES :

2.1/ Préparation du biosorbant:

2.1.1/ Prétraitement physique:

Les feuillets de la biomasse brute sont séparés, étalés dans de grands plateaux et laissés à l'air libre. Une fois sec, plusieurs lavages sont effectués à raison de un (01) volume de biomasse brute pour deux (02) volumes d'eau. Ces lavages successifs sont réalisés dans le but d'éliminer les résidus et impuretés issus de la fermentation. Quant aux ions et autres impuretés, leurs éliminations sont obtenues par des lavages à l'eau déminéralisée.

Au cours des lavages successifs, le pH du filtrât augmente de 2,37 à 3,91 ce qui signifie un abaissement de l'acidité de la biomasse. Nous avons aussi constaté une diminution de la conductivité de $12,6 \text{ mS.cm}^{-1}$ à $0,63 \text{ mS.cm}^{-1}$ indiquant une élimination ionique considérable évitant ainsi, toute interférence pouvant influencer sur les résultats de l'adsorption au cours des expériences.

Après un séchage à l'air libre pendant 24 heures puis à l'étuve à 50°C pendant 24 heures, succède le broyage mécanique et le tamisage. Les gammes de granulométrie de travail sont les suivantes: $\leq 140\mu\text{m}$, $]140-250]\mu\text{m}$, $]250-560]\mu\text{m}$ et $]560-800]\mu\text{m}$ (**Fig.14**).

Il est à noter qu'une température de 50°C ne modifie pas la structure de notre biosorbant. Il existe plusieurs modes de séchage de la biomasse (séchage à l'air, à la chaleur, sous vide et lyophilisation). Le séchage à la chaleur est communément utilisé par la plus part des auteurs. La température choisie est généralement modérée et située entre 50°C et 80°C ($T^{\circ}=60^{\circ}\text{C}$ étant la plus utilisée) [**84, 100-104**]. *Simmons et al (1995)* montrent que la biomasse de *Saccharomyces cerevisiae* et *Candida sp* ne sont pas affectées par le mode de préparation, le biosorbant séché à l'air, à la chaleur ou lyophilisé présente des capacités voisines et comparables à celle de la biomasse fraîche [**105**]. Cependant, *Roux et al (1990)* préconisent le séchage sous vide, il ne dénature pas la paroi mycélienne et augmente sa porosité [**106**].

Les marges de granulométries sont choisies de façon à balayer un spectre couramment utilisé en la matière (inférieur à $1000\mu\text{m}$ [**100, 107, 108**]). *Jansson et al (1994)* ont testé des marges de granulométries voisines aux nôtres pour l'étude de l'adsorption de l'uranium sur le chitosane (modifié ou non modifié): $G1 < 140\mu\text{m} < G2 < 250\mu\text{m} < G3 < 500\mu\text{m} < G4 < 1000\mu\text{m}$ [**109**].

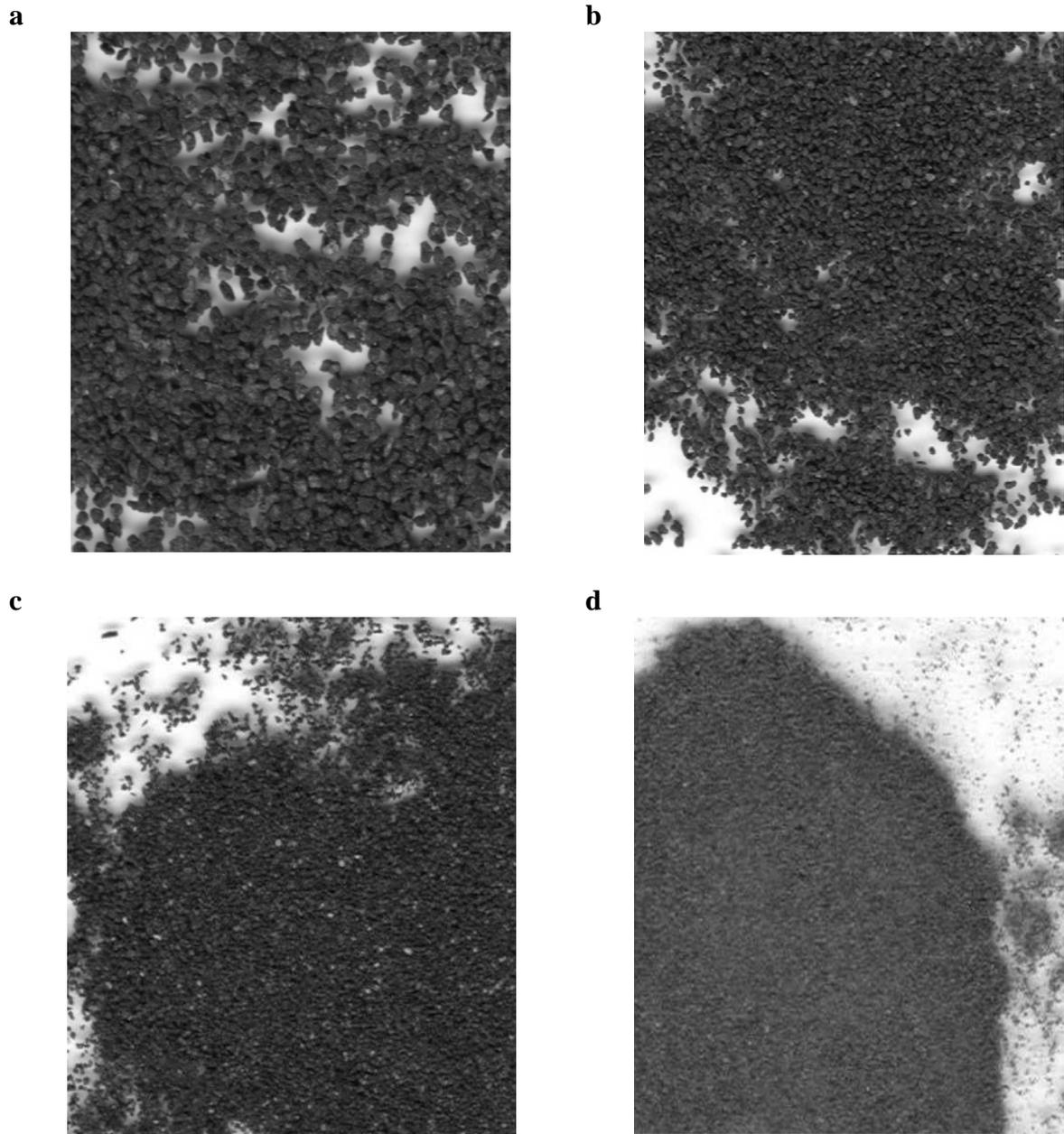


Figure 14: La biomasse après lavage et traitement physique.

Granulométries: **a**:] 560- 800] μm , **b** :] 250-560] μm , **c** :] 140-250] μm , **d** : ≤ 140 μm .

2.1.2 / Prétraitement chimique :

Plusieurs travaux antérieurs ont choisi la biomasse traitée à la soude pour la dépollution des eaux chargées en métaux lourds [13-18]. Selon *Adour et al (1999)* [13], l'effet du prétraitement sur la capacité de biosorption du zinc sur *Streptomyces rimosus* a été testé avec plusieurs produits: C_2H_5OH , $NaCl$, NH_4OH , KOH et $NaOH$. Une meilleure capacité d'adsorption est obtenue avec de la soude 1N. Cependant, sur le plan pratique, cette concentration présente des inconvénients (perte importante en biomasse (35% environ), consommation excessive d'eau et modification importante de la granulométrie) [13]. Afin d'éviter ces inconvénients, plusieurs études ont opté depuis pour un traitement à la soude 0,1N [14-18, 110]. Cependant, l'efficacité de ce traitement n'a pas été explorée par une étude comparative. Pour cela, nous nous sommes intéressés dans cette étude à comparer entre les performances de la biomasse native (non traitée) et la biomasse traitée à la soude 0,1N. La comparaison porte sur les critères suivants :

- ✓ Les caractéristiques structurales,
- ✓ Les caractéristiques physicochimiques,
- ✓ La capacité de biosorption vis-à-vis de trois métaux : le cuivre, le zinc et l'aluminium.

Le traitement chimique consiste à mettre en contact la biomasse sèche avec une solution de soude ($NaOH$ 0,1N) dans un rapport (masse/volume) de l'ordre de 10 g.L^{-1} . Ce rapport a été optimisé lors de travaux antérieurs [13]. La suspension est maintenue sous agitation à 250 rpm pendant 30 minutes à température ambiante.

La solution prend instantanément une couleur noirâtre. Une succession de lavages à l'eau déminéralisée puis récupération de la biomasse par décantation sont réalisées jusqu'à éclaircissement de l'eau de rinçage. Le séchage se fait à l'étuve à 50°C pendant 24 heures. La perte de masse obtenue est toujours non négligeable (30%) suite à une modification importante de la granulométrie. Une deuxième opération de tamisage est rendue nécessaire pour conserver les mêmes gammes de granulométrie que celles citées précédemment.

2.2/ Caractérisation physique du biosorbant:

2.2.1/ Caractéristiques particulières du biosorbant :

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption des ions métalliques sur *S. rimosus*, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques physiques du biosorbant (traité et non traité). Parmi ces caractéristiques, on note l'humidité, la masse volumique réelle, la masse volumique apparente, le volume poreux total et la porosité.

g- Granulométrie: Les différentes granulométries sont obtenues par tamisage sur des tamis (800µm, 560µm, 250µm et 140µm).

h- Humidité : C'est le rapport exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenu dans un matériau, au poids du solide humide. Le biosorbant de masse m_0 est mis à sécher dans l'étuve à une température de 110°C, jusqu'à masse constante (m_1), cette valeur est conventionnellement atteinte en 24 heures. L'humidité est calculée par la relation suivante :

$$H = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \cdot 100 \quad (2)$$

m_0 : La masse du biosorbant avant séchage (g),

m_1 : La masse du biosorbant après séchage (g).

i- Densité réelle: La densité réelle est le rapport de la masse volumique réelle du solide sur la masse volumique de l'eau:

$$d_r = \frac{q_r}{q_{eau}} \quad (3)$$

La masse volumique dite réelle est le rapport de la masse du biosorbant sur son volume "réel" en éliminant le volume entre les particules.

Expérimentalement, la densité réelle est déterminée en mettant le biosorbant dans une étuve à 110°C pour le déshydrater. Une certaine quantité de ce biosorbant sec est pesée dans un pycnomètre taré. Ce dernier est rempli de méthanol puis pesé une seconde fois. Le volume réel du biosorbant correspond au volume du méthanol déplacé par le biosorbant. Ce dernier constitue le rapport de la masse du méthanol déplacé (déterminée expérimentalement) et la masse volumique du méthanol, selon la relation suivante:

$$d_r = \frac{m_{bio}}{[m_{met} - (m_{met + bio} - m_{bio})] \rho_{eau}} \quad (4)$$

Où :

d_r : la densité réelle,

m_{bio} : la masse du biosorbant à analyser (g),

$m_{(met+bio)}$: la masse du biosorbant additionné de méthanol jusqu'à remplissage du pycnomètre (g),

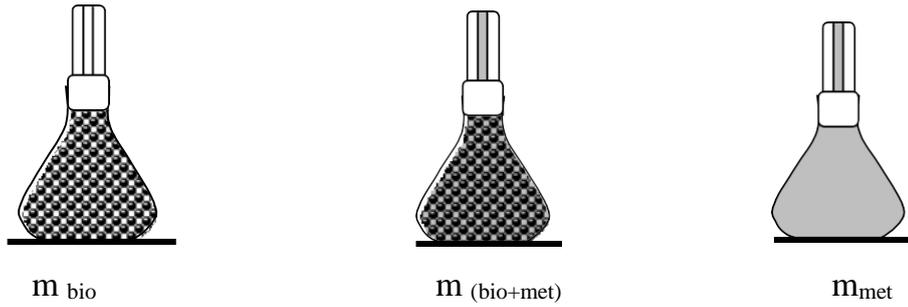
$(m_{(met+bio)} - m_{bio})$: la masse du méthanol nécessaire pour remplir le pycnomètre en présence du biosorbant (g),

m_{met} : la masse du méthanol seul remplissant un pycnomètre de 10 mL,

$[m_{met} - (m_{(met + bio)} - m_{bio})]$: la masse du méthanol déplacé par la biomasse (g),

ρ_m : la masse volumique du méthanol = 0,792 g.cm⁻³,

ρ_{eau} : la masse volumique de l'eau = 1 g.cm⁻³.



j- La densité apparente:

La densité apparente est le rapport de la masse volumique apparente du solide sur la masse volumique de l'eau:

$$d_{app} = \frac{\rho_{app}}{\rho_{eau}} \tag{5}$$

La masse volumique apparente est le rapport de la masse du biosorbant sur son volume apparent (volume réel + volume inter-particulaire).

La méthode consiste à mettre une quantité de biosorbant correspondant à un volume V (V_{app}) dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette. A partir de la relation (5), nous avons:

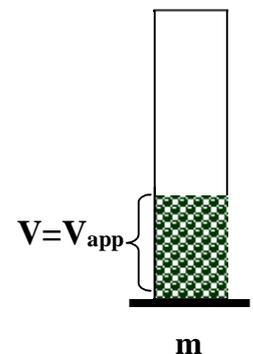
$$d_{app} = \frac{m}{V \rho_{eau}} \tag{6}$$

Où :

d_{app} : la densité apparente,

m : la masse de l'échantillon (g),

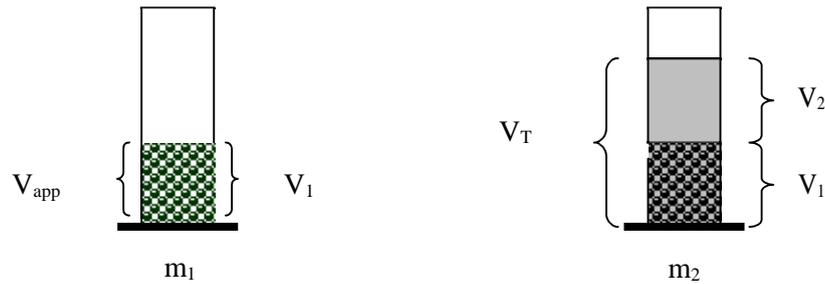
ρ : la masse volumique de l'eau = 1 g.cm⁻³.



k- La porosité totale:

La porosité totale est définie comme étant le rapport du volume du vide (V_v) sur le volume apparent du biosorbant (V_{app}). Pour la mesure de la porosité (ϵ), nous utilisons une éprouvette de 10 mL que nous remplissons jusqu'à un volume de 2 mL (V_1) soit alors une masse totale m_1 , nous ajoutons du méthanol jusqu'à un volume V_T de 4 mL soit alors la masse m_2 . La porosité se calcule par la relation suivante:

$$S = \frac{V_v}{V_{app}} = \frac{[\frac{m_2 - m_1}{\rho_{met}}] - V_2}{V_1} \tag{7}$$



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

$$V_{P.T} = \left[\frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_r} \right] \frac{1}{\rho_e} \quad (8)$$

d_{app} : la densité apparente,

d_r : la densité réelle,

ρ_{eau} : la masse volumique de l'eau.

2.2.2 / Surface spécifique par BET [78]:

Vue sa petite taille, le N_2 possède une grande capacité de balayage de tous les pores quelques soient leurs dimensions. Donc, il donne une meilleure estimation de la surface réelle des adsorbants.

Une quantité connue de gaz (Azote) est mise en contact avec l'adsorbant, à une température définie, sous une pression P_0 . Une partie s'adsorbe sur la surface solide, à l'équilibre, nous mesurons la variation de la pression.

L'application de la loi des gaz parfaits « $PV = n RT$ » permet de calculer la quantité de gaz qui n'a pas été adsorbée. La différence entre les quantités de gaz en phase gazeuse avant et après adsorption représente donc la quantité adsorbée par le solide.

L'isotherme d'adsorption d'une vapeur répond à l'expression suivante:

$$\frac{1}{V_A \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{1}{V_M C} + \left(\frac{C - 1}{V_M C} \right) \frac{P}{P_0} \quad (09)$$

Où :

V_A : le volume d'azote moléculaire adsorbé en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

P_0, P : les pressions initiales et à l'équilibre en Pascal.

V_M : le volume de N_2 nécessaire pour former une couche monomoléculaire sur une surface de 1g.

C : constante.

En pratique, quand on utilise en particulier l'azote comme gaz (à température d'ébullition normale, soit $-195,8^\circ\text{C}$), il suffit de déterminer trois points de cette droite dans le domaine de pression relative 0,05 à 0,3.

Si l'on connaît l'aire d'encombrement d'une molécule d'azote ($\delta = 0,162 \text{ nm}^2$), la surface occupée par une mole d'azote est : $S = \delta \cdot N_A = 0,162 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 0,97524 \cdot 10^{23} \text{ nm}^2$. En exprimant la quantité d'azote adsorbée en cm^3 (1mol de N_2 possède un volume $22,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$), on trouve que 1 cm^3 adsorbée en une couche couvre une surface de $4,35375 \text{ m}^2$.

2.3/ Caractérisation chimique du biosorbant :

2.3.1 / Détermination du caractère acido-basique du biosorbant:

L'influence de la biomasse sur le pH de l'environnement de l'adsorption dépend de son état (traité ou non traité), de son mode de traitement ainsi de sa teneur et de la charge du milieu en solutés.

On désigne par le pH de la biomasse, le pH du surnageant (eau distillée) dans lequel, elle se trouve après stabilisation. Ce pH dépend de la quantité de biomasse et du volume d'eau distillée utilisé. Pour estimer le pH du biosorbant, des suspensions de biomasse (traitée et non traitée) dans l'eau déminéralisée ont été préparées à une teneur de $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. On laisse agiter à 250 rpm et on suit le pH du surnageant dès l'instant zéro soit à l'introduction de la biomasse dans l'eau. L'obtention d'un palier indique la valeur du pH de la biomasse. La teneur choisie est en fait l'optimum obtenu pour la biosorption du cuivre. Elle permet seulement d'avoir une idée sur l'acidité des deux types de biomasse.

2.3.2 / Détermination des taux de la matière organique et de la matière minérale [111]:

Afin de mieux définir la composition de notre biosorbant (traitée et non traitée), nous avons déterminé les proportions que représentent la matière organique et la matière minérale, en suivant le protocole présenté ci-dessous:

✓ Peser une quantité m_0 de biomasse puis la sécher dans une capsule en porcelaine dans l'étuve à 110°C jusqu'à obtention d'une masse m_1 constante (généralement après 24 heures), ainsi on peut déterminer le taux d'humidité H :

$$H = (m_0 - m_1) / m_0 \quad (10)$$

✓ La masse m_1 subit une calcination pendant 2 heures dans un four à 600°C, la masse obtenue représente la matière minérale (m_{MM}).

✓ A partir de m_1 et m_{MM} , on déduit la masse de la matière organique (m_{MO}):

$$m_{MO} = m_1 - m_{MM} \quad (11)$$

2.3.3/ Détermination du taux de lipides en surface [111]:

La composition lipidique est un indice important de la polarité de la biomasse. Cependant, il pourrait refléter aussi l'importance d'un support très riche en groupements phosphoryles (portés par les phospholipides).

Le pourcentage est évalué en faisant une extraction des lipides à partir d'une biomasse traitée et non traitée: 9 g de biosorbant sec (m_1) est agité avec 100 mL de CH_3Cl et 200 mL CH_3OH pendant 2 mn. On additionne 100 mL de CH_3Cl en mélangeant pendant 30 secondes. Après décantation, le résidu est séparé par filtration, lavé avec de l'eau distillée et puis séché à 50°C pendant 24h. Ce produit est ensuite pesé, la masse après extraction est (m_2). Le pourcentage en lipide est calculé par la relation suivante:

$$[(m_1 - m_2) / m_1] \cdot 100 \quad (12)$$

2.3.4/ Spectroscopie infrarouge:

Afin de préciser plus amplement la structure du biosorbant, une analyse spectroscopique à infrarouge (FTIR) a été réalisée pour la biomasse traitée à la soude 0,1N et pour la biomasse non traitée.

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge permettant de mettre en évidence les groupements chimiques du biosorbant, elle consiste à préparer des pastilles par compression du biomatériau avec du bromure de potassium (KBr) comme support. On broie ainsi 300 mg de KBr pur avec 1 mg du solide biosorbant. Une pastille transparente est ainsi obtenue puis fixée délicatement sur un support placé sur le trajet du faisceau infrarouge. Les spectres obtenus sont enregistrés entre 4000 et 500 cm^{-1} .

2.3.5 / Courbes de titration [112]:

Cette opération a pour but la détermination des points d'équivalences et les pKs des différents groupements constitutifs de la surface du biosorbant. Ceci, nous confirme (en sus des informations apportées par l'analyse infrarouge) la nature chimique des groupements situés à la surface de la biomasse et nous permet de déterminer la quantité (en mmoles) de chaque catégorie de groupement par unité de masse (g).

Une suspension du biosorbant à 0,2% (m/V) est préparée dans du NaCl (1mM). En utilisant une solution de NaOH 0,1M, réaliser un titrage de 100 mL de cette suspension avec des additions de l'ordre de 0,25 mL en notant le pH à chaque addition. Refaire le titrage en utilisant une solution de HCl 0,1M.

2.4/ Etude de la cinétique de biosorption:

Toutes les expériences de biosorption en mode batch ont consisté à mettre en contact dans un Bêcher, sous agitation continue, à température et pH indiqués, une quantité précise de biosorbant (traité à la soude 0,1N ou non traité) avec une solution synthétique d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}$), de zinc ($\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$) ou de cuivre ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) de volume et de concentration connus.

La détermination de la cinétique de biosorption se fait par l'évaluation de la concentration résiduelle de l'ion métallique (Al (III), Zn (II), Cu (II)) à différents intervalles de temps.

La capacité de fixation, exprimée en mg d'ion métallique par gramme de biosorbant, est calculée par :

$$q = [(C_0 - C_e) V] / m \quad (13)$$

Où :

C_0 : concentration du métal dans la solution à $t = 0$ (mg.L^{-1}),

C_e : concentration du métal dans la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}),

V : volume de la solution (L),

m : masse du biosorbant introduit (g),

Dans le but de tester les propriétés d'adsorption de nos biomatériaux (traité à la soude 0,1N et non traité) vis à vis des différents ions métalliques (Al (III), Zn (II), Cu (II)), l'étude de l'influence de divers paramètres physico-chimiques a été réalisée. Ceci nous permet de réaliser une étude comparative entre la biomasse traitée et non traitée afin de trancher sur l'utilité du traitement de la biomasse. Les paramètres testés sont la granulométrie, la teneur en biosorbant, l'agitation, la température et le pH.

2.4.1 / Effet de la granulométrie:

La surface de contact entre la phase solide constituée par le biosorbant et la phase liquide joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

Il est à noter que l'intérêt de l'étude de la granulométrie est surtout d'éviter de travailler sur un support non homogène, dont la constitution peut varier d'un échantillon à un autre, d'une part. Et d'autre part de choisir la meilleure granulométrie qui n'est pas forcément celle qui donne les meilleurs résultats d'un point de vue cinétique d'adsorption mais celle qui représente un compromis entre les qualités sorptives et le comportement mécanique. Pour cela les granulométries testées sont les suivantes: <140 μ m, [140-250] μ m, [250-560] μ m et [560-800] μ m.

2.4.2 / Effet de la teneur en biosorbant:

Afin d'optimiser la quantité de biomasse requise pour une fixation maximale d'ions métalliques, nous avons étudié l'influence du rapport : masse du biosorbant/volume de la solution.

2.4.3 / Effet de l'agitation:

En système solide-liquide, l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion autour des particules.

Ainsi, il s'avère utile de déterminer la vitesse optimale d'agitation, pour ce faire, nous avons étudié la cinétique de biosorption d'Al (III) pour des vitesses d'agitation allant de 50 rpm à 1000 rpm.

2.4.4 / Effet de la température:

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons suivi l'évolution de la biosorption des ions métallifères en fonction du temps pour des températures de 10°C, 20°C, 50°C et 80°C \pm 1°C maintenues constantes durant toute l'expérimentation. Pour obtenir une température de 10°C, il suffit d'exercer notre agitation dans une enceinte réfrigérée. La température ambiante de 20°C ne nécessite aucun ajustement, par contre, le maintien de la température à 50°C et 80°C est obtenu par des agitateurs à plaque chauffante muni de thermostats, l'Erlenmeyer est fermé en utilisant du papier cellophane pour limiter l'évaporation, puis il est immergé dans un Bain-Marie afin d'uniformiser la répartition de la température. Le contrôle et le suivi de la température a été réalisé grâce à des thermomètres.

2.4.5 / Effet du pH:

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de biosorption des ions métalliques puisqu'il agit à la fois sur la solubilité du métal, son état d'ionisation ainsi que sur l'état d'ionisation des sites présents sur la biomasse de *S. rimosus*.

Au début, nous avons étudié l'influence du pH initial. Pour cela, nous avons suivi simultanément l'évolution du pH et la fixation des ions métalliques pour des solutions métallifères à différents pH_i. Afin de compléter notre étude, nous avons étudié l'influence du pH maintenu sur la capacité d'adsorption des ions métallifères. Les ajustements de pH sont obtenus par ajout d'acide sulfurique (H₂SO₄) ou de soude (NaOH). La mesure du pH se fait à l'aide d'un pH-mètre étalonné.

2.5. Isothermes d'adsorption [113-123]:

Les isothermes d'adsorption sont réalisées en variant la concentration initiale sous les conditions optimales.

Trois modèles ont été appliqués pour décrire le phénomène d'adsorption à l'équilibre: le modèle de Langmuir, de Freundlich et le modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R isotherm).

Le modèle de Langmuir est décrit par l'équation suivante [113]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (14)$$

Où C_e (mg.L⁻¹) est la concentration de l'ion métallique enregistrée à l'équilibre, q_m (mg.g⁻¹) et q_e (mg.g⁻¹) sont les capacités d'adsorption maximale en monocouche et à l'équilibre respectivement et K_L (L.mg⁻¹) est la constante de Langmuir- constante d'équilibre qui indique l'affinité adsorbant-adsorbât.

Le modèle de Freundlich est décrit ainsi [114]:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (15)$$

Où C_e (mg.L⁻¹) et q_e (mg.g⁻¹) sont la concentration et la capacité d'adsorption à l'équilibre respectivement, K_F est la constante de Freundlich et $(1/n)$ est une constante empirique liée à la nature de l'adsorbant.

Enfin, le modèle de Dubinin–Radushkevich est exprimé par [115]:

$$\ln q = \ln q_m - K_D R S^2 \quad (16)$$

Où q_m (mol.g^{-1}) et q_e (mol.g^{-1}) sont les capacités d'adsorption maximale et à l'équilibre respectivement, K_{DR} (ou β) est le coefficient d'activité (en $\text{mol}^2.\text{J}^{-2}$), ϵ est le Polanyi potentiel (J.mol^{-1}) calculé par la relation suivante :

$$s = R T \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (17)$$

R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T est la température (K), C_e est la concentration de l'ion métallique à l'équilibre (mol.L^{-1}).

2.6/ Etude du mécanisme d'adsorption :

La détermination du mécanisme impliqué dans le processus de biosorption est réalisée:

✓ Grâce à l'étude de la biosorption à l'équilibre en:

-déduisant l'énergie de la biosorption, calculée par de modèle de Dubinin–Radushkevich :

$$E = (2 K_R)^{-0.5} \quad (18)$$

-réalisant des isothermes de biosorption à différents pH maintenus (en plus de la partie réalisée en section 2.4.5. Effet du pH).

✓ Grâce à une étude thermodynamique de la biosorption ;

2.6.1 / Evaluation des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° and ΔS°):

Dans le but de décrire le comportement thermodynamique de la biosorption des cations métalliques sur une biomasse de *S. rimosus*, nous avons calculé les paramètres thermodynamiques incluant la variation de l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) selon l'équation suivante [116-121]:

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_D \quad (19)$$

Où, R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T est la température (K) et K_D (q_e/C_e) est le coefficient de distribution. L'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) sont estimées à partir de l'équation suivante:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R T} \quad (20)$$

2.62 / Détermination de l'énergie d'activation:

L'énergie d'activation E_a est déterminée par l'équation d'Arrhenius [122, 124, 125] :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.1)$$

où k est une constante propre à la biosorption du métal déterminée par le modèle cinétique le plus approprié (le modèle du pseudo-premier-ordre ou le pseudo-second-ordre), E_a est l'énergie d'activation en kJ.mol^{-1} , T est la température en Kelvin et R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Le modèle du pseudo-premier-ordre est décrit par l'équation suivante [116-125]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.2)$$

Où q_t and q_e (mg.g^{-1}) sont les capacités d'adsorption de l'aluminium à un temps t et à l'équilibre respectivement, k_1 (min^{-1}) est la constante d'adsorption correspondante au modèle du premier ordre. La forme intégrée de l'équation (5) est:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.3)$$

q_e and k_1 sont déterminés à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t .

Le modèle du pseudo-second-ordre est exprimé ainsi [116-125]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.4)$$

Où k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est la constante d'adsorption correspondante au modèle du second-ordre. La linéarisation de l'équation (7) est:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.5)$$

La droite exprimant t/q_t en fonction de t est linéaire si le modèle du second-ordre est applicable. q_e et k_2 sont déterminés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement.

2.7/ Organisation des essais de biosorption:

Il faut rappeler que *Boudries (1997) [126]*, *Mameri et al (1999) [12]* et *Adour et al (1999) [13]* ont préconisé le traitement basique de *S. rimosus*. Ce traitement améliore la capacité d'adsorption des ions Zn(II). La capacité maximale pour une biomasse traitée à la soude 1M est trois fois plus grande que celle obtenue par la biomasse non traitée dans les conditions optimales (Granulométrie :]140-250]µm, $\omega=250$ rpm, pH=7,5). Par ailleurs, d'autres travaux ont préconisé l'utilisation de cette biomasse à l'état traité à la soude 0,1N [14-18]. Dans une étude menée par *Selatnia et al (2004) [16]*, une comparaison a été réalisée entre la biomasse native et la biomasse traitée à la soude 0,1N pour la biosorption du cadmium à pH libre à une concentration de 100 mg.L⁻¹ : la biomasse traitée à la soude 0,1N possède une capacité deux fois plus importante que celle de la biomasse native. Sur cette base, notre travail a commencé par l'étude de la biosorption du zinc, du cuivre et de l'aluminium sur la biomasse traitée à la soude 0,1N. Cependant, il faut signaler que cette dernière était incompatible avec l'aluminium, car elle provoque l'augmentation du pH du milieu à des niveaux de précipitation de ce dernier, c'est la raison pour la quelle, nous avons utilisé la biomasse non traitée pour l'aluminium.

En traitant, les résultats obtenus pour la biomasse traitée à la soude 0,1N (cas du cuivre et du zinc), nous avons jugé qu'une meilleure comparaison des deux biomasses doit se faire dans les conditions optimales (et plus précisément aux optima de pH). Pour cela, et afin de réaliser une comparaison crédible entre les deux types de biomasse, les mêmes paramètres optimisés pour la biomasse traitée ont été aussi reconduits pour la biomasse non traitée.

Enfin, nous avons comparé les capacités maximales d'adsorption du cuivre et du zinc sur les deux types de biomasse dans les conditions optimales. Inversement, pour l'aluminium, nous avons complété notre comparaison en réalisant l'isotherme de son adsorption sur la biomasse traitée à la soude 0,1N dans les conditions optimales auparavant trouvées pour la biomasse non traitée.

Afin de déduire le mécanisme ainsi que la nature des groupements impliqués dans la biosorption de chaque métal sur la biomasse non traitée, nous avons étudié la biosorption à l'équilibre : en plus des isothermes d'adsorption de l'aluminium réalisées aux $pH_i=4$ et $pH_m=4$. Nous avons aussi tracé les isothermes d'adsorption du cuivre et du zinc à différents pH maintenus. Cette partie est complétée par une étude thermodynamique réalisée pour les trois métaux.

Les **Tableaux 4, 5** et **6** présentent les différentes études réalisées pour les trois métaux : l'aluminium (**Tableau 4**) et le cuivre (**Tableau 5**) et le zinc (**Tableau 6**):

Tableau 4: Conditions expérimentales appliquées aux différentes études réalisées sur la biosorption de l'aluminium sur *S. rimosus*.

Paramètres		Conditions opératoires	
		Biomasse native (BN)	Biomasse traitée (BT)
Etude de la cinétique de biosorption	Granulométrie (Gr) : ≤140µm]140-250]µm]250-560]µm]560-800] µm	C ₀ =30 mg.L ⁻¹ V=250 mL pHi=3,98 ω=250 rpm T=25°C m=20 g.L ⁻¹	
	Teneur en biosorbant (m): m=5 g.L ⁻¹ -30 g.L ⁻¹ .	Gr:]250-560]µm C ₀ =30 mg.L ⁻¹ V=250 mL pHi=3,98 ω=250 rpm T=25°C	
	Agitation (ω) ω=50-1000 rpm	Gr:]250-560]µm C ₀ =30 mg.L ⁻¹ V=250 mL pHi=3,98 T=25°C m=25 g.L ⁻¹	
	Température (T) : 10°C, 25°C, 50°C, 80°C ±1°C.	Gr:]250-560]µm C ₀ =30 mg.L ⁻¹ V=250 mL pHi=3,98 ω=250 rpm m=25 g.L ⁻¹	
	pH : pHi=2- 4 pH _m =3, pH _m =4	Gr:]250-560]µm C ₀ =30 mg.L ⁻¹ V=250 mL ω=250 rpm T=25°C m=25 g.L ⁻¹	
Etude de l'équilibre de biosorption	Concentration initiale : C ₀ =(30-960) mg.L ⁻¹ . <u>Etude comparative</u>	Gr:]250-560]µm V=250 mL ω=250 rpm T=25°C m=25 g.L ⁻¹ pH maintenu: pH _m =4	Gr:]250-560]µm V=250 mL ω=250 rpm T=25°C m=25 g.L ⁻¹ pH _m =4
Mécanisme De Biosorption	-Etude thermodynamique	Cf. Essai « Effet de la température ».	
	-Etude de l'équilibre de biosorption à différent pH : pH libre: pHi=3,98-4 pH maintenu: pH _m =4	Partie consolidée par : le test « Effet du pH »	

Tableau 5: Conditions expérimentales appliquées aux différentes études réalisées sur la biosorption du zinc sur une biomasse de *S. rimosus*.

Paramètres		Conditions opératoires	
		Biomasse traitée (BT)	Biomasse native (BN)
Etude de la cinétique d'adsorption	Granulométrie (Gr) ≤140µm]140-250]µm]250-560]µm]560-800]µm	C ₀ =50 mg.L ⁻¹ V=250 mL pHi=6,9 ω=250 rpm T=25°C m=10 g.L ⁻¹	
	Teneur en biosorbant (m) m=1 g.L ⁻¹ -12 g.L ⁻¹	Gr:]250-560]µm C ₀ =50 mg.L ⁻¹ V=250 mL pHi=6,9 ω=250 rpm T=25°C	
	pH : pHi=1, pHi=2, pHi=5, pHi=7 (pH libre). pH _m =5, pH _m =6.	Gr:]250-560]µm C ₀ =50 mg.L ⁻¹ V=250 mL ω=250 rpm T=25°C m=10 g.L ⁻¹	
Etude de l'équilibre de biosorption	Concentration initiale C ₀ =(12,5-400) mg.L ⁻¹ (BT) C ₀ = (12,5 -1000) mg.L ⁻¹ (BN) <u>Etude comparative</u>	Gr:]250-560]µm V=250 mL ω=250 rpm T=25°C m=10 g.L ⁻¹ pH _m =5	Gr:]250-560]µm V=250 mL ω = 250 rpm T = 25°C m=10 g.L ⁻¹ pH _m =5
Mécanisme de Biosorption	Etude thermodynamique : Température (T) : 10°C, 25°C, 50°C, 80°C ± 1°C.	/	Gr:]250-560]µm C ₀ =400 mg.L ⁻¹ V=250 mL pHi =6,3±0,5 ω=250 rpm m=10 g.L ⁻¹
	Etude de l'équilibre de biosorption à différents pH. pHlibre: pHi=6,3±0,5. pH maintenus: pH _m =1, pH _m =2, pH _m =5. C ₀ = (12,5 - 1000) mg.L ⁻¹	/	Gr:]250-560]µm V=250 mL ω=250 rpm T=25°C m=10 g.L ⁻¹ Précédé par un essai préliminaire: Effet du pH : C ₀ =400 mg.L ⁻¹ pH _m =1, pH _m =2, pH _m =3, pH _m =4, pH _m =5.

Tableau 6: Conditions expérimentales appliquées aux différentes études réalisées sur la biosorption du cuivre sur une biomasse de *S. rimosus*.

Paramètres		Conditions opératoires	
		Biomasse traitée (BT)	Biomasse non traitée (BN)
Etude de la cinétique d'adsorption	Granulométrie (Gr) ≤140µm]140-250]µm]250-560]µm]560-800] µm	/	C ₀ =400 mg.L ⁻¹ V=250 mL pHi=5,50 ω=250 rpm T=25°C m=7 g.L ⁻¹
	Teneur en biosorbant (m) m=1 g.L ⁻¹ -12 g.L ⁻¹	Gr:]250-560]µm C ₀ =50 mg.L ⁻¹ V=250 mL pHi=5,8 ω=250 rpm T=25°C	Gr:]250-560]µm C ₀ = 400 mg.L ⁻¹ V=250 mL pHi=5,50 ω=250 rpm T=25°C
	pH Biomasse traitée pHi=1, pHi=3, pHi=5,8 (pH libre). pH _m =5, pH _m =6 Biomasse native pHi=2, pHi=3, pHi=4, pHi=5,5 (pH libre). pH _m =4, pH _m =5.	Gr:]250-560]µm C ₀ =50 mg.L ⁻¹ V=250 mL ω=250 rpm T=25°C m=7 g.L ⁻¹	Gr:]250-560]µm C ₀ =400 mg.L ⁻¹ V=250 mL ω=250 rpm T=25°C m=7 g.L ⁻¹
Etude de l'équilibre de biosorption	Concentration initiale C ₀ =(12.5-400) mg.L ⁻¹ (BT) C ₀ =(50-1000) mg.L ⁻¹ (BN)	Gr:]250-560]µm V=250 mL ω=250 rpm T=25°C m=7 g.L ⁻¹	Gr:]250-560]µm V=250 mL ω=250 rpm T=25°C m=7 g.L ⁻¹
	Etude comparative	pH _m =5	pH _m =5
Mécanisme de Biosorption	Etude thermodynamique: Température (T): 10°C, 25°C, 50°C, 80°C ±1°C.	Gr:]250-560]µm C ₀ =50 mg.L ⁻¹ V=250 mL pHi=5,8 ±0,5 ω=250 rpm m=7 g.L ⁻¹	Gr :]250-560]µm C ₀ =400 mg.L ⁻¹ V=250 mL pHi=5,50±0,5 ω=250 rpm m=7 g.L ⁻¹
	Etude de l'équilibre de biosorption à différents pH. pH maintenus : pH _m =1-5 C ₀ =(50-1000) mg.L ⁻¹	/	Gr:]250-560]µm V=250 mL ω=250 rpm T=25°C m=7 g.L ⁻¹

2.8/ Essais de régénération de la biomasse et récupération du cuivre :

Il s'agit d'une partie complétée pour le cuivre. Ce travail a été initié pour la biomasse traitée puis appliqué et complété pour la biomasse non traitée. Puisque la désorption est le phénomène inverse de l'adsorption, les essais de régénération de la biomasse peuvent donc confirmer certaines hypothèses émises quand à la nature des groupements mis en jeu dans le phénomène d'adsorption du cuivre.

2.8.1 / Préparation de l'échantillon de biomasse chargée en cuivre :

Après adsorption du cuivre dans les conditions optimales déterminées au cours des essais d'optimisation, « n » échantillons de biomasse sèche chargée en cuivre sont mélangés. La charge du mélange exprimée en mg de Cu(II).g⁻¹ de biomasse est obtenue à partir de la moyenne des capacités d'adsorption obtenues pour les échantillons mélangés. L'optimisation d'un paramètre se fait à partir du même mélange.

2.8.2 / Régénération de la biomasse traitée à la soude (NaOH 0,1N) :

a- Régénération spontanée:

✓ *Effet de la nature du désorbant:*

La nature du désorbant a une influence sur le rendement de la désorption, sur la structure de la biomasse et sur la récupération du métal par la suite. Notre but est de choisir le meilleur désorbant tout en assurant une bonne récupération du métal. Il faut signaler, que le procédé de récupération choisi dans notre cas est l'électrolyse.

2,25 g de biomasse est mise en contact avec 500 mL d'une solution désorbante, on agite le milieu à 500 rpm. Des prélèvements sont effectués à des temps précis, afin de suivre la cinétique de désorption du cuivre dans le milieu. Les solutions désorbantes utilisés sont : H₂SO₄ pH=1/HCl pH=1/NaOH pH=12.

✓ *Effet du pHi du désorbant:*

Le pH joue un rôle important dans l'opération de désorption, il a une influence sur la vitesse et le taux de désorption. En contre partie, il constitue aussi un facteur opératoire important dans l'électrolyse. L'optimum choisi doit être un compromis entre : la performance de la désorption et celle du procédé d'électrolyse tout en minimisant les pertes de biomasse engendrées lors de la désorption. Des solutions acides (H₂SO₄) à pHi allant de 1 à 3 ont été testées. La désorption est exercée dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment.

c- *Régénération provoquée (Essais de récupération du cuivre désorbé):*

Cette partie constitue une suite de la désorption spontanée : lorsque cette dernière atteint son équilibre, des électrodes sont plongées dans le milieu afin d'amorcer la phase d'électrodéposition (**Fig.15**) selon les conditions opératoires suivantes:

- ✓ Volume de la solution désorbante 500 mL
- ✓ Vitesse d'agitation 500 rpm
- ✓ Distance entre les électrodes 3 cm
- ✓ Surface immergée des électrodes 25,62 cm²
- ✓ Intensité du courant 0,1A
- ✓ Cathode Fer
- ✓ Anode Acier
- ✓ pH de la solution désorbante pH_i=1/pH_i=1,5/pH_i=2 (pH ayant donné les meilleurs taux de régénération au cours de la régénération spontanée)

Par la suite, l'électrolyse a été aussi exercée en variant l'intensité du courant, dans les mêmes conditions citées auparavant et pour le pH_i optimisé. Les intensités de courant testées sont 0,03A, 0,1A, 0,4A.

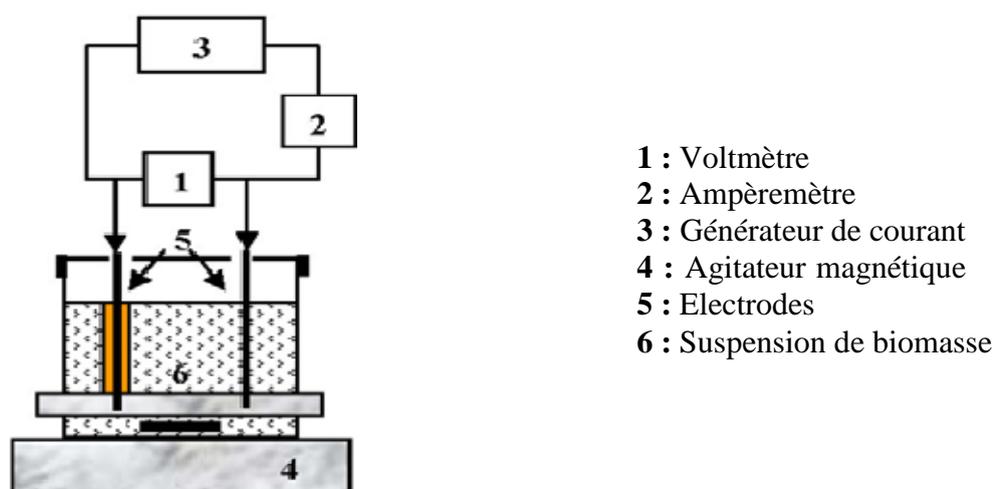


Figure 15: Dispositif utilisé pour la récupération du cuivre adsorbé.

2.8.3 / Régénération de la biomasse non traitée:

a- Régénération spontanée:

Pour ce type de biomasse, le procédé de désorption est plus complet, il passe par les étapes suivantes:

✓ *Effet de la nature du désorbant:*

Il faut signaler que les acides sont les plus couramment utilisés pour la désorption. Parmi les acides, nous avons testé deux catégories d'acides forts: l'acide sulfurique et l'acide nitrique. L'acide chlorhydrique a été exclu vu ses propriétés corrosives qui détériorent l'aspect de la biomasse. Les conditions opératoires sont les suivantes:

-Teneur en biosorbant chargé	4,5 g.L ⁻¹
-Concentration initiale en ions métalliques	0 mg.L ⁻¹
-Volume de la solution désorbante	125 mL
-Désorbants	H ₂ SO ₄ , HNO ₃
-pHi	pHi=1
-Vitesse d'agitation	500 rpm
-Température	20°C-25°C
-Temps de contact	4 heures

✓ *Effet du pH initial du désorbant:*

Cette partie est réalisée uniquement pour le désorbant optimal choisi. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles appliquées auparavant, le désorbant est l'acide sulfurique à différents pH: pHi=1/pHi=1,5/pHi=2.

✓ *Effet de la teneur en biomasse (pHi=1,5):*

Afin de limiter le gaspillage du désorbant et de concentrer le cuivre récupéré, nous sommes passés à l'optimisation de la teneur en biosorbant chargé dans la solution désorbante. Cette étude est réalisée uniquement pour le pHi optimisé au cours de l'étape précédente. Il faut signaler que durant l'opération de désorption, un suivi du pH a été réalisé pour toutes les teneurs en biosorbant testées. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles appliquées auparavant, le désorbant est l'acide sulfurique à pHi=1 et la teneur en biomasse chargée introduite varie de 0,58 g.L⁻¹ à 200 g.L⁻¹.

✓ *Effet de la teneur en biomasse (pH_m=1,5):*

Afin de performer notre optimisation, nous avons mis en œuvre une désorption à pH maintenu pH_m=1,5 pour les teneurs en biosorbant suivantes: 144 g.L⁻¹, 200 g.L⁻¹. Les autres conditions opératoires sont maintenues.

b- Détermination de la nouvelle capacité maximale d'adsorption de la biomasse non traitée après un cycle d'adsorption- désorption:

Afin de prouver l'utilité de la biomasse régénérée, nous nous sommes intéressés à la détermination de la nouvelle capacité maximale de biosorption de la biomasse native après un cycle d'adsorption-désorption spontanée. Une étude d'adsorption à l'équilibre a été réalisée dans les conditions optimales suivantes: C₀=(50-1000) mg.L⁻¹, V=250 mL, pH_m=5, ω=250 rpm, T=25°C, m=7 g.L⁻¹.

2.8.4 / *Définitions:*

Afin de faciliter les interprétations nous avons défini:

d- La capacité de désorption:

La capacité de désorption peut être calculée comme suit :

$$q_d = C_d \cdot V / m_{\text{bio}} \quad (26)$$

q_d: la capacité de désorption en mg.g⁻¹ ;

C_d: la concentration des cations Cu²⁺ désorbés en mg.L⁻¹;

V: le volume du désorbant utilisé en L,

m_{bio}: la masse de la biomasse adsorbée en g.

e- Le taux de régénération :

Le taux de régénération est défini par la relation:

$$T_R = m_d / m_b \cdot 100 \quad (27)$$

m_d : masse du cuivre désorbé (mg)

m_b : masse du cuivre biosorbé (mg)

f- Le rendement de l'électrodéposition:

$$R(\%) = m_{\text{dép}}/m_d \cdot 100 \quad (28)$$

$m_{\text{dép}}$: la masse déposée.

m_d : la masse désorbée.

2.9/ Analyse des échantillons:

Durant toutes les expériences et à des temps précis, des prélèvements de 3 mL sont filtrés à l'aide de papier Wathman n°5, puis analysés.

Les concentrations résiduelles en ions métalliques ont été déterminées principalement par *spectrophotométrie d'absorption moléculaire* en utilisant les tests *Palintest*[®] et *Lovibond* qui sont des méthodes de dosage simplifiées et standardisées (selon les méthodes américaines standards de l'analyse de l'eau). Les concentrations sont obtenues à l'aide de courbes d'étalonnage préalablement établies donnant la DO en fonction de la concentration de l'ion métallique à doser (**Annexe I**). Il faut signaler aussi que ces dosages ont été aussi confirmés par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA). Dans le cas du cuivre, une méthode supplémentaire (Iodométrie) a été aussi utilisée pour confirmer les analyses réalisés par *palintest*[®] et *Lovibond*.

Résultats et discussions

1/ CARACTERISATION PHYSIQUE DU BIOSORBANT:**1.1/ Caractéristiques particulières du biosorbant:**

Elles sont déterminées pour les différentes granulométries et regroupées dans les tableaux 7 et 8:

Tableau 7: Caractéristiques particulières du biosorbant non traité.

Granulométrie (μm)	≤ 140	140-250	250-560	560-800
Humidité (%)	9,88	9,70	9,47	9,43
d_r	1,55	1,39	1,35	1,21
d_{app}	0,39	0,42	0,46	0,48
Porosité	0,73	0,59	0,55	0,52
V.P.T ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	1,91	1,66	1,43	1,25

Tableau 8: Caractéristiques particulières du biosorbant traité à la soude (NaOH 0,1N).

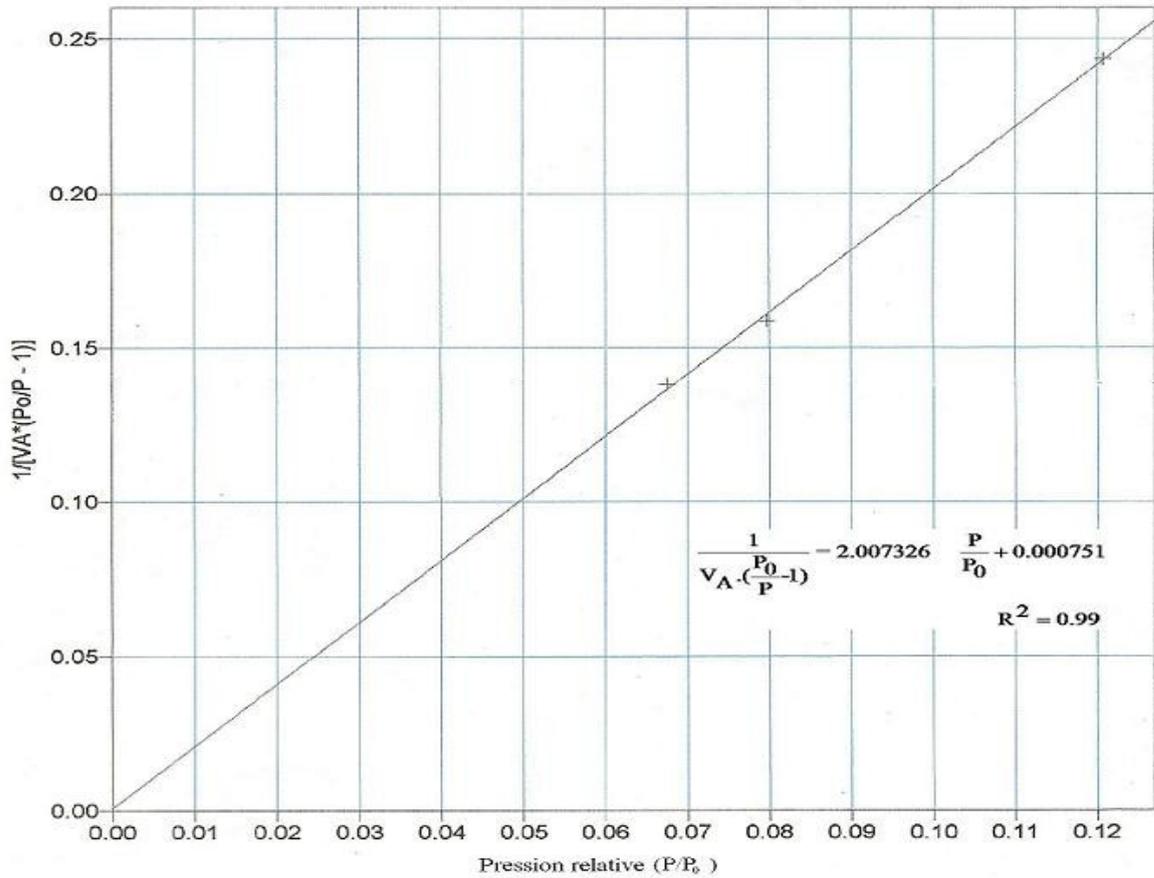
Granulométrie (μm)	≤ 140	140-250	250-560	560-800
Humidité (%)	9,83	9,20	9,18	9,14
d_r	1,55	1,45	1,41	1,40.
d_{app}	0,43	0,51	0,54	0,55
Porosité	0,73	0,62	0,60	0,58
V.P.T ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	1,68	1,27	1,14	1,1

Les résultats obtenus montrent que:

- ✓ le biosorbant est faiblement hygroscopique.
- ✓ la biomasse traitée est plus dense que la biomasse non traitée.
- ✓ le volume poreux total augmente avec la diminution de la granulométrie. Ceci s'explique par le fait que la surface de contact diminue avec l'augmentation de la granulométrie. Dans l'ensemble les volumes poreux enregistrés pour la biomasse non traitée sont légèrement plus grands.

1.2/ Calcul de la surface spécifique par BET:

L'adsorption de l'azote moléculaire (N_2) nous donne les tracés représentés sur les figures 16 et 17 pour la biomasse non traitée et la biomasse traitée respectivement.



BET Surface Area Report

Sample: biomasse non traitee

Sample weight: 0.5176 g

Analysis Adsorptive: N2

BET Surface Area: 2.168 ± 0.07599 m²/g

Slope: 2.007326 ± 0.070096

Y-Intercept: 0.000751 ± 0.006461

C: 2673.844016

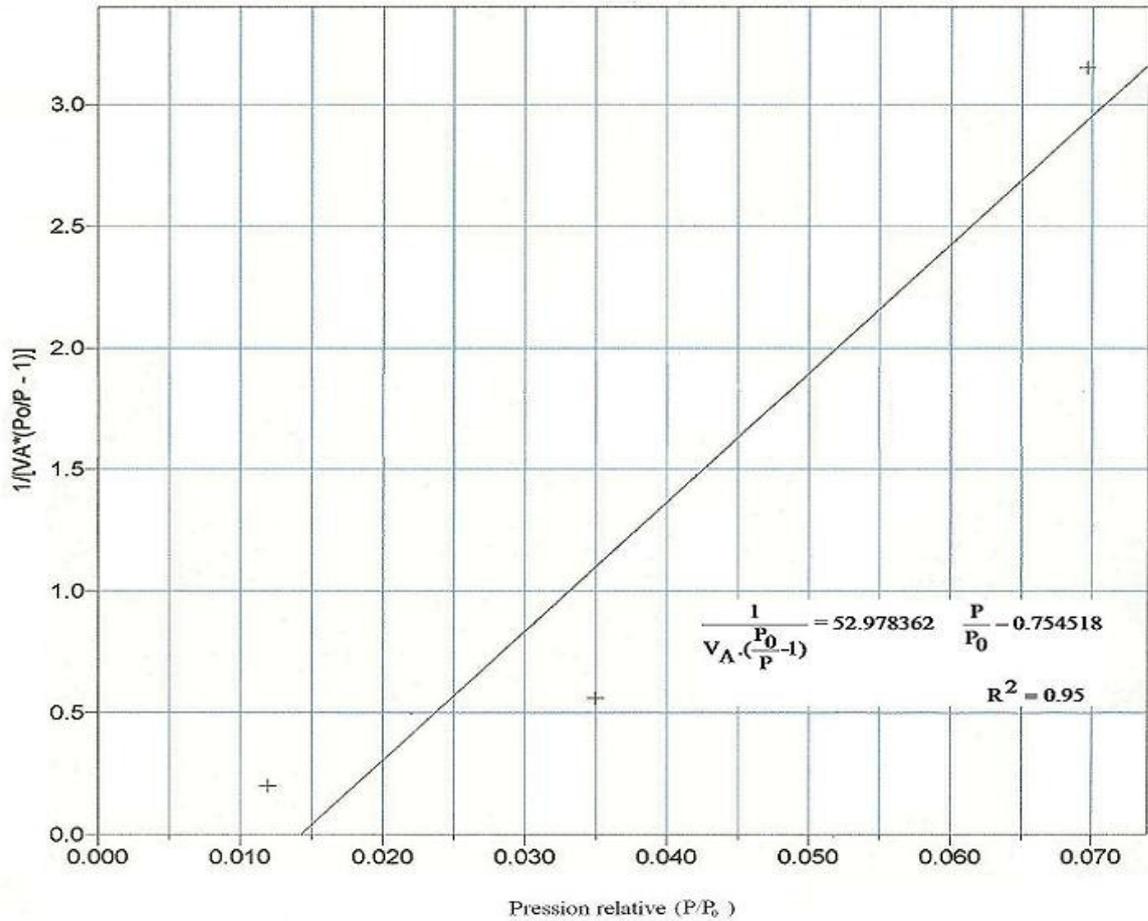
VM: 0.497989 cm³/g STP

Correlation Coefficient: 9.993909e-01

Molecular Cross-section: 0.1620 nm²

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[VA*(Po/P - 1)]
0.067583736	0.5250	0.138071
0.079730155	0.5461	0.158646
0.120687126	0.5637	0.243501

Figure 16 : Calcul de la surface spécifique de la biomasse native par BET.



BET Surface Area Report

Sample: Biomasse Traitee

Sample Weight: 0.4652 g

Analysis Adsorptive: N2

BET Surface Area: 0.08336 ± 0.02585 m²/g

Slope: 52.978362 ± 16.176261

Y-Intercept: -0.754518 ± 0.736264

C: -69.214820

VM: 0.019148 cm³/g STP

Correlation Coefficient: 9.564099e-01

Molecular Cross-section: 0.1620 nm²

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[VA*(Po/P - 1)]
0.011916844	0.0602	0.200489
0.034979889	0.0648	0.559593
0.069636628	0.0238	3.150111

Figure 17 : Calcul de la surface spécifique de la biomasse traitée par BET.

Il apparaît clairement que la surface spécifique de la biomasse native est beaucoup plus grande de celle de la biomasse traitée à la soude (NaOH 0,1N) car le rapport $S_{BN}/S_{BT} = 26$. Le traitement à la soude réduit donc la surface spécifique de la biomasse.

2/ CARACTERISATION CHIMIQUE DU BIOSORBANT:

2.1/ Détermination du caractère acido-basique du biosorbant:

Le pH du biosorbant diffère selon le mode de son traitement, une biomasse lavée séchée, tamisée et non traitée au NaOH est acide, alors qu'une biomasse traitée à la soude présente un caractère basique (**Fig.18**).

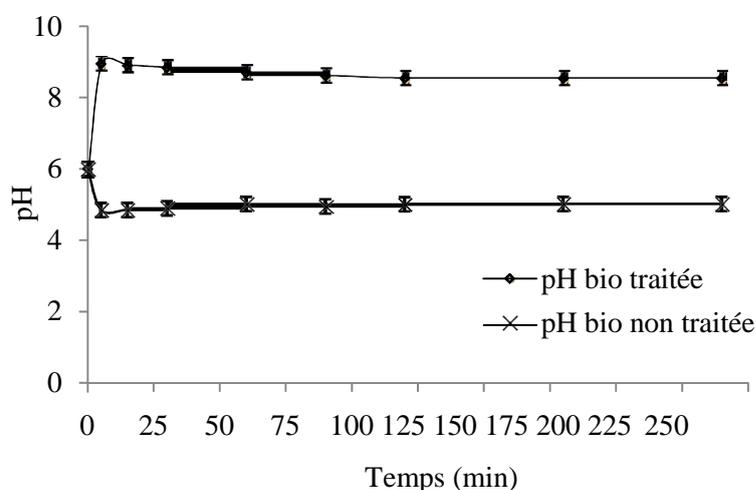


Figure 18: Détermination du caractère acido-basique des deux types de biomasse. $V=250$ ml, $\omega=250$ rpm, $T=25^{\circ}\text{C}$, $m=7\text{g.L}^{-1}$.

Le caractère acido-basique du biosorbant influence directement le pH du milieu au cours de la biosorption. Il a donc une influence sur le nombre et la nature chimique des groupements impliqués dans la liaison des cations métalliques. La teneur en biomasse choisie (7 g.L^{-1}) n'est qu'un exemple qui permet une comparaison entre les caractères acido-basiques des deux types de biomasses. Des teneurs plus importantes (10 g.L^{-1} et 25 g.L^{-1}) –optima obtenus pour la biosorption du zinc et de l'aluminium respectivement- ont une influence plus importante sur le pH du milieu. Les pH finaux enregistrés pour une teneur de 10 g.L^{-1} sont de $4,8\pm 0,2$ et $8,8\pm 0,2$ dans le cas de la biomasse native et la biomasse traitée respectivement. Dans le cas d'une teneur de 25 g.L^{-1} , le pH du milieu évolue vers des valeurs de $4,6\pm 0,2$ et $9,4\pm 0,2$.

2.2/ Détermination des taux de la matière organique et de la matière minérale:

Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure 19**. L'analyse effectuée sur notre biosorbant traité et non traité montre que la matière organique représente la proportion la plus importante correspondant à la fraction supposée être impliquée dans le phénomène d'adsorption. Cependant, la biomasse non traitée semble être plus riche en matière organique, et la biomasse traitée est plus riche en matière minérale qui peut être les traces de NaOH non éliminés par les lavages.

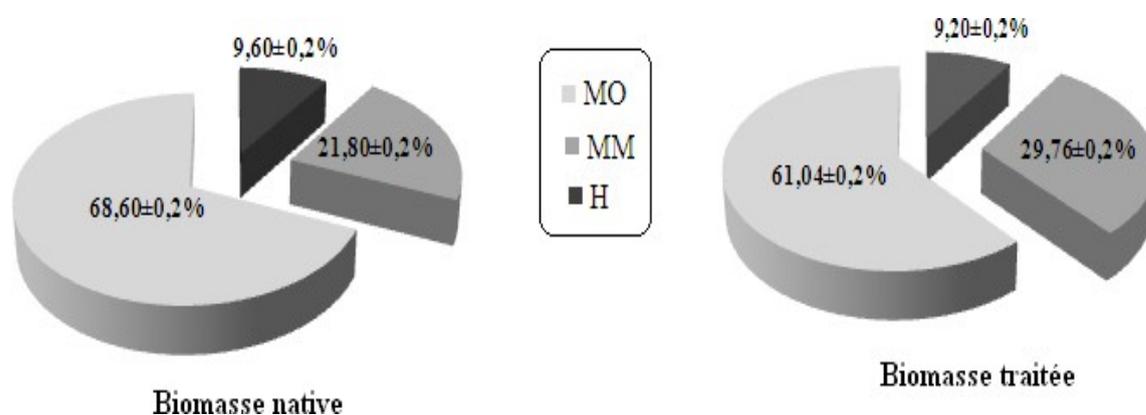


Figure 19: Taux en matière organique (MO), en matière minérale (MM) et en humidité (H) au niveau des deux types de biomasse.

2. 3/ Détermination du taux de lipides en surface :

L'extraction des lipides de la biomasse avant et après traitement révèle que la biomasse non traitée est plus riche en lipides (**Fig.20**). Le traitement à la soude élimine les lipides situés à la surface et rend la biomasse plus hydrophile. Cependant, une partie de la matière organique responsable du phénomène de biosorption (via ses groupements phosphoryles) a été éliminée. Cette suggestion a été évoquée par *Adour et al (1999)* [13].

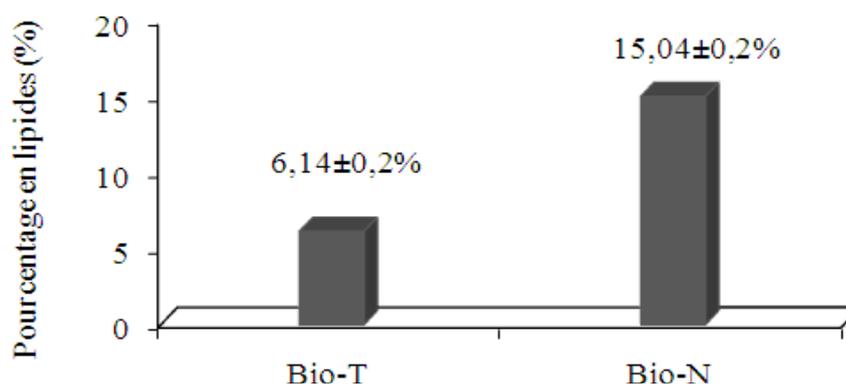


Figure 20: Détermination du taux de lipides en surface au niveau du biosorbant traité (Bio-T) et non traité (Bio-N).

2.4/ Analyse du spectre infrarouge:

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) sont représentés sur les figures 21, 22. L'analyse spectroscopique infrarouge nous a permis d'identifier des groupements fonctionnels, principalement organiques, constituant la biomasse. Ces derniers sont en parfaite conformité avec la composition chimique donnée par la littérature [91, 96-99]. Les principaux groupements sont: hydroxyles, méthyles, carboxyles, amines, thiols et les groupements phosphates.

Les spectres correspondant aux deux biomasses présentent des profils presque identiques, sauf que pour celui de la biomasse non traitée, on note un pic supplémentaire à 1226 cm^{-1} correspondant soit à la vibration typique de la liaison C-OH des groupements phénoliques ou à la vibration typique de la liaison P=O des groupements phosphoryles. Nous signalons aussi un nombre important des pics correspondant aux deux fonctions OH et COOH au niveau du spectre de la biomasse traitée.

Ces constatations suggèrent que le traitement à la soude 0,1N pourrait éliminer les lipides situés à la surface [12, 13], ce qui diminue le nombre des groupements phosphoryles et fait apparaître le peptidoglycane porteur des groupements OH au niveau des cycles glucidiques et les groupements COOH au niveau du tétra-peptide. Il ne faut pas oublier l'action dénaturante du traitement basique sur les protéines membranaires qui pourrait avoir un effet non négligeable sur l'apparition des groupements polaires (COOH et OH) face l'environnement hydrophile tout en enfonçant les structures hydrophobes (noyau aromatiques du Tryptophane, Phénylalanine, Tyrosine) vers l'intérieur de la molécule protéique.

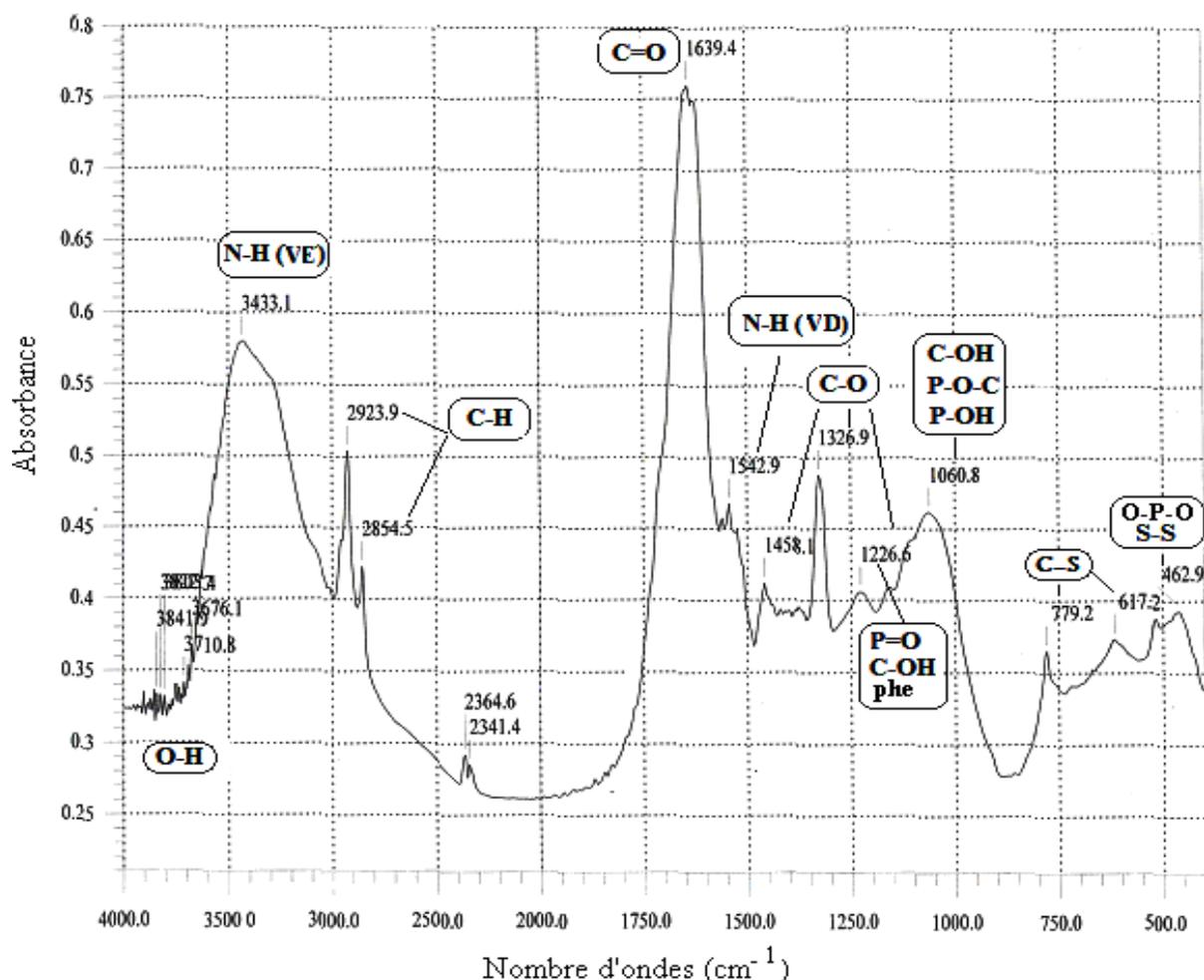


Figure 21: Spectre infrarouge enregistré pour la biomasse non traitée. VA : Vibration d'allongement, VD : Vibration de déformation. Pastille en KBr (1mg de biomasse dans 300mg de KBr). Balayage entre 500 et 4000 cm^{-1} .

Données [127]:

O-H (alcool ou phénol) : [3700-3500]^{VA} et [1420-1330]^{VD}; **C-OH** des groupements phénol : [1260-1000]^{VA}; **N-H** au niveau de -NH₂ (amine I^{aire}) : [3500-3300]^{VA} et [1650-1580]^{VD}; **N-H** au niveau de l'amide (I^{aire} et II^{aire}): [3540-3140]^{VA} et [1650-1515]^{VD}; **C-N** de R-NH₂ (amine I^{aire}) : [1340-1250]^{VA}; **C-H** des chaînes aliphatiques et des groupements CH₃: [3000-2840]^{VA} et [1450, 1375]^{VD}; **C-H** des Chaînes aromatiques: [3100-3000]^{VA}; **C=O** des groupements COOH : [1725-1700]^{VA}, parfois trouvés [1665-1680]^{VA}; **C-O** des COOH : [1320-1210]^{VA}, **O-H** des acides carboxyliques: [1440-1395]^{VD}; **P-O-C** des groupements phosphoryles : [1090-1030]^{VA}; **O-P-O** des groupements phosphoryles : [590-440]^{VA}; **Liaisons S-S** : [550-450]^{VA}; **C-S** des groupements C-SH et -CS-S-C- : [705-570]^{VA}.

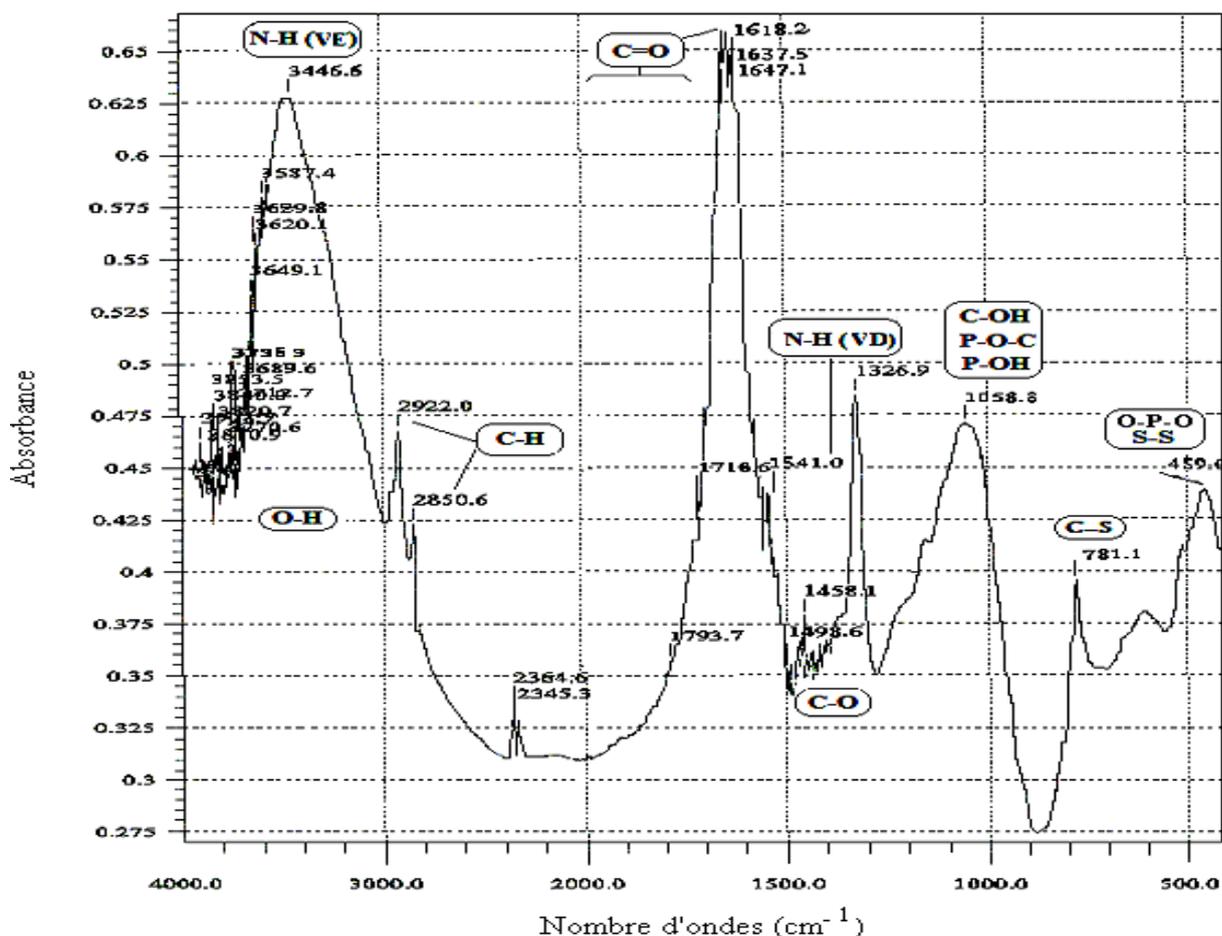


Figure 22: Spectre infrarouge enregistré pour la biomasse traitée VA : Vibration d'allongement, VD : Vibration de déformation. Pastille en KBr (1mg de biomasse dans 300mg de KBr). Balayage entre 500 et 4000 cm^{-1} .

Données [127]:

O-H (alcool ou phénol) : $[3700-3500]^{\text{VA}}$ et $[1420-1330]^{\text{VD}}$; **C-OH** des groupements phénol : $[1260-1000]^{\text{VA}}$; **N-H** au niveau de -NH₂ (amine I^{aire}) : $[3500-3300]^{\text{VA}}$ et $[1650-1580]^{\text{VD}}$; **N-H** au niveau de l'amide (I^{aire} et II^{aire}) : $[3540-3140]^{\text{VA}}$ et $[1650-1515]^{\text{VD}}$; **C-N** de R-NH₂ (amine I^{aire}) : $[1340-1250]^{\text{VA}}$; **C-H** des chaînes aliphatiques et des groupements CH₃ : $[3000-2840]^{\text{VA}}$ et $[1450, 1375]^{\text{VD}}$; **C-H** des Chaînes aromatiques: $[3100-3000]^{\text{VA}}$; **C=O** des groupements COOH : $[1725-1700]^{\text{VA}}$, parfois trouvés $[1665-1680]^{\text{VA}}$; **C-O** des COOH : $[1320-1210]^{\text{VA}}$, **O-H** des acides carboxyliques: $[1440-1395]^{\text{VD}}$; **P-O-C** des groupements phosphoryles : $[1090-1030]^{\text{VA}}$; **O-P-O** des groupements phosphoryles : $[590-440]^{\text{VA}}$; **Liaisons S-S** : $[550-450]^{\text{VA}}$; **C-S** des groupements C-SH et -CS-S-C- : $[705-570]^{\text{VA}}$.

2.5/ Courbes de titrage:

Les courbes du titrage acido-basique de la biomasse sont représentées sur la **figure 23** pour la biomasse non traitée et sur la **figure 24** pour la biomasse traitée.

La courbe de titrage de la biomasse non traitée est complexe (**Fig.25**). Elle est caractérisée par la présence de trois points d'inflexions (à pH=3,1; pH=7,13 et pH=9,52) qui correspondent aux pKa des groupements présents à la surface : nous notons donc l'apparence nette des groupements carboxyle, phosphate et hydroxyle (**Annexe II**).

La courbe correspondante à la biomasse traitée possède trois points d'inflexions aux pHs 2,90; 3,96 et 10,60 qui correspondent aux valeurs de pKa des groupements carboxyles (COOH) et hydroxyles (OH) (**Annexes II**).

Nous notons donc une différence remarquable entre les deux courbes, marquée par l'absence des points de demi-titrations ainsi que les points d'équivalences des groupements phosphates au niveau de la courbe de titrage de la biomasse traitée. Ceci nous confirme une fois de plus que la surface de la biomasse traitée est pauvre en lipides.

Afin de calculer le nombre d'un groupement donné par gramme de biosorbant (en mmol.g⁻¹), il faut tirer les volumes d'équivalences à partir des courbes de titration. Nous avons donc :

$$[\text{g r o u p e m e n t}] = \frac{V_{i \text{ e q}} \times N}{m} \quad (29)$$

Les tableaux 9 et 10, résument le nombre de moles de chaque groupement par unité de masse au niveau de la biomasse native et la biomasse traitée respectivement: Nous constatons que les groupements carboxyles sont les plus prédominants au niveau de la biomasse native, les rapports (COOH/-H₂PO₃) et (COOH/OH) sont de (1,83).

Nous constatons, que le rapport entre les nombres des groupements carboxyles chez la biomasse traitée et la biomasse native est de 1,63. La biomasse traitée est donc plus riche en groupements carboxyles. Il en est de même pour les groupements hydroxyles : le rapport (N(OH_{BT})/N(OH_{BN})) est de 2,66.

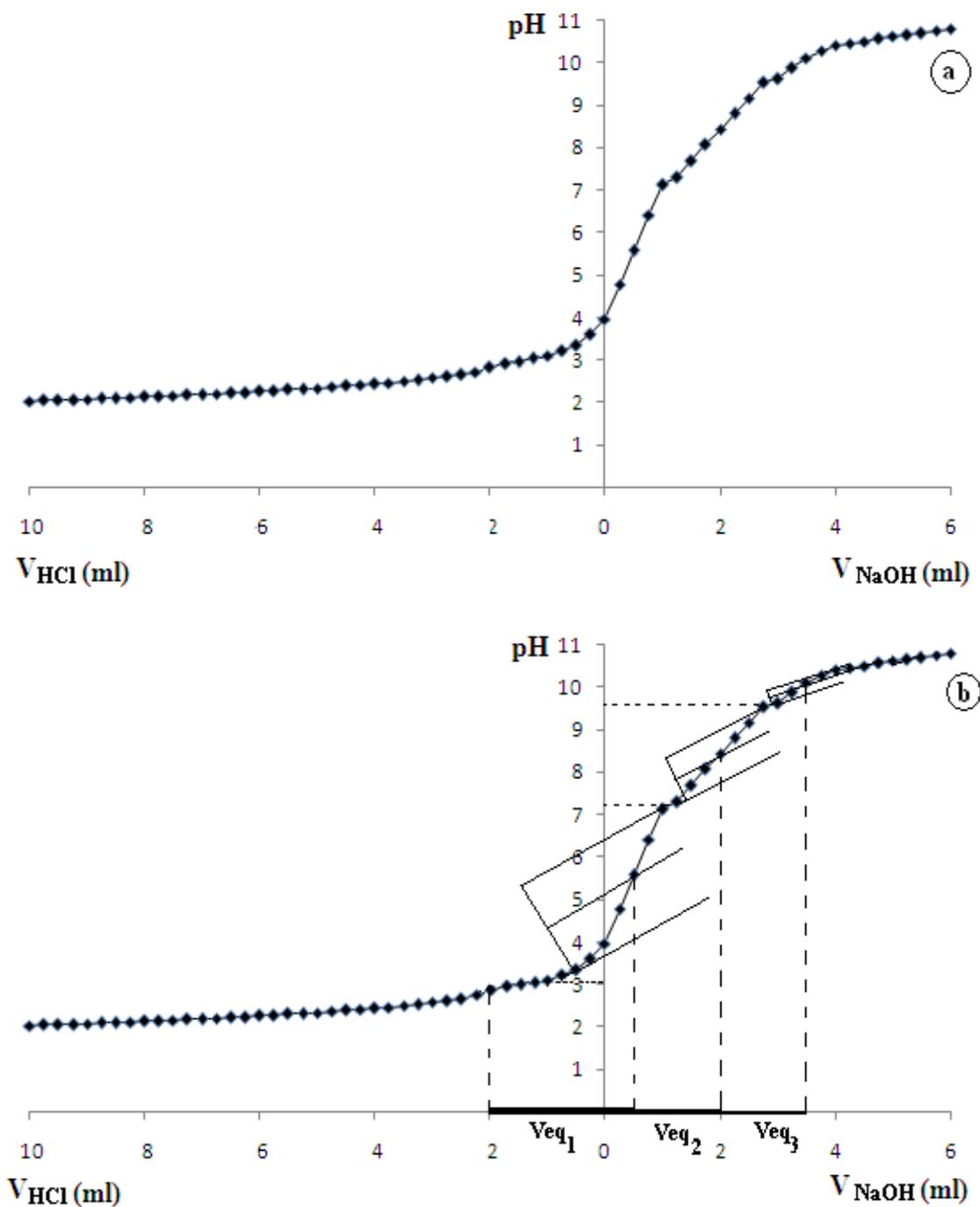


Figure 23: Courbe du titrage acido-basique de la biomasse non traitée.
a: Allure générale de la courbe, b : Extrapolation des pKa et des volumes d'équivalences.

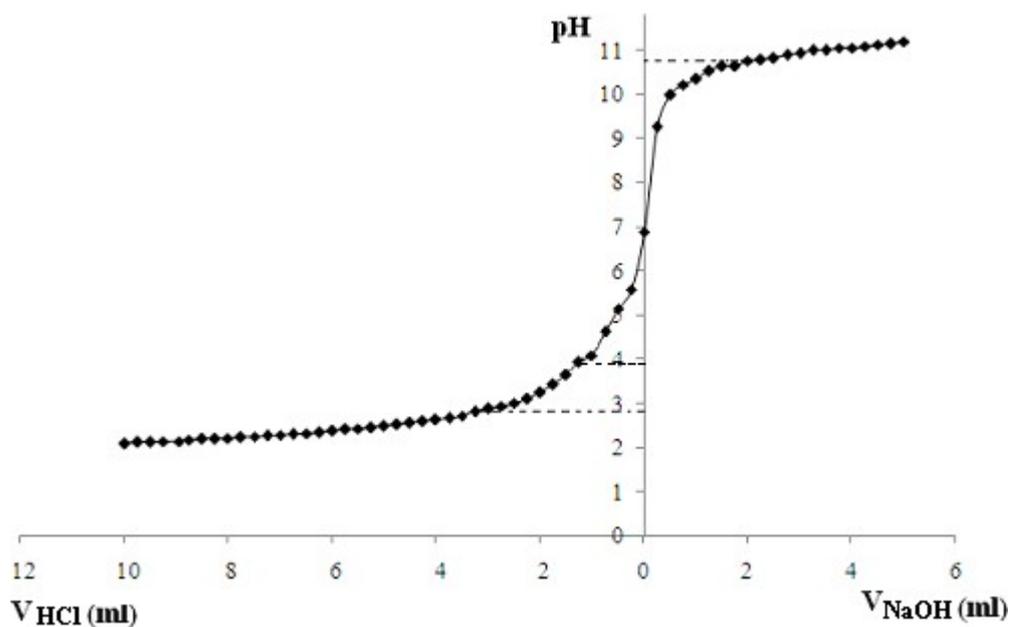


Figure 24: Courbe du titrage acido-basique de la biomasse traitée.

Tableau 9: Nombre de chaque groupement par gramme de biomasse native.

pKa	Groupement probable	V _{eq} (mL)	(V _{1/2 titration} *2)	[Groupement] (mmol.g ⁻¹)
3,1	COOH	2,5 (2+0,5)	1,5*2=3	1,25-1,5 (1,375)
7,13	pK ₂ des – H ₂ PO ₃	1,5 (2-0,5)	0,75*2=1,5	0,75
9,52	OH	1,5 (3,5-2)	0,75*2=1,5	0,75

Tableau 10: Nombre de chaque groupement par gramme de biomasse traitée à la soude.

pKa	Groupement probable	V _{1/2 titration}	V _{eq} (mL)	[Groupement] (mmol .g ⁻¹)
2,9	COOH	1-1,25	2-2,5	1-1,25
3,96	COOH	1	2	1
10,6	OH	2	4	2

3/ BIOSORPTION DE L'ALUMINIUM, DU CUIVRE ET DU ZINC SUR *S. rimosus*:

3.1/ Cas de l'Aluminium:

3.1.1/ Cinétique de biosorption:

a- Effet de la granulométrie :

La taille des particules adsorbantes affecte sensiblement la vitesse de l'accumulation et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La cinétique de biosorption des cations Al(III) devient plus rapide avec la diminution du diamètre des particules (**Fig.25a**). Ceci est expliqué par l'augmentation de la surface externe (la diminution de la taille des grains implique une augmentation du flux traversant la couche limite externe) et par une accessibilité plus facile des sites et en réduisant l'étape de diffusion superficielle [12].

Les capacités de fixation de l'aluminium sont inversement proportionnelles à la granulométrie (**Fig.25b**). Cependant, les capacités totales d'adsorption à l'équilibre ont des valeurs très proches pour les différentes granulométries (résultat non montré) indiquant que les sites actifs ont été atteints mais néanmoins avec une vitesse de diffusion intra- granulaire pénalisant les grosses particules: La diffusion intra particulaire contrôle la cinétique de fixation mais pas l'équilibre du soluté entre les deux phases [100, 110]. Nous notons que les contraintes de la diffusion n'affectent pas significativement la fixation des cations métalliques comparées avec le phénomène majeur limitant qui est la saturation du solide. Ces résultats sont similaires à ceux de *Texier et al (2002)* [108] ; *Jansson- charrier et al (1994)* [109].

Les meilleures cinétiques de biosorption de l'aluminium ont été observées pour les trois plus fines granulométries. Toutefois, bien qu'ayant donné des résultats satisfaisants, les gammes : $\leq 140 \mu\text{m}$ et $]140 - 250] \mu\text{m}$ présentent des inconvénients car ils peuvent causer des contraintes à l'échelle industrielle (ex : colmatage). Le choix de la gamme $]250 - 560] \mu\text{m}$ repose sur le fait qu'elle présente une capacité d'adsorption assez proche de celles des deux gammes inférieures ($q=1,25 \text{ mg de Al (III) } \cdot \text{g}_N^{-1}$ au bout de 120min) (**Fig.25b**) avec un bon comportement mécanique du biosorbant.

La gamme de granulométrie « $]250-560]$ » est optimale. Elle constitue un compromis entre la qualité sorptive et le comportement mécanique.

b- Effet de la teneur en biosorbant :

L'évolution du taux d'élimination (obtenu après 180 min de contact) pour les différentes teneurs en biosorbant montre une fixation dépendante de la quantité de ce dernier, soit une augmentation de l'accumulation des cations Al(III) avec la masse de biosorbant introduite (**Fig.26a, b**). Une plus grande teneur en biosorbant offre une surface de contact plus grande.

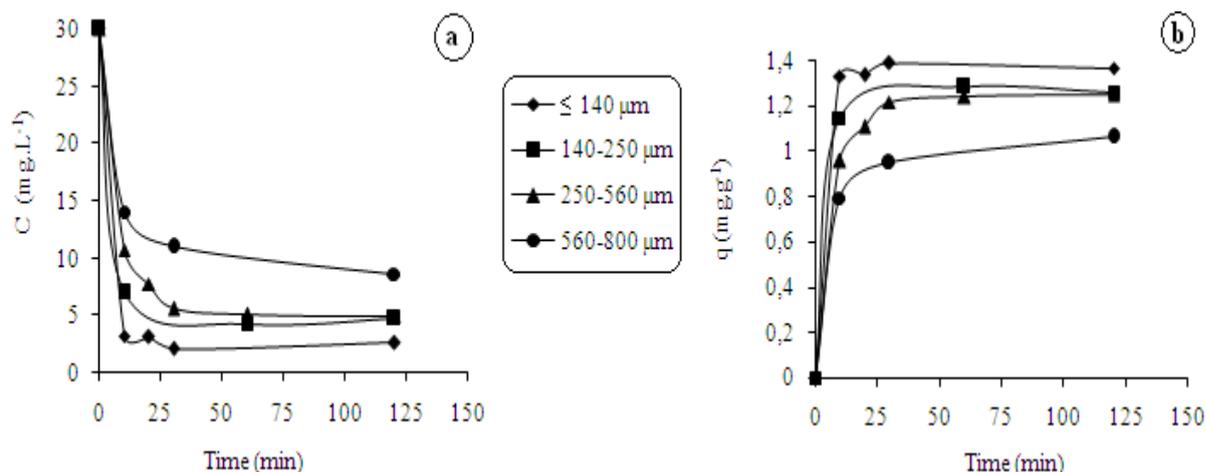


Figure 25 : Influence de la granulométrie sur la cinétique de biosorption de l'aluminium sur une biomasse non traitée de *S. rimosus*. a: Concentrations en fonction du temps, b: Capacités en fonction du temps. $C_0=30 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $\text{pHi}=3,98$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=20 \text{ g.L}^{-1}$.

Un palier caractéristique apparaît signifiant qu'une augmentation supplémentaire de la masse du biosorbant n'induit pas une élévation du taux d'élimination du métal (**Fig.26c**). *Al-ashah et Duvnjak (1995) [128]* ont attribué ce palier aux interactions électrostatiques entre les groupements fonctionnels des surfaces cellulaires. Ce palier correspondant au taux maximum d'élimination des cations métalliques. Il est obtenu à partir d'une concentration de 25 g.L^{-1} pour une concentration initiale de $30 \text{ mg d'Al(III).L}^{-1}$. En pratique, il n'est donc pas utile d'augmenter la teneur du biosorbant au delà de ces limites.

La quantité d'aluminium fixée par gramme de biosorbant en fonction du temps diminue pour des teneurs croissantes en biomasse : l'augmentation de la teneur en biomasse dans la suspension diminue le rapport de la quantité de métal fixée par gramme de biomasse (**Fig.26b**).

Bien que la réduction de la concentration en biosorbant dans la suspension augmente le rapport de la quantité de métal fixé par gramme de biosorbant, les grandes teneurs restent en pratique les plus intéressantes du fait qu'elles aboutissent à une baisse significative de la concentration résiduelle des cations et de la biodisponibilité croissante de sites réactionnels facilitant le phénomène d'adsorption. Cependant, le choix de la teneur limite optimale peut tenir compte dans certains cas des conditions opératoires. Pour *Kogej et Pavko (2001) [85]*, l'optimum est un compromis entre le taux d'adsorption et la qualité de l'agitation dans le réacteur; les teneurs élevées retardent l'agitation du milieu.

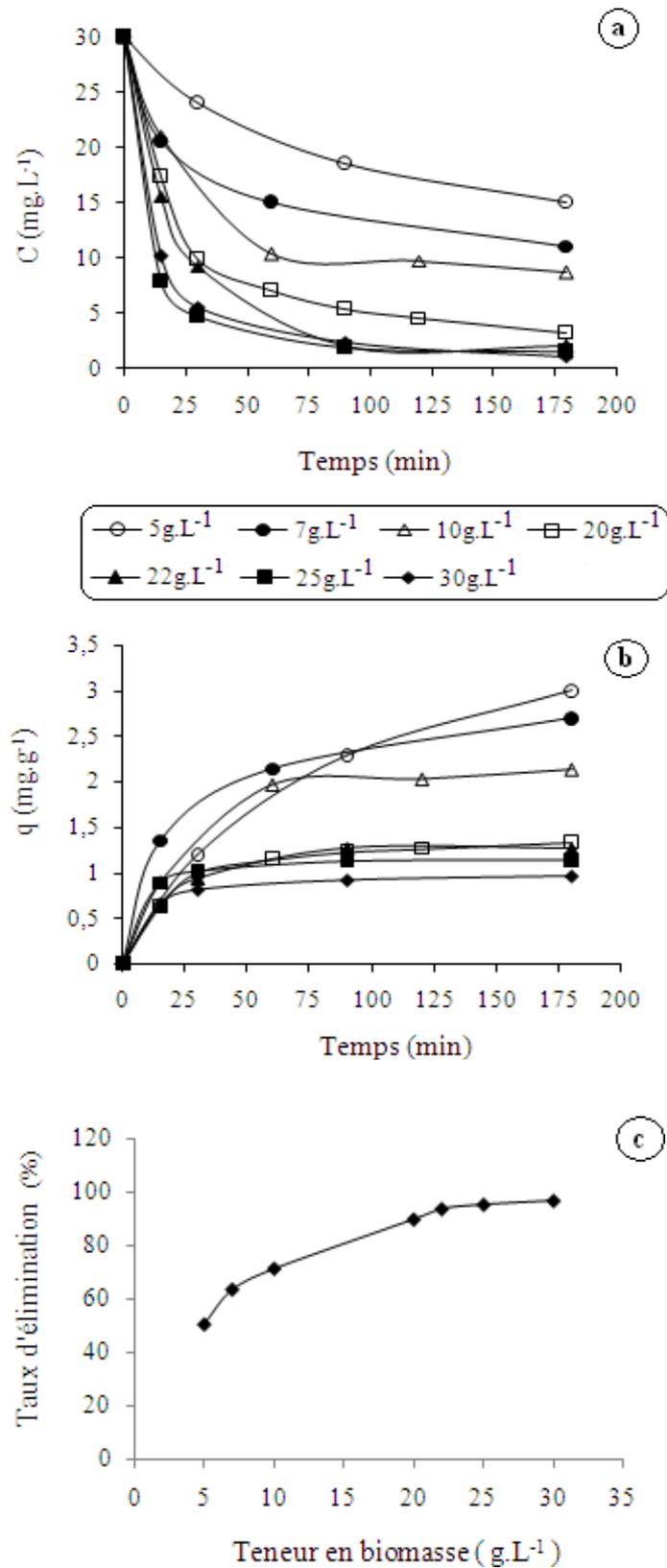


Figure 26: Influence de la teneur en biomasse sur la cinétique de biosorption de l'aluminium sur une biomasse non traitée de *S. rimosus*. a, b: Cinétique de biosorption de l'aluminium. c: Taux d'élimination obtenu après 3h de contact. Granulométrie: $[250-560] \mu\text{m}$, $C_0=30 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $\text{pHi}=3,98$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$.

Selon *Marulanda et al (2000)* [84], l'utilisation d'une biomasse traitée de *Cyanidium caldarium* à raison de 5 g.L⁻¹ révèle une capacité d'adsorption de 1,4 mg d'Al(III).g⁻¹ de biomasse. Dans les mêmes conditions, la capacité obtenue avec la biomasse non traitée *S. rimosus* est de 3 mg d'Al(III).g⁻¹ (**Fig.26b**) avec un taux d'élimination de 50,1% (**Fig.26c**). Pour la teneur optimale (25 g.L⁻¹), la capacité enregistrée est de 1,14 mg d'Al(III).g⁻¹ (**Fig.26b**) avec un taux d'élimination meilleur estimé de 95% (**Fig.26c**).

c- Effet de l'agitation:

Les résultats obtenus (**Fig.27**) montrent, qu'après 3 heures de contact, les concentrations résiduelles en Al(III) obtenues sont très proches pour les différentes vitesses d'agitation (**Fig.27a**). Dans nos conditions opératoires, la vitesse d'agitation n'influence donc pas significativement la performance du phénomène de biosorption de l'aluminium sur *S. rimosus*. En effet, la vitesse d'agitation de 250 rpm favorise une bonne homogénéisation du milieu, l'établissement de l'équilibre (**Fig.27a**) et améliore la capacité d'adsorption (**Fig.27b, Fig.27c**) contrairement à celle de 50 rpm qui réduit l'homogénéité de la solution et forme un dépôt des grains du biosorbant, ce qui retarde l'établissement de l'équilibre (**Fig.29a**) [12, 14-18, 129]. Quant aux vitesses de 500 et 1000 rpm, nous avons noté des capacités d'adsorption légèrement supérieures (**Fig.27b, Fig.27c**) avec les contraintes relatives au surplus d'énergie dépensée et à la modification de la granulométrie de la biomasse (effritement). La vitesse optimale de 250 rpm s'accorde avec celle rapportée par *Mameri et al (1999)* [12], *Chergui et al (2007)* [14], *Selatnia et al (2004)* [15-18] qui signalent un déclin de la capacité d'adsorption au delà de 250 rpm à cause du phénomène de Vortex qui survient.

Selon *Dilek et al (2002)* [129], la capacité d'adsorption de Ni(II) sur une biomasse de *Polyporus versicolor* augmente avec la vitesse de l'agitation; le temps d'équilibre est atteint rapidement. Cette augmentation est sensible aux petites variations de l'agitation (entre 0 et 200 rpm), au delà de 200 rpm et pour des temps de contact supérieurs à 180 min, la capacité de biosorption décline, ceci a été attribué au phénomène de Vortex.

Une agitation à 250rpm est donc suffisante pour maintenir l'homogénéité Adsorbant-Adsorbât. Son rendement d'élimination est satisfaisant dans les mesures de la faisabilité économique. Cet optimum est appliqué pour la biosorption du zinc et du cuivre.

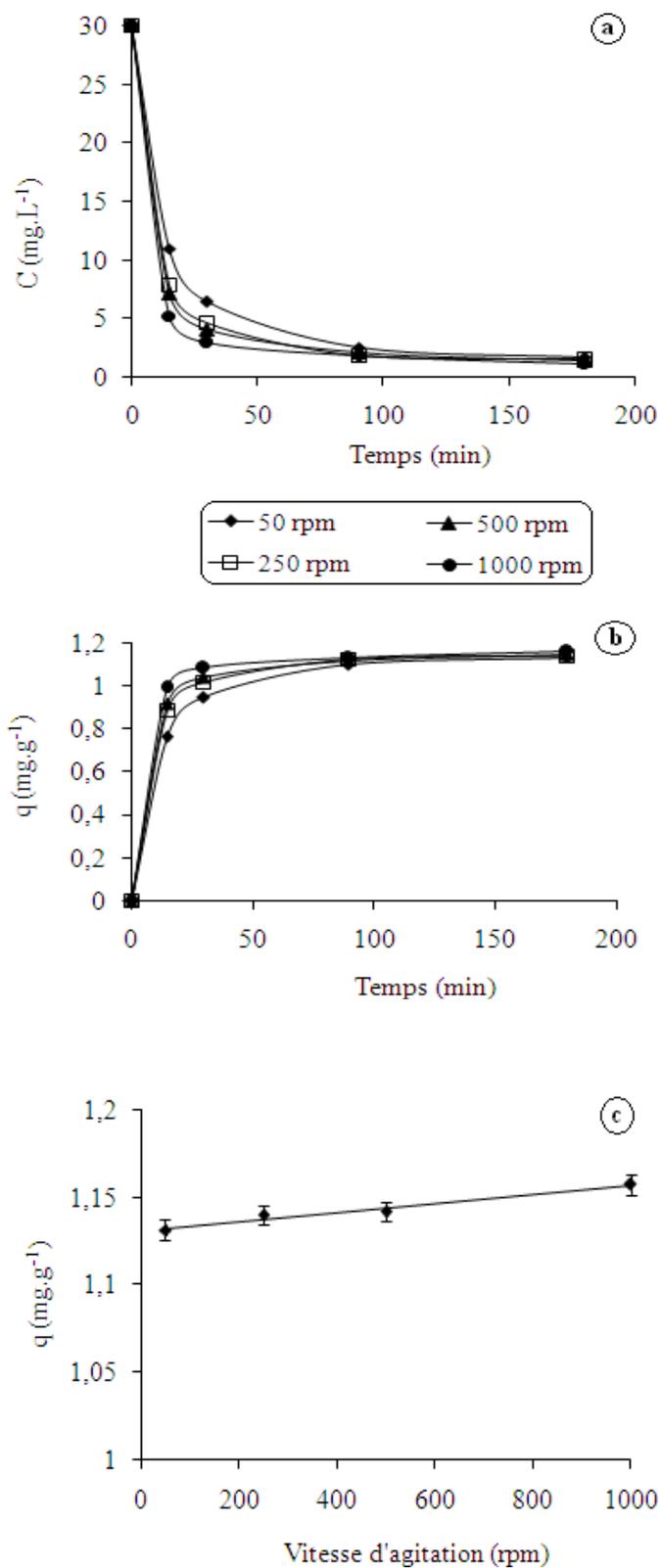


Figure 27: Influence de l'agitation sur la biosorption de l'aluminium sur une biomasse non traitée de *S. rimosus*. a, b : Cinétique de biosorption de l'aluminium; c: capacités obtenues après 3h de contact. Granulométrie: [250-560] μ m, $C_0=30$ mg.L⁻¹, $V=250$ mL, $pH_i=3,98$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=25$ g.L⁻¹.

d- Effet de la température:

La température influe sur la cinétique de fixation des cations Al(III) (**Fig.28**). En effet, plus la température augmente, plus le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est réduit. Cette influence apparaît clairement lorsqu'on passe de 10°C à 25°C, et de 50°C à 80°C mais pas entre 25°C et 50°C (**Fig.28a**). Après 3h de contact, les capacités d'adsorption enregistrées sont proches pour toutes les températures à l'exception de celle de 10°C (**Fig.28b**). La température de 25°C est donc retenue comme température optimale. Des observations similaires ont été décrites par *Dilek et al (2002)* [129] qui signalent une augmentation de la capacité de fixation des ions Ni(II) sur une biomasse fongique plus marquée entre 20°C et 25°C qu'entre 25°C et 35°C. *Strandberg et al (1981)* [130] rapportent un effet positif de la température sur la cinétique et la capacité de biosorption de l'uranium sur *S cerevisiae* qui est plus important entre 20°C et 40°C qu'entre 40°C et 50°C.

Certains auteurs signalent que dans le cas de la biosorption endothermique, l'augmentation de la température a surtout un effet sur l'amélioration de la capacité de biosorption [116, 122, 129-131]: ceci est attribué à l'augmentation du nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant ou la désolvation des espèces adsorbantes et la diminution de l'épaisseur de la couche liante entourant l'adsorbant avec une diminution de sa résistance au transfert de masse. Puisque la diffusion est un processus endothermique, les capacités de biosorption les plus importantes sont observées avec les plus hautes températures; car, le taux de diffusion des ions au cours du transfert de masse externe augmente avec l'augmentation de la température [122, 132]. Cependant certains auteurs ont signalé une diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température suggérant ainsi une adsorption de nature exothermique [117-121, 123-125].

Dans notre étude, à l'exception de la légère augmentation de la capacité de biosorption enregistrée entre 10°C et 25°C, l'influence de la température est limitée surtout à l'augmentation de la diffusion des cations métalliques au sein du biosorbant puisque les concentrations obtenues à l'équilibre sont proches. La biosorption de l'aluminium sur *S. rimosus* non traité semble être donc de nature endothermique puisque nous n'avons pas de diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température (**Fig.28**).

En conclusion, L'amélioration apportée par le chauffage est négligeable devant les dépenses d'énergie. Une température ambiante (25°C) est donc retenue comme optimale.

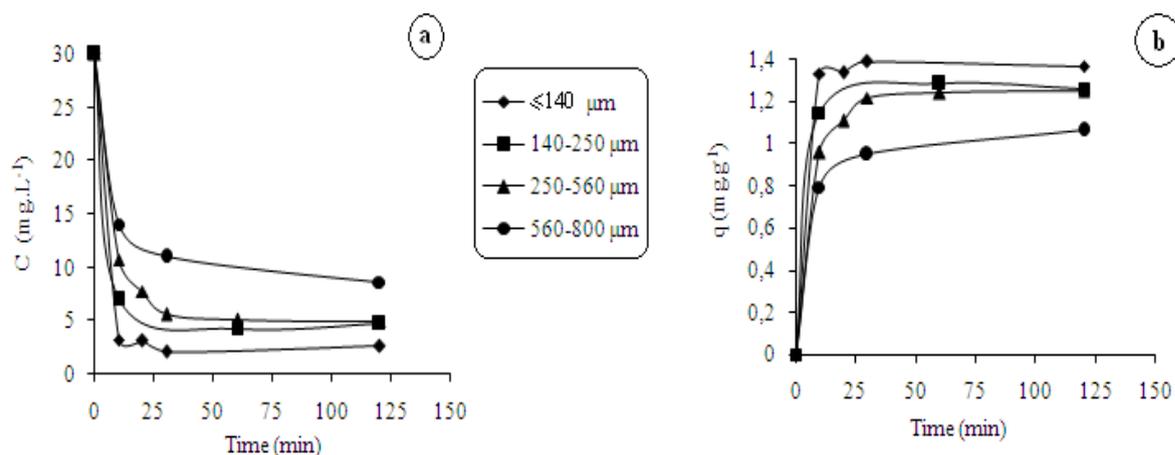


Figure 28: Influence de la température sur la cinétique de biosorption de l'aluminium sur une biomasse non traitée de *S. rimosus*. a : Evolution de la concentration en fonction du temps b : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps. Granulométrie:]250-560]µm, $C_0=30 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $\text{pHi}=3,98$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $m=25 \text{ g.L}^{-1}$.

e- Effet du pH :

Dans cette partie, nous étudions l'effet du pH sur l'adsorption des ions Al(III) sur une biomasse non traitée de *S. rimosus*. A $\text{pHi}=2$, la capacité d'adsorption de cette biomasse est pratiquement négligeable ($0,002 \text{ mg.g}^{-1}$) (**Fig.29a**). Il faut signaler que dans ce cas, le pH durant l'adsorption a légèrement changé et n'a pas dépassé 2,5 (**Fig.29b**). A $\text{pHi}=3$ et $\text{pHi}=4$, la cinétique de biosorption est plus rapide, mais les capacités d'adsorption finales sont voisines ($1,11 \text{ mg.g}^{-1}$), car les pH finaux sont voisins ($\text{pH}\approx 4$).

Ces résultats peuvent être expliqués par la compétition entre les protons H^+ et les cations Al(III). A fortes concentrations ($\text{pH}=2$), les protons transforment complètement les sites actifs sous une forme protonée (COOH), ce qui donne une capacité d'adsorption négligeable. En milieu moins acides ($\text{pH}=3$ et $\text{pH}=4$), nous avons une compétition entre les protons H^+ et les ions Al(III) : les sites carboxyliques commencent à libérer leurs protons et fixer les cations Al(III). Le nombre de sites anioniques est donc plus important et la capacité d'adsorption est améliorée. La biosorption de l'aluminium est aussi testée aux pH maintenus (**Fig.29a**): le $\text{pH}_m=3$ (3-3,1) permet d'avoir 38,68% à 44,26% (une moyenne de 41,47%) des groupements carboxyles sous une forme négative ($\text{P}\% \in \text{O} \Theta = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}}}{1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}}} \cdot 100$), et la valeur moyenne de $\text{pK}_{\text{COOH}}=3,2$, **Annexe II**). La capacité d'adsorption dans ce cas est de $0,62 \text{ mg.g}^{-1}$ (taux d'élimination de 51,83 %). A $\text{pH}_m=4$ (3,96-4,11), 85,19%- 89,04% (une moyenne de 87,11%) des groupements carboxyles sont dissociés et peuvent fixer les cations métalliques. Ceci améliore la cinétique et capacité d'adsorption ($1,16 \text{ mg.g}^{-1}$ avec un taux d'élimination de

96,72%). Le rapport entre les capacités d'adsorption à $pH_m=3$ et $pH_m=4$ est de 1,9. Il est identique à celui calculé avec les pourcentages de dissociation des groupements COOH aux mêmes pHs (1,9 à 2,3- une moyenne de 2,1). Ceci indique que les groupements carboxyles sont majoritairement impliqués dans la biosorption des cations Al(III). De plus, il faut signaler qu'à $pH=2$, les groupements carboxyles sont majoritairement protonés (uniquement 6% est sous une forme négative) mais les groupements phosphoryles sont majoritairement dissociés (76%, $pK_1=1,5$, **Annexe II**). A ce pH, la capacité de biosorption est nulle (0,002 $mg.g^{-1}$): la contribution des groupements phosphoryles dans la biosorption de l'aluminium est donc minime.

Des résultats similaires sont obtenus par *Jansson-Charrier et al (1994) [109]*: la capacité d'adsorption de l'uranium sur *Mucor miehei* est multipliée par 2 entre $pH=3$ et $pH=4$. A faible pH, les protons exercent un effet compétitif pour les sites de fixation. *Sautel et al (1991) [82]*, signalent qu'à $pH=3-4$, une compétition s'effectue entre les protons et les ions Cd^{2+} pour les sites actifs impliqués dans la fixation.

Peu de travaux ont été réalisés sur la biosorption de l'aluminium, vue sa marge étroite de pH permettant sa fixation sans précipitation. *Marulanda et al (2000) [84]* trouvent que la capacité d'adsorption de l'aluminium sur *Cyanadium caldarium* augmente avec l'augmentation du pH de 2 à 4; une capacité maximale est enregistrée à $pH=5$, cependant cette étude n'a pas pris en considération la possibilité de précipitation de l'aluminium à $pH=5$. *Sari et Tuzen (2009) [116]* signalent que la capacité d'adsorption de l'aluminium sur une biomasse de *Padina pavonica* augmente avec l'augmentation du pH: un $pH=4,5$ est sélectionné comme optimal.

En pratique, l'aluminium commence à précipiter entre $pH=4,5$ et $pH=5,0$ (Cf. diagramme solubilité en fonction du pH, page 6). Les groupements fonctionnels majeurs (COOH) sont ionisés à un pH supérieur à $pH=3$. Un pH maintenu à 4 (4-4,25) est le pH retenu: il permet d'avoir la forme cationique soluble de l'aluminium avec un maximum de disponibilité des sites anioniques, nécessaire à la biosorption. Des résultats similaires ont été trouvés par *Al-Muhtaseb et al (2008) [133]*.

3.1.2 / Equilibre de Biosorption (Isotherme de biosorption):

Dans cette partie, nous allons réaliser une étude de l'équilibre de biosorption de l'aluminium sur une biomasse non traitée de *S. rimosus*. Une étude comparative est ensuite réalisée avec la biomasse traitée à la soude 0,1N dans les conditions optimales trouvées pour la biomasse non traitée.

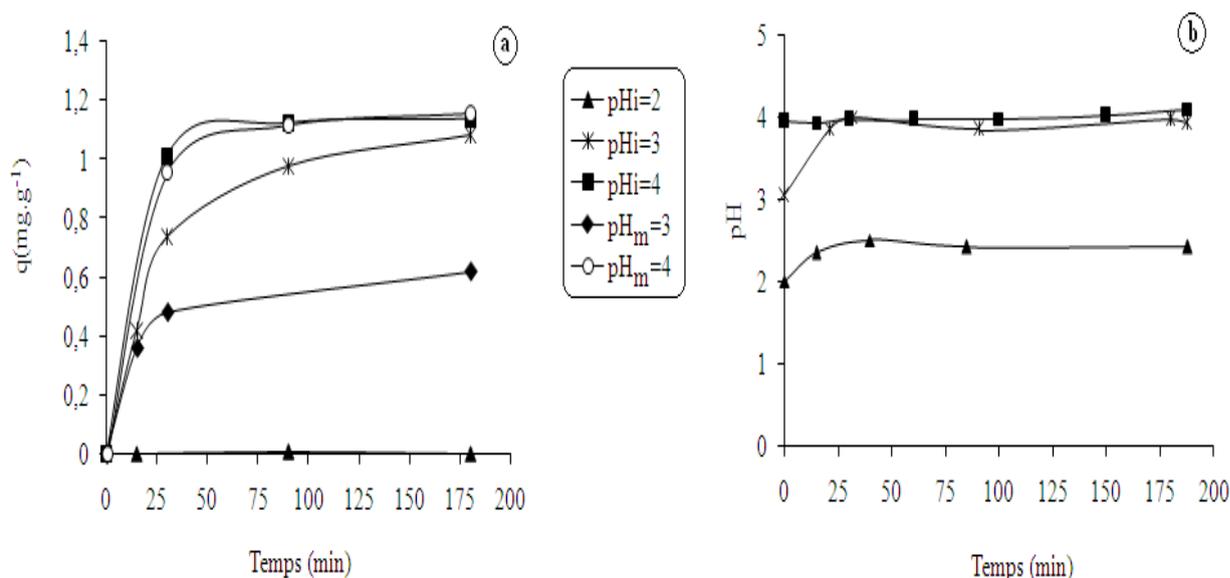


Figure 29: Effet du pH sur la biosorption de l'aluminium sur *S. rimosus* non traité. a : Influence du pH sur la cinétique de biosorption de l'aluminium **b :** Evolution du pH. Granulométrie: $]250-560[\mu\text{m}$, $C_0=30 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=25 \text{ g.L}^{-1}$.

c- Isotherme de biosorption de l'Aluminium sur la biomasse native:

Afin de confirmer la nécessité du maintien du pH à 4, des isothermes d'adsorption sont réalisés à pH maintenu ($\text{pH}_m=4$) et à pH libre ($\text{pH}_i=4$). A pH libre, nous avons observé une diminution du pH. Cette diminution est beaucoup plus prononcée avec l'augmentation de la concentration. Ceci peut être expliqué par le phénomène d'échange ionique entre les protons et les cations Al(III) , la quantité de H^+ libérée est plus importante avec l'augmentation de la concentration. La diminution du pH (de $\text{pH}_i=4$ jusqu'à une moyenne de $\text{pH}=3,24$ à l'équilibre) provoque une réduction des sites de fixation (groupements fonctionnels à l'état dissocié): les capacités d'adsorption obtenues à l'équilibre sont de 1,14 à 6,34 mg.g^{-1} (**Fig.30a**). Un $\text{pH}_m=4$ (4-4,25) est donc nécessaire afin d'exploiter au maximum les groupements fonctionnels situés à la surface. En effet, une amélioration importante des capacités de biosorption à l'équilibre a été observée (q_e est située entre 1,18 et 11,58 mg.g^{-1}) (**Fig.30a**). Les isothermes de biosorption dans les deux cas (pH libre et le pH maintenu) sont de type I: il s'agit d'une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites actifs (**Fig.30a**). Ces isothermes sont traités par trois modèles d'équilibre qui sont : le modèle de Langmuir, de Freundlich et celui de Dubinin–Radushkevich (D–R)) [113-123] (**Fig.30b, c, d**), (**Tableau 11**). La biosorption de l'Aluminium sur une biomasse non traitée de *S. rimosus* correspond bien au modèle de Langmuir (**Fig.30b**). Le coefficient de corrélation (R^2) est de

0,99 (pour $pH_m=4$) et 0,98 (pour $pH_i=4$). Les capacités maximales calculées sont proches de celles obtenues à l'équilibre (**Tableau 11, Fig.30a**), ceci indique que les conditions optimisées sont favorables. L'effet du pH sur la biosorption des cations Al(III) est clairement établi, car nous avons une augmentation des capacités ultimes de $6,6 \text{ mg.g}^{-1}$ (à pH libre, $pH_i=4$) à $11,8 \text{ mg.g}^{-1}$ (à pH maintenu, $pH_m=4$). Nous notons aussi, une diminution de la constante de dissociation (K_d) et donc, une augmentation de l'affinité ($K_{L(pH_m4)}=3.K_{L(pH_i4)}$). L'affinité exprime le degré de l'interaction adsorbant-Al(III), son augmentation indique une meilleure disponibilité des sites de fixation (COO^-) à $pH_m=4$. Il est intéressant de noter que le rapport des capacités d'adsorption ultimes (aux $pH_i=4$ et $pH_m=4$) est proche de celui obtenu à partir des pourcentages des sites carboxyliques à $pH_i=4$ (52,46 %) (Moyenne de pH à l'équilibre est de 3,24) et à $pH_m=4$ (4-4,25) (86,31%-91,81%). *Yang et Volesky (1999) [134]* rapportent une augmentation de la capacité de biosorption de l'uranium sur *Sargassum* en variant le pH de 3,2 à 4. Ceci est accompagné par une augmentation de l'affinité.

Les modèles de Freundlich et de Dubinin–Radushkevich ne sont pas aussi adéquats que celui de Langmuir ($0,90 \leq R^2 \leq 0,96$) (**Fig.30c, d**). La capacité maximale (q_m) calculée par le modèle de Dubinin–Radushkevich à pH libre ($pH_i=4$) est proche de celle obtenue par le modèle de Langmuir (**Tableau 11**). A pH maintenu ($pH_m=4$), q_m est plus importante, ce qui confirme l'augmentation des sites anioniques à pH4; cependant, elle n'est pas compatible avec q_m obtenues par le modèle de Langmuir et q_m expérimentale obtenue à l'équilibre (**Tableau 11, Fig.30a**). Pour le modèle de Freundlich, nous notons une augmentation de K_F à pH maintenu ($K_{F(pH_m4)}=2.K_{F(pH_i4)}$). La valeur de $1/n$ est située entre 0 et 1 indiquant que la biosorption des cations Al(III) sur une biomasse non traitée de *S. rimosus* est favorable sous les conditions de notre étude (**Tableau 11**).

Le modèle de Dubinin–Radushkevich détermine aussi la nature du processus de biosorption. La valeur de l'énergie E (kJ.mol^{-1}) donne une information sur le mécanisme de biosorption (physique ou chimique). Si elle est située entre 8 et 16 kJ.mol^{-1} , le mécanisme de la biosorption est un échange ionique et si $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, la biosorption est dans ce cas de nature physique [**116-123**]. Le calcul de l'énergie de biosorption révèle qu'elle est de $12,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à pH libre et maintenu (**Tableau 11**). Ce résultat suggère que la biosorption de l'aluminium sur une biomasse non traitée de *S. rimosus* s'effectue selon un mécanisme d'échange ionique puisque l'énergie d'adsorption est située entre $8-16 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

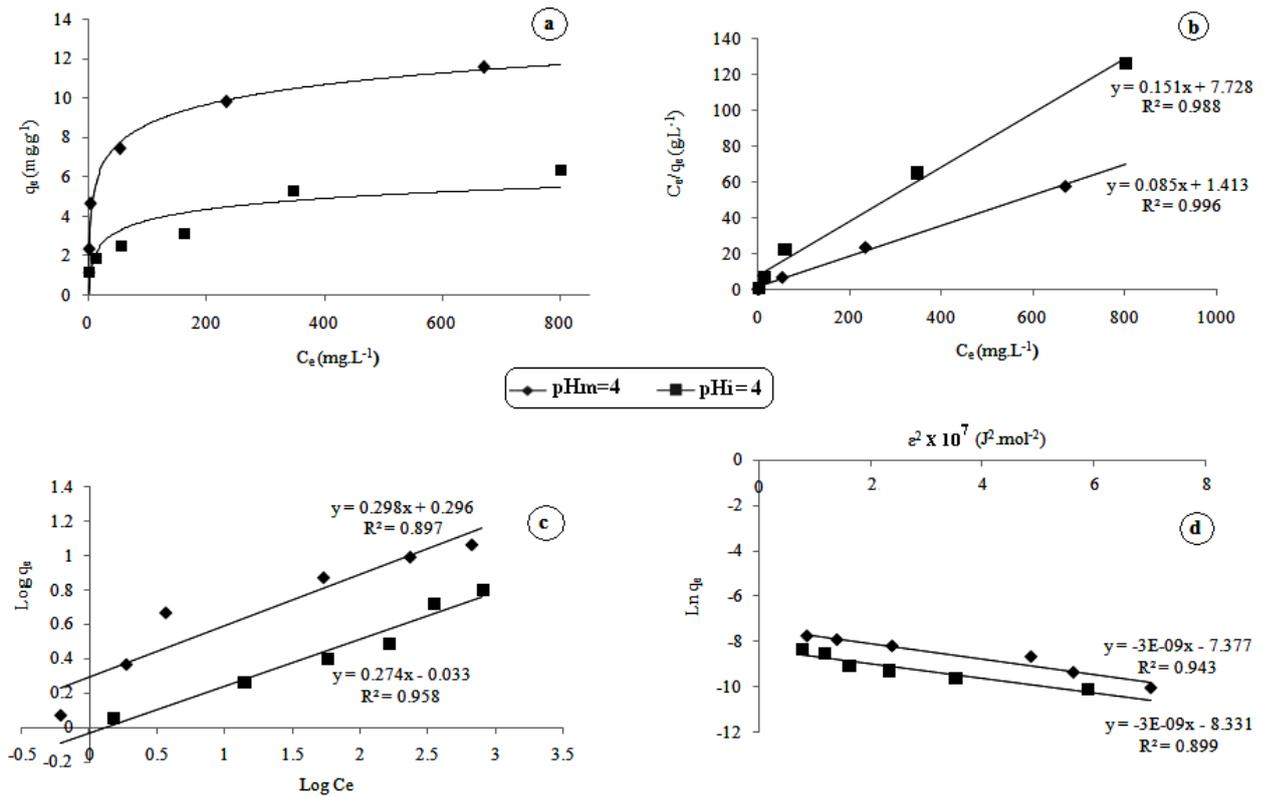


Figure 30 : Isothermes de biosorption de l’aluminium sur *S. rimosus* à pH libre (pHi=4) et pH maintenu (pH_m=4). a: Courbe q_e en fonction de C_e, **b:** Isotherme de Langmuir, **c:** Isotherme de Freundlich, **d:** Isotherme de Dubinin–Radushkevich. Granulométrie:]250-560]µm, V=250 mL, ω=250 rpm, T=25°C, m=25 g.L⁻¹, C₀=(30 mg.L⁻¹-960 mg.L⁻¹).

Tableau 11: Paramètres à l’équilibre liés à la biosorption de l’aluminium sur une biomasse native de *S. rimosus*.

Modèle de Langmuir		Modèle de Freundlich		Modèle de Dubinin–Radushkevich				
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$		$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$		$L \log q_e = \log K_{DR} s + R \log(1 + \frac{1}{C_e})$				
	pH _m =4	pHi=4		pH _m =4	pHi=4			
R²	0,988	0,996	R²	0,897	0,958	R²	0,899	0,943
q_m (mg.g⁻¹)	11,76	6,62	K_F	1,98	0,93	q_m (mol.g⁻¹)	6,25.10 ⁻⁴	2,41.10 ⁻⁴
						q_m (mg.g⁻¹)	16,86	6,5
K_L (L.mg⁻¹)	0,060	0,0195	1/n	0,298	0,274	K_{DR} (mol².J⁻²)	3.10 ⁻⁹	3.10 ⁻⁹
K_d=1/K_L (mg.L⁻¹)	16,66	51,28	n	3,36	3,65	E = (2K_D)^{-0.5} (kJ.mol⁻¹)	12,91	12,91

C_e: Concentration à l’équilibre, q_e: Capacité d’adsorption à l’équilibre, q_m: Capacité maximale, K_L: Constante de Langmuir (affinité), K_F: Constante de Freundlich, K_{DR}: Le coefficient d’activité, ε: Le potentiel de Polanyi.

d- Isotherme de biosorption de l'Aluminium sur la biomasse traitée à la soude 0,1N(Etude comparative):

Selon la caractérisation physico-chimique des deux types de biosorbant, nous constatons que le traitement à la soude a provoqué des transformations physicochimiques au niveau de la biomasse. Bien que la surface spécifique de la biomasse non traitée soit plus importante que celle de la biomasse traitée, son caractère acide pourrait être une cause principale de sa capacité d'adsorption réduite [16, 17]. Une adsorption exercée à pH optimisé pourrait mieux exploiter les sites de fixation en surface. Une étude comparative dans les conditions optimisées est donc nécessaire pour se fixer sur l'utilité du traitement.

Afin de comparer la capacité de biosorption des deux biomasses, nous avons tracé l'isotherme d'adsorption de l'aluminium sur la biomasse traitée à la soude 0,1N, dans les conditions optimales suivantes: Granulométrie:]250-560]µm, $m=25 \text{ g.L}^{-1}$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T^\circ=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_m=4$, $V=250 \text{ mL}$, $C_0=(30 \text{ mg.L}^{-1}-960 \text{ mg.L}^{-1})$. A cause du caractère basique de cette biomasse, le pH du milieu a évolué en faveur de la précipitation de l'aluminium, ce qui a nécessité une stabilisation du pH à 4. L'isotherme est aussi de type I exprimant une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites de fixation (**Fig.31a**). Les mêmes modèles sont appliqués et sont représentés sur les **figures 31b, 31c, 31d**. Les paramètres tirés à partir de ces modèles sont représentés sur le **tableau12**. La biosorption de l'aluminium sur une biomasse traitée de *S. rimosus* correspond bien au modèle de Langmuir (**Fig.31b**). Le coefficient de corrélation (R^2) est de 0,982. La capacité maximale calculée est proche de celle obtenue à l'équilibre (**Fig.31a, 31b, Tableau12**), elle est estimée de 12 mg.g^{-1} . La constante de Langmuir qui correspond à l'affinité K_L est égale à $0,0127 \text{ L.mg}^{-1}$ avec une constante de dissociation de $78,74 \text{ mg.L}^{-1}$. Nous notons que l'affinité « aluminium-biomasse traitée » est plus faible que l'affinité «aluminium-biomasse non traitée» (à pH maintenu ou pH libre), ceci peut être expliqué par la présence des groupements phosphates au niveau de la biomasse non traitée qui ne sont pas directement impliqués dans la fixation de l'aluminium mais ils peuvent contribuer dans la consolidation de sa liaison avec la biomasse.

Les modèles de Freundlich et de Dubinin–Radushkevich ne sont pas aussi adéquats que celui de Langmuir ($0,85 \leq R^2 \leq 0,88$) (**Fig.31c, d**). La capacité maximale (q_m) calculée par le modèle de Dubinin–Radushkevich ($22,66 \text{ mg.g}^{-1}$) est plus importante que q_m expérimentale obtenue à l'équilibre et celle calculée par le modèle de Langmuir (**Tableau 12, Fig.31a, Fig.31b**).

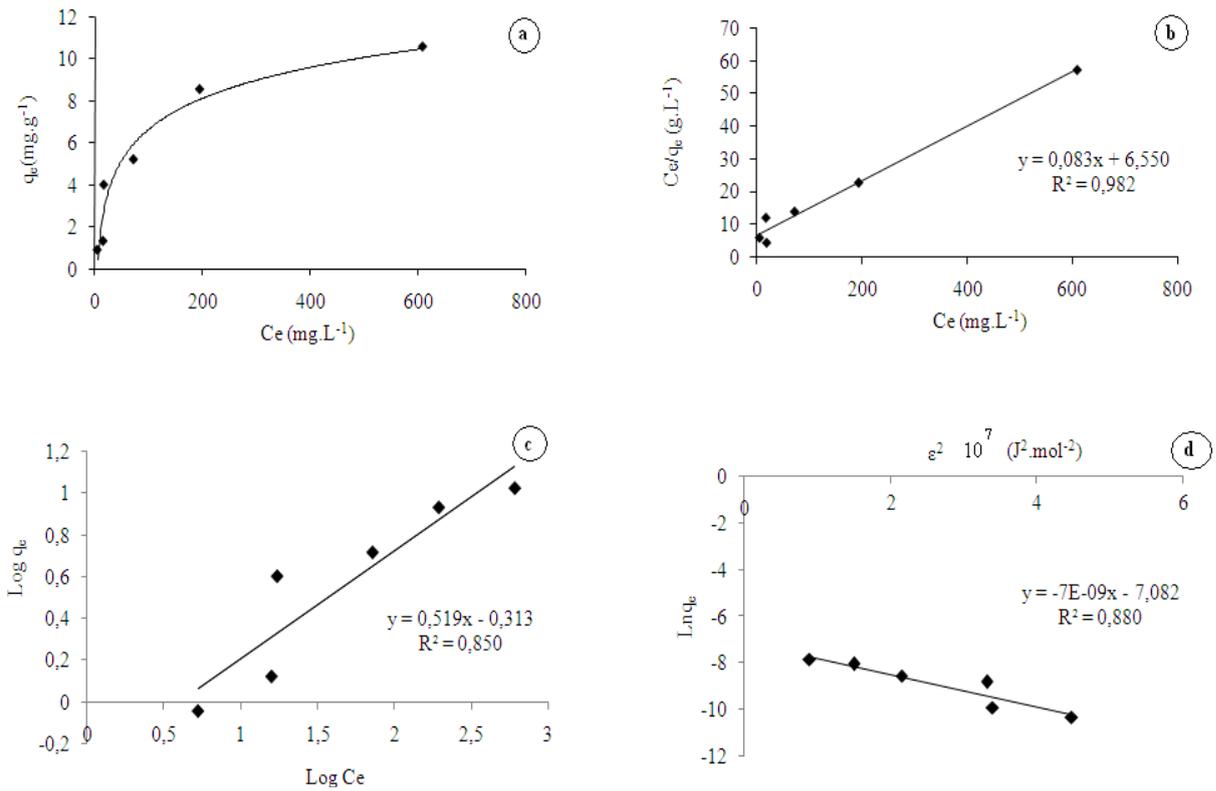


Figure 31 : Isothermes de biosorption de l'aluminium sur *S. rimosus* traité à la soude 0,1N à pH maintenu (pH_m=4). a: Courbe q_e en fonction de C_e, **b:** Isotherme de Langmuir, **c:** Isotherme de Freundlich, **d:** Isotherme de Dubinin–Radushkevich. Granulométrie:]250-560]µm, V=250 mL, ω=250 rpm, T=25°C, m=25 g.L⁻¹. C₀=(30 mg.L⁻¹-960 mg.L⁻¹).

Tableau 12: Paramètres à l'équilibre liés à la biosorption de l'aluminium sur une biomasse traitée à la soude 0,1N à pH_m=4.

Modèle de Langmuir		Modèle de Freundlich		Modèle de Dubinin–Radushkevich	
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$		$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$		$L q_e = 1 q_m - K_{DR} S^2$	$s = R T n (1 + \frac{1}{C_e})$
R²	0,982	R²	0,85	R²	0,88
q_m (mg.g⁻¹)	12	K_F	0,49	q_m (mol.g⁻¹)	8,4 10 ⁻⁴
K_L (L.mg⁻¹)	0,0127	1/n	0,519	α_m (mg.g⁻¹)	22,66
K_d=1/K_L (mg.L⁻¹)	78,74	n	1,92	K_{DR} (mol².J⁻²)	7. 10 ⁻⁹
				E = (2K_{DR})^{-0,5} (kJ.mol⁻¹)	8,45

C_e: Concentration à l'équilibre, q_e: Capacité d'adsorption à l'équilibre, q_m: Capacité maximale, K_L: Constante de Langmuir (affinité), K_F: Constante de Freundlich, K_{DR}: Le coefficient d'activité, ε: Le potentiel de Polanyi.

Pour le modèle de Freundlich, la constante de Freundlich enregistrée pour la biomasse traitée à la soude 0,1N (0,49) est inférieure à celle enregistrée pour la biomasse non traitée (à pH maintenu ou pH libre). La valeur de $1/n$ (0,519) est située entre 0 et 1 indiquant que la biosorption des cations Al(III) sur une biomasse traitée de *S. rimosus* est favorable sous les conditions de notre étude (**Tableau 12, Fig.31c**).

Nous rappelons que le modèle de Dubinin–Radushkevich détermine aussi la nature du processus de biosorption (son mécanisme). La valeur de l'énergie E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans le cas de la biosorption de l'aluminium sur une biomasse traitée à la soude 0,1N est de $8,45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**Fig.31d, Tableau 12**). Elle est située dans la limite inférieure de la marge de l'échange ionique ($8\text{-}16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [116-123] et elle est inférieure à celle enregistrée dans le cas de la biosorption sur une biomasse non traitée. Ceci nous laisse penser que les liaisons établies entre l'aluminium et le biosorbant traité sont plus faibles que celles établies avec le biosorbant non traité.

La biomasse traitée possède un nombre de sites carboxylique plus important par rapport à celui de la biomasse native, cependant elle exprime une affinité moindre vis-à-vis de l'aluminium, car les liaisons établies avec ce dernier sont plus faibles. Ceci pourrait être expliquée par la surface réduite que présente la biomasse traitée ce qui limite la diffusion du métal et donc la disponibilité des sites de liaison ou par l'intervention de l'adsorption physique en parallèle que l'échange ionique ce qui pourrait affaiblir les liaisons mises en jeu. L'absence des groupements phosphates pourrait être aussi la cause de l'affinité réduite, ce qui limite la capacité d'adsorption à un niveau très proche de celui de la biomasse native.

En conclusion, la biomasse native possède une capacité d'adsorption vis à vis l'aluminium identique à celle de la biomasse traitée à la soude 0,1N ($12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Le traitement basique n'est donc pas utile. Le **tableau 13** présente une comparaison entre la capacité maximale de *S. rimosus* vis-à-vis de l'aluminium avec celles citées par la littérature dans des conditions de pH proches.

Tableau 13: Comparaison de la capacité de biosorption de *S. rimosus* vis-à-vis de l'aluminium avec celles des différents biosorbants.

Biosorbant	Capacité maximale (mg.g ⁻¹)	pH	Références
<i>Padina pavonica</i>	77,30	4,5	[116]
Charbon actif des noyaux de dattes	5,83	4,0	[133]
Charbon actif BDH	6,56	4,0	[133]
<i>Laminaria japonica</i> chargé en Ca	75,27	4,5	[135]
<i>Sargassurn fluitans</i> chargé en Ca	75,27	4,5	[136]
<i>Sargassurn fluitas</i> native	78,20	4,5	[136]
<i>Sargassurn fluitans</i> traité au NaOH	99,83	4,5	[136]
<i>Sargassurn fluitans</i> chargé en Na	104,14	4,5	[136]
<i>Streptomyces rimosus</i> non traité	11,76	4	Présente
<i>Streptomyces rimosus</i> traité au NaOH	12	4	étude
0,1N			

3.1.3 / Etude du mécanisme de Biosorption:

Puisque notre choix est orienté vers la biomasse non traitée, nous nous sommes intéressés à l'étude de son mécanisme de biosorption de l'aluminium. Les résultats précédents ont déjà montré que les groupements carboxyles sont majoritairement impliqués dans la fixation des cations Al(III). Selon le modèle de Dubinin–Radushkevich, le mécanisme impliqué pourrait être un échange ionique. Il nous reste donc à confirmer ce mécanisme par une étude thermodynamique.

a- Evaluation des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°):

Les valeurs de ΔH° et ΔS° calculées pour l'aluminium à partir de la droite $\ln K_D$ en fonction de $(1/T)$ sont 20,76 kJ.mol⁻¹ et 0,0685 kJ.mol⁻¹.K⁻¹, respectivement (**Fig.32**). La valeur positive de ΔH° indique la nature endothermique de la biosorption de l'aluminium *S. rimosus* entre 10°C et 80°C. Nous rappelons que la nature endothermique de la biosorption a été prouvée par plusieurs auteurs pour différents biosorbants et vis-à-vis divers cations métallifères [116, 122, 129-131] y compris l'aluminium [116, 137]. Les valeurs de ΔG° sont 1,07 ; 0,69 ; -1,26 et -3,62 kJ.mol⁻¹ à 10°C, 25°C, 50°C et 80°C respectivement. La valeur négative de ΔG° (à 50°C et 80°C) indique la faisabilité thermodynamique et la nature spontanée de la biosorption. L'augmentation de la valeur négative de ΔG° à 80°C par rapport à 50°C montre une augmentation de la faisabilité de la biosorption à cette température. A 10°C, ΔG° est positive, reflétant une vitesse de diffusion basse de l'aluminium (**Fig.28**).

A 25°C, la valeur de ΔG° est aussi positive mais inférieure à celle calculée à 10°C, indiquant l'amélioration de la faisabilité de la biosorption entre 10°C et 25°C (Fig.28).

La grandeur de ΔH° donne une information sur le type de la biosorption, qui peut être physique ou chimique. L'enthalpie ou la chaleur de biosorption allant de 0,5 to 5 kcal.mol⁻¹ (2,1–20,9 kJ.mol⁻¹) correspond à une physio-sorption. Dans le cas de la chimio-sorption, ΔH° varie de 20,9 à 418,4 kJ.mol⁻¹ [121, 123]. Dans notre cas, ΔH° est située entre les gammes de l'adsorption chimique et l'adsorption physique (20,76 kJ.mol⁻¹). Par conséquent, la biosorption des ions Al(III) sur *S. rimosus* non traité pourrait être un processus intermédiaire, comme l'échange ionique, différent de la biosorption physique (qui nécessite des forces attractives faibles de type « Wan Der Waals ») et ne nécessite pas l'établissement de fortes liaisons chimiques. Sari *et Tuzen* (2009) [116] ont aussi suggéré un mécanisme d'échange d'ion dans le cas d'une biosorption endothermique de l'aluminium sur une biomasse de *Padina pavonica*.

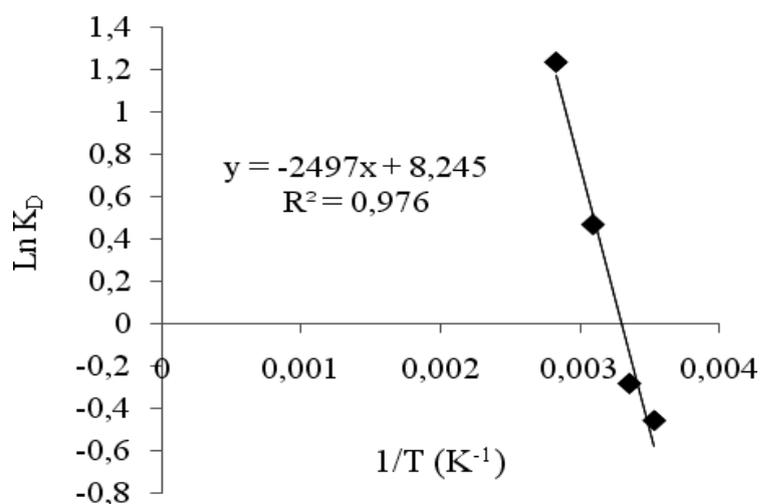


Figure 32: Estimation des paramètres thermodynamiques pour la biosorption de l'aluminium sur une biomasse non traitée de *S. rimosus* : LnK_D en fonction de (1/T).

b- Détermination de l'énergie d'activation:

Dans le but de calculer l'énergie d'activation de l'adsorption des ions Al(III) sur *S. rimosus* non traitée; les valeurs des constantes cinétiques à différentes températures sont déterminées selon les équations des deux modèles cinétiques (Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre) (**Fig.33**).

Les valeurs de la constante de vitesse (k_1) et (q_e) sont déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite : $\log (q_e - q_t)$ en fonction de t (**Fig.33a**). Les valeurs de la constante de vitesse (k_2) et (q_e) sont déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite : t/q_t en fonction de t (**Fig.33b**). Les valeurs des constantes de vitesse ainsi que les capacités à l'équilibre calculées à partir des deux modèles sont représentées sur le **tableau 14** avec les coefficients de corrélations correspondants.

A partir du **tableau 14**, nous remarquons que le coefficient de corrélation du modèle « Pseudo-premier ordre » à différentes températures est situé entre 0,66 et 0,95. Aussi, les capacités à l'équilibre (q_e) calculées à partir de ce modèle cinétique ne coïncident pas avec les valeurs expérimentales des capacités à l'équilibre ($q_{e,exp}$). Il est aussi noté que le coefficient de corrélation, R^2 , du modèle « Pseudo-second ordre » est meilleur (0,99-1). De plus, les capacités théoriques à l'équilibre (q_e) de ce modèle coïncident parfaitement avec les capacités expérimentales ($q_{e,exp}$). En conclusion, ce système d'adsorption est mieux décrit avec l'équation cinétique du second ordre que celle du premier ordre. Ces conclusions concordent parfaitement avec la littérature [116-123].

Tableau 14: Comparaison entre les deux modèles cinétiques appliqués à la biosorption de l'aluminium sur *S. rimosus* non traité.

	$q_{e,exp}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre				
		Equation	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	Equation	K_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	R^2	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)
10°C	1,07	$y = -0,009x - 0,131$	0,020727	0,81	0,73	$y = 0,827x + 11,51$	0,059420	0,99	1,20
25°C	1,14	$y = -0,019x - 0,162$	0,043757	0,95	0,68	$y = 0,854x + 3,792$	0,192330	0,99	1,17
50°C	1,17	$y = -0,014x - 0,297$	0,032242	0,74	0,50	$y = 0,838x + 3,090$	0,227263	0,99	1,19
80°C	1,19	$y = -0,071x - 0,371$	0,163513	0,66	0,43	$y = 0,842x + 0,095$	7,462778	1,00	1,18

Conditions: Granulométrie:]250-560] μm , $C_0=30 mg \cdot L^{-1}$, $V=250 mL$, $pHi=3,98$, $\omega=250 rpm$, $m=25 g \cdot L^{-1}$.

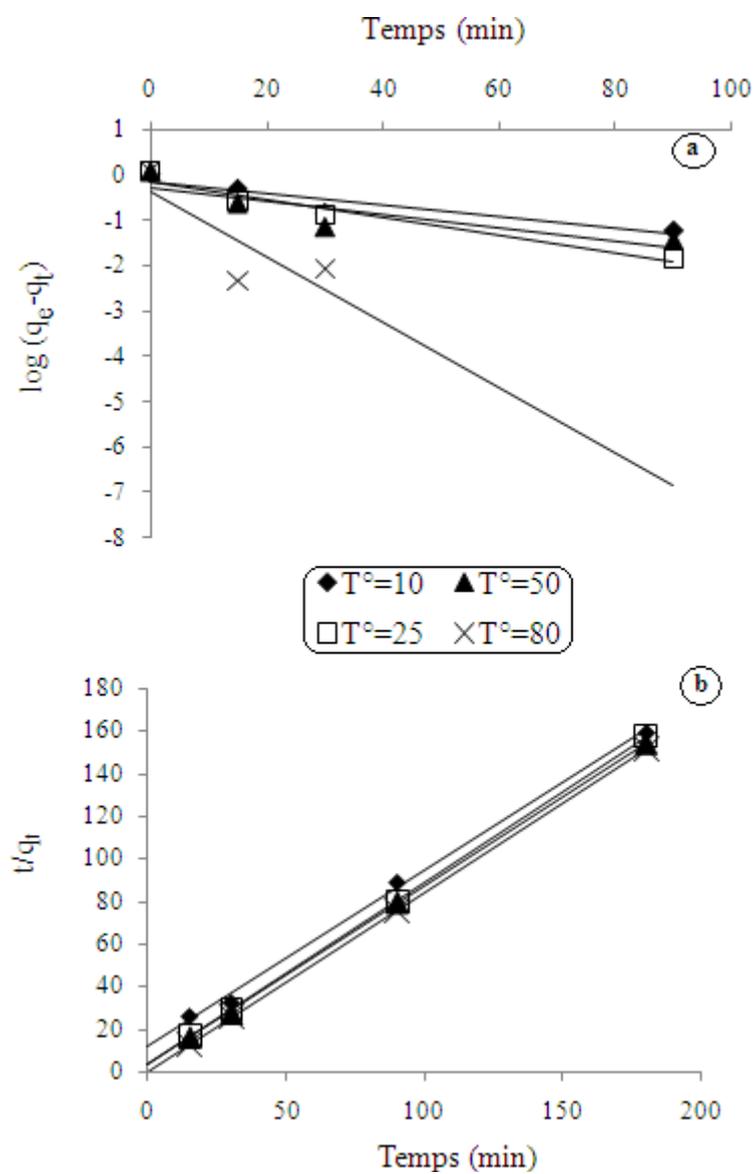


Figure 33: Biosorption de l'aluminium sur *S. rimosus* non traité: Modèles cinétiques.
 a : Le modèle du pseudo-premier ordre. b: Le modèle du pseudo-second ordre.

La **figure 34** montre bien que la représentation $\text{Ln}K_2$ en fonction $1/T$ est linéaire avec un coefficient de corrélation de 0,85. L'énergie d'activation calculée à partir de la pente de cette droite est de $52,18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La grandeur de l'énergie d'activation peut donner une idée sur le type de l'adsorption. L'énergie d'activation dans le cas de l'adsorption physique ne dépasse généralement pas $4,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($1,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), puisque les forces impliquées dans ce cas sont faibles. L'adsorption chimique est spécifique et implique des liaisons beaucoup plus fortes que celles de la physio-sorption. Ainsi, l'énergie d'activation pour l'adsorption chimique est de même grandeur que celle des réactions chimiques. Deux types d'adsorption chimique sont rencontrés: la chimio-sorption activée et moins fréquemment la chimio-sorption non activée. L'adsorption chimique activée signifie que la vitesse varie avec la température selon une énergie d'activation située entre $8,4$ et $83,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (E_a élevée). Dans le cas du deuxième type (non activé), la chimio-sorption se produit très rapidement ce qui suggère une énergie d'activation proche de zéro [138].

Selon les valeurs de l'énergie d'activation, la biosorption de l'aluminium sur *S. rimosus* non traité est une chimio-sorption activée. Elle nécessite une énergie modérée ($52,18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et peut impliquer un mécanisme d'adsorption spontanée- comme l'échange ionique- où les liaisons chimiques ne sont pas de forte énergie (liaisons ioniques).

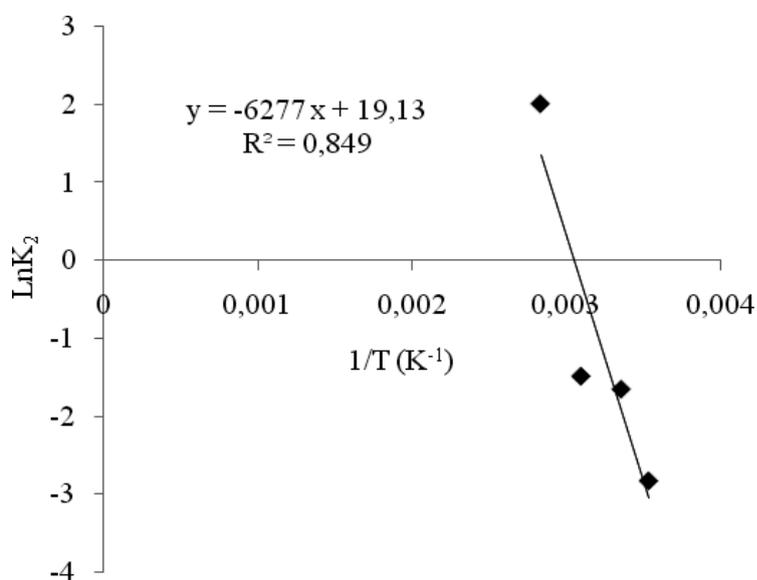


Figure 34: Détermination de l'énergie d'activation pour la biosorption de l'aluminium sur une biomasse non traitée de *S. rimosus*: Représentation de $\text{Ln}K_2$ en fonction ($1/T$).

3.2/ Cas du Zinc :

Contrairement à l'aluminium, l'étude de la biosorption du zinc a été entamée avec la biomasse traitée à la soude 0,1N, puis complétée par une étude comparative, avec la biomasse native dans les conditions optimisées.

3.2.1 / Cinétique de biosorption:

a- Effet de la granulométrie :

La même observation notée pour l'aluminium est aussi enregistrée pour le zinc : la cinétique de biosorption des cations Zn(II) devient plus rapide avec la diminution du diamètre des particules (**Fig.35**). Ceci est expliqué par l'augmentation de la surface externe et par une accessibilité plus facile des sites, en réduisant l'étape de diffusion superficielle [12]. Les capacités de fixation du zinc obtenues au bout de 120 min sont identiques (**Fig.35b**). Le choix de la gamme]250- 60]µm repose sur le fait qu'elle présente une cinétique intermédiaire, une capacité d'adsorption identique à celles des deux gammes inférieures ($q=4,86 \text{ mg de Zn(II) } \cdot \text{g}_{\text{BT}}^{-1}$ au bout de 120min) avec un bon comportement mécanique. Cette valeur sera retenue lors des essais ultérieurs de biosorption du cuivre sur la biomasse traitée à la soude.

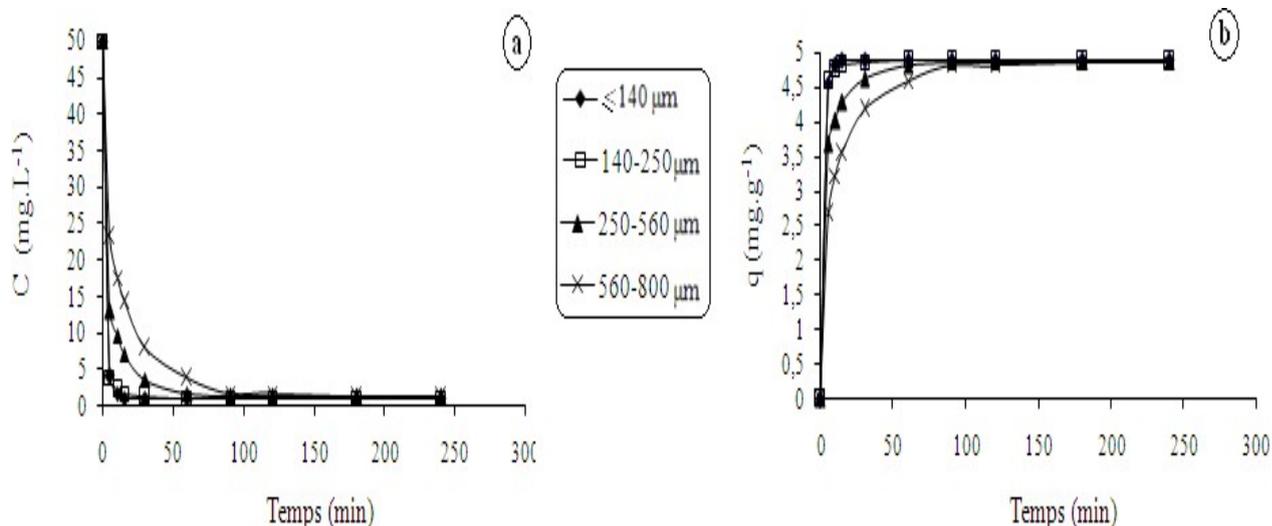


Figure 35: Influence de la granulométrie sur la cinétique de biosorption du zinc sur une biomasse de *S. rimosus* traitée à la soude. a : Concentrations en fonction du temps, b : Capacités en fonction du temps. $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $\text{pHi}=6,9$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=10 \text{ g.L}^{-1}$.

b- Effet de la teneur en biosorbant:

Nous avons une augmentation de l'accumulation des cations Zn(II) avec la masse de biosorbant introduite (**Fig.36**). Ceci est expliqué par l'augmentation de la surface de contact. Un palier correspondant au taux maximum d'élimination des cations métalliques est obtenu à partir d'une concentration de 10 g.L⁻¹ pour une concentration initiale de 50 mg de Zn(II). L⁻¹. L'augmentation de la teneur du biosorbant au delà de cette limite n'a aucun intérêt (**Fig.36**).

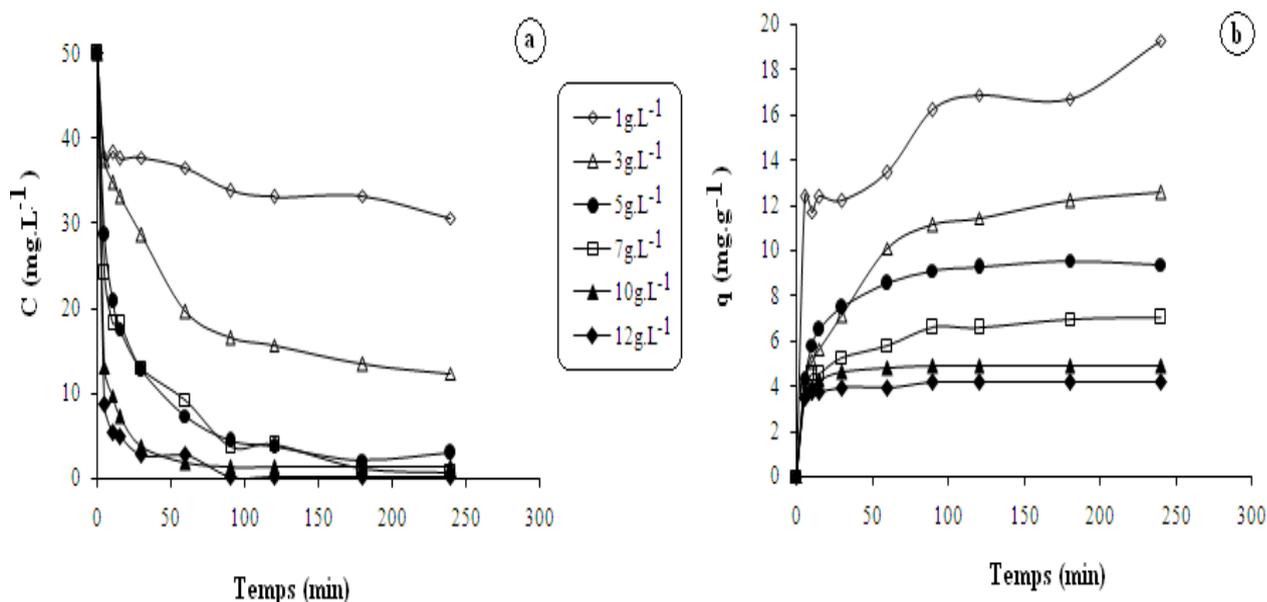


Figure 36: Influence de la teneur en biomasse sur la cinétique de biosorption du zinc sur une biomasse de *S. rimosus* traitée à la soude. a : Evolution de la concentration en fonction du temps **b :** Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps. Granulométrie:]250-560]µm, C₀=50 mg.L⁻¹, V=250 mL, pHi=6,9, ω=250 rpm, T=25°C.

c- Effet du pH :

Il faut rappeler que le caractère basique de la biomasse traitée à la soude induit une augmentation du pH du milieu, pour cela nous avons suivie l'évolution du pH du milieu au cours de la biosorption (**Fig.37**).

A pHi=1, le pH du milieu n'évolue pas significativement au cours de la fixation des ions Zn(II) (**Fig.37**), les sites de fixations sont sous leurs formes protonées, donnant une capacité d'adsorption nulle (0,07 mg.g⁻¹) (**Fig.38b**).

A pHi=2, la biomasse traitée –à caractère basique – joue son rôle dans l'élévation du pH au cours de la cinétique de biosorption à un niveau voisin de celui des pK des groupements carboxyles: la forme dissociée (COO⁻) est plus ou moins formée, la capacité de biosorption du

zinc est basse : ($0,62 \text{ mg.g}^{-1}$) au bout de 15 min qui se stabilise à $0,50 \text{ mg.g}^{-1}$ avec la stabilisation du pH (pH=3,16) (**Fig.38b**, **Fig.37**).

Nous notons aussi que la cinétique d'adsorption est pratiquement identique aux pHi=7 (pH libre), pHi=5 (**Fig38a**) car les pH finaux sont proches (**Fig.37**). Les capacités obtenues pour ces pH sont meilleures. Les groupements de liaison (carboxyles : COOH et phosphates, $>\text{P}(\text{OH})=\text{O}$ et $-\text{H}_2\text{PO}_3$) sont majoritairement déprotonés à pH=4,5-6 (**Annexe II**). Un pH compris dans cette marge est suffisant d'exploiter au mieux la surface adsorbante: les cinétiques et les capacités obtenues pour les deux pH stabilisés testés (pH_m=5 et pH_m=6) sont identiques à celles enregistrées pour pHi=5 et pHi=7 (**Fig.38a,b**). Ceci est du probablement au plus grand nombre de sites libérés dans une marge de pH située au dessus du pH=5. Des résultats similaires ont été obtenus par *Panchanadikar et al (1994)* [139] et *Baig et al (1999)* [140].

Pour la suite de nos essais, nous optons pour un pH_m=5. A ce pH, les sites de liaison sont sous leurs formes anioniques et le métal est soluble quelque soit sa concentration dans l'eau à dépolluer.

Il est à noter que dans nos conditions opératoires, les groupements phosphates n'apportent qu'une faible contribution à la fixation des cations Zn(II) par rapport aux groupements carboxyles, car à pHi=2, la capacité de biosorption est minime ($0,5-0,62 \text{ mg.g}^{-1}$) pourtant la première fonction acide des groupements phosphates est dissociée, car le pH du milieu a augmenté à un niveau largement supérieur à son pK (pK1=1,5). Cette contribution minime pourrait être aussi attribuée au faible taux des groupements phosphates au niveau de la biomasse traitée à la soude (Cf. caractérisation de la biomasse). Une étude réalisée par *Rascon A.E et al (2000)* [141] montre que la capacité d'adsorption des cations Zn^{2+} et Cu^{2+} sur une biomasse de *Solanum elaeagnifolium* est nettement améliorée lorsqu'on passe du pH=2 à pH=5, l'estérification de la biomasse provoque une perte de la capacité d'adsorption. Ceci montre bien que les groupements carboxyles sont majoritairement impliqués dans l'adsorption.

3.2.2 / *Equilibre de Biosorption (Isotherme de biosorption):*

Dans le but de réaliser une étude comparative, nous avons tracé l'isotherme d'adsorption du zinc sur la biomasse traitée à la soude 0,1N et aussi sur la biomasse native dans les mêmes conditions optimales.

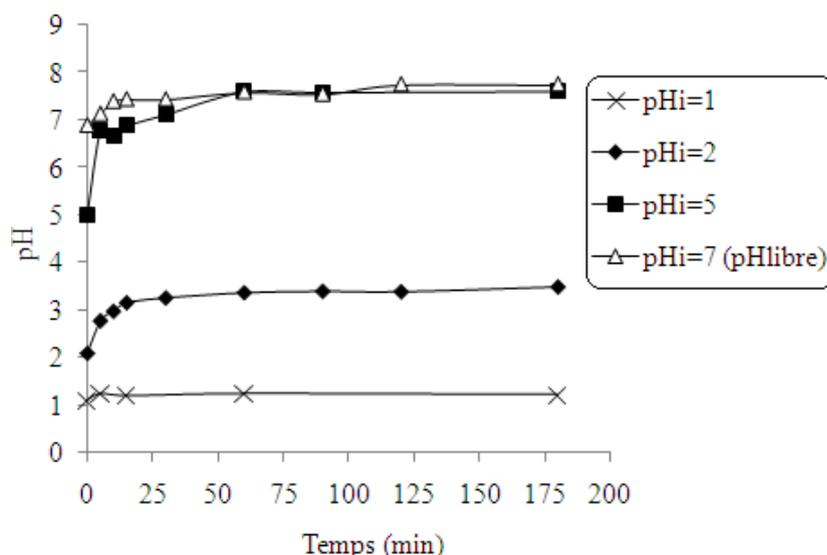


Figure 37 : Effet du pH initial sur la cinétique de biosorption de Zn(II) sur une biomasse traitée de *S. rimosus* : Evolution du pH. Granulométrie:]250-560]µm, $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=10 \text{ g.L}^{-1}$.

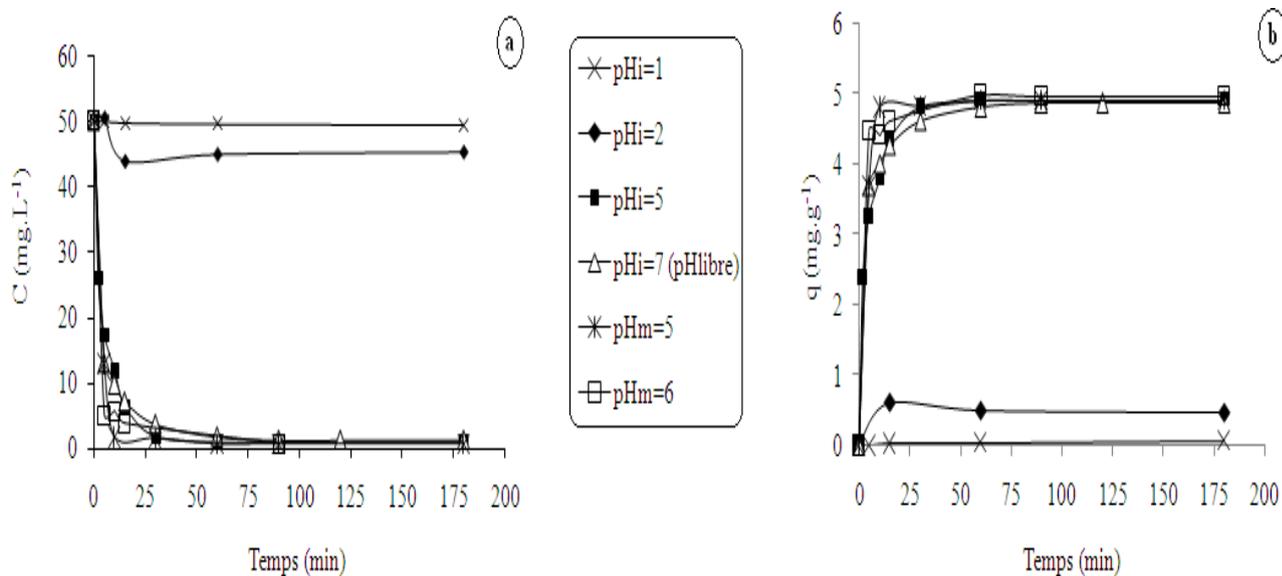


Figure 38: Effet du pH sur la cinétique de biosorption du zinc sur une biomasse traitée de *S. rimosus*. a : Concentrations en fonction du temps. b : Capacités en fonction du temps. Granulométrie:]250-560]µm, $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=10 \text{ g.L}^{-1}$.

c- Isotherme de biosorption du zinc sur la biomasse traitée à la soude 0,1N:

L'isotherme est de type I exprimant une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites de fixation (**Fig.39a**). La biosorption du zinc sur une biomasse traitée de *S. rimosus* correspond bien au modèle de Langmuir ($R^2=0,99$) (**Fig.39b**). La capacité maximale obtenue à l'équilibre est proche de celle calculée ($18,86\text{mg.g}^{-1}$) (**Fig.39a, Fig39b, Tableau 15**). L'affinité K_L est de $0,106\text{ L.mg}^{-1}$ ($K_d=9,43\text{ mg.L}^{-1}$).

Les modèles de Freundlich et de Dubinin–Radushkevich ne sont pas aussi adéquats que celui de Langmuir (**Fig.39c, d**). La constante de Freundlich est de 2,69. La valeur de $1/n$ (0,395) est située entre 0 et 1 indiquant que la biosorption des cations Zn(II) sur une biomasse traitée de *S. rimosus* est favorable sous les conditions de notre étude (**Tableau 15, Fig.39c**).

Toutefois, la capacité maximale calculée selon le modèle de Dubinin–Radushkevich est différente de celle obtenue expérimentalement à l'équilibre (**Tableau 15**). Le mécanisme impliqué dans la biosorption des cations Zn(II) sur une biomasse traitée à la soude semble donc être un échange ionique, puisque la valeur de l'énergie E ($11,18\text{ kJ.mol}^{-1}$) (**Fig.39d, Tableau 15**) est située dans la marge de l'échange ionique ($8-16\text{ kJ.mol}^{-1}$) [116-123].

d- Isotherme de biosorption du zinc sur la biomasse native (Etude comparative):

L'isotherme est aussi de type I exprimant une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites de fixation (**Fig.40a**). Parmi les modèles appliqués (**Figures 40b, 40c, 40d, Tableau 16**). Le modèle de Langmuir est aussi le plus adéquat pour décrire l'équilibre de biosorption du zinc sur une biomasse native de *S. rimosus* ($R^2= 0,97$) (**Fig.40b**). La capacité maximale calculée ($17,86\text{ mg.g}^{-1}$) pratiquement proche de celle obtenue pour la biomasse traitée (**Fig.40a, Fig40b, Tableau 16**). L'affinité K_L ($0,0071\text{ L.mg}^{-1}$) est plus faible que celle enregistrée pour la biomasse traitée. La liaison « zinc- biomasse native » est donc très faible, car la constante de dissociation est élevée ($K_d= 140,84\text{ mg.L}^{-1}$).

La constante de Freundlich (0,472) est plus faible que celle enregistrée pour la biomasse traitée. La valeur de $1/n$ (0,543) est située entre 0 et 1 indiquant que la biosorption de Zn(II) sur la biomasse native est favorable sous les conditions de notre étude (**Tableau 16, Fig.40c**).

La valeur de l'énergie de biosorption ($E=8,45\text{ kJ.mol}^{-1}$) calculée par le modèle Dubinin–Radushkevich est située dans la limite inférieure de la marge de l'échange ionique ($8-16\text{ kJ.mol}^{-1}$) (**Fig.40d, Tableau16**) [116-123]. Elle est plus faible que celle trouvée pour la biomasse traitée. Nous pensons dans ce cadre à un mécanisme mixte entre la physio-sorption et l'échange ionique.

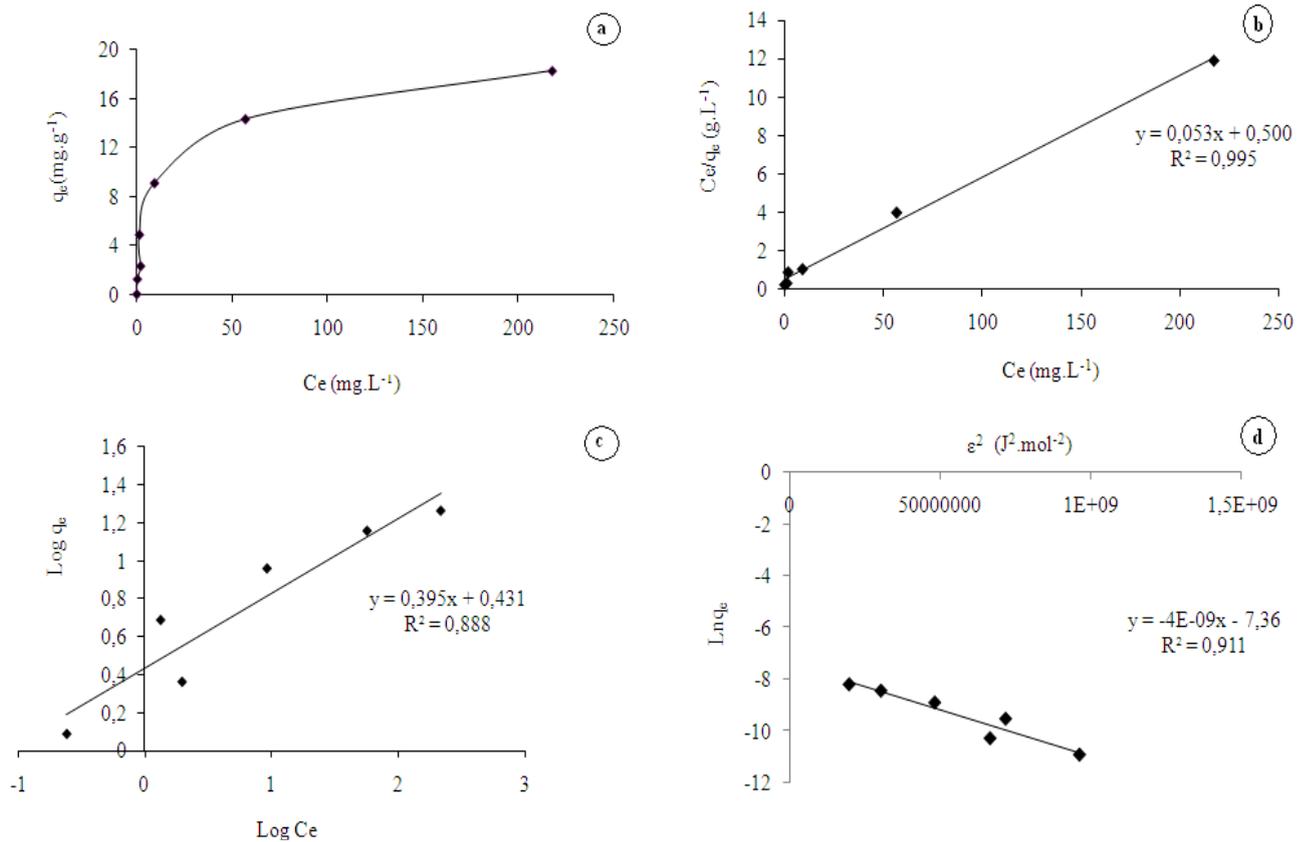


Figure 39: Isothermes de biosorption du zinc sur *S. rimosus* traité à la soude 0,1N à pH_m=5. a: Courbe q_e en fonction de C_e , b: Isotherme de Langmuir, c: Isotherme de Freundlich, d: Isotherme de Dubinin–Radushkevich. Granulométrie: [250-560] μm , $V=250$ mL, $\omega=250$ rpm, $T=25^\circ\text{C}$, $m=10$ g.L⁻¹, $C_0=(12,5$ mg.L⁻¹-400 mg.L⁻¹).

Tableau 15: Paramètres à l'équilibre liés à la biosorption du Zinc sur une biomasse traitée à la soude 0,1N à pH_m=5.

Modèle de Langmuir		Modèle de Freundlich		Modèle de Dubinin–Radushkevich	
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$		$\text{Log } q_e = \text{Log } K + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$		$L q_e = 1 q_m - K_{DR} S^2$	$s = R \quad 1(1 + \frac{1}{n}) C_e$
R²	0,99	R²	0,88	R²	0,91
q_m (mg.g⁻¹)	18,86	K_F	2,69	q_m (mol.g⁻¹)	$6,36 \cdot 10^{-4}$
K_L (L.mg⁻¹)	0,106	1/n	0,395	a_m (mg.g⁻¹)	41.57
K_d=1/K_L (mg.L⁻¹)	9,43	n	2,53	K_{DR} (mol².J⁻²)	$4 \cdot 10^{-9}$
				E = (2K_{DR})^{-0.5} (kJ.mol⁻¹)	11,18

C_e : Concentration à l'équilibre, q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre, q_m : Capacité maximale, K_L : Constante de Langmuir (affinité), K_F : Constante de Freundlich, K_{DR} : Le coefficient d'activité, ϵ : Le potentiel de Polanyi.

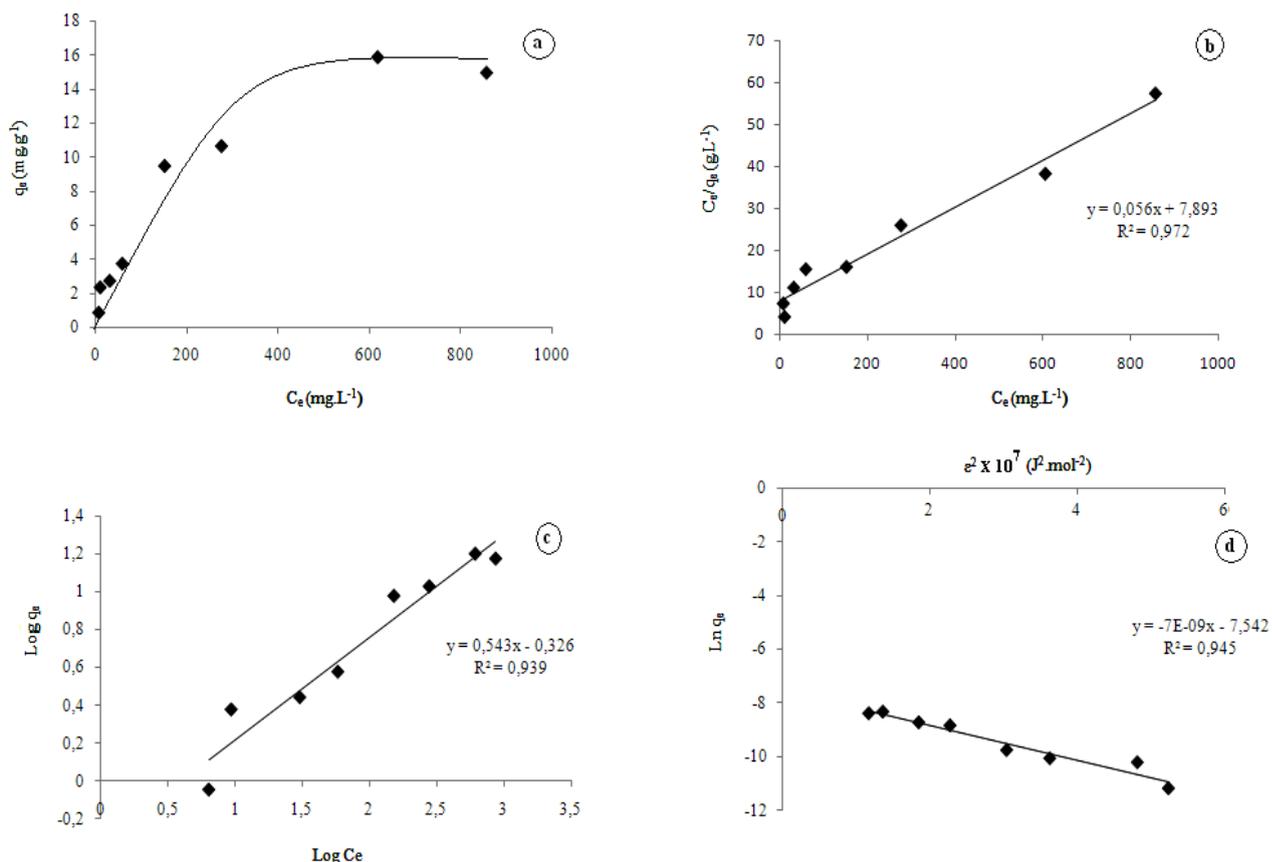


Figure 40: Isothermes de biosorption du zinc sur la biomasse native de *S. rimosus* à pH_m=5. a: Courbe q_e en fonction de C_e , b: Isotherme de Langmuir, c: Isotherme de Freundlich, d: Isotherme de Dubinin–Radushkevich. Granulométrie: [250-560]µm, V=250 mL, ω =250 rpm, T=25°C, m=10 g.L⁻¹, C_0 = (12,5 mg.L⁻¹-1000 mg.L⁻¹).

Tableau 16: Paramètres à l'équilibre liés à la biosorption du Zinc sur une biomasse native à pH_m=5.

Modèle de Langmuir		Modèle de Freundlich		Modèle de Dubinin–Radushkevich	
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$		$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$		$L q_e = 1 q_m - K_{DR} S^2$	$s = R \quad 1(1 + \frac{1}{C_e})$
R²	0,972	R²	0,939	R²	0,945
q_m (mg.g⁻¹)	17,86	K_F	0,472	q_m (mol.g⁻¹)	$5,30 \cdot 10^{-4}$
K_L (L.mg⁻¹)	0,0071	1/n	0,543	a_m (mg.g⁻¹)	34,66
K_d=1/K_L (mg.L⁻¹)	140,84	n	1,842	K_{DR} (mol².J⁻²)	$7 \cdot 10^{-9}$
				E = (2K_{DR})^{-0,5} (kJ.mol⁻¹)	8,45

C_e : Concentration à l'équilibre, q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre, q_m : Capacité maximale, K_L : Constante de Langmuir (affinité), K_F : Constante de Freundlich, K_{DR} : Le coefficient d'activité, ϵ : Le potentiel de Polanyi.

Il faut noter que l'adsorption du Zinc sur *S. rimosus* a été déjà traité en 1997-1999 par Boudries (1997) [126], Mameri et al (1999) [12] et Adour et al (1999) [13]. Le traitement de la biomasse à la soude 1M améliore la capacité d'adsorption de (27,4-30) mg.L⁻¹ (pH=7,5) à 80 mg.L⁻¹, l'amélioration est accompagnée par une augmentation de l'affinité du biosorbant pour les cations Zn(II). Bien qu'il s'agit du même genre et la même espèce bactérienne, la capacité de biosorption de la biomasse native n'est pas identique à celle trouvée dans notre cas (17,86 mg.g⁻¹). Cet écart peut être expliqué par:

- la différence du pH appliqué : ces études ont appliqué un pH=7,5 alors que nous avons appliqué un pH=5 dans le souci de travailler dans la marge de la solubilité du métal tout en assurant une disponibilité maximale des sites dissociés,
- la différence de la sous espèce de la biomasse: dans le but d'améliorer sa production, l'unité SAIDAL de Médéa a changé de variante dans l'espèce *S. rimosus*. C'est la raison pour laquelle nous avons préféré la caractérisation de la nouvelle sous espèce pour la biosorption de Zn (II) –ion métallique déjà étudié auparavant,
- La différence dans l'anion associé (Co-ion); en effet, les cations métalliques utilisés au cours de notre étude sont sous forme de sulfate alors que les études précédentes ont utilisé la forme chlorure. Une étude faite par Panchanadikar et al (1994) [139] montre que la présence d'anions SO₄²⁻ et Cl⁻ dans le milieu inhibe la biosorption du plomb, cette inhibition dépend des constantes de stabilité de chaque paire cation–anion : à concentrations égales l'effet inhibiteur des sulfates est beaucoup plus important que celui des chlorures. Sur le plan industriel, la forme sulfate est la plus couramment utilisée, il est donc plus intéressant de se rapprocher des caractéristiques réelles des rejets industriels.

En ce qui concerne la biomasse traitée, le mode de traitement n'est pas identique au notre, ce qui rend la comparaison impossible.

La comparaison des capacités d'adsorption maximales obtenues pour les deux types de biomasses (traitée et non traitée) nous montre que la plupart des travaux cités ont trouvé des capacités maximales supérieures aux nôtres (**Tableau 17**):

Tableau 17: Comparaison de la capacité de biosorption de *S. rimosus* vis-à-vis du zinc avec celles des différents biosorbants.

Biosorbant	Capacité maximale (mg.g ⁻¹)	pH _m	Références
Bois de papaye (<i>papaya</i> wood)	13,45	5	[5]
<i>Padina</i> sp.	52,94 (0,81 mmol.g ⁻¹)	5,5	[8]
<i>Sargassum</i> sp.	32,68 (0,50 mmol.g ⁻¹)	5,5	[8]
<i>Ulva</i> sp.	35,29 (0,54 mmol.g ⁻¹)	5,5	[8]
<i>Gracillaria</i> sp.	26,14 (0,40 mmol.g ⁻¹)	5,5	[8]
<i>S cerevisiae</i> (cellules vivantes)	16,99 (0,26 mmol.g ⁻¹)	4,5	[104]
<i>Rhizopus arrhizus</i>	20	pHi7	[106]
<i>Rhizopus arrhizus</i>	65	7,3	[106]
<i>Lyngbya taylorii</i> phosphorylé	169,96 (2,60 mmol.g ⁻¹)	4,0	[142]
<i>Lyngbya taylorii</i>	32 (0,49 mmol.g ⁻¹)	4,0	[142]
<i>S cerevisiae</i> (morte)	36,60 (0,56 mmol.g ⁻¹)	4-5	[143]
Coque de la graine de Soja	16,99 (0,52 meq.g ⁻¹)	4-5	[144]
Coque de la graine de coton	8,50 (0,26 meq.g ⁻¹)	4-5	[144]
Boues (sewage sludge)	10,9	6	[145]
Argile naturelle (cankiri bentonite)	80	8	[146]
Tourmaline (complexe minéral naturel)	66,67	6	[147]
<i>Ceratophyllum demersum</i>	13,98	pHi5-6	[148]
<i>Thiobacillus thiooxidans</i> non traitée	43,29	6	[149]
<i>Thiobacillus thiooxidans</i> traité au NaOH 0.075M	95,24	6	[149]
<i>Ulva reticulata</i>	135,5	5,5	[150]
<i>Ulva fasciata</i> sp.	13,5	5	[151]
<i>Streptomyces rimosus</i> non traité	17,86	5	Présente
<i>Streptomyces rimosus</i> traité au NaOH 0,1N	18,86	5	étude

3.2.3 / Mécanisme de biosorption:

A partir de l'étude comparative, nous avons constaté que le traitement n'améliore pas considérablement la capacité d'adsorption de *S. rimosus* vis-à-vis des cations Zn(II). Notre choix s'est orienté donc sur la biomasse non traitée. Afin de maîtriser l'étude du mécanisme d'adsorption sur ce type de biomasse, une étude thermodynamique a été réalisée. Une autre étude visant l'influence du pH sur l'équilibre de biosorption peut apporter des détails concernant le mécanisme de fixation des cations Zn(II) sur la biomasse non traitée.

f- Effet de la température :

Le zinc présente un comportement différent de celui de l'aluminium à différente température : l'équilibre de sa biosorption est atteint au bout de 120min quelque soit la température appliquée induisant des concentrations résiduelles inversement proportionnelles à la température (**Fig.41a**). L'amélioration de la capacité d'adsorption est surtout marquée à partir de 50°C (**Fig.41b**). Le phénomène de fixation du zinc sur *S. rimosus* non traité semble être endothermique, puisque nous avons une amélioration de la fixation des ions avec

l'augmentation de la température. Ces résultats sont différents de ceux de *Boudries .N (1997) [126]* où une variation de la température entre 20°C et 50°C a induit une diminution significative de la capacité de biosorption des ions Zn (II) sur *S. rimosus*, ceci a été expliqué par la propriété exothermique des phénomènes d'adsorption où les hautes températures provoquent un déplacement inverse de l'équilibre d'adsorption. Il faut signaler que contrairement à notre cas (où le zinc est utilisé sous forme de sulfates $ZnSO_4$), cette étude a utilisé la forme chlorures ($ZnCl_2$), la nature du Co-ion pourrait avoir une influence sur le mécanisme impliqué dans la biosorption.

g- *Evaluation des paramètres thermodynamiques:*

Les valeurs calculées de ΔH° et ΔS° sont $21,09 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $0,0442 \text{ kJ.mol}^{-1}.K^{-1}$, respectivement (**Fig.42**). ΔH° est positive confirmant qu'il s'agit d'une biosorption endothermique. Sa valeur est située dans la limite de la physio-sorption et la chimio-sorption. Ceci nous confirme une fois de plus la possibilité d'un mécanisme mixte. Les valeurs de ΔG° calculées à 10°C, 25°C, 50°C et 80°C sont 8,49; 7,90 ; 7,24 et 5,24 kJ.mol^{-1} . Les valeurs positives de ΔG° indiquent que la fixation des cations Zn (II) sur *S. rimosus* est un processus qui n'est pas spontané. Ces valeurs sont décroissantes et indiquent une augmentation de la faisabilité de la biosorption des cations Zn(II) avec l'augmentation de la température où nous avons une amélioration de la capacité d'adsorption à l'équilibre (**Fig.42**).

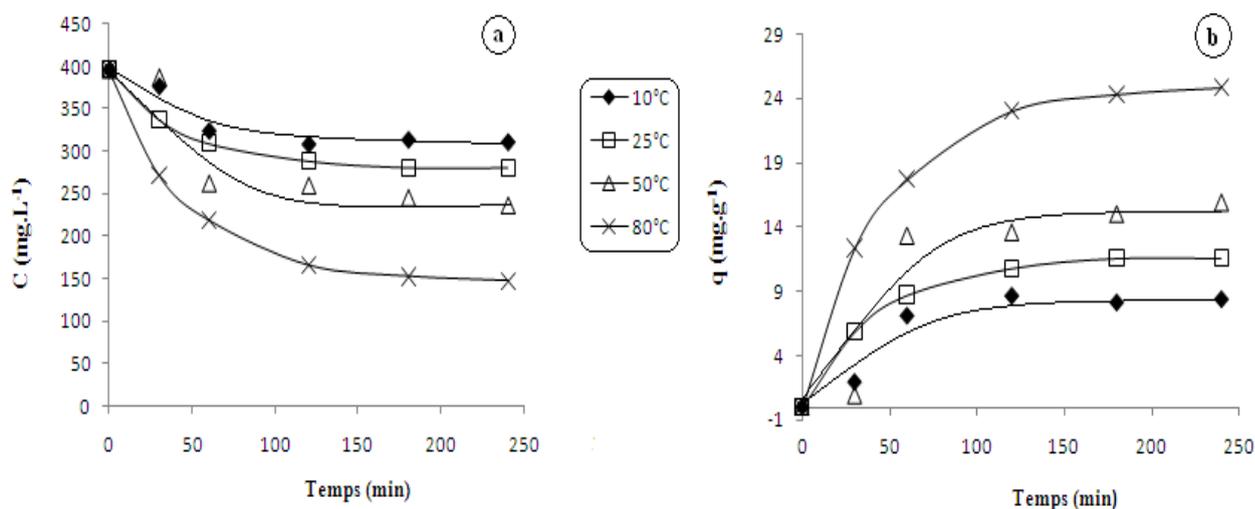


Figure 41: Influence de la température sur la cinétique de biosorption du zinc sur la biomasse native de *S. rimosus*. Granulométrie: $[250-560]\mu\text{m}$, $C_0=400 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $pH_i=6,3\pm 0,5$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $m=10 \text{ g.L}^{-1}$.

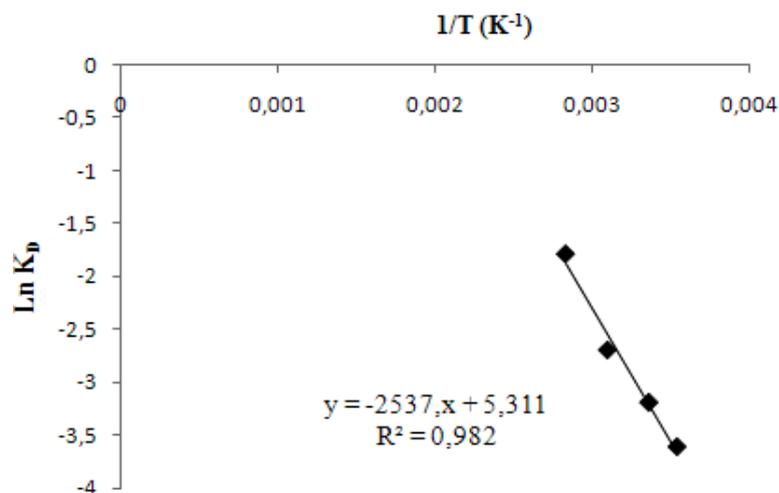


Figure 42: Estimation des paramètres thermodynamiques pour la biosorption du Zinc sur une biomasse non traitée de *S. rimosus* : $\ln K_D$ en fonction de $(1/T)$.

Il faut noter que l'écart de ΔG° enregistré entre 50°C et 80°C est le plus important car l'amélioration de la capacité est plus marquée entre 50°C et 80°C (Fig.41, 42).

h- Détermination de l'énergie d'activation :

Dans le but de calculer l'énergie d'activation de l'adsorption des cations Zn(II) sur *S. rimosus*, les valeurs des constantes cinétiques à différentes températures sont déterminées selon les équations des deux modèles cinétiques (Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre) (Fig.43, Tableau18).

Les coefficients de corrélation obtenus pour le modèle du Pseudo- second ordre sont les meilleurs ($R^2=0,99$), donnant des capacités calculées proches de celle obtenues à l'équilibre (à l'exception de celle obtenue à 80°C). Bien qu'il présente des coefficients de corrélation plus bas (0,86-0,99), le modèle du pseudo-premier ordre permet aussi d'avoir des capacités calculées proches de celle obtenues à l'équilibre (et pour toutes les températures).

La représentation de $\ln k_2$ en fonction de $1/T$ (Fig.44) est une droite de pente positive avec un coefficient de corrélation de 0,80. L'énergie d'activation calculée à partir de la pente de cette droite est de $-25.98 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Une énergie d'activation négative a été signalée par certains auteurs [124, 125]: Padmavathy (2008) [124], Aksu (2001) [125] expliquent qu'une énergie d'activation négative n'a aucune signification physique et que cela signifie que l'adsorption doit être exercée à des températures plus basses pour obtenir l'énergie d'activation. Dans notre cas, ce résultat pourrait être la conséquence d'un mécanisme de fixation hétérogène.

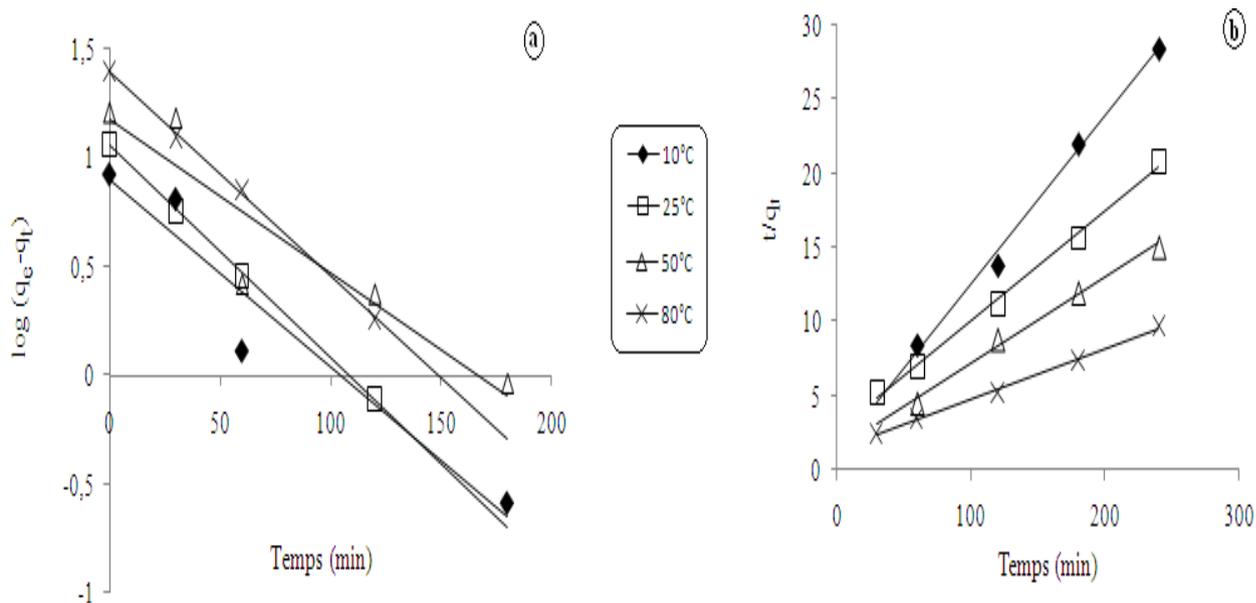


Figure 43: Modèles décrivant la cinétique de biosorption du zinc sur *S. rimosus* non traité aux différentes températures. a : Pseudo-premier ordre. b: Pseudo-second ordre.

Tableau 18: Comparaison entre les deux modèles cinétiques appliqués à la biosorption du zinc sur *S. rimosus* natif aux différentes températures.

$q_{e,exp}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre				
	Equation	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	Equation	K_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	R^2	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	
10°C	8,44	$y = -0,008x + 0,894$	0,018424	0,93	7,83	$y = 0,113x + 1,080$	0,011823	0,99	8,84
25°C	11,55	$y = -0,009x + 1,053$	0,020727	0,99	11,29	$y = 0,074x + 2,537$	0,002158	0,99	13,51
50°C	16,00	$y = -0,007x + 1,172$	0,016121	0,86	14,85	$y = 0,057x + 1,373$	0,002366	0,99	17,54
80°C	25,00	$y = -0,009x + 1,393$	0,020727	0,99	24,71	$y = 0,034x + 1,298$	0,000890	0,99	29,41

Conditions: Granulométrie:]250-560] μm , $C_0 = 400 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $V = 250 \text{ mL}$, $pHi = 6,3 \pm 0,5$, $\omega = 250 \text{ rpm}$, $m = 10 \text{ g} \cdot L^{-1}$.

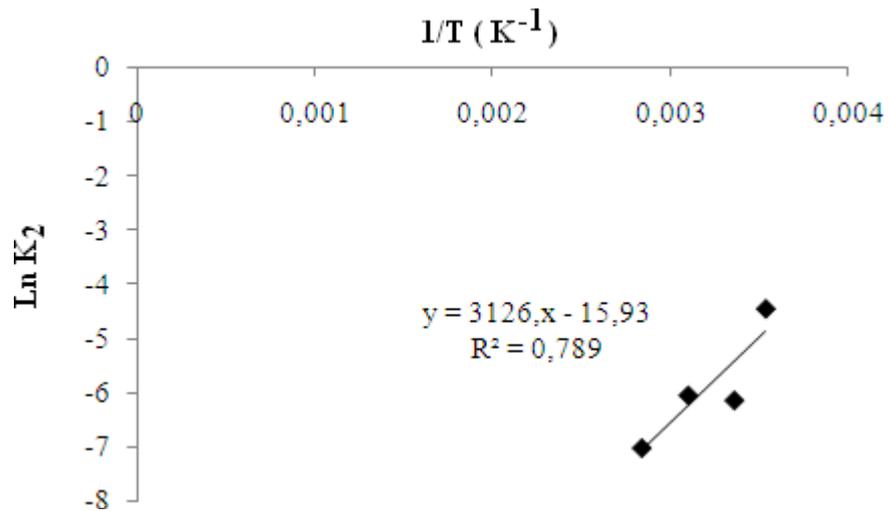


Figure 44: Détermination de l'énergie d'activation pour la biosorption du zinc sur une biomasse non traitée de *S. rimosus*: Représentation de $\text{Ln } K_2$ en fonction ($1/T$).

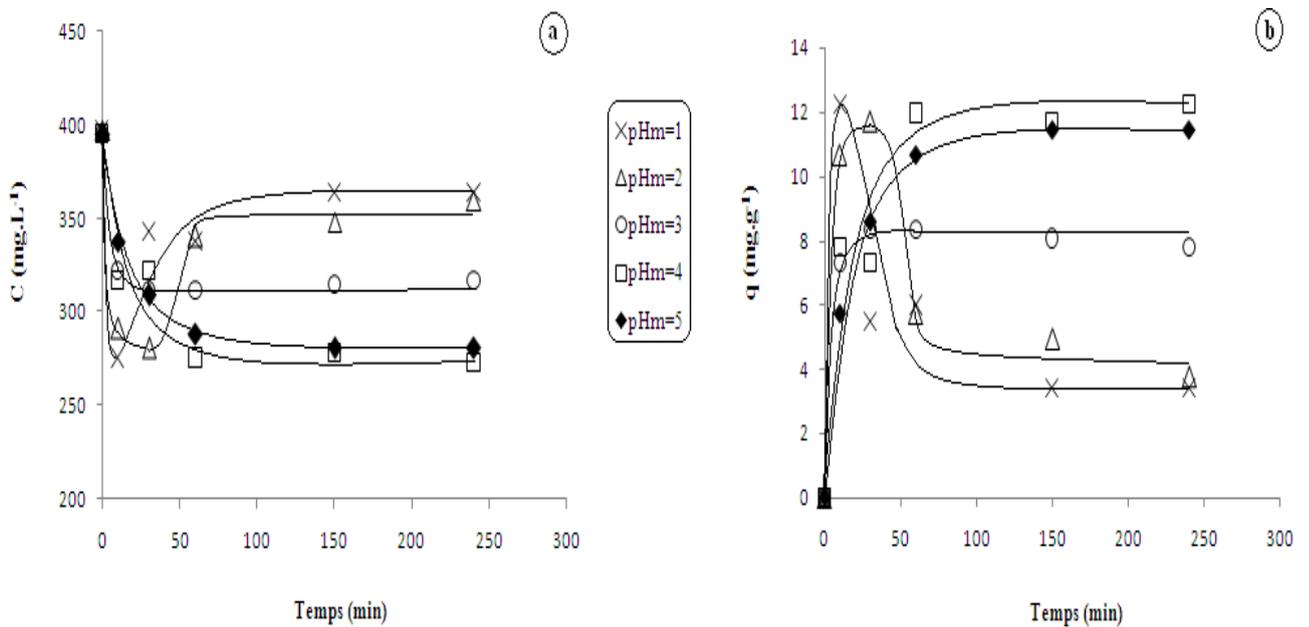


Figure 45: Effet du pH sur la cinétique et la capacité de biosorption du zinc sur une biomasse non traitée de *S. rimosus*. a : Concentrations en fonction du temps. b : Capacités en fonction du temps. Granulométrie: $[250-560]\mu\text{m}$, $C_0=400 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=10 \text{ g.L}^{-1}$.

i- Influence du pH sur la cinétique et la capacité de biosorption de Zn(II):

Afin de compléter nos données, nous nous sommes intéressés à l'étude du mécanisme de biosorption du zinc dans des systèmes à différents pH. Les résultats (**Fig.45**) montrent que contrairement à la biomasse traitée, la biomasse native adsorbe aux pH acides (pH=1 et pH=2). A pH=1, l'expression des groupements surfaciques est très minime (uniquement 24% des groupements phosphate, $pK_1=1,5$, **Annexe II**) alors que la capacité d'adsorption à ce pH constitue 30% de la capacité totale exprimée dans les conditions optimales (pH=5). Il faut noter que nous avons enregistré pour les deux pH acide une fixation importante pendant la première heure de contact; une désorption des cations Zn(II) fixés est ensuite observée, suivie d'un état d'équilibre.

j- Influence du pH sur l'équilibre de biosorption de Zn(II):

Afin de pouvoir estimer la contribution de chaque mécanisme et de chaque groupement dans la biosorption des cations Zn(II), nous avons réalisé une étude de l'équilibre de biosorption à pH libre et pour différents pH maintenus (pH=1, pH=2, pH=5). Les isothermes obtenus sont de type I donnant des capacités maximales à l'équilibre croissantes avec l'augmentation du pH (**Fig.46**). En utilisant le modèle le plus adéquat (l'isotherme de Langmuir), nous pouvons calculer et comparer les capacités maximales à chaque pH (**Fig.46, Tableau 19**). En conclusion, l'échange ionique semble être le mécanisme prédominant (67-73%, une moyenne de 70%) où les groupements phosphates ont la plus grande contribution (39-52%, moyenne de 45,5%), suivis des groupements carboxyles (21-28%, une moyenne de 24,5%). L'adsorption physique est aussi un mécanisme secondaire avec une contribution de 27-33% soit une moyenne de 30% (**Tableau 19**).

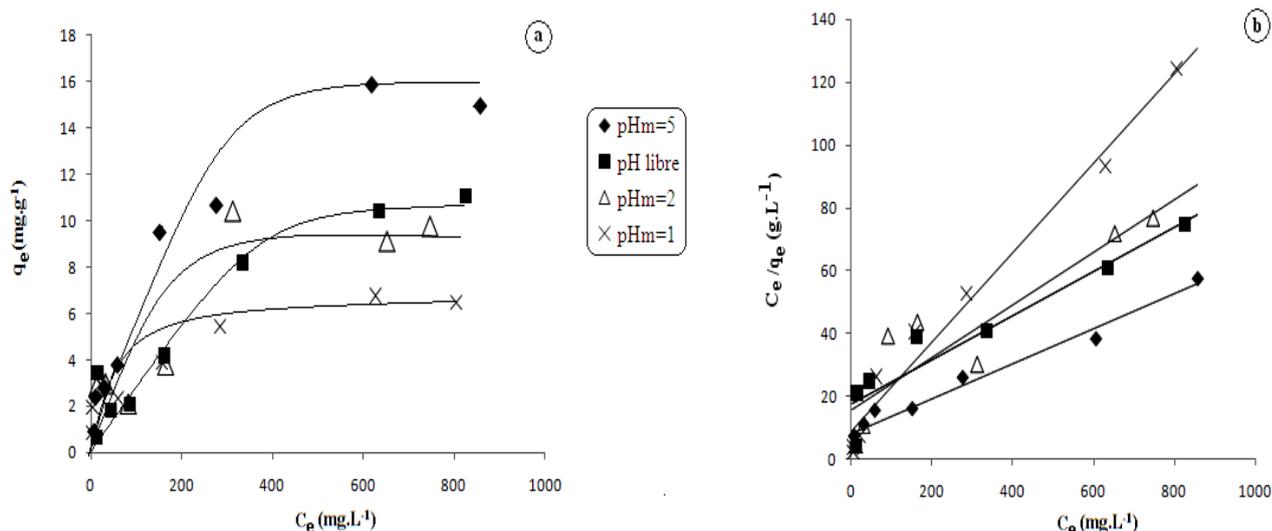


Figure 46: Isothermes de biosorption du zinc sur une biomasse native de *S. rimosus* à différents pH. a: Courbes q_e en fonction de C_e , b: Isotherme de Langmuir. Granulométrie: [250-560] μ m, V=250 mL, ω =250 rpm, T=25°C, m=10 g.L⁻¹, C₀= (12,5 mg.L⁻¹-1000 mg.L⁻¹).

Tableau 19: Effet du pH sur la fixation du Zinc à l'équilibre: mécanismes de biosorption et contributions probables des différents groupements.

pH	Equation	R ²	q _m	Mécanisme /groupements impliqués
pH=1	y= 0,142x+8,515	0,98	7,04	Physiosorption + 24% des groupements phosphates q _{Phy} + 0,24 q _{Pho} =7,04
pH=2	y= 0,084x+15,27	0,83	11,90	Physiosorption + 76% des groupements phosphates q _{Phy} + 0,76 q _{Pho} =11,90
pH libre	y= 0,070x+17,62	0,91	14,28	/
pH=5	y= 0,056x+7,893	0,97	17,85	Physiosorption + Groupements phosphates + Groupements carboxyles. q _{Phy} + q _{Pho} + q _{car} =17,85
Conclusion	q_{Phy}=4,8mg.g⁻¹ (27%), q_{Pho}=9,34mg.g⁻¹ (52%), q_{car}=3,71mg.g⁻¹ (21%).			
Données:	pK ₁ des fonctions phosphates est de 1,5 (Annexe II), P% _{sit dissés} = $\frac{10^{pH-pK}}{1+10^{pH-pK}} \cdot 100$.			

Remarque : En tenant compte des capacités réelles obtenues à l'équilibre : 6,75 mg.g⁻¹, 10 mg.g⁻¹, 16 mg.g⁻¹ aux pH=1, pH=2 et pH=5. Nous avons les parts de contribution suivantes:

- **Physiosorption : 5,25 mg.g⁻¹ (33%),**
- **Groupements phosphates : 6,25 mg.g⁻¹ (39%),**
- **Groupements carboxyles : 4,5 mg.g⁻¹ (28%).**

3.3/ Cas du Cuivre :

Nous nous sommes intéressés de prime à bord à l'étude de la biosorption du cuivre sur la biomasse traitée à la soude 0,1N. Les résultats préliminaires de l'étude comparative nous ont amené à constater que la capacité de biosorption de la biomasse native est significativement élevée par rapport à celle de la biomasse traitée. Pour cela une étude d'optimisation complète a été réalisée sur la biomasse native.

3.3.1/ Cinétique de biosorption:

a- Effet de la granulométrie :

Nous avons opté sur la même granulométrie choisie auparavant pour la biosorption du cuivre sur la biomasse traitée à la soude 0,1N ($]250-560[\mu\text{m}$).

Dans le cas de la biomasse native, les résultats obtenus sont représentés sur la **figure 47**. Nous constatons que la diminution de la granulométrie accélère la cinétique de biosorption et rend le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre plus court (**Fig.47a**), cependant les capacités obtenues à l'équilibre sont très proches (**Fig.47b**). Il faut signaler que la gamme de $]140-250[\mu\text{m}$ a subi une modification de sa granulométrie à cause de l'effritement de la biomasse, ce qui a donné une cinétique plus rapide que celle observée pour la granulométrie inférieure ($\leq 140\mu\text{m}$). De plus, cette dernière a formé des agrégats en solution ce qui a réduit sa surface d'échange avec les ions métalliques. Une granulométrie de $]250-560[\mu\text{m}$ a été retenue ; elle possède de bonnes qualités mécaniques tout en ayant une cinétique d'adsorption appréciable.

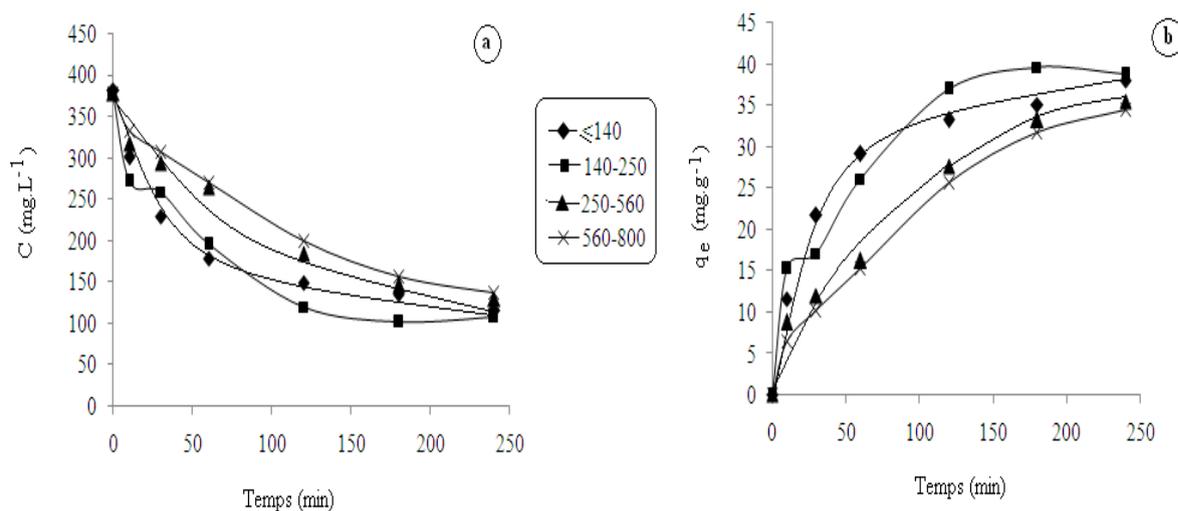


Figure 47: Influence de la granulométrie sur la cinétique de biosorption du cuivre sur la biomasse non traitée. a: Concentrations en fonction du temps. **b:** Capacités en fonction du temps. $C_0=400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $\text{pHi}=5,5$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

b- Effet de la teneur en biomasse:

Les résultats représentés sur la **figure 48 et 49** montrent bien une augmentation de la fixation des cations Cu(II) avec l'augmentation de la teneur en biomasse jusqu'à une limite (7 g.L⁻¹) à partir de laquelle aucune amélioration de la cinétique et de la capacité d'adsorption n'est obtenue.

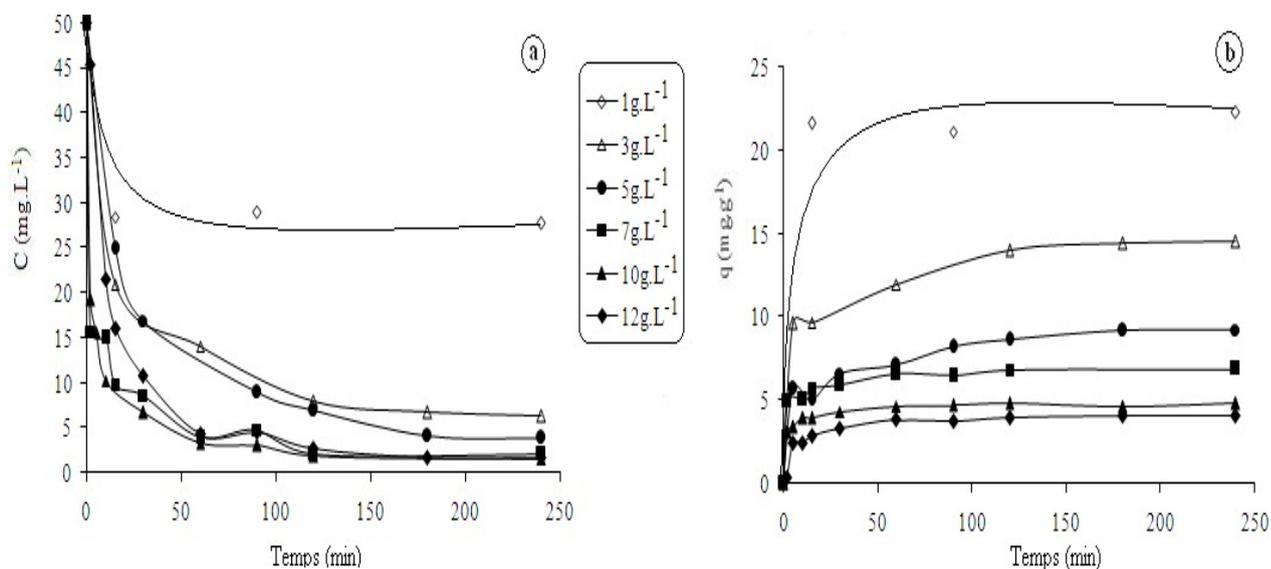


Figure 48: Influence de la teneur en biomasse sur la cinétique et la capacité de biosorption du cuivre sur la biomasse traitée à la soude. Granulométrie:]250-560]μm, $C_0=50$ mg.L⁻¹, $V=250$ mL, $pHi=5,8$, $\omega=250$ rpm, $T=25^\circ\text{C}$.

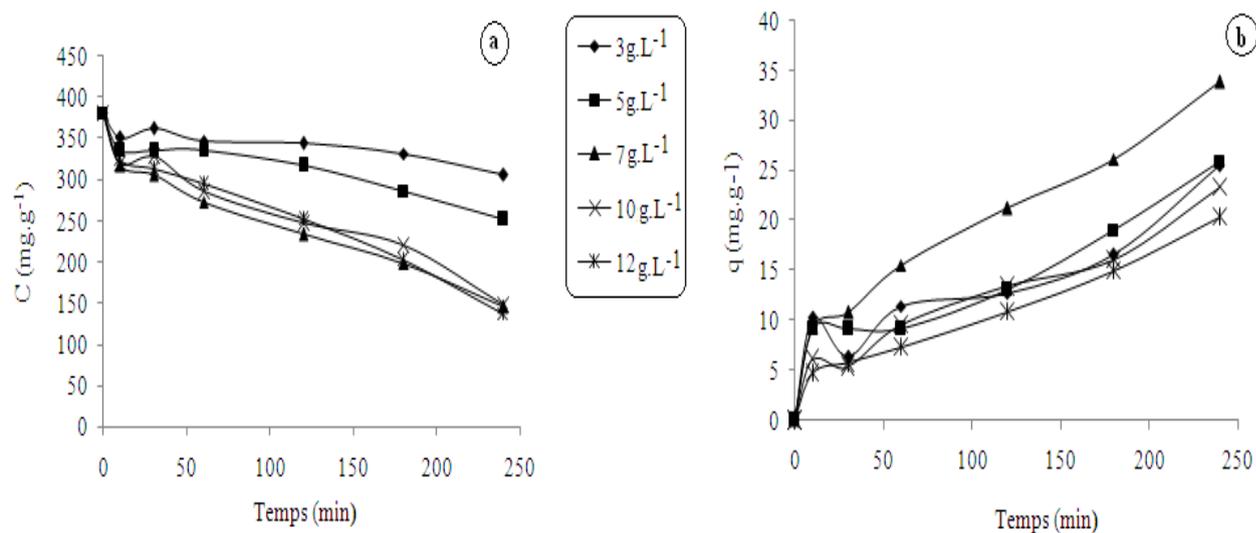


Figure 49: Influence de la teneur en biomasse sur la cinétique et la capacité de biosorption du cuivre sur la biomasse native. Granulométrie:]250-560]μm, $C_0=400$ mg.L⁻¹, $V=250$ mL, $pHi=5,5$, $\omega=250$ rpm, $T=25^\circ\text{C}$.

c- Effet du pH:

Concernant la biomasse traitée, son caractère basique entraîne une augmentation du pH du milieu lors de la biosorption. A $pH_i=1$, le pH du milieu reste constant donnant une capacité d'adsorption des cations Cu(II) presque nulle ($0,079 \text{ mg.g}^{-1}$), car à ce pH les sites de liaisons sont sous leurs formes protonées (**Fig.50, Fig.51a, b**). La cinétique d'adsorption est pratiquement identique aux $pH_i=3$ et $pH_i=6$ ($pH=5,8$; pH libre) car le caractère basique de la biomasse traitée augmente rapidement le pH du milieu au cours de l'adsorption à des niveaux voisins (**Fig.50, Fig.51a, b**). Nous avons aussi testé deux pH maintenus ($pH_m=5$ et $pH_m=6$): les cinétiques et les capacités obtenues sont identiques à celles enregistrées pour $pH_i=3$ et $pH_i=6$ (**Fig.51a, b**). Ce ci prouve que le nombre de sites dissociés est maximal dans une marge de pH située au dessus du $pH=5$.

Ayant des diagrammes de pH- solubilité semblables, le cuivre et le Zinc se ressemblent dans leur comportement vis à vis de la biomasse traitée de *S. rimosus*.

Les groupements de liaison (carboxyles : COOH et phosphates, $>P(OH)=O$, $-H_2PO_3$) sont majoritairement déprotonés à $pH=4,5-6$ (**Annexe II**). Un $pH_m=5$ est suffisant d'exploiter au maximum la surface adsorbantes tout en gardant la forme cationique soluble du cuivre. Puisque la biomasse traitée est pauvre en groupement phosphates (Cf. caractérisation), les groupements carboxyles pourraient êtres donc majoritairement impliqués dans la biosorption du cuivre.

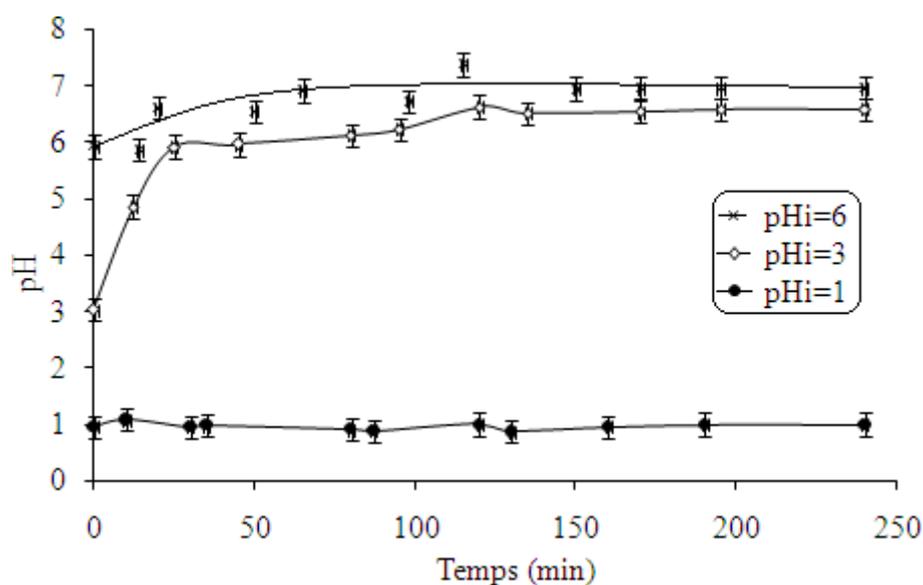


Figure 50: Effet du pH initial sur la cinétique de biosorption de Cu(II) sur la biomasse traitée: Evolution du pH. Granulométrie: $[250-560]\mu\text{m}$, $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=7 \text{ g.L}^{-1}$.

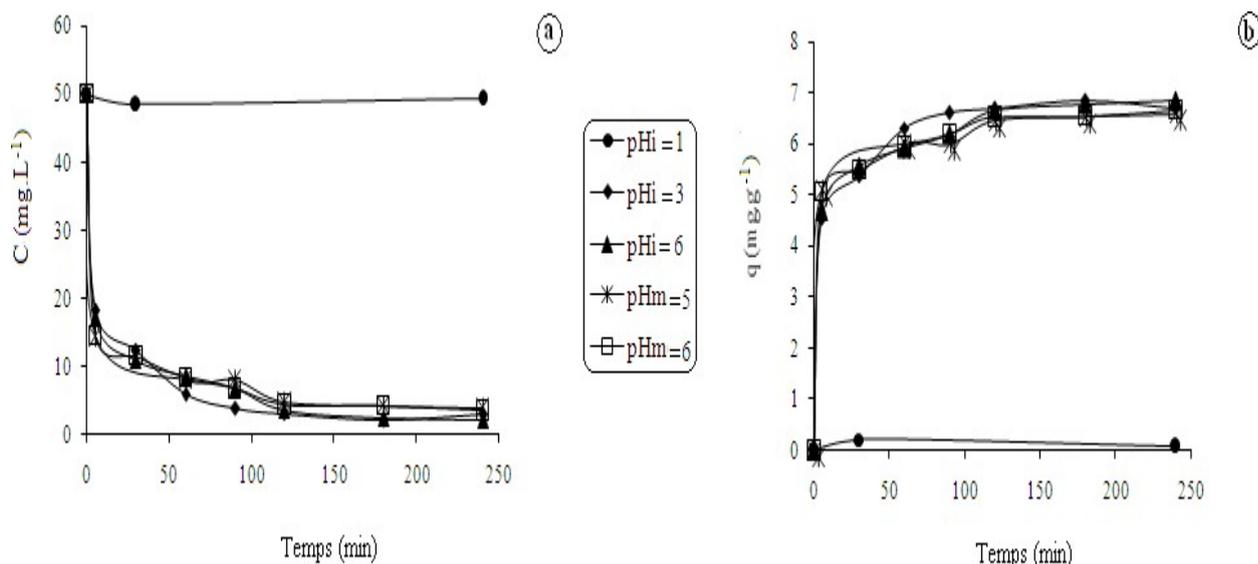


Figure 51: Effet du pH sur la cinétique et la capacité de biosorption de Cu(II) sur la biomasse traitée. Granulométrie:]250-560]μm, $C_0=50 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=7 \text{ g.L}^{-1}$.

Dans le cas de la biomasse native, nous avons testé quatre pH initiaux. Pour $\text{pHi}=2$ et $\text{pHi}=3$, le pH du milieu n'a pas changé significativement durant 3h de biosorption. Les capacités obtenues sont de $15,26 \text{ mg.g}^{-1}$ (à $\text{pHi}=2$) et $27,019 \text{ mg.g}^{-1}$ (à $\text{pHi}=3$). Les capacités enregistrées à $\text{pHi}=4$ ($26,73 \text{ mg.g}^{-1}$) et à $\text{pHi}=5,5$ ($27,61 \text{ mg.g}^{-1}$) sont très proches de celle enregistrée à $\text{pHi}=3$ ($27,019 \text{ mg.g}^{-1}$), car le pH du milieu dans ce cas a évolué dans la même marge que celle enregistrée à $\text{pHi}=3$ ($\text{pH}\approx 3$) (**Fig.52, Fig.53a, b**).

Afin d'améliorer les capacités d'adsorption, nous avons travaillé aux pH stabilisés ($\text{pH}_m=4$ et $\text{pH}_m=5$): les capacités d'adsorption sont meilleures ($33,48 \text{ mg.g}^{-1}$ et $42,87 \text{ mg.g}^{-1}$), car il y a une disponibilité meilleure des sites de fixation ($-\text{COO}^-$) à ces pH (**Fig.53**).

Il faut noter que le rapport entre les capacités d'adsorption enregistrées à $\text{pH}_m=4$ ($\approx 4,11$) ($37,02 \text{ mg.g}^{-1}$) et $\text{pHi}=3$ (en même temps $\text{pH}_m=3$) (moyenne de $27,12 \text{ mg.g}^{-1}$) est de 1,36. Il n'est pas identique à celui calculé à partir des pourcentages de dissociations des groupements carboxyles à ces pH (89,04% et 38,68%). De même, le rapport entre les capacités d'adsorption enregistrées à $\text{pH}_m=5$ ($\approx 5,05$) ($43,87 \text{ mg.g}^{-1}$) et $\text{pHi}=3$ (moyenne de $27,12 \text{ mg.g}^{-1}$) est de 1,61. Il n'est pas identique à celui calculé à partir des pourcentages de dissociations des groupements carboxyles à ces pH (98,60% et 38,68%). Ceci pourrait être expliqué par l'intervention d'une seconde fonction (probablement les groupements phosphates) ou d'un second mécanisme (adsorption physique).

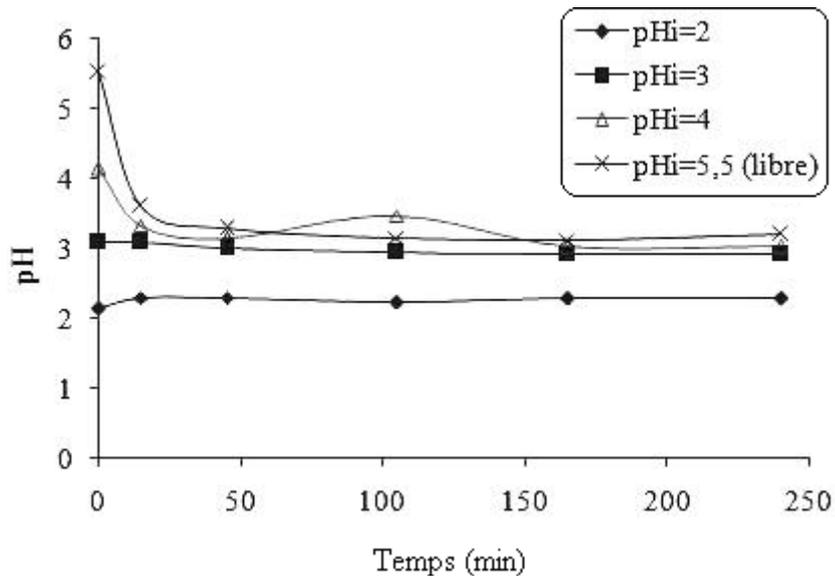


Figure 52: Effet du pH initial sur la cinétique de biosorption de Cu(II) sur la biomasse native: Evolution du pH. Granulométrie:]250-560]µm, $C_0=400 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=7 \text{ g.L}^{-1}$.

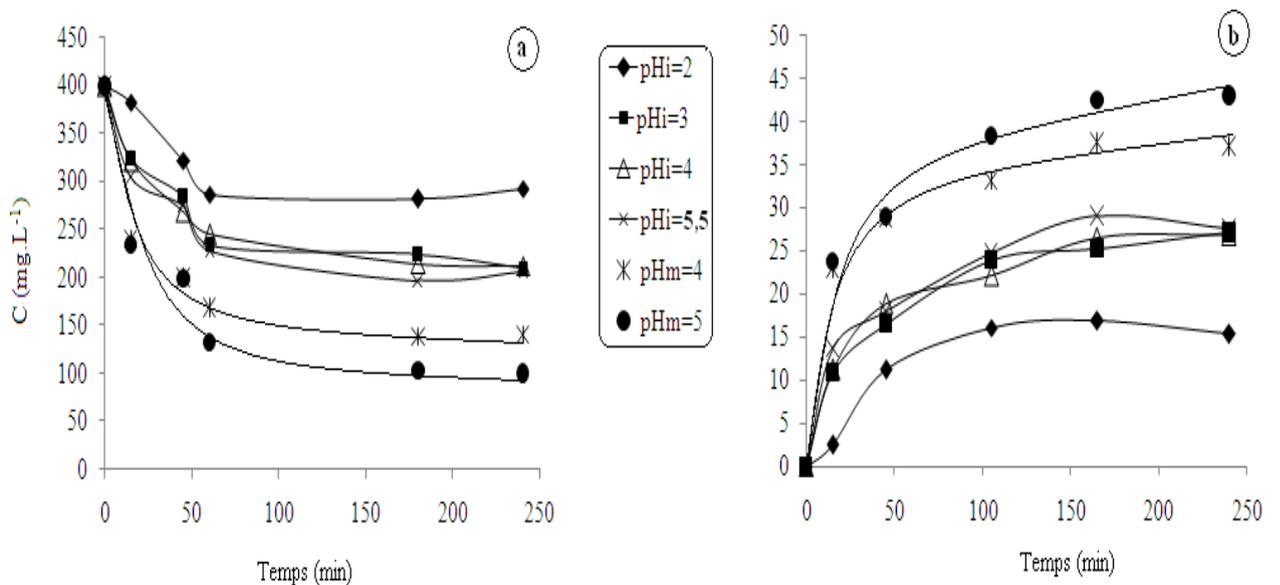


Figure 53: Influence du pH sur la cinétique et la capacité de biosorption du cuivre sur la biomasse non traitée de *S. rimosus*. Granulométrie:]250-560]µm, $C_0=400 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=7 \text{ g.L}^{-1}$.

Il faut noter que contrairement à l'aluminium, nous avons une capacité d'adsorption remarquable à pH acide (pH=2, 15,26 mg.g⁻¹). Comportement déjà observé pour le zinc. Nous notons ici la contribution de la première fonction acide des groupements phosphates (76% dissociés) ou bien de l'adsorption physique ou les deux en parallèle.

3.3.2 / Equilibre de biosorption (Isothermes de biosorption):

Il faut rappeler que pour cette étape, nous avons travaillé à pH_m=5, pH pour lequel le maximum de sites est disponible tout en ayant le métal sous sa forme cationique soluble.

c- Isothermes de biosorption du cuivre sur la biomasse traitée à la soude 0,1N:

L'isotherme est de type I exprimant une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites de fixation (**Fig.54a**). Les mêmes modèles sont appliqués (**Fig. 54b, c, d**). Les paramètres tirés à partir de ces modèles sont représentés sur le **tableau 20**.

La biosorption du cuivre sur une biomasse traitée de *S. rimosus* correspond bien au modèle de Langmuir (**Fig.54b**). Le coefficient de corrélation (R²) est de 0,99. La capacité maximale calculée (25,33 mg.g⁻¹) est proche de celle obtenue à l'équilibre (**Fig.54a, Tableau 20**). L'affinité K_L est de 0,0815 L.mg⁻¹ (K_d=12,26 mg.L⁻¹), elle est légèrement inférieure à celle calculée pour la biosorption du zinc sur la même biomasse (0,106 L.mg⁻¹, K_d=9,43 mg.L⁻¹).

Les modèles de Freundlich et de Dubinin–Radushkevich ne sont pas aussi adéquats que celui de Langmuir (**Fig.54c, d**). La constante de Freundlich (2,93) est très proche de celle trouvée pour le zinc (2,69). La valeur de 1/n (0,44) est située entre 0 et 1 indiquant que la biosorption des cations Cu(II) sur une biomasse traitée de *S. rimosus* est favorable sous les conditions de notre étude (**Tableau 20, Fig.54c**). La capacité maximale calculée selon le modèle de Dubinin–Radushkevich ne coïncide pas avec la capacité expérimentale obtenue à l'équilibre (**Tableau 20**).

Le mécanisme impliqué dans la biosorption des cations Cu(II) sur une biomasse traitée à la soude semble être un échange ionique, puisque la valeur de l'énergie E (11,18 kJ.mol⁻¹) (**Fig.54d, Tableau 20**) est située dans la marge de l'échange ionique (8-16 kJ.mol⁻¹) [116-123]. De plus, elle est égale à celle trouvée pour l'adsorption du zinc sur la même biomasse. Ceci nous confirme les valeurs proches des affinités (K_L) trouvées pour les deux métaux.

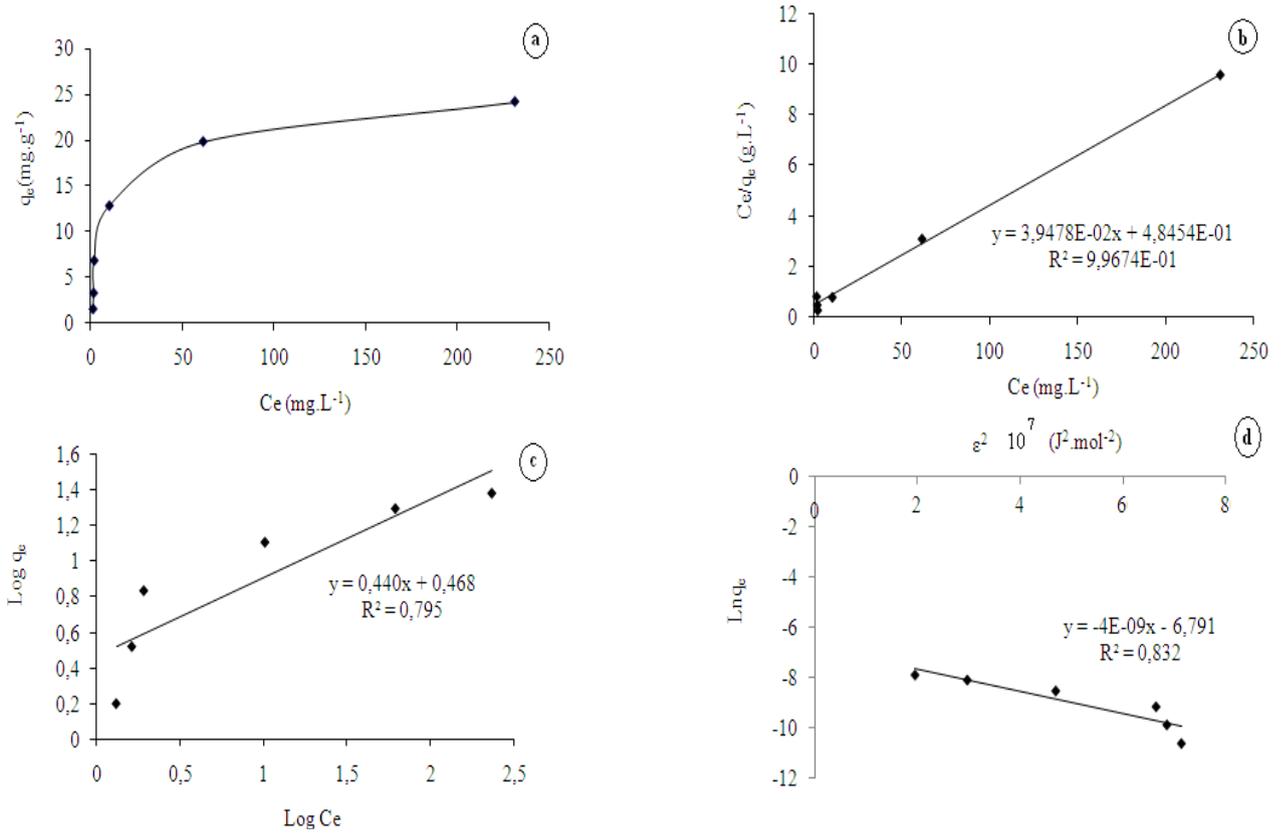


Figure 54. Isothermes de biosorption du cuivre sur *S. rimosus* traité à la soude à pH_m=5. **a:** Courbe q_e en fonction de C_e, **b:** Isotherme de Langmuir, **c:** Isotherme de Freundlich, **d:** Isotherme de Dubinin–Radushkevich. Granulométrie:]250-560]μm, V=250 mL, ω=250 rpm, T=25°C, m=7 g.L⁻¹, C₀=(12,5 mg.L⁻¹-400 mg.L⁻¹).

Tableau 20: Paramètres à l'équilibre liés à la biosorption du cuivre sur une biomasse traitée à la soude à pH_m=5.

Modèle de Langmuir		Modèle de Freundlich		Modèle de Dubinin–Radushkevich	
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$		$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$		$L q_e = 1 q_m - K_{DR} \varepsilon^2$	$s = R \quad 1(1 + \frac{1}{n}) \frac{1}{C_e}$
R²	0,99	R²	0,79	R²	0,88
q_m (mg.g⁻¹)	25,33	K_F	2,93	q_m (mol.g⁻¹)	1,12 10 ⁻³
K_L (L.mg⁻¹)	0,0815	1/n	0,44	α_m (mg.g⁻¹)	71 40
K_d=1/K_L (mg.L⁻¹)	12,26	n	2,27	K_{DR} (mol².J⁻²)	4.10 ⁻⁹
				E = (2K_{DR})^{-0.5} (kJ.mol⁻¹)	11,18

C_e: Concentration à l'équilibre, q_e: Capacité d'adsorption à l'équilibre, q_m: Capacité maximale, K_L: Constante de Langmuir (affinité), K_F: Constante de Freundlich, K_{DR}: Le coefficient d'activité, ε: Le potentiel de Polanyi.

d- Isothermes de biosorption du cuivre sur la biomasse native:

L'établissement des isothermes d'adsorption à $\text{pH}_m=5$ permet de ressortir les points suivants (**Fig. 55, Tableau 21**) :

- ✓ L'isotherme est de type I traduisant une adsorption en monocouche (**Fig.55a**),
- ✓ Le R^2 enregistré pour le modèle de Freundlich (**Fig.55c**) est le plus important (0,96). Ce modèle décrit mieux l'équilibre d'adsorption du cuivre sur *S. rimosus* non traité. La valeur de $1/n$ est située entre 0 et 1 indiquant que la biosorption des cations Cu(II) sur une biomasse non traitée de *S. rimosus* est favorable sous les conditions de notre étude (**Tableau 21**).
- ✓ Le modèle de Langmuir est aussi adéquat ($R^2=0,93$) (**Fig.55b**): La capacité maximale enregistrée est de $90,9 \text{ mg.g}^{-1}$. Elle est proche de celle trouvée à l'équilibre. La constante de dissociation ($104,16 \text{ mg.L}^{-1}$) est beaucoup plus importante que celle enregistrée pour la biomasse traitée ($12,26 \text{ mg.L}^{-1}$). Ceci nous laisse penser que la liaison cuivre-biomasse native est plus fragile que celle établie avec la biomasse traitée. Il faut rappeler que la même constatation a été réalisée dans le cas du zinc.
- ✓ Selon le modèle de Dubinin–Radushkevich, l'énergie d'adsorption: $E=7,45 \text{ kJ.mol}^{-1} \approx 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$; ceci nous confirme une fois de plus que le mécanisme d'adsorption du cuivre sur *S. rimosus* non traitée est une association de la physio-sorption et de l'échange ionique.

En conclusion, nous constatons que contrairement aux cas de l'aluminium et du zinc, la capacité d'adsorption de la biomasse native vis-à-vis du cuivre est nettement plus importante par rapport à celle enregistrée pour la biomasse traitée à la soude 0,1M. Ce traitement n'est donc aussi pas utile. Suite à cette conclusion, nous allons approfondir le mécanisme d'adsorption du cuivre sur la biomasse native.

Enfin, le **tableau 22** présente une comparaison des capacités trouvées pour les deux types de biomasses de *S. rimosus* avec celles trouvées par plusieurs auteurs sur différentes variétés de biomasses. La capacité de la biomasse traitée se trouve dans la moyenne des capacités citées par la bibliographie alors que la capacité de la biomasse native est supérieure à celle trouvées par tous les auteurs.

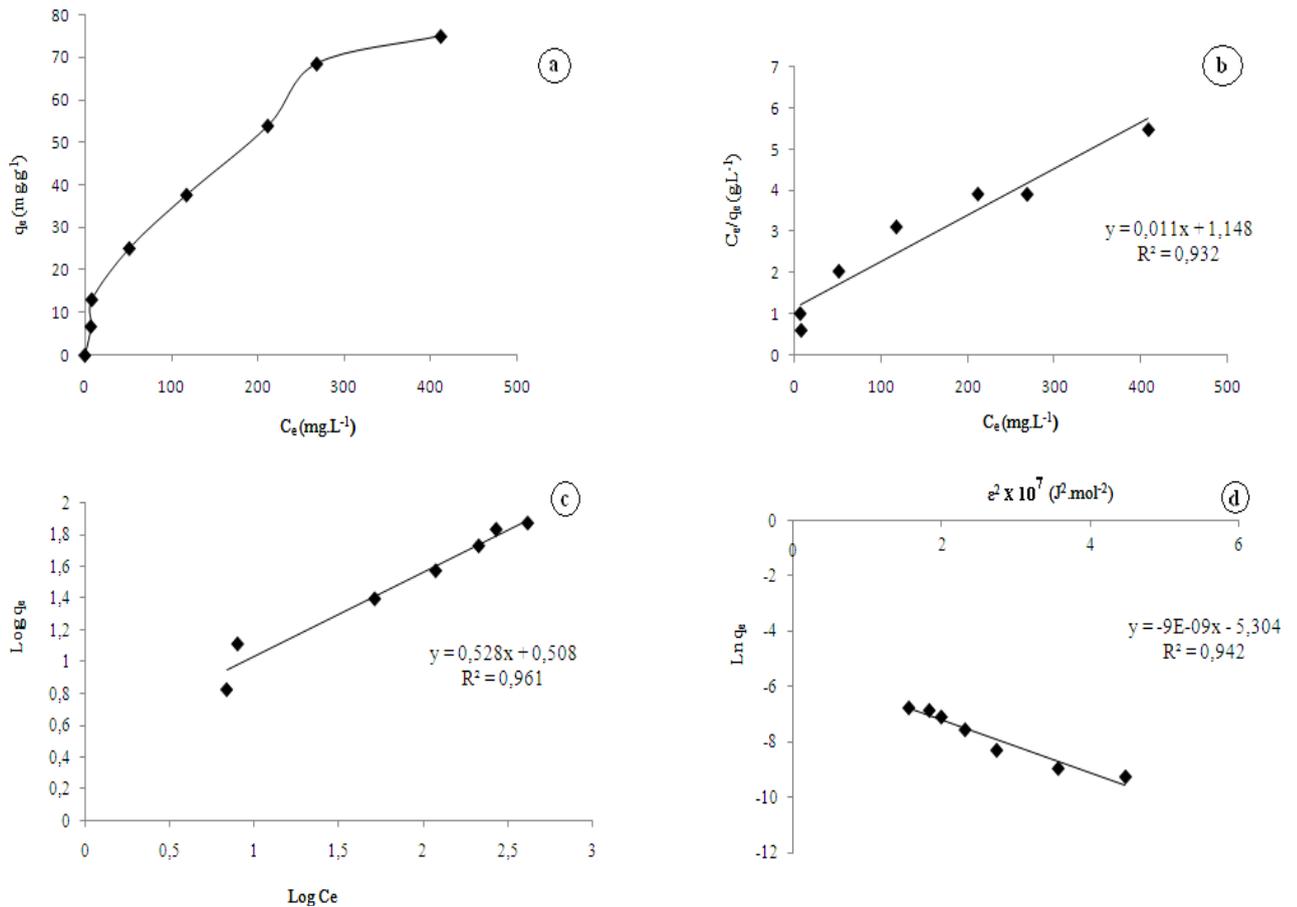


Figure 55: Isothermes de biosorption du cuivre sur une biomasse native de *S. rimosus* à pH_m=5. a: Courbes q_e en fonction de C_e , b: Isotherme de Langmuir, c: Isotherme de Freundlich, d: Isotherme de Dubinin–Radushkevich. Granulométrie: [250-560]µm, V=250 mL, ω =250 rpm, T=25°C, m=7 g.L⁻¹, C_0 =(50 mg.L⁻¹- 1000 mg.L⁻¹).

Tableau 21: Paramètres à l'équilibre liés à la biosorption du cuivre sur une biomasse native à pH_m=5.

Modèle de Langmuir		Modèle de Freundlich		Modèle de Dubinin–Radushkevich	
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$		$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$		$L \log \frac{1}{q} - K_{DR} s^2$	$s = R \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)^{-1}$
R^2	0,932	R^2	0,961	R^2	0,942
q_m (mg.g ⁻¹)	90,9	K_F	3,22	q_m (mol.g ⁻¹)	$4,972 \cdot 10^{-7}$
				q_m (mg.g ⁻¹)	315,89
K_L (L.mg ⁻¹)	0,0096	1/n	0,528	K_{DR} (mol ² .J ⁻²)	$9 \cdot 10^{-9}$

C_e : Concentration à l'équilibre, q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre, q_m : Capacité maximale, K_L : Constante

de Langmuir (affinité), K_F : Constante de Freundlich, K_{DR} : Le coefficient d'activité, ϵ : Le potentiel de Polanyi.

Tableau 22: Comparaison de la capacité de biosorption de *S. rimosus* vis-à-vis du cuivre avec celles des différents biosorbants.

Biosorbant	Capacité maximale (mg.g ⁻¹)	pH _m	Références
<i>Cladonia rangiformis</i>	7,6923	5	[3]
Bois de papaye (<i>papaya</i> wood)	19,88	5	[5]
<i>Padina</i> sp.	72,43 (1,14mmol.g ⁻¹)	5	[8]
<i>Sargassum</i> sp.	62,90 (0,99mmol.g ⁻¹)	5	[8]
<i>Ulva</i> sp.	47,65 (0,75mmol.g ⁻¹)	5	[8]
<i>Gracillaria</i> sp.	37,48 (0,59mmol.g ⁻¹)	5	[8]
Coque de la graine de coton	9,53 (0,30meq.g ⁻¹)	4-5	[144]
Coque de la graine de Soja	19,37 (0,61meq.g ⁻¹)	4-5	[144]
Boues (sewage sludge)	19,3	6	[145]
Argile naturelle (cankiri bentonite)	44,84	7	[146]
Tourmaline (complexe minéral naturel)	78,86	6	[147]
<i>Ceratophyllum demersum</i>	6,17	pHi5-6	[148]
<i>Thiobacillus thiooxidans</i> non traitée	30,77	5	[149]
<i>Thiobacillus thiooxidans</i> traité au NaOH 0.075M	32,36	5	[149]
<i>Ulva fasciata</i> sp.	26,88	5	[151]
<i>Pseudomonas pseudoalcaligenes</i>	46,8	5	[152]
<i>M rouxii</i> traité à la soude 4M à 121°C	60,99 (0,96mmol.g ⁻¹)	/	[153]
Biopolymère (Sporopollénine)	1,23 (0,0195mmol.g ⁻¹)	5	[154]
Déchets solides d'olives	2 (3,19. 10 ⁻⁵ mol.g ⁻¹)	5,5	[155]
Argile (polygorskite clay)	30,7	7	[156]
<i>Fucus vesiculosus</i>	23,4	5,5	[157]
<i>Pleurozium schereberi</i>	11,1	5,5	[157]
Bois de <i>Betula</i> sp.	4,9	5,5	[157]
Résidus de combustion de lignite	20,92	5-6	[158]
Pierre de Clinoptilolite	25,76	6,2	[159]
<i>Ulva fasciata</i>	73,5	5,5	[160]
<i>Sargassum</i> sp.	72,5	5,5	[160]
Déchets de thé	48	5,5	[161]
Lignite (charbon brun)	17,8-18,9	4,5	[162]
Coques de lentilles	8,97	6	[163]
Coques de Blé	9,51	6	[163]
Coques de Riz	9,58	6	[163]
<i>Streptomyces rimosus</i> non traité	90,9	5	Présente
<i>Streptomyces rimosus</i> traité au NaOH 0,1N	25,33	5	étude

3.3.3 / Mécanisme de biosorption:

Afin d'expliciter cette différence dans la capacité de biosorption, nous nous sommes intéressés à l'étude du mécanisme au niveau des deux types de biomasse.

c- Cas de la biomasse traitée à la soude 0,1N :

✓ Effet de la température:

La température influe sur la cinétique de fixation des cations Cu(II) sur le biosorbant traité en diminuant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (**Fig.56**). Cette influence apparaît clairement lorsqu'on passe de 10°C à 25°C, mais légèrement entre 25°C et les températures supérieures (**Fig.56a**). Après 4h de contact, les capacités d'adsorption enregistrées sont proches pour toutes les températures (**Fig.56b**). Cependant, nous enregistrons à 80°C une désorption à partir de 60 min; ceci est expliqué par la modification de la structure de notre biosorbant.

✓ Evaluation des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° and ΔS°):

Les valeurs obtenues de ΔH° et ΔS° sont de 8,447 kJ.mol⁻¹ et 0,0347 kJ.mol⁻¹.K⁻¹ respectivement (**Fig.57**). La valeur positive de ΔH° indique la nature endothermique de la biosorption du cuivre sur *S. rimosus* traité entre 10°C et 50°C. Les valeurs de ΔG° calculées pour le cuivre sont -1,22 ; -2,25 et -2,65 kJ.mol⁻¹ à 10°C, 25°C et 50°C respectivement. La valeur négative de ΔG° indique la faisabilité thermodynamique et la nature spontanée de la biosorption du cuivre sur la biomasse traitée entre 10°C et 50°C. L'augmentation de la valeur négative de ΔG° montre une augmentation de la faisabilité de la biosorption dans cette marge de température (**Fig.56**). La grandeur de ΔH° donne une information sur le type de la biosorption, qui peut être physique ou chimique. Dans ce cas, ΔH° est de 8,447 kJ.mol⁻¹, elle est en fait située dans la marge de la physio-sorption.

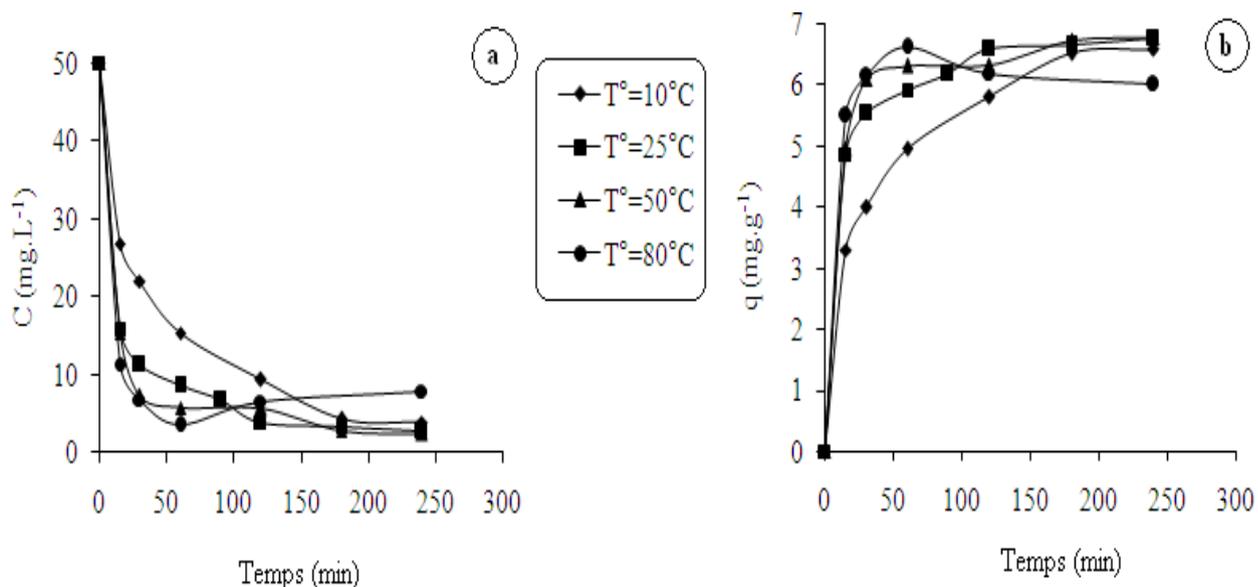


Figure 56: Influence de la température sur la cinétique de biosorption du cuivre sur une biomasse de *S. rimosus* traitée à la soude. a: Evolution de la concentration en fonction du temps. b: Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps. Granulométrie:]250-560]μm, $C_0=50$ mg.L⁻¹, $V=250$ mL, $pHi=5,8 \pm 0,5$, $\omega=250$ rpm, $m=7$ g.L⁻¹.

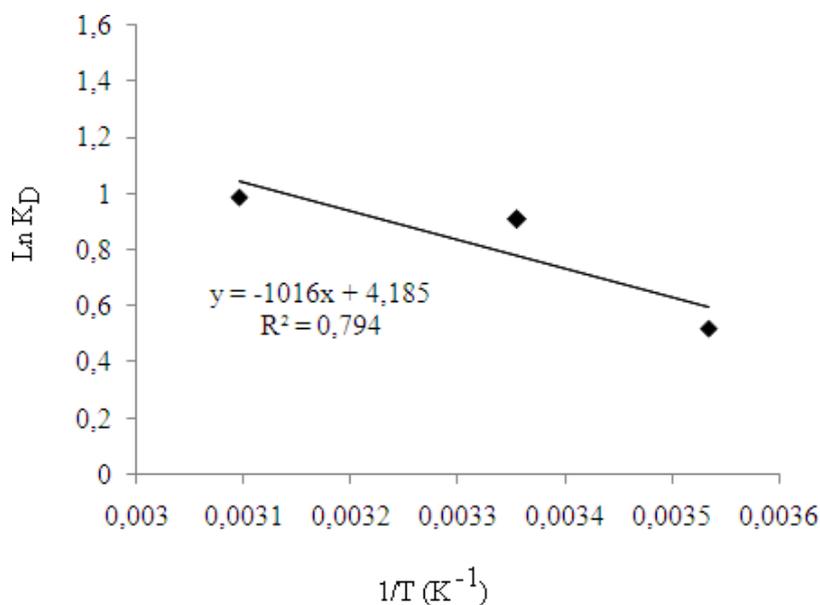


Figure 57: Estimation des paramètres thermodynamiques pour la biosorption du cuivre sur une biomasse de *S. rimosus* traitée à la soude : $\ln K_D$ en fonction de $(1/T)$.

✓ Détermination de l'énergie d'activation:

Les valeurs des constantes cinétiques ainsi que les capacités à l'équilibre-aux différentes températures-sont déterminées selon les équations des deux modèles cinétiques (Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre) (**Fig.58, Tableau 23**).

A partir du **tableau 23**, nous remarquons que le coefficient de corrélation du modèle « Pseudo-premier ordre » aux différentes températures est situé entre 0,505 et 0,96. Aussi, les capacités à l'équilibre (q_e) calculées à partir de ce modèle cinétique ne coïncident pas avec les valeurs expérimentales des capacités à l'équilibre ($q_{e,exp}$). Il est aussi noté que le coefficient de corrélation, R^2 , du modèle « Pseudo-second ordre » est meilleur (0,99). De plus, les capacités théoriques à l'équilibre (q_e) de ce modèle coïncident parfaitement avec les capacités expérimentales ($q_{e,exp}$). En conclusion, le système d'adsorption du cuivre sur *S. rimosus* traité à la soude est mieux décrit avec l'équation cinétique du second ordre que celle du premier ordre et ce en concordance parfaite avec la littérature [**116-123**].

La représentation $\text{Ln}k_2$ en fonction $1/T$ est linéaire avec un coefficient de corrélation de 0,88 (**Fig.59**). L'énergie d'activation calculée à partir de la pente de cette droite est de 46,68 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La biosorption du cuivre sur la biomasse traitée est donc une chimio-sorption activée; elle implique un mécanisme d'adsorption spontanée (ΔG négatif)- probablement l'échange ionique- où les liaisons chimiques ne sont pas de forte énergie (liaisons électrostatiques).

Il faut rappeler que l'énergie de biosorption E calculée par le modèle de Dubinin–Radushkevich est de (11,18 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) indiquant que le mécanisme de biosorption est un échange ionique (située dans la marge 8-16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [**116-123**].

Ce mécanisme est donc le plus probable, impliquant principalement les groupements carboxyles, puisque la biomasse non traitée est pauvre en groupement phosphate. Cette proposition reste à confirmer lors de l'étude de la régénération spontanée de la biomasse traitée chargée en cuivre.

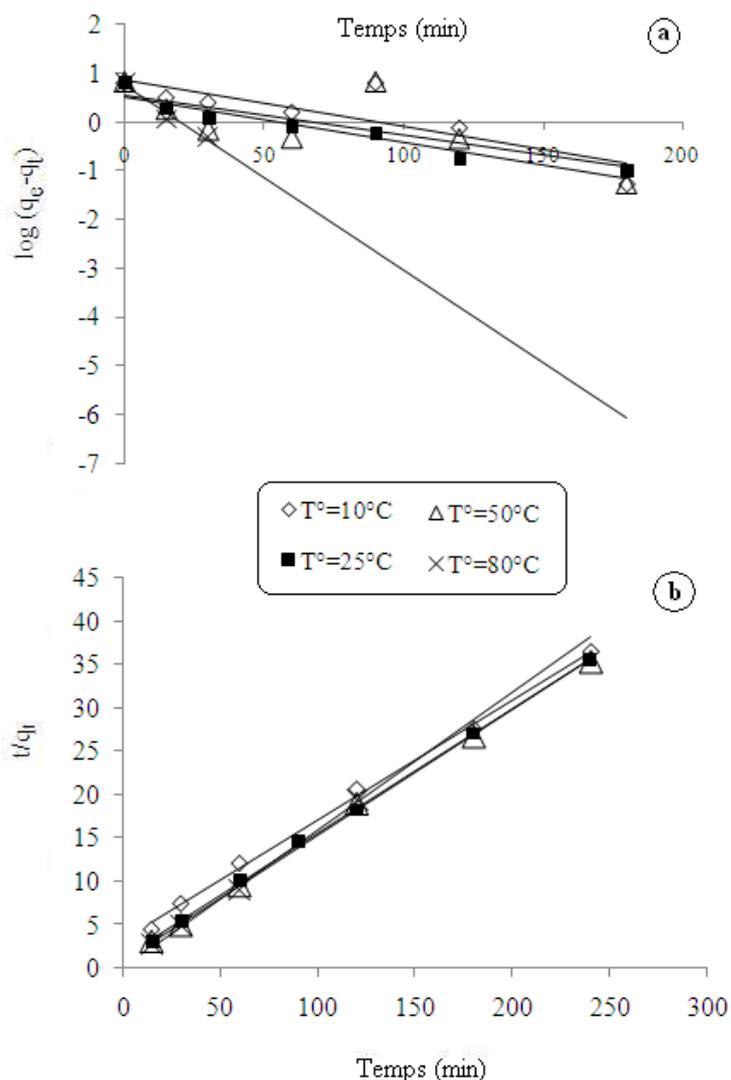


Figure 58: Biosorption du cuivre sur *S. rimosus* traité à la soude 0,1N: Modèles cinétiques. a : Le modèle du pseudo-premier ordre. b : Le modèle du pseudo-second ordre.

Tableau 23: Comparaison entre les deux modèles cinétiques appliqués à la biosorption du cuivre sur *S. rimosus* traité aux différentes températures.

	$q_{e,exp}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre			
		Equation	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	Equation	K_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	R^2	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)
10°C	6,58	$y = -0,009x + 0,872$	0,020727	0,70	7,44	$y = 0,138x + 3,253$	0,005854	0,99	7,24
25°C	6,75	$y = -0,009x + 0,529$	0,020727	0,92	3,38	$y = 0,143x + 1,232$	0,016598	0,99	6,99
50°C	6,78	$y = -0,008x + 0,556$	0,018424	0,51	3,59	$y = 0,144x + 0,882$	0,023510	0,99	6,94
80°C	6,20	$y = -0,038x + 0,755$	0,087514	0,96	5,68	$y = 0,158x + 0,060$	0,41606	0,99	6,32

Conditions: Granulométrie: [250-560] μm , $C_0 = 50 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $V = 250 \text{ mL}$, $pHi = 5,8 \pm 0,5$, $\omega = 250 \text{ rpm}$, $m = 7 \text{ g} \cdot L^{-1}$.
 NB: $q_{e,exp} = 6,20 \text{ mg} \cdot g^{-1}$ avant 180min (avant désorption). Les modèles cinétiques appliqués à 80°C avant désorption.

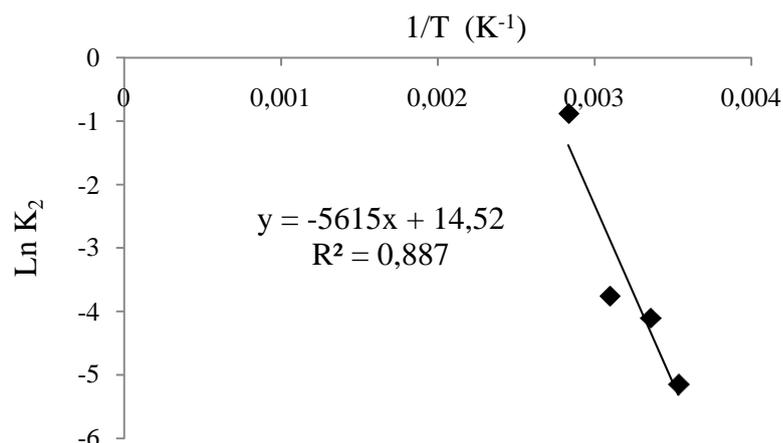


Figure 59: Détermination de l'énergie d'activation pour la biosorption du cuivre sur une biomasse traitée de *S. rimosus*: Représentation $\text{Ln}K_2$ en fonction ($1/T$).

d- Cas de la biomasse native :

✓ **Effet de la température:**

La température influe sur la cinétique de fixation des cations Cu(II) sur la biomasse native. En effet, plus la température augmente, plus le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est réduit (**Fig.60a**). Nous avons aussi enregistré une amélioration de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température. Cette amélioration est plus marquée entre 10°C et 50°C. Cependant, nous notons une légère baisse de la capacité d'adsorption à partir de 50°C (**Fig.60b**). Après 4h d'adsorption, les capacités enregistrées pour les deux températures 50°C et 80°C sont proches mais plus importantes que celles enregistrées à 10°C et 25°C (**Fig.60b**). La biosorption endothermique du cuivre a été prouvée pour différents adsorbants: la sporopollénine (Biopolymère) [154], la coque de lentille, de blé, et de riz [163]. Cependant, Aksu *et al* (1990) [101] signale que la capacité d'adsorption du cuivre sur une algue verte non traitée *Chlorella vulgaris* diminue avec l'augmentation de la température. Jiang *et al* (2006) [147] ne trouvent aucune influence de la température sur l'adsorption du cuivre sur la tourmaline (complexe minéral naturel). Ceci nous amène à conclure que le mécanisme de fixation du métal dépend de la nature du biosorbant.

✓ **Evaluation des paramètres thermodynamiques:**

Les valeurs calculées de ΔH^0 et ΔS^0 sont 14,94 kJ.mol⁻¹ et 0,03743 kJ.mol⁻¹.K⁻¹, respectivement (**Fig.61**). La valeur positive de ΔH^0 indique la nature endothermique de la biosorption du cuivre sur *S. rimosus* natif entre 10°C et 80°C, elle est située dans la gamme de la physio-sorption (2,1–20,9 kJ.mol⁻¹). Les valeurs de ΔG^0 sont 4,89 ; 3,41 ; 2,02 et 2,41

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 10°C , 25°C , 50°C et 80°C respectivement. Les valeurs positives de ΔG° indiquent que la biosorption du cuivre sur la biomasse native est un processus qui n'est pas spontané. Cependant, la diminution de la valeur de ΔG° avec l'augmentation de la température indiquent l'amélioration de la faisabilité de la biosorption entre 10°C et 50°C (Fig.60). Entre 50°C et 80°C ΔG° augmente légèrement, ceci est expliqué par la petite baisse de la capacité d'adsorption marquée à 80°C (Fig.60).

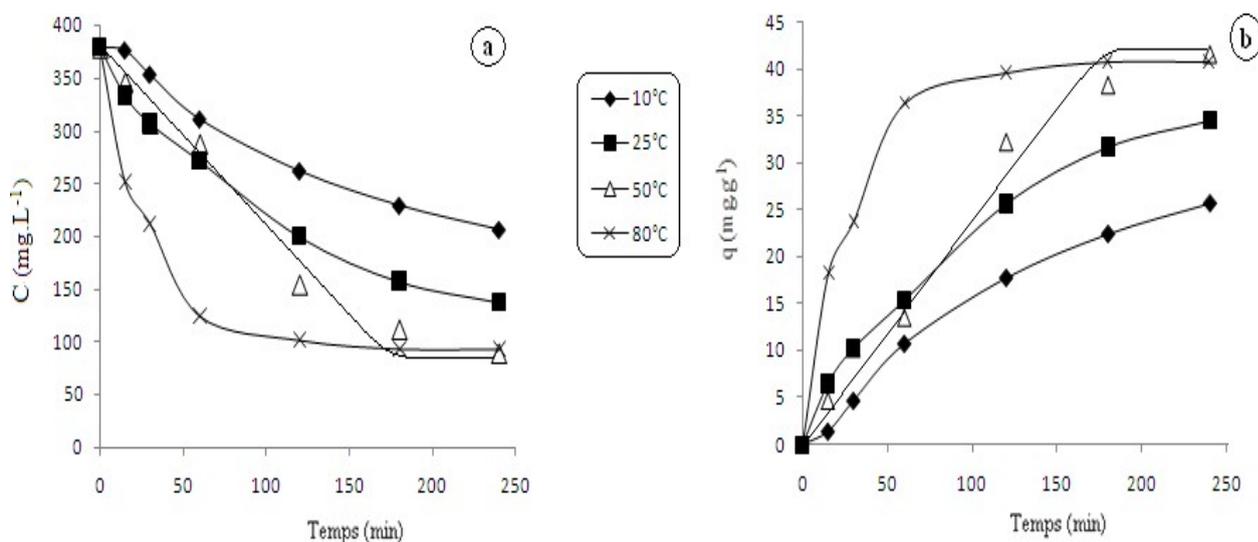


Figure 60: Influence de la température sur la cinétique et la capacité de biosorption du cuivre sur la biomasse non traitée de *S. rimosus*. Granulométrie: $[250-560]\mu\text{m}$, $C_0=400$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V=250$ mL , $\text{pHi}=5,5\pm 0,5$, $\omega=250$ rpm , $m=7$ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

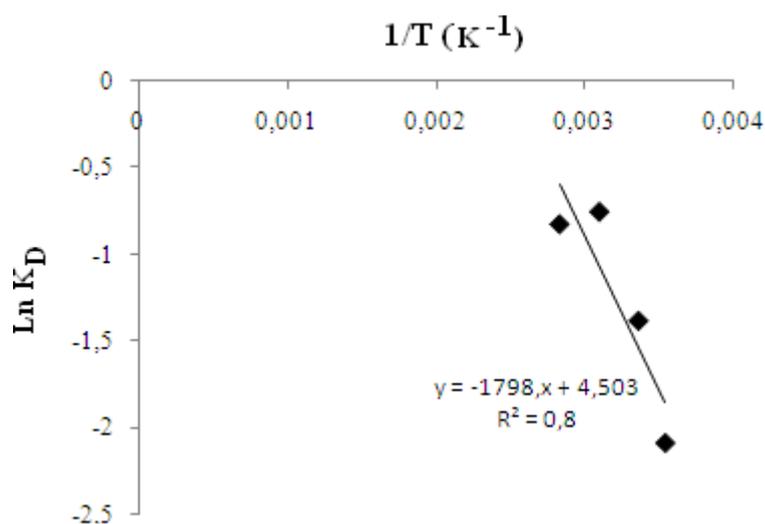


Figure 61: Estimation des paramètres thermodynamiques pour la biosorption du cuivre sur une biomasse non traitée de *S. rimosus* : $\text{Ln } K_D$ en fonction de $(1/T)$.

✓ Détermination de l'énergie d'activation:

Les valeurs des constantes cinétiques aux différentes températures sont déterminées selon les équations des deux modèles cinétiques (Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre) (**Fig. 62, Tableau 24**). A partir du **tableau 24**, nous remarquons que le coefficient de corrélation du modèle « Pseudo-premier ordre » aux différentes températures est situé entre 0,97 et 0,99. Aussi, les capacités de fixation du cuivre à l'équilibre (q_e) calculées à partir de ce modèle cinétique sont proches des valeurs expérimentales des capacités à l'équilibre ($q_{e,exp}$). Il est aussi noté que le coefficient de corrélation, R^2 , du modèle « Pseudo-second ordre » est de (0,79-0,99). De plus, les capacités théoriques à l'équilibre (q_e) de ce modèle ne coïncident pas avec les capacités expérimentales ($q_{e,exp}$). En conclusion, le système d'adsorption du cuivre sur *S. rimosus* non traité est mieux décrit par l'équation cinétique de premier ordre que celle de deuxième ordre.

La **figure 63** montre bien que la représentation $\text{Ln}k_1$ en fonction $1/T$ est linéaire avec un coefficient de corrélation de 0,95. L'énergie d'activation pour la biosorption du cuivre sur une biomasse non traitée de *S. rimosus* est de $16,06 \text{ kJ.mol}^{-1}$, calculée à partir de la pente de cette droite : elle est située dans la marge de la chimio-sorption activée.

Enfin, nous pensons plus à un mécanisme mixte, faisant intervenir les deux types d'adsorption :

- ✓ la physio-sorption, puisque nous avons une légère diminution de la capacité d'adsorption à 80°C et la valeur de ΔH° l'indique ($14,94 \text{ kJ.mol}^{-1}$ située entre 2,1 et $20,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [**121, 123**].
- ✓ la chimio-sorption puisque l'énergie d'activation est située dans la marge de la chimio-sorption activée. Dans ce cadre l'échange ionique est un mécanisme très probable puisque l'énergie calculée par le modèle de Dubinin–Radushkevich est située dans la limite inférieure de l'échange ionique ($8-16 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [**116-123**]. Cependant, il ne faut pas négliger la possibilité d'un mécanisme de complexation.

Il faut signaler que l'énergie d'activation ($16,06 \text{ kJ.mol}^{-1}$) n'est pas assez importante que celle enregistrée dans le cas de l'aluminium (52 kJ.mol^{-1}): elle est située dans la marge inférieure de la chimio-sorption activée ($8,4$ et $83,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La grandeur de l'énergie d'activation dans ce cas pourrait être une résultante des deux mécanismes.

Afin d'éclaircir le mécanisme, nous avons réalisé une étude de la biosorption à l'équilibre pour des pH maintenus différents (**Fig.64**).

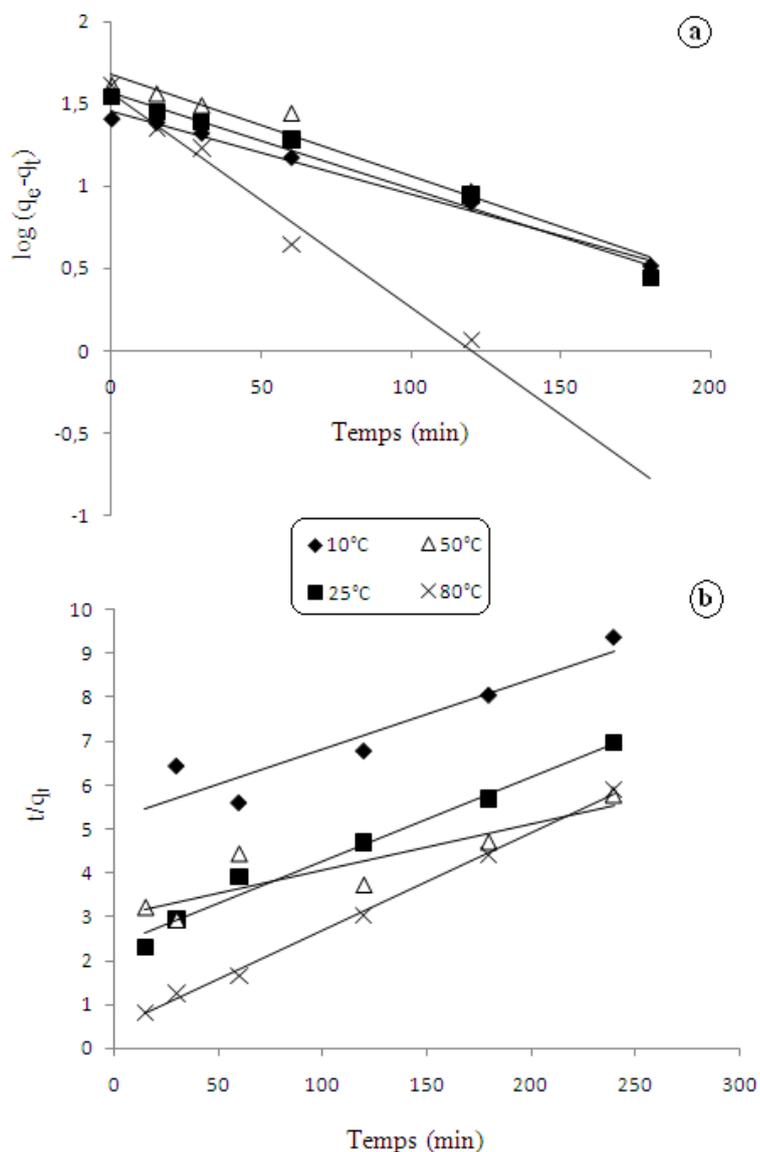


Figure 62: Biosorption du cuivre sur *S. rimosus* non traitée : Modèles cinétiques.
 a : Le modèle du pseudo-premier ordre. b: Le modèle du pseudo-second ordre.

Tableau 24: Comparaison entre les deux modèles cinétiques appliqués à la biosorption du cuivre sur la biomasse native.

$q_{e,exp}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre			
	Equation	K_1 (min^{-1})	r^2	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	Equation	K_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	r^2	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)
10°C	$y = -0,003x + 1,408$	0,006909	0,99	25,58	$y = 0,018x + 5,402$	$5,9977 \cdot 10^{-5}$	0,83	55,55
25°C	$y = -0,005x + 1,568$	0,011515	0,98	36,58	$y = 0,019x + 2,334$	0,00015467	0,98	52,63
50°C	$y = -0,006x + 1,685$	0,013818	0,97	48,41	$y = 0,010x + 3,002$	$3,33 \cdot 10^{-5}$	0,79	100
80°C	$y = -0,013x + 1,565$	0,029939	0,98	36,72	$y = 0,022x + 0,453$	0,001063736	0,99	45,45

Conditions: Granulométrie:]250-560] μm , $C_0 = 400 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, $V = 250 \text{ mL}$, $pHi = 5,5 \pm 0,5$, $\omega = 250 \text{ rpm}$, $m = 7 \text{ g} \cdot L^{-1}$.

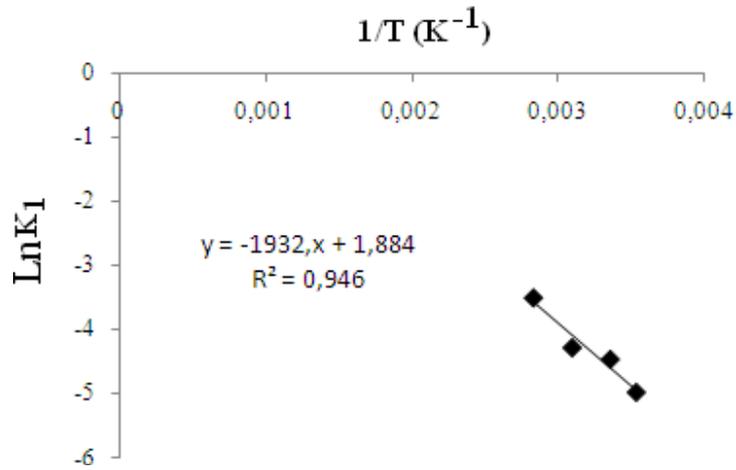


Figure 63: Détermination de l'énergie d'activation pour la biosorption du cuivre sur une biomasse non traitée de *S. rimosus*: Représentation $\text{Ln}K_1$ en fonction $(1/T)$.

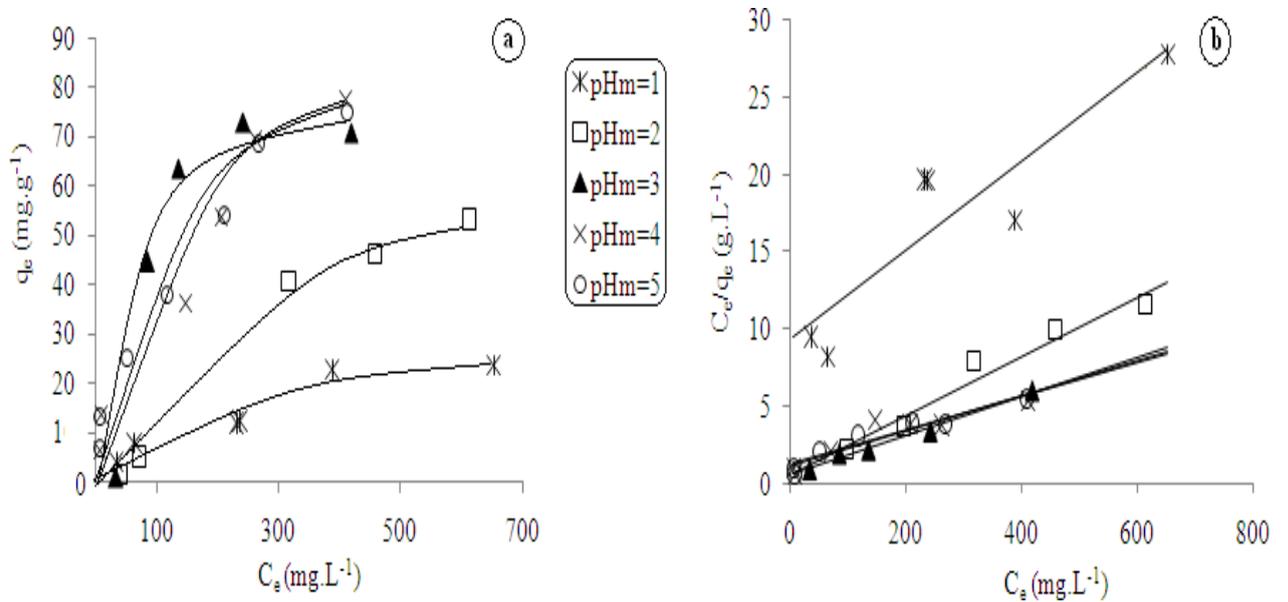


Figure 64: Isothermes de biosorption du cuivre sur la biomasse native à différents pH. **a:** Courbes q_e en fonction de C_e , **b:** Isotherme de Langmuir. Granulométrie: $[250-560]\mu\text{m}$, $V=250\text{ mL}$, $\omega=250\text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=7\text{ g.L}^{-1}$, $C_0=(50\text{ mg.L}^{-1}-1000\text{ mg.L}^{-1})$.

✓ Influence du pH sur l'équilibre de biosorption du cuivre sur la biomasse native:

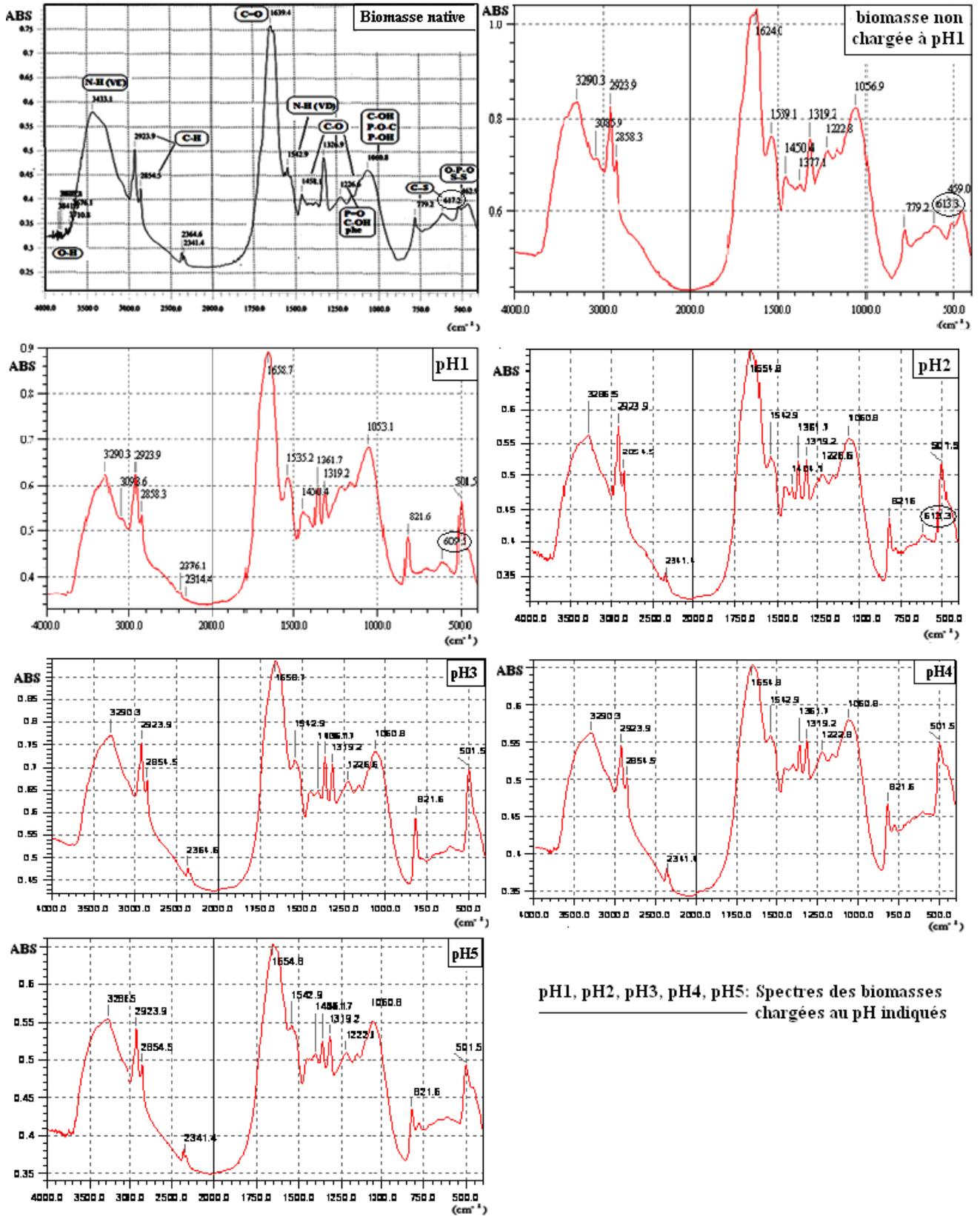
Des isothermes d'adsorption ont été tracées pour les pH maintenus suivants : $\text{pH}_m=1$, $\text{pH}_m=2$, $\text{pH}_m=3$, $\text{pH}_m=4$, $\text{pH}_m=5$. Les résultats sont représentés sur la **figure 64**.

A partir de la **figure 64**, nous tirons les constatations suivantes :

- ✓ Le biosorbant présente des capacités maximales vis-à-vis du cuivre dans une marge située entre $\text{pH}_m=4$ et $\text{pH}_m=5$;
- ✓ La capacité maximale diminue légèrement à $\text{pH}_m=3$ (pK_a des fonctions COOH), ceci nous amène à conclure que la contribution de l'échange ionique établie avec les fonctions COOH est minime. Mais ceci n'exclue pas la possibilité de complexation avec ces ligands.
- ✓ A $\text{pH}=2$ - pH pour le quel nous avons 24% des groupements phosphates sont sous forme protonée-la capacité maximale diminue considérablement. Ceci nous amène à conclure que ces groupements pourraient être plus impliqués que les fonctions COOH dans le processus de l'échange ionique. La capacité de fixation diminue encore de façon plus considérable à $\text{pH}=1$ - pH pour lequel plus de groupements phosphates sont sous forme protonée (76%).
- ✓ Enfin, nous notons une bonne capacité maximale d'adsorption à pH acide, favorisée par les fortes concentrations en métal. Cette propriété pourrait être due à une physisorption à l'intérieur des micropores favorisée par une forte diffusion des cations métalliques.

Les biomasses chargées récupérées pour chaque pH sont analysées par FTIR afin de pouvoir déceler une possibilité de modifications chimique au niveau de la surface biosorbante suite à la fixation des cations Cu(II) (**Fig.65, Annexe V**) : d'une façon globale, les spectres de la biomasse avant biosorption et après biosorption sont presque identiques, nous notons juste de petits décalages des bandes de liaisons des groupements détectés avant biosorption. La seule variation réside dans :

- ✓ L'apparition d'un nouveau pic à 1360cm^{-1} qui caractérise les liens C-O des acides carboxyliques et O-H des alcools et des acides carboxyliques. Ce pic caractérise donc les mêmes liens trouvés auparavant.
- ✓ une atténuation progressive d'un pic situé à 617cm^{-1} de faible intensité suite à l'adsorption aux pH croissants. Ce pic apparaît à $\text{pH}=1$, $\text{pH}=2$ et commence à disparaître à partir du $\text{pH}=3$. Cette variation peut ne pas avoir un grand intérêt vue la faiblesse de l'intensité du pic mais pourrait refléter un mécanisme de liaison avec les fonctions thiols.



pH1, pH2, pH3, pH4, pH5: Spectres des biomasses chargées au pH indiqués

Figure 65 : Spectres infrarouges enregistrés pour la biomasse non traitée avant et après biosorption du cuivre aux différents pH.

Tableau 25: Effet du pH sur la fixation du cuivre à l'équilibre: mécanisme de biosorption et contributions probables des différents groupements.

pH	Equation	R ²	q _m	Mécanisme /groupements impliqués
pH=1	y= 0,028x+9,276	0,82	35,71	Physiosorption + 24% des groupements phosphates $q_{\text{Phy}} + 0,24 q_{\text{Pho}} = 35,71$
pH=2	y= 0,019x+0,571	0,95	52,63	Physiosorption + 76% des groupements phosphates $q_{\text{Phy}} + 0,76 q_{\text{Pho}} = 52,63$
q_{Phy}=27,90 mg.g⁻¹, q_{Pho} =32,53 mg.g⁻¹,				
pH=5	y= 0,011x+1,148	0,93	90,9	Capacité maximale totale=90,9
pH=3	y= 0,012x+0,526	0,98	83,33	Capacité maximale – 50% de la capacité due aux groupements carboxyles faisant des échanges ioniques. $q_{\text{max}} - 0,50 q_{\text{car}} = 83,33$ q_{car}=15,14mg.g⁻¹
Conclusion	q_{Phy}=27,90 mg.g⁻¹ (30,70%) ; q_{Pho}=32,53 mg.g⁻¹ (35,80%), q_{car}=15,14 mg.g⁻¹ (16,70%) →échange ionique : 52,5% ; Complexation probable: 15,33 mg.g⁻¹ (16,90%),			
<i>Données:</i> pK ₁ des fonctions phosphates est de 1,5; pK _a des fonctions carboxyles est de 3,2 (Annexe II), $P\%_{\text{sit dissés}} = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}}}{1+10^{\text{pH}-\text{pK}}} \cdot 100$.				

Remarque : En tenant compte des capacités réelles obtenues à l'équilibre : 23,46 mg.g⁻¹, 46,14 mg.g⁻¹, 71,85 mg.g⁻¹ et 77,35 mg.g⁻¹ aux pH=1, pH=2, pH=3, pH=5. Nous avons les parts de contribution suivantes:

- **Physiosorption : 13 mg.g⁻¹ (16,80%),**
- **Echange ionique faisant intervenir les groupements phosphates : 43,61mg.g⁻¹ (56,38%),**
- **Echange ionique faisant intervenir les groupements carboxyles : 11 mg.g⁻¹ (14,22%),**
- **Total échange ionique : 70,6%,**
- **Complexation probable : 9,74 mg.g⁻¹ (12,60%).**

Nous notons une différence entre les pourcentages calculées à partir des capacités maximales et ceux calculés à partir des capacités expérimentales obtenues à l'équilibre car ces dernières ne sont pas des capacités maximales. La capacité maximale de notre biosorbant est pratiquement atteinte pour une concentration en cuivre de 1500 mg.g⁻¹ alors de ces capacités expérimentales sont obtenues à partir d'une concentration initiale de 1000 mg.g⁻¹. La contribution de chaque mécanisme pourrait donc différer selon la charge de l'eau à dépolluer.

3.4/ Comportement de la biomasse vis-à-vis des trois métaux : Etude comparative :

Dans ce passage, nous allons comparer le comportement de la biomasse native vis-à-vis des trois métaux. Pour cela nous avons résumé sur le **tableau 26**, les principaux résultats qui nous permettent d'établir cette comparaison.

Tableau 26 : Comparaison des paramètres d'équilibres ainsi que les mécanismes de biosorption des trois métaux sur *S. rimosus*.

	Al (III)	Cu (II)	Zn (II)
Masse molaire	26,98	63,54	65,38
Rayon atomique (A°)	0,52	0,72	0,83
q_m (mmol.g ⁻¹)	0,44	1,43	0,27
K_d (mmol.g ⁻¹)	0,62	1,63	2,15
K_L (mmol.g ⁻¹) ⁻¹	1,62	0,61	0,46
Mécanismes impliqués dans leurs biosorptions	Echange ionique majoritairement établie avec les groupements COOH.	*Echange ionique: 52,5% -35,8% avec -H ₂ PO ₃ (36%). -16,7 avec COOH (17%). *Physiosorption : 30,7% (31%) *Complexation probable : 17%	*Echange ionique: 70% -45,5% avec -H ₂ PO ₃ -24,5% avec COOH *Physiosorption: 30%

A partir de ce tableau, nous pouvons conclure les points suivants :

- ✓ le comportement d'un même type de biomasse change d'un métal à un autre selon ses caractéristiques moléculaire (PM, rayon atomique) et chimiques (sa charge, sa réactivité).
- ✓ L'aluminium est fixé sur la biomasse avec un mécanisme d'échange ionique, vu sa petite taille, il diffuse facilement à l'intérieur de la biomasse, il a donc plus chance à être fixé sur les groupements carboxyles ; son affinité est bonne et résulte d'une constante de dissociation faible. De plus, sa capacité d'adsorption est plus importante que celle du zinc.
- ✓ Les deux métaux divalents (Cu(II) et Zn(II)), se fixent par contre avec un mécanisme mixte faisant intervenir principalement l'échange ionique mais secondairement une physiosorption (probablement des liaisons électrostatiques très faibles établies avec des charges partielles négatives des groupements porteurs de doublets électroniques : C-OH, CO-NH des liaisons peptidiques, -SH, -NH₂...). Ceci explique bien leurs affinités faibles par rapport à l'aluminium. Le cuivre possède une affinité légèrement meilleure qui pourrait être dû à un mécanisme de complexation supplémentaire. Vu son petit rayon atomique par rapport à celui

du zinc, le cuivre diffuse plus facilement à l'intérieur de la biomasse ce qui explique sa capacité d'adsorption plus importante. De plus le cuivre est connu pour sa grande affinité pour les ligands organiques avec lesquels ils forment des complexes stables [23, 30, 31]. Le mécanisme de complexation évoqué est donc très probable.

Au cours d'un essai de biosorption du cuivre et du zinc dans un système binaire, nous avons suivis les cinétiques de biosorption de ces deux métaux (Fig.66). Le résultat nous confirme bien que la biomasse native a plus d'affinité pour le cuivre que le zinc : en présence du cuivre, la biosorption du zinc est complètement inhibée (Fig.66).

Nos résultats concordent avec ceux de Sheng *et al* (2004) [8]: la biomasse de *Padina sp* présente plus d'affinité pour le cuivre que pour le zinc, donnant une capacité maximale de biosorption 1,4 fois plus importante. Aussi, la capacité maximale enregistrée pour le cuivre est deux fois plus importante que celle du zinc chez *Sargassum sp.* [8]. Kumar *et al* (2006) [151], indique qu'une biomasse d'*Ulva fasciata sp* adsorbe le cuivre à $26,88 \text{ mg.g}^{-1}$ alors qu'elle adsorbe le zinc à $13,5 \text{ mg.g}^{-1}$. Des résultats similaires ont été aussi trouvés par Saeed *et al* (2005) [5]. Cependant, des résultats inverses ont été trouvés par Liu *et al* (2004) [149] (Tableaux 17 et 22) : dans un mélange binaire, la biomasse de *Thiobacillus thiooxydans* adsorbe préférentiellement le zinc (27 mg.g^{-1} contre $0,90 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le cuivre).

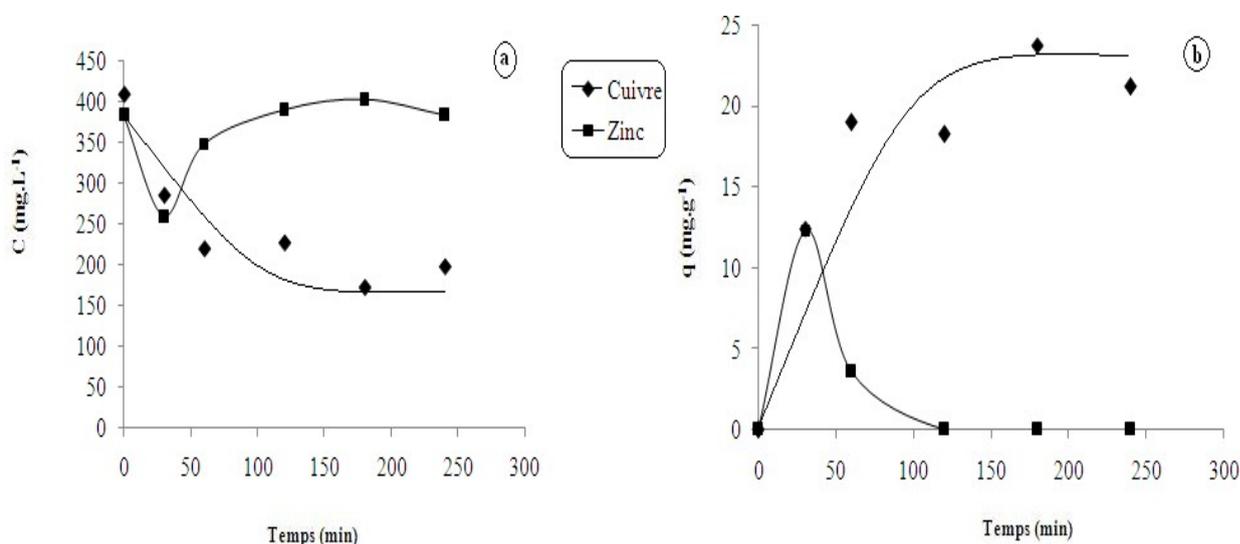


Figure 66: Cinétique de biosorption du cuivre et du zinc dans un système binaire. a : Concentrations en fonction du temps. **b :** Capacités en fonction du temps. Granulométrie: $]250-560[\mu\text{m}$, $C_0=400 \text{ mg.L}^{-1}$ pour chaque métal, $V=250 \text{ mL}$, $\text{pHi}=5,2$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=10 \text{ g.L}^{-1}$.

3.5/ Utilité du traitement à la soude (NaOH 0,1N):

D'une façon générale, ce type de traitement apparaît comme étant inutile pour l'aluminium et le zinc. Cependant il est déconseillé dans le cas du cuivre. L'effet du traitement sur la biosorption d'un métal ou d'un autre diffère donc selon son mécanisme d'adsorption et selon l'effet du traitement appliqué sur la surface biosorbante (selon la nature des groupements touchés par ce traitement).

Un processus de biosorption est jugé utile lorsque les quantités d'eaux dépolluées sont plus importantes que celles des eaux générées pour la préparation des biomasses. L'élimination d'un tel traitement nous permet d'avoir un gain important en produit (NaOH) et en eau nécessaire pour le traitement et les lavages de la biomasse. Dans ce contexte, nous avons essayé de réduire encore les lavages de la biomasse brute en testant la capacité d'adsorption pour plusieurs préparations de la biomasse (à différents nombres de lavages) (**Fig.67**). Nous remarquons une amélioration de la capacité de biosorption du cuivre avec l'augmentation du nombre de lavage. Elle est estimée à 22% entre la biomasse non lavée et la biomasse ayant subi un procédé de lavage complet. Ceci peut être expliqué par l'effet inhibiteur des résidus de fermentation sur la biosorption des cations métalliques.

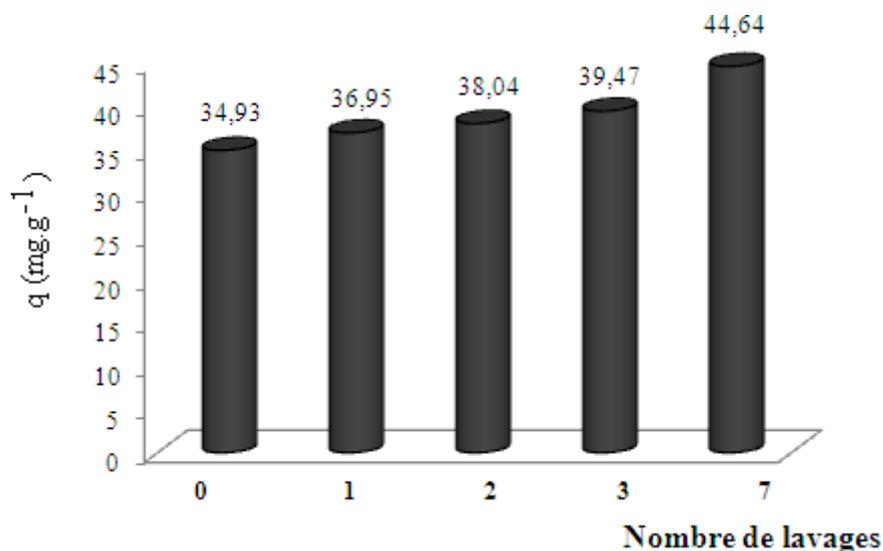


Figure 67: Effet du lavage sur la capacité de biosorption de *S. rimosus*. Granulométrie: [250-560]µm, $C_0=400 \text{ mg.L}^{-1}$, $V=250 \text{ mL}$, $\text{pH}_m=5$, $\omega=250 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=10 \text{ g.L}^{-1}$.

3.6/ Comment utiliser la biomasse de *S. rimosus* ? Avantages et inconvénients :

La biomasse brute (biomasse native sans lavage) possède une capacité de biosorption appréciable ; cependant, son usage entraîne le passage des résidus de la fermentation et plus précisément les résidus d'antibiotiques (Tétracyclines) dans l'effluent à traiter.

D'une manière ou d'une autre, les résidus d'antibiotiques posent un problème que ce soit dans les eaux de lavage ou dans l'effluent à traiter. La solution la plus sage est d'utiliser la biomasse à l'état brut pour éliminer les métaux. L'eau résultante fera objet d'une éventuelle méthode de traitement visant l'élimination des résidus d'antibiotiques. Chose qui est sûre c'est que les résidus d'antibiotiques ne doivent pas exister à une concentration supérieure à la norme dans le rejet final, car leur présence entraîne des problèmes liés à un déséquilibre de la flore des cours d'eau, en plus des résistances qu'ils peuvent engendrer chez la flore de la population aquatique (poissons, plante...) et qui peuvent se transmettre à l'homme, le dernier maillon de la chaîne alimentaire. Il ne faut pas aussi oublier les effets toxiques des résidus d'antibiotiques liés à une prise chronique dans l'alimentation.

Un autre inconvénient est lié à la libération de certaines substances à forte odeur et goût de terre ou de moisi (la géosamine, la mucidone et le 2 méthyl-isobornéol). Se sont composés volatils associés à l'altération de la qualité organoleptique des eaux. De plus, le pouvoir de ces substances à générer des odeurs est très important vu que des concentrations infimes de l'ordre du dixième de ppb peuvent être décelées. Les poissons qui vivent dans un milieu imprégné, même faiblement de ces substances, peuvent les accumuler dans leur chair ; ils deviennent alors impropres à la consommation. Ce problème peut être remédié par l'utilisation du charbon actif à une concentration d'environ 10 mg.L⁻¹ pour réduire ces goûts et odeurs terreuses [91, 94].

Les avantages de l'utilisation de cette biomasse sont multiples :

- ✓ Il s'agit d'un rejet d'une industrie pharmaceutique locale. Son obtention est facile et son coût de préparation est donc faible,
- ✓ à l'état natif, sa capacité d'adsorption est appréciable, surtout vis-à-vis du cuivre,
- ✓ dans le cas du cuivre, elle peut être utilisée même à l'état brut, si un procédé d'élimination des résidus de tétracycline est envisagé.
- ✓ son pouvoir appréciable d'adsorption du zinc et du cuivre aux différents pH, même aux pH acides, constitue un avantage. Son utilisation à pH libre ou maintenu est liée à la charge du rejet à traiter. Même si le pH du rejet est basique, son caractère acide entraîne une bonne disponibilité des métaux à éliminer.

- ✓ si les eaux traitées sont de faibles charges, la biomasse peut être utilisée plusieurs fois jusqu'à sa saturation.
- ✓ une biomasse saturée (chargée à son maximum de capacité) est une forme concentrée en métaux qui peut être régénérée.

Enfin, ce procédé n'élimine pas définitivement les métaux et ne constitue qu'un déplacement de la pollution à l'état concentré. La biomasse chargée en métaux constitue donc un problème lié à l'augmentation de sa quantité avec son utilisation. Une régénération avec récupération du métal à l'état concentré est possible. Le concentrât en métaux peut ainsi être traité par une des méthodes classiques (précipitation, électrolyse, ...). La biomasse régénérée peut être ainsi réutilisée dans un nouveau cycle de biosorption. Une biomasse réutilisée avec la moitié de sa capacité initiale demeure plus intéressante qu'une biomasse brute qui génère des résidus d'antibiotiques engendrant un processus d'épuration supplémentaire.

4/ REGENERATION DE LA BIOMASSE :

Contrairement aux méthodes classiques de traitement des eaux, la biosorption constitue une méthode prometteuse pour le traitement des effluents de faibles charges. La phase adsorption– désorption permet de concentrer le métal et permet, de ce fait son traitement par une des méthodes classiques. Dans ce passage, nous arrêtons le procédé de dépollution par une régénération de la biomasse et récupération du métal par électrolyse.

4.1/ Régénération de la biomasse traitée :

4.1.1/ Régénération spontanée:

a- Effet de la nature du désorbant :

Deux types d'éluants ont été utilisés : un éluant acide représenté par l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique (pH=1) et un éluant basique représenté par la soude (pH=12). La désorption semble être instantanée dans les solutions acides; La teneur en cuivre désorbé atteint le plateau au cours des 10 premières minutes, puis se stabilise à partir de 30 min (**Fig.68**). L'acide chlorhydrique à pH=1 permet d'obtenir un taux de régénération appréciable de 96% à raison de 16,88 mg de Cu(II) désorbé par g de biomasse. L'acide sulfurique donne un taux de régénération proche (91%) (16 mg.g⁻¹); Cependant, la soude ne semble pas avoir une propriété désorptive, car le taux de régénération obtenu est pratiquement nul (1,40 %) (0,24 mg.g⁻¹) (**Fig.68**).

L'acide chlorhydrique a prouvé ses excellentes capacités de désorption dans plusieurs études (**Tableau 27**):

Tableau 27 : Résultats cités par la littérature concernant la régénération de différents types de biomasses par l'acide chlorhydrique.

Biomasse	Métaux	Eluant	Taux de régénération	Référence
bois de <i>Papaya</i>	cuivre	HCl 0,1N	A 30 min : 75%.	[5]
	cadmium		A l'équilibre : 99,4, 98,5 et	
	zinc		99,3 % respectivement	
<i>Streptomyces rimosus</i>	zinc	HCl 0,1M	90%	[13]
<i>Sargassum baccularia</i>	Cadmium	HCl, pH2	80%	[107]
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	cuivre	HCl 0,1M	> 90%	[165]
<i>Sargassum sp.</i>	cuivre	HCl 0,1M	/	[166]
<i>Pycnoporus sanguineus</i>	cuivre	HCl 0,1M	95%	[167]

D'autres désorbants ont été utilisés avec succès: Acétate de sodium 0,05M pH=5 et pH=2 [168], HNO_3 0,05N [169], EDTA 0,1M [108], l'acide nitrilotriacétique 1mM [145]. Cependant, peu de travaux ont utilisé l'acide sulfurique comme désorbant. *Lister et al (2001)* [145], *Banat et al (2000)* [131] et Al-Qodah [9] signalent que l'acide sulfurique est le désorbant acide le plus efficace, les taux de désorption obtenus sont de 60–70% pour le cuivre, 93,88% pour le zinc et 93% pour le cuivre respectivement.

Concernant la soude, *Kurek et al (1982)* [170] ont pu réussir la désorption du cadmium en utilisant cet éluant à une molarité de 0,1M, le plus haut pourcentage d'extraction chez les bactéries est obtenu avec *Arthrobacter globiformis* (74,5%), alors qu'il est de 44,6% avec *Penicillium chrysogenum* chez les champignons.

Le choix final du désorbant ne repose pas uniquement sur la capacité de désorption ; la compatibilité de l'acide utilisé comme désorbant avec l'électrolyse (désorption provoquée) est un facteur à prendre en considération. L'acide chlorhydrique possède deux inconvénients : la corrosion de l'anode et la production de Cl_2 , un gaz toxique à partir de la réaction anodique suivante : $2 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$. L'acide sulfurique est donc considéré comme le désorbant le plus approprié.

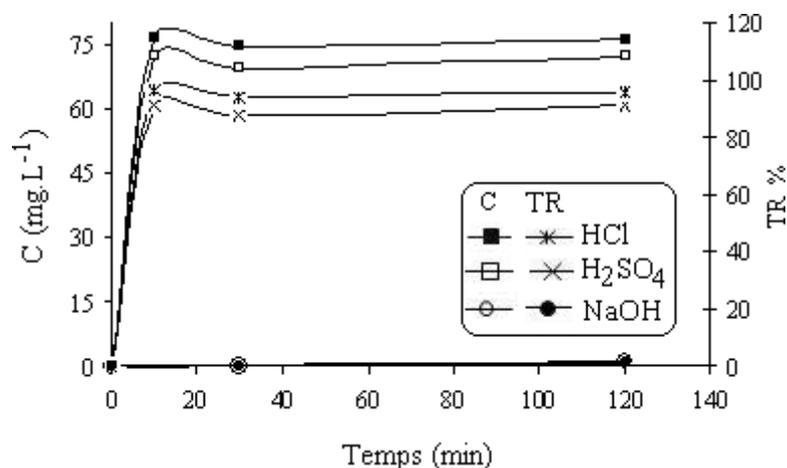


Figure 68: Régénération spontanée de la biomasse traitée. Effet de la nature du désorbant. $m=4,5\text{g.L}^{-1}$, $\omega=500$ rpm.

b- Effet du pH initial du désorbant:

Dans le but d'optimiser le pH initial de l'éluant, nous avons varié le pH de l'acide sulfurique de 1 à 3 (**Fig.69**). Les taux de régénération obtenus sont de 92% (pH=1) à 98% (pH=1,5) et 97,5% (pH=2). Les capacités de désorption passent de 15,30 mg.g⁻¹ (pH=1) à 16,33 mg.g⁻¹ (pH=1,5) et 16,25 mg.g⁻¹ (pH=2). A cette marge de pH, les groupements de liaisons reprennent leurs protons, cause de l'augmentation du pH. Ceci provoque une rupture de la liaison « Cu(II)-sites anioniques » libérant ainsi les cations Cu(II) dans le milieu. A partir du pH=2, le taux de régénération commence à décliner, il atteint 45,23% à pH=3, ce qui correspond à une capacité de désorption de 7,53 mg.g⁻¹. Ce déclin est dû à la réduction (au moitié) des sites anioniques de nature carboxylique. Selon *Urrutia et al (1993) [171]*, l'acide nitrique à pH=3 régénère une biomasse bactérienne chargée en cuivre à 54%. Le pH favorable pour la désorption spontanée est donc situé entre pH=1 et pH=2.

L'influence du pH sur la désorption du cuivre à partir de la biomasse traitée nous permet de tracer le schéma de dissociation des groupements de liaison majeures (-COOH):

- ✓ Aux pHs fortement acides, les groupements de liaison reprennent leurs protons, la liaison électrostatique: sites anioniques-Cu(II) est rompue libérant ainsi les cations métalliques dans le milieu.
- ✓ A pH=3 (pKa des fonctions COOH), le rendement de désorption est réduit de moitié (45,23 %), ceci confirme notre hypothèse que les groupements carboxyles sont majoritairement impliqués dans la fixation des cations Cu(II) sur *S. rimosus* traité à soude. Il est donc inutile d'utiliser un éluant dont le pH est supérieur à 3.

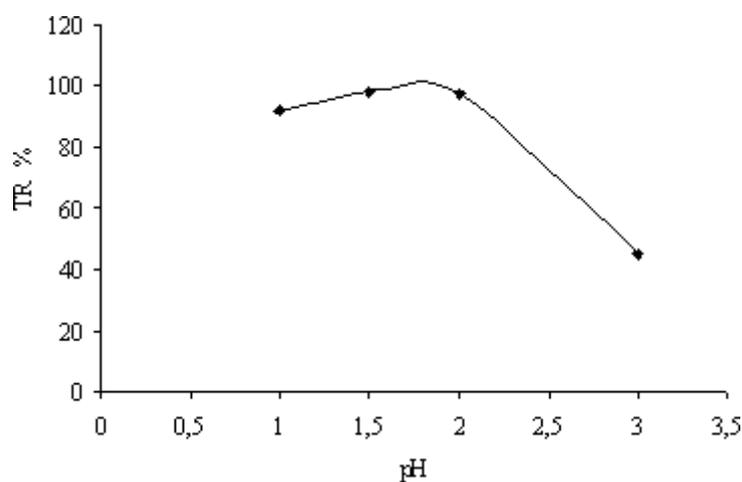


Figure 69: Régénération spontanée de la biomasse traitée. Effet du pH du désorbant.
Désorbant: H₂SO₄, m=4,5g.L⁻¹, ω=500 rpm.

4.1.2/ Essais de récupération du cuivre désorbé (Régénération provoquée):

Dans le but de récupérer le cuivre désorbé, nous avons couplé la désorption avec l'électrolyse. Le rôle de l'électrolyse se résume dans (Fig.70):

✓ la récupération du cuivre désorbé sous forme de dépôt cathodique selon la réaction suivante :



✓ l'appauvrissement de la solution en cuivre, ce qui augmente le flux de désorption : c'est la désorption provoquée.

✓ la génération de proton H^{+} à l'anode, ce qui assure une meilleure stabilisation du pH acide de la solution désorbante, selon la réaction suivante

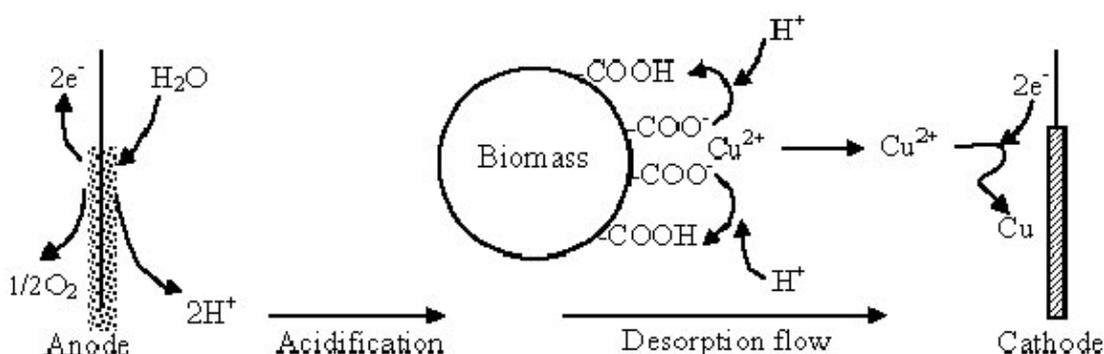
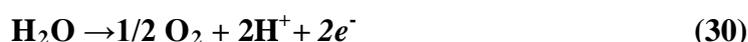


Figure 70: Rôle de l'électrolyse dans la désorption du cuivre.

c- Effet du pH initial du désorbant:

L'électrolyse est exercée en variant le pH de l'éluant (pH=1 ; pH=1,5 ; pH=2 ; pH=3). Lorsque la désorption spontanée atteint son équilibre, les électrodes sont plongées dans la solution désorbante pour entamer la phase d'électrolyse. Les électrodes sont pesées après 7h d'électrolyse. La **figure 71** montre qu'à l'exception du pH=3, la concentration du cuivre diminue avec le temps pour tous les pH. Les concentrations résiduelles obtenues pour les différents pH allant de 1 à 2 sont de 18,93 mg.L^{-1} (pH=1), 15,01 mg.L^{-1} (pH=2) et 12,51 mg.L^{-1} (pH=1,5). Une meilleure cinétique est obtenue avec un pH de 1,5, les rendements obtenus après 7 heures d'électrodéposition sont représentés sur le **tableau 28**.

En prenant le rendement calculé à partir des concentrations résiduelles nous pouvons conclure que le pH=1,5 présente le rendement le plus appréciable. Pour pH=1 et pH=1,5, les rendements calculés à partir des masses déposées sont de même ordre de grandeur que ceux calculés à partir des concentrations résiduelles. Cependant, pour le pH=2, le rendement massique est supérieur à 100%. L'observation de l'état de la cathode correspondante nous révèle la présence d'un noircissement avec le dépôt cuivrique. Il y a donc un dépôt métallique (probablement du fer) autre que le cuivre (**Annexe III**).

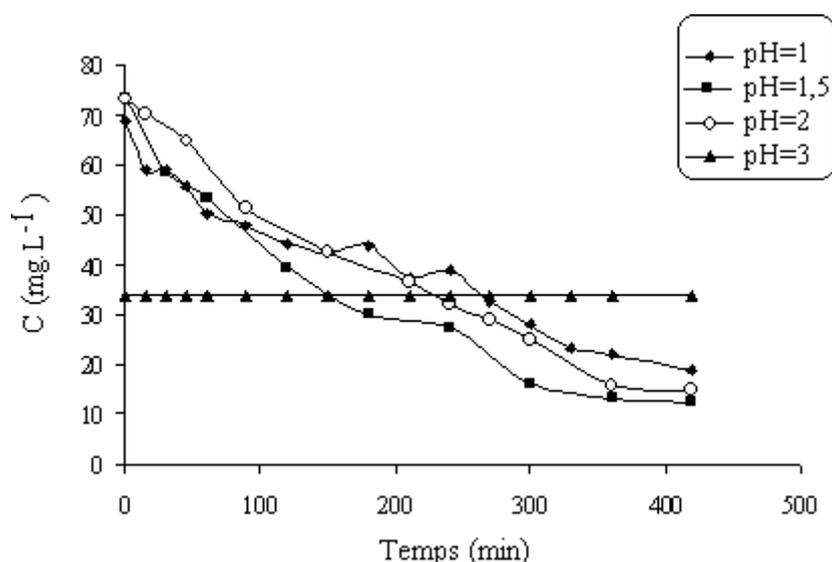


Figure 71: Régénération provoquée de la biomasse traitée. Effet du pH du désorbant.
Désorbant: H_2SO_4 , $m=4,5 \text{ g.L}^{-1}$, $\omega=500 \text{ rpm}$, $I=0,1A$.

Tableau 28 : Rendements de l'électrodéposition obtenus aux différents pH de l'acide sulfurique.

Rendement : R(%)	pH1	pH1,5	pH 2	pH3
$m_{\text{dep}}/m_d \cdot 100$	70,57 %	78,36%	120,86%	0
$(C_d - C_f)/C_d \cdot 100$	72,50%	82,00%	78,50%	0

m_{dep} : masse du cuivre déposé (mg), m_d : masse du cuivre désorbé (mg), C_d : Concentration du cuivre désorbé (mg.L^{-1}), C_f : la concentration finale (mg.L^{-1}).

En fait l'anode en acier inoxydable n'est pas totalement inerte. Lorsque les conditions sont favorables (potentiel > 5 volt), un dépôt des métaux dissouts s'effectue en parallèle que le cuivre. Ce dépôt exerce un effet compétitif ; c'est la raison pour laquelle le rendement réel (calculé à partir des concentrations résiduelles) à pH=2 est inférieur à celui obtenu pour le pH=1,5.

En conclusion, le choix du pH=1,5 comme pH optimal est un compromis entre le pH=1 et le pH=2, il présente un rendement meilleur, avec une dissolution atténuée de l'anode. Le choix de ce pH est confirmé par le calcul des pourcentages de pertes en biomasse (**Fig.72**). En fait, à pH=1,5, les pertes en biomasse (34%) sont intermédiaires entre celles du pH=1 où la biomasse est irrécupérable à cause de la détérioration de sa structure et celles du pH=2 où 26% de la biomasse est perdue (mais le rendement est moindre). Les pertes en biomasse sont minimales à pH=3, cependant la récupération du cuivre par électrolyse est impossible à ce pH.

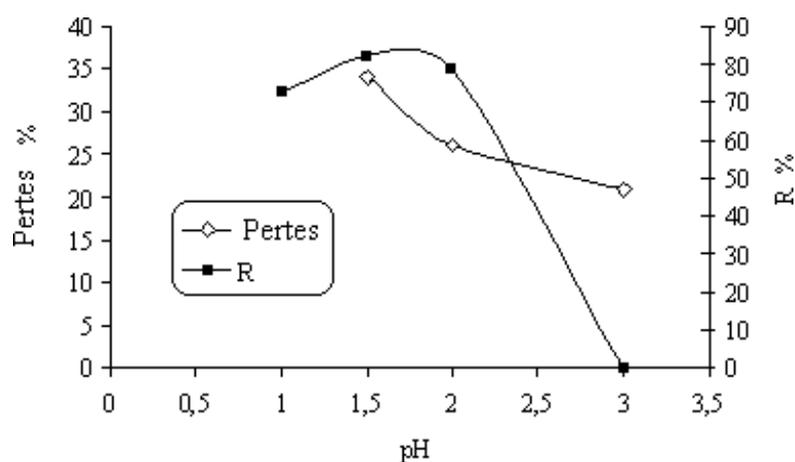


Figure 72: Régénération provoquée de la biomasse traitée. Influence du pH sur les pertes en biomasse et le rendement.

d- *Effet de l'intensité de courant:*

Dans cette partie, l'acide sulfurique pH=1,5 a été utilisé. L'intensité de courant a un effet direct sur la masse du dépôt cathodique. *Faraday* a lié la masse théorique, à obtenir au cours d'une électrolyse à la masse molaire, au temps et à l'intensité, telle que [174]:

$$M_t = \frac{M_c \cdot I \cdot t}{n F} \quad (31)$$

M_{cu} : la masse molaire du produit formé (cuivre);

n : le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction;

I : l'intensité du courant (A);

t : le temps de la réaction exprimé (s) ;

F : le nombre de Faraday 96500 c.mol⁻¹.

Selon nos résultats, l'intensité de courant a une influence sur les concentrations résiduelles en cations Cu(II) et donc sur le rendement réel d'électrodéposition (calculé à partir des concentrations résiduelles) (**Fig.73**):

✓ à 0,03A, la concentration résiduelle est estimée de 15,37 mg.L⁻¹ avec un rendement de 78%,

✓ à 0,1A, la concentration résiduelle est estimée de 10,37 mg.L⁻¹, ce qui correspond à un rendement plus grand estimé de 85,83%,

L'augmentation du rendement en passant de 0,03A à 0,1A est confirmée par la loi de Faraday où la masse déposée dépend de l'intensité du courant. Cependant, en passant de 0,1A à 0,4A le rendement diminue à 77,24% donnant une concentration résiduelle de 16,08 mg.L⁻¹, et un dépôt cathodique calculé $(C_d - C_f)/2 = 27,28$ mg. Cependant la masse cathodique déposée réellement est estimée de 33,9 mg. Le rendement calculé à partir de la masse cathodique déposée est ainsi surestimé (95,97%). L'analyse de la cathode correspondante explique la cause de la surestimation du rendement. Le dépôt est noirâtre, il y a donc une co-déposition d'un autre métal provenant de la dissolution de l'anode ($U > 5V$) (**Annexe III**). Les cations métalliques co-déposés gênent la déposition des ions Cu(II) donnant un rendement réel (77,24%) inférieur à celui obtenu pour une intensité de 0,1A (85,83%) où l'effet compétitif est absent.

Une intensité de 0,4A pourrait servir à récupérer les impuretés provenant de la dissolution de l'anode sous forme de dépôt cathodique, cependant la concentration résiduelle est plus importante donnant un rendement d'électrodéposition plus faible. Une application graduelle de l'intensité de courant est suggérée afin d'atteindre les deux buts en parallèle.

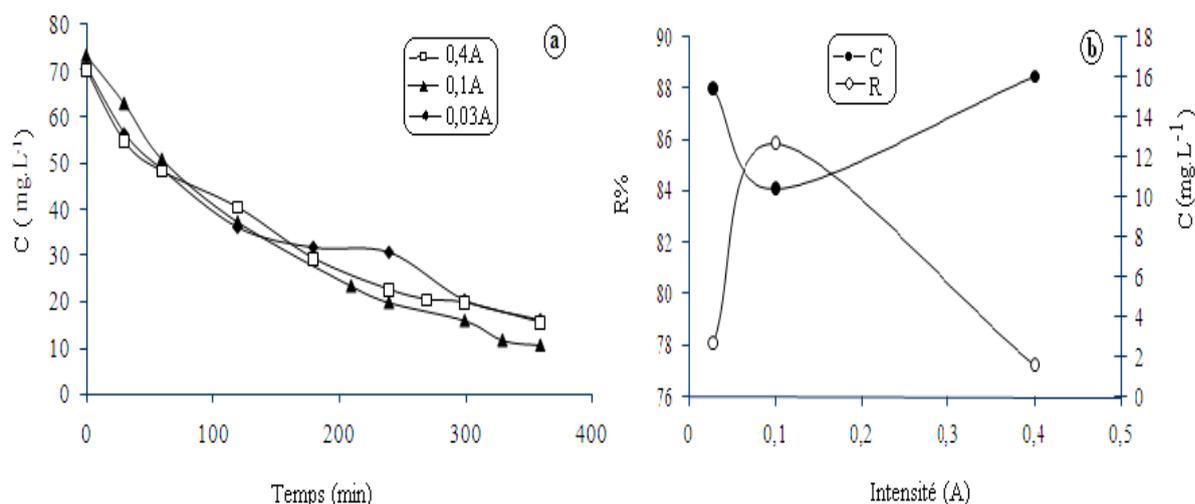


Figure 73: Régénération provoquée. Effet du pH du désorbant.
 Désorbant: H₂SO₄ (pH=1,5), m=4,5 g.L⁻¹, ω=500 rpm..

4.1.3/ Effet du champ électrique sur la régénération de la biomasse:

Afin de mettre au point la contribution du champ électrique dans le déplacement de l'équilibre de désorption, nous avons procédé à une minéralisation de trois échantillons de biomasse [111] (Annexe IV):

- ✓ 1g d'un échantillon de biomasse chargée (capacité q=17,58mg.g⁻¹);
- ✓ 1g d'un échantillon de biomasse désorbée ;
- ✓ 1g d'un échantillon de biomasse ayant subi une électrodéposition.

La minéralisation de la biomasse permet de donner sa charge réelle à chaque stade de régénération. Elle permet donc de calculer le taux de régénération réel (**Tableau 29**). L'application d'un champ électrique améliore le taux de régénération de 96% à 99,77%. Il y a donc un déplacement de l'équilibre de désorption, ce phénomène apparaît lorsque la concentration en cuivre diminue dans le milieu.

Tableau 29 : Effet du champ électrique sur la régénération de la biomasse.

	Biomasse Chargée	Biomasse après Désorption spontanée	Biomasse après désorption forcée
m_{Cu} (mg.g⁻¹)	17,67	0,72	0,04
Tr (%)	/	95,92%	99,77%

4.2/ Régénération de la biomasse non traitée:

4.2.1/ Régénération spontanée:

a- Effet de la nature du désorbant:

Deux solutions désorbantes ont été utilisées :

- ✓ l'acide sulfurique H_2SO_4 (pH=1).
- ✓ l'acide nitrique HNO_3 (pH=1).

Il faut signaler que nous avons exclu l'acide chlorhydrique, car il transforme complètement l'aspect de la biomasse et la rend inutilisable. Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure 74**. La désorption du cuivre semble être instantanée. La concentration du cuivre atteint le plateau à partir des 10 premières minutes pour les deux désorbants, puis se stabilise à partir de 30 minutes. Nous signalons que nous avons obtenu une meilleure désorption avec l'acide sulfurique (H_2SO_4) : la concentration du cuivre désorbé (180 mg.L^{-1}) est plus élevée par rapport à celle obtenue avec l'acide nitrique (HNO_3) (160 mg.L^{-1}) (**Fig.74**). L'acide sulfurique permet donc d'obtenir un taux de régénération de 58% alors que nous avons obtenu un taux de régénération de 51% avec l'acide nitrique. L'acide sulfurique est donc retenu pour la suite de nos essais. Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres études [9, 131, 145].

L'acide nitrique (HNO_3 0,05N), a été utilisé avec succès par *Yan et Viraraghavan (2001)* [169] et *Sharma et al (2007)* [173], ces derniers ont signalé que l'acide nitrique (0,01N-0,1N) est plus efficace que l'acide chlorhydrique à la même molarité pour la régénération d'une biomasse de *Moringa oleifera*. La sorption des métaux sur cette dernière reste constante au bout de trois cycles de régénération. La diminution est observée dans le 4^{ème} cycle. Cependant, d'autres auteurs ont noté de faibles taux de régénération avec l'acide nitrique. Selon *Choi et Yun (2006)* [174], différents types de boues sèches sont mises en contact avec l'acide nitrique (HNO_3 1M), pendant 24 h. Le taux de régénération maximal est de 26,30%. *Zhao et Duncan (1998)* [175] ont utilisé l'acide nitrique sous forme combiné au formaldéhyde afin de désorber 72% des ions Cr(VI) fixés sur *Saccharomyces cerevisiae*. Cette désorption est favorisée par un abaissement de la température (à 4°C).

b- Effet du pH initial du désorbant:

L'éluant utilisé dans ce cas est l'acide sulfurique à différents pH initiaux (pHi=1, pHi=1,5, pHi=2, pHi=3). D'après la **figures 75**, nous observons qu'une meilleure désorption est obtenue avec un pHi=1, donnant un taux de régénération moyen de 58% ($C_{Cu(II)}=180 \text{ mg.L}^{-1}$). Les taux de régénération enregistrés pour pHi=1,5 et pHi2 sont de 48% ($C_{Cu(II)}=140 \text{ mg.L}^{-1}$) et de 40% respectivement.

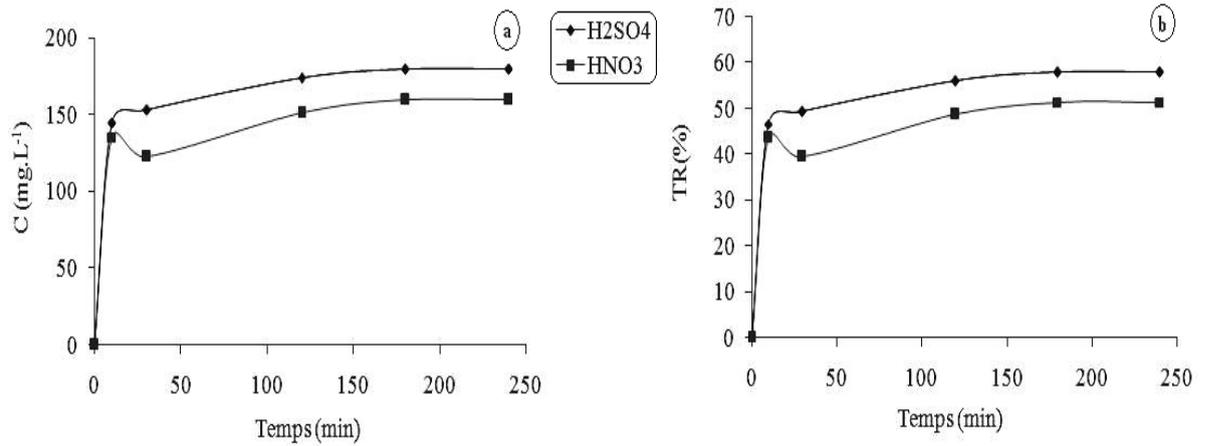


Figure 74: Régénération spontanée de la biomasse non traitée. Effet de la nature du désorbant. a : Concentration du cuivre désorbé en fonction du temps, b : Taux de régénération en fonction du temps. $m=4,5 \text{ g.L}^{-1}$, $\omega=500 \text{ rpm}$, $\text{pH}_i=1$.

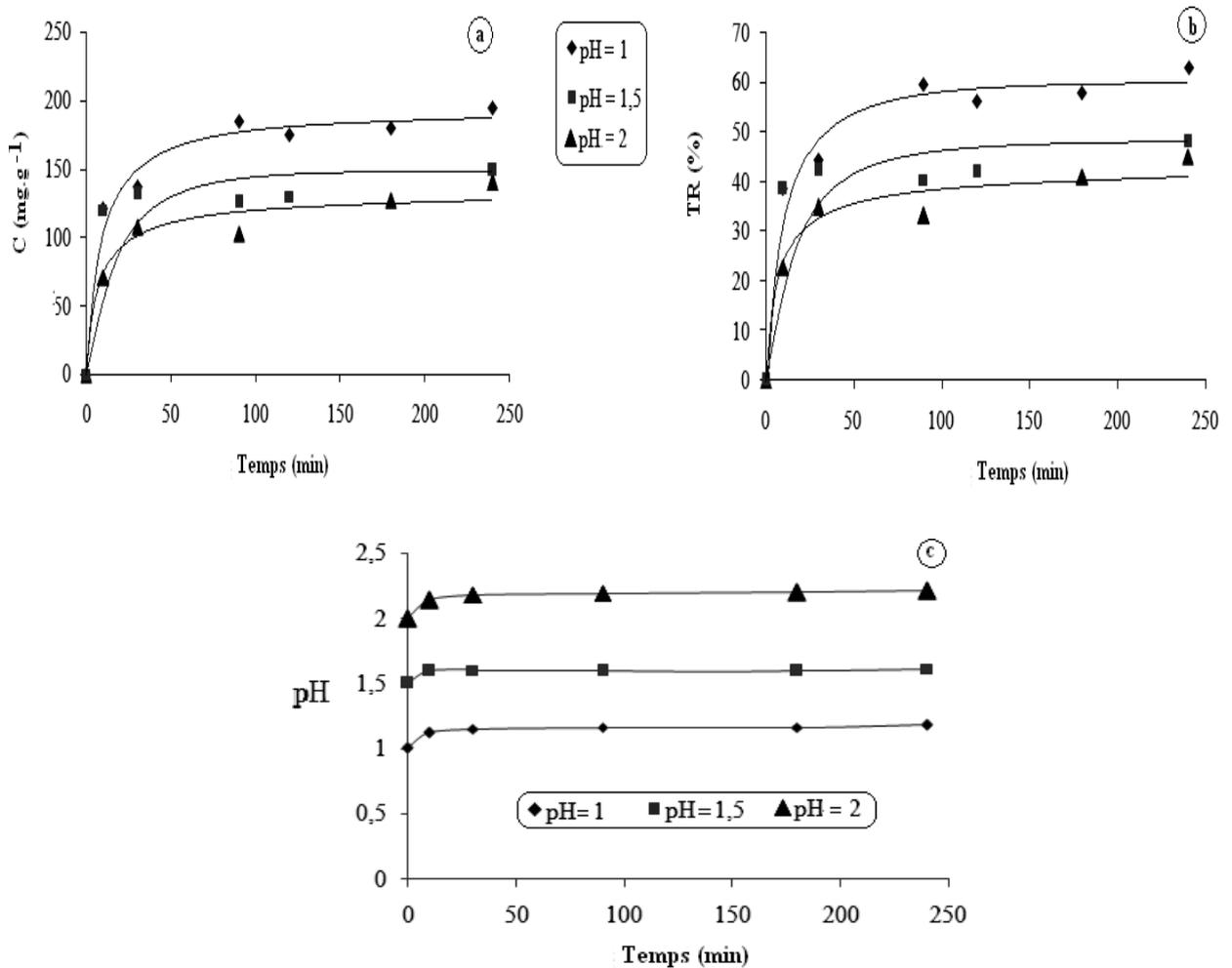


Figure 75: Régénération spontanée de la biomasse non traitée. Effet du pH initial du désorbant. a : Concentration du cuivre désorbé en fonction du temps, b : Taux de régénération en fonction du temps. c : Evolution du pH au cours de la désorption. $m=4,5 \text{ g.L}^{-1}$, $\omega=500 \text{ rpm}$.

Aux pH fortement acides, les sites de liaison (majoritairement les fonctions phosphoryles et secondairement les groupements carboxyles) adoptant la forme protonée, la liaison électrostatique : sites anioniques-Cu²⁺ est rompue libérant ainsi les cations métalliques dans le milieu (Ce qui explique l'augmentation du pH au cours de la désorption (**Fig.75c**)). A ces pH, les formes liées par complexation peuvent être aussi libérées dans le milieu. La forme liée par physiosorption reste fixée à la biomasse et ne se désorbe pas.

La désorption nous confirme une fois de plus notre hypothèse concernant la contribution de chaque mécanisme :

✓ A pHi=1, 31% du cuivre liée par physiosorption reste fixé. Il faut tenir aussi compte de la forme liée par les groupements phosphoryles partiellement dissociés à un pH final moyen de 1,15 (30,9%, pKa_{pho}=1,5), ce qui donne un taux de contribution d'environ 11,1% (36% est la contribution des groupements phosphoryles totalement dissociés, leur contribution à 30,9% dissociés est de 0,309 . 36%). Le pourcentage du cuivre liée à la biomasse est de 42,1% (31% + 11,1%). Nous pouvons ainsi calculer le taux de régénération qui est de 57,9% :

$$TR \% (\text{pourcentage du cuivre désorbé}) = 100\% (\text{cuivre total}) - 42,5 (\text{pourcentage du cuivre liée})$$

Le taux de régénération calculé est très proche de celui obtenu expérimentalement (58%).

✓ A pHi=1,5, le pH final moyen du milieu est de 1,60. Le pourcentage du cuivre liée à la biomasse est de 51,1% (31% lié par physiosorption + 20,1% lié par les groupements phosphoryles dissociés à 55,73%, pKa_{pho}=1,5, la contribution des groupements phosphoryles totalement dissociés est de 36%). Nous pouvons ainsi calculer le taux de régénération qui est de 48,9%≈49%. Ce dernier est proche de celui obtenu expérimentalement (48%).

✓ A pHi=2, le pH final moyen du milieu est de 2,18. Le pourcentage du cuivre liée à la biomasse est de 62,3% (31% lié par physiosorption + 29,8% lié par les groupements phosphoryles + 1,5% lié par les groupements carboxyles, pKa_{pho}=1,5, pKa_{Car}=3,2, les contributions des groupements phosphoryles et carboxyles totalement dissociés sont 36% et 17% respectivement). Le taux de régénération calculé est de 37,75%≈38% ; il est proche de celui obtenu expérimentalement (40%).

En comparant l'aspect de la biomasse aux pHi=1, pHi=1,5 et pHi=2, nous avons remarqué que la structure de cette dernière se dégrade avec la diminution du pH. Afin de minimiser les pertes, nous avons exclu le pHi=1. Un pHi=1,5 est retenu pour la suite de nos essais, car il constitue un compromis entre la qualité de désorption (obtenue avec pHi=1) et la qualité de la biomasse (obtenue avec pHi=2).

c- *Effet de la teneur en biomasse chargée à $pH_i=1,5$ et à $pH_m=1,5$:*

Nous rappelons que l'un de nos objectifs est de maximiser le rapport de la biomasse chargée sur le volume de l'éluant afin d'obtenir la solution la plus concentrée que possible en cuivre. Selon *Al-Qodah (2006) [9]*, l'utilisation d'un haut rapport solide / liquide dans les cycles de désorption produit une solution très concentrée en cations métalliques qui peut être facilement maniable pour récupérer les ions en solution. *Zhao et al (1999) [176]* expliquent que le système de biosorption peut être opéré conjointement avec une autre technique, par exemple l'électrolyse ou la précipitation chimique sous des conditions spécifiques pour récupérer les métaux sous une forme pure à partir des solutions concentrées en métal obtenues par désorption.

Les expériences ont été menées en tenant compte des conditions optimisées auparavant (H_2SO_4 , $pH_i=1,5$). À partir de la **figure 76**, nous observons que pour les teneurs en biosorbant allant de 0,58 à 72 $g.L^{-1}$, la concentration du cuivre désorbé augmente des les premières 10 minutes. Elle se stabilise par la suite donnant des taux de régénération allant de 24% (72 $g.L^{-1}$) à 76% (0,58 $g.L^{-1}$) (**Fig.76a, b**). Nous signalons que pour cette marge de teneur en biomasse, le pH évolue lentement et reste entre $pH=1$ et $pH=2$ (**Fig.76c**). Pour ce domaine de pH, les groupements de liaison sont majoritairement protonés d'où la libération du cuivre dans le milieu. Pour les trois dernières teneurs en biomasse 100 $g.L^{-1}$, 144 $g.L^{-1}$ et 200 $g.L^{-1}$, la concentration du cuivre désorbé augmente rapidement puis diminue à partir de 7 min donnant des taux de régénération assez faibles (13,1%, 2,9%, 1,2% respectivement). En suivant l'évolution du pH, nous remarquons que ce dernier augmente en faveur de la dissociation des groupements phosphoryles et carboxyles ($pH=3$ à partir de 7 min), nous avons donc une réadsorption du cuivre désorbé à partir de 7 min. Il ne faut pas oublier aussi la possibilité de formation de complexes (probablement avec les fonctions thiols) à partir du $pH=3$.

Nos résultats corroborent avec ceux trouvés par *Banat et al (2000) [131]*: la désorption des ions Zn^{2+} est influencée par le volume du désorbant et sa concentration. Un meilleur taux de désorption peut être atteint avec les plus grands volumes en désorbant. Selon *Senthilkumar et al (2006) [150]*, à $pH=3,5$, l'efficacité d'éluion diminue de 98,7% pour un rapport (S/V) de 1 $g.L^{-1}$ à 62,5% pour un rapport de 10 $g.L^{-1}$.

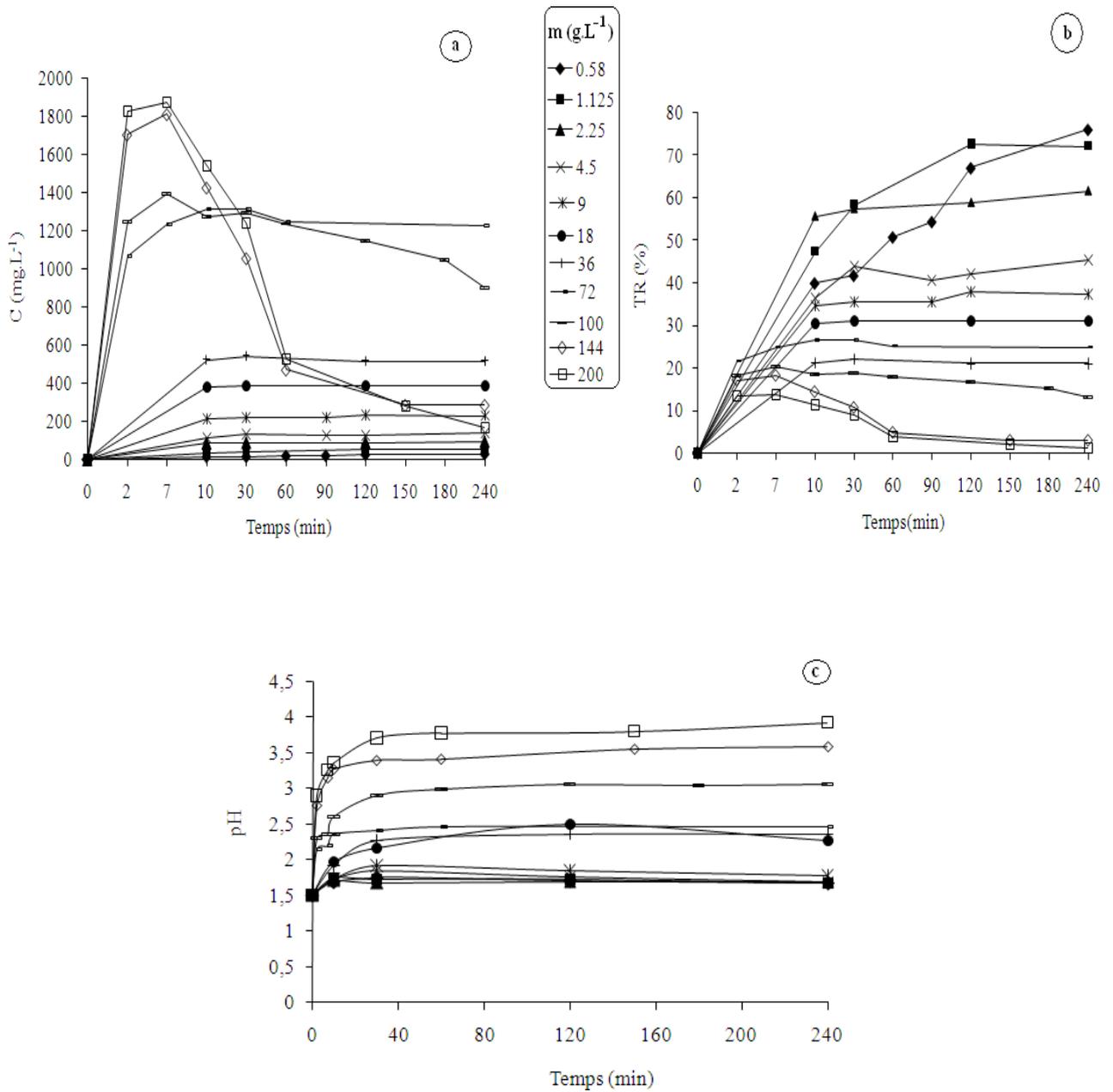


Figure 76: Régénération spontanée de la biomasse non traitée. Effet de la teneur en biomasse à pHi=1,5. a: Concentration du cuivre désorbé en fonction du temps, b: Taux de régénération en fonction du temps. c : Evolution du pH au cours de la désorption. pHi=1,5, $\omega=500$ rpm.

Une régénération de 76% est donc possible pour les teneurs faibles en biomasse où l'adsorption physique n'est pas favorisée, car la concentration du cuivre désorbé est faible. Cependant, le coût de la désorption serait dans ce cas très important. De plus, nous générons des volumes d'acides plus importants que le volume de l'eau résiduaire traitée par la biomasse désorbée. Nous rappelons aussi que notre but est la concentration du métal afin de pouvoir le récupérer ultérieurement par une autre méthode. En tenant compte des ces impératifs économique, environnementale et technique, nous avons opté pour les plus grandes teneurs en biomasse possibles qui ne créent pas des problèmes d'agitation (144 g.L^{-1} et 200 g.L^{-1}). Afin d'améliorer la désorption et éviter la réadsorption du cuivre, nous avons réalisé une désorption à pH maintenu de 1,5 pour les deux teneurs en biomasse (144 g.L^{-1} et 200 g.L^{-1}). Les résultats sont représentés sur la **figure 77**.

L'application d'un pH maintenu acide ($\text{pH}_m=1,5$) améliore la qualité de désorption. Nous avons obtenu des concentrations moyennes de $2152,5 \text{ mg.L}^{-1}$ pour une teneur de 144 g.L^{-1} et de $2303,65 \text{ mg.L}^{-1}$ pour 200 g.L^{-1} , ce qui correspond à des taux de régénération moyens de 21,65% et 16,68% respectivement.

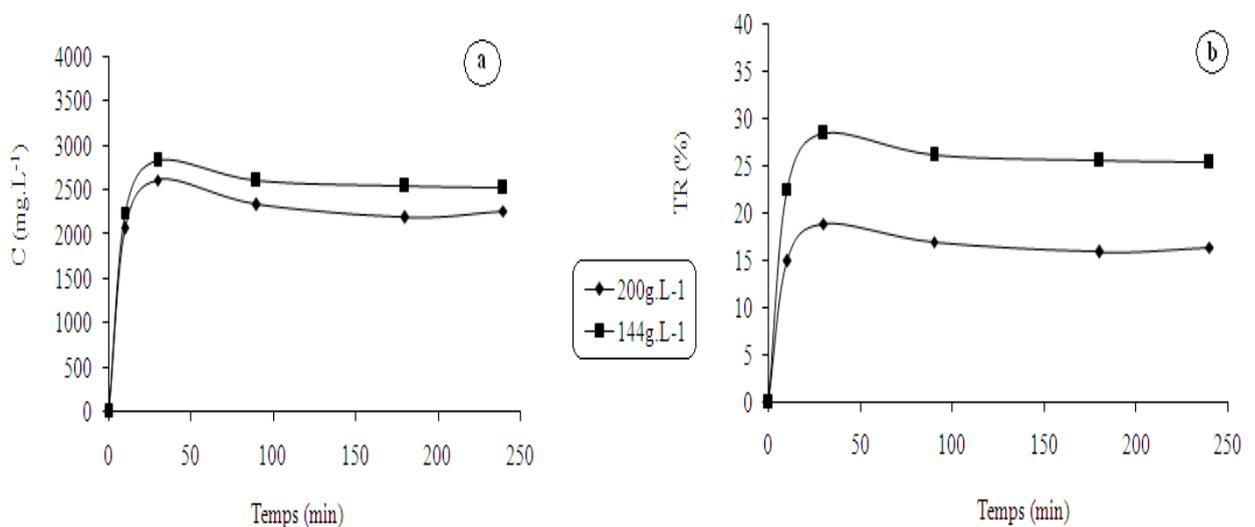


Figure 77: Régénération spontanée de la biomasse non traitée. Effet de la teneur en biomasse à $\text{pH}_m=1,5$. a: Concentration du cuivre désorbé en fonction du temps, b: Taux de régénération en fonction du temps. $\text{pH}_m 1,5$, $\omega=500\text{rpm}$.

Ces taux de régénération- bien qu'ils sont nettement améliorés par rapport à ceux obtenus à pH libre- ils restent toujours faibles et non satisfaisants. Ceci est expliqué par la saturation du milieu en cuivre, ce qui limite sa diffusion de la biomasse vers la solution désorbante et favorise aussi l'adsorption physique (qui est de nature faisable à pH acide). Cependant nous pouvons améliorer ce taux de régénération en couplant la désorption chimique avec une méthode récupération du cuivre (telle que l'électrodéposition) qui appauvrit le milieu et favorise le déplacement du cuivre vers la solution désorbante.

Il faut noter que la désorption provoquée était envisagée afin de terminer le schéma de dépollution par une récupération finale du métal et obtention d'une biomasse hautement régénérée. Cependant, pour des problèmes liés à la disponibilité de la biomasse, nous n'avons pas pu terminer cette étape. Pour cela un essai d'adsorption a été réalisé sur la biomasse ayant subi un cycle de régénération spontanée afin de déterminer sa nouvelle capacité d'adsorption.

4.2.2/ Détermination de la nouvelle capacité maximale d'adsorption de la biomasse non traitée après un cycle d'adsorption- désorption:

Afin de pouvoir estimer l'utilité de la régénération spontanée aux conditions optimisées, nous avons tracé l'isotherme d'adsorption du cuivre après un cycle d'adsorption-désorption. Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure 78**. L'isotherme est toujours de type (I) exprimant une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites (**Fig.78a**). Les transformées linéaires de Langmuir et de Freundlich (**Fig.78b, c**), nous donnent les résultats représentés sur le **tableau 30**. Le modèle de Langmuir est le plus représentatif pour décrire l'équilibre de biosorption des cations Cu(II) sur *S. rimosus* régénéré, son coefficient de corrélation R^2 étant de 0,95 (**Fig.78b**) alors que celui obtenu pour le modèle de Freundlich est de 0,59 (**Fig.78c**). La biomasse régénérée présente une capacité maximale d'adsorption (39 mg.g^{-1}) inférieure à celle enregistrée pour la biomasse native ($90,9 \text{ mg.g}^{-1}$). Nous avons perdu 57% de la capacité d'adsorption initiale au cours d'un cycle d'adsorption-désorption. Ces résultats nous réconfortent aussi sur l'hypothèse émise quand à l'inutilité du traitement de la biomasse, car la nouvelle capacité d'adsorption maximale (39 mg.g^{-1}) reste toujours supérieure à celle trouvée pour la biomasse traitée à la soude 0,1N ($25,33 \text{ mg.g}^{-1}$).

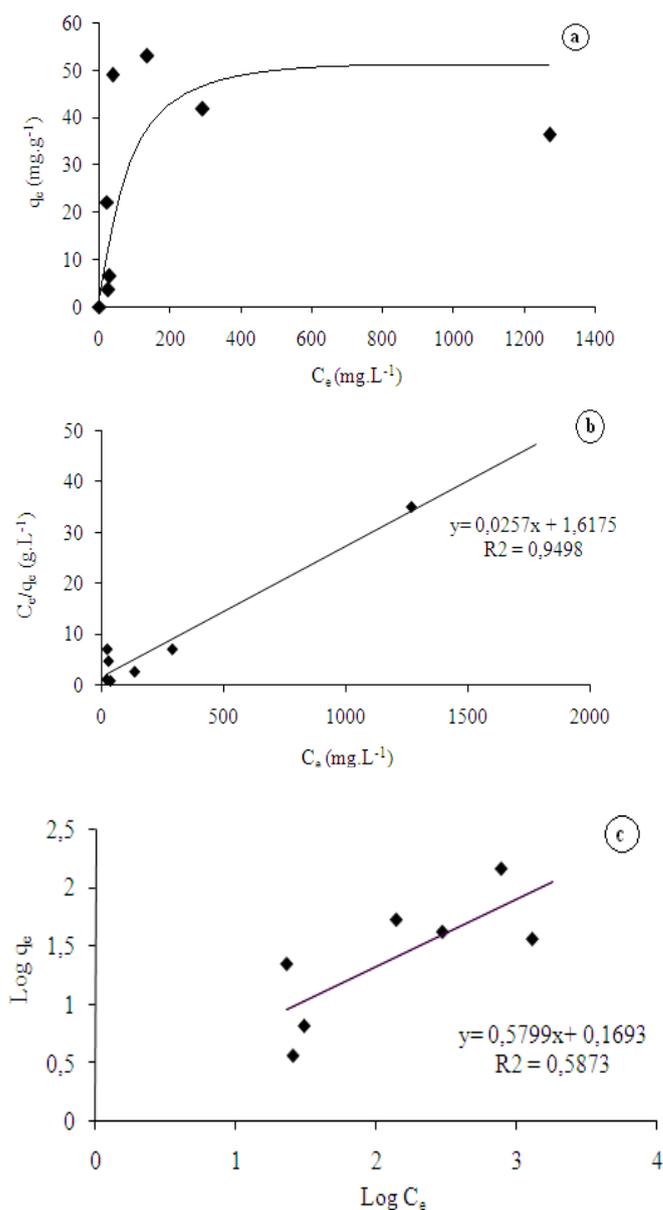


Figure 78: Isothermes de biosorption du cuivre à pH_m=5 après une régénération spontanée. a: Courbes q_e en fonction de C_e , b: Isotherme de Langmuir, c: Isotherme de Freundlich. Granulométrie:]250-560]μm, V=250 mL, ω=250 rpm, T=25°C, m=7 g.L⁻¹, C₀=(50 mg.L⁻¹- 1000 mg.L⁻¹).

Tableau 30 : Paramètres à l'équilibre liés à la biosorption du cuivre à pH_m=5 après une régénération spontanée

Model	Caractéristiques	
Model de Langmuir	q_m (mg.g ⁻¹) / (mmols.g ⁻¹)	38,9 / 0,61
	K_d (mg.L ⁻¹)	62,9
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,0158
Model de Freundlich	K_F	1,47
	n	1,75

CONCLUSION

CONCLUSION

L'utilisation des métaux dans le domaine industriel entraîne leur dissémination dans l'environnement, il en résulte un danger important pour les organismes vivants du fait de leur accumulation dans la chaîne alimentaire. Le traitement des rejets industriels chargés en métaux par biosorption constitue une technique prometteuse et peu coûteuse, du fait qu'elle récupère des déchets de biomasses rejetés par diverses industries: alimentaire, pharmaceutique...

Notre étude propose *Streptomyces rimosus* comme biosorbant. Il s'agit d'une bactérie mycélienne, Gram+ ; elle constitue un déchet solide de l'industrie pharmaceutique SAIDAL de MEDEA (ALGERIE) où elle sert à produire de l'oxytétracycline.

Dans le premier volet du travail, nous nous sommes intéressés à la caractérisation physicochimique des deux types de biomasses de *Streptomyces rimosus* : la biomasse native et une autre traitée à la soude 0,1N. Les résultats révèlent les principaux points suivants:

- ✓ la biomasse native possède une surface spécifique et un volume poreux total plus importants que ceux de la biomasse traitée,
- ✓ la biomasse native est plus riche en matière organique et en lipides que la biomasse traitée,
- ✓ la biomasse native est plus riche en groupements phosphates alors que celle traitée est plus riche en groupement carboxyles.

Dans le deuxième volet, nous avons ciblé l'étude de divers paramètres influençant la cinétique et la capacité de fixation de la souche étudiée vis à vis de trois métaux : aluminium, cuivre et zinc tels que: la granulométrie, la teneur en biomasse, la concentration des solutions métalliques, le pH et la température. Par la suite, nous avons comparé les capacités de fixation de la biomasse native et la biomasse traitée à la soude 0,1N, dans les conditions optimisées. De même, nous avons évoqué le mécanisme d'adsorption de chaque métal sur la biomasse non traitée ; l'aspect thermodynamique de l'adsorption a aussi été traité.

L'étude de la cinétique de biosorption de l'aluminium sur la biomasse native a permis de mettre au point les conditions opératoires optimales suivantes : une granulométrie de [250-560] μm , une teneur en biomasse de 25 g.L^{-1} , un pH maintenu : $\text{pH}_m=4$, une température de 25°C, une agitation de 250 rpm. L'étude de la biosorption à l'équilibre révèle que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire l'isotherme de biosorption de l'aluminium sur

une biomasse non traitée de *S. rimosus* aux pH : libre et maintenu ($pH_i=4$ et $pH_m=4$). En contrôlant le pH, le nombre de sites de fixation est plus important. La capacité maximale de biosorption s'est nettement améliorée ($6,62 \text{ mg.g}^{-1}$ à $pH_i=4$ - $11,76 \text{ mg.g}^{-1}$ à $pH_m=4$). Les groupements carboxyles semblent être majoritairement impliqués dans la fixation des cations Al(III). Les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° and ΔS°) indiquent la faisabilité, la nature endothermique et spontanée de la biosorption des ions Al(III) sur la biomasse native dans une marge de température située ente $10-80^\circ\text{C}$. L'énergie d'activation est de $52,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$ indiquant qu'il s'agit d'une chimio-sorption activée. L'énergie de biosorption calculée-dans les conditions optimisées- par le modèle de Dubinin–Radushkevich- est $12,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ceci suggère que le mécanisme impliqué dans la biosorption de l'aluminium sur la biomasse native de *S. rimosus* est un échange d'ion. Enfin, l'étude de la biosorption de l'aluminium à l'équilibre, sur la biomasse traitée dans les conditions optimisées, révèle une capacité ultime très proche de celle obtenue pour biosorbant natif (12 mg.g^{-1}).

La capacité d'adsorption ultime du zinc sur la biomasse native ($17,86 \text{ mg.g}^{-1}$) est très proche de celle enregistrée pour la biomasse traitée ($18,86 \text{ mg.g}^{-1}$), dans les conditions optimisées (granulométrie : $]250-560[\mu\text{m}$, teneur en biomasse de 10 g.L^{-1} , $pH_m=5$, $T^\circ=25^\circ\text{C}$, $\omega=250 \text{ rpm}$). La valeur de l'énergie de biosorption-calculée par le modèle de Dubinin–Radushkevich- pour la biomasse native est située dans la limite inférieure de la marge de l'échange ionique ($E=8,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Enfin, l'étude thermodynamique indique la nature endothermique de la biosorption des ions Zn(II) sur le biosorbant non traité, ΔH° ($21,09 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est située dans la limite de la physiosorption et la chimiosorption. Sur la base des données thermodynamiques et de l'étude de la biosorption du zinc à différents pH, nous avons suggéré un mécanisme d'adsorption mixte où l'échange ionique semble être le plus prédominant (70% dont la contribution des groupements phosphates et carboxyles sont 45,5% et 24,5% respectivement). L'adsorption physique est aussi un mécanisme secondaire avec une contribution estimée de 30%.

Les capacités maximales de biosorption du cuivre estimées dans les conditions optimisées (granulométrie de $]250-560[\mu\text{m}$, teneur en biomasse de 7 g.L^{-1} , $pH_m=5$, $T^\circ=25^\circ\text{C}$, $\omega=250 \text{ rpm}$) sont de $90,9 \text{ mg.g}^{-1}$ et $25,33 \text{ mg.g}^{-1}$ pour la biomasse native et la biomasse traitée respectivement. Le mécanisme de biosorption sur la biomasse native semble être mixte : l'énergie d'activation est de $16,06 \text{ kJ.mol}^{-1}$ indiquant qu'il s'agit d'une chimio-sorption activée., la valeur de ΔH° ($14,94 \text{ kJ.mol}^{-1}$) indique qu'il s'agit d'une physio-sorption et

l'énergie de biosorption calculée dans les conditions optimisées- par le modèle de Dubinin–Radushkevich ($7,45 \text{ kJ.mol}^{-1} \approx 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est située entre la marge de la physio-sorption et de celle de l'échange ionique. L'étude de la biosorption du cuivre à différents pH nous a permis, en plus des données thermodynamiques, de proposer un mécanisme d'adsorption mixte où l'échange ionique semble être le plus prédominant (52,5% dont la contribution des groupements phosphates et carboxyles sont 35,8% et 16,7% respectivement). L'adsorption physique est aussi un mécanisme secondaire avec une contribution estimée de 31%. Nous ajoutons aussi la complexation avec les groupements SH qui est très probable (17%).

Enfin, nous pouvons affirmer que le traitement basique à la soude 0,1N de *Streptomyces rimosus* est sans intérêt pratique: il ne permet pas d'améliorer la capacité de biosorption dans les conditions optimales (cas de l'aluminium et du zinc) et parfois il la réduit (cas du cuivre) ; il n'améliore pas la surface spécifique du biosorbant-au contraire, il la réduit- et il change la nature chimique de la surface biosorbante.

Dans un troisième volet, nous avons opté finaliser le procédé de dépollution par une désorption du métal qui permet sa récupération par une méthode classique de traitement des eaux. Un essai de couplage désorption- électrolyse du cuivre a été initié pour la biomasse traitée à la soude 0,1N. Le rendement de récupération est de 85,83% sous les conditions optimales suivantes : l'éluant est l'acide sulfurique à pH=1,5 sous une intensité de courant de 0,1A. L'introduction du champ électrique déplace l'équilibre de désorption du cuivre et améliore le taux de régénération de la biomasse de 95,92% à 99,77%.

Pour la biomasse non traitée, nous avons ciblé surtout à optimiser le rapport (biomasse chargée/volume de l'éluant) afin d'obtenir la solution la plus concentrée en cuivre dans les conditions optimales (H_2SO_4 , $\text{pH}_m=1,5$). Pour des teneurs maximales en biomasse chargée (144 g.L^{-1} et 200 g.L^{-1}), le maintien du pH acide pendant la désorption ($\text{pH}_m=1,5$), nous permet d'améliorer les taux de régénération de 2,87% et 1,19% à 21,65% et 16,68% respectivement. La biomasse régénérée pour une teneur de 200 g.L^{-1} présente une capacité maximale d'adsorption ($38,9 \text{ mg.g}^{-1}$) inférieure à celle enregistrée pour la biomasse native ($90,9 \text{ mg.g}^{-1}$). Cependant, elle toujours appréciable par rapport à celle de la biomasse traitée ($25,33 \text{ mg.g}^{-1}$). Ceci consolide notre choix sur l'inutilité du traitement basique de *S. rimosus*.

Enfin, l'usage de *Streptomyces rimosus* à l'état natif présente des avantages multiples:

- ✓ Il s'agit d'un rejet d'une industrie pharmaceutique locale. Son obtention est facile et son coût de préparation est donc faible,
- ✓ sa capacité d'adsorption est appréciable, surtout vis-à-vis du cuivre,
- ✓ dans le cas du cuivre, elle peut être utilisée même à l'état brut, si un procédé d'élimination des résidus de tétracycline est envisagé.
- ✓ son pouvoir d'adsorption appréciable du zinc et du cuivre aux différents pH, même aux pH acides, constitue un avantage. Son utilisation à pH libre ou maintenu est liée à la charge du rejet à traiter.
- ✓ une biomasse saturée est une forme concentrée en métaux qui peut être régénérée tout en ayant une capacité d'adsorption appréciable après régénération.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [01] J.C. Boeglin, Pollution industrielle de L'eau. Caractérisation, Classification, mesure, Techniques de l'Ingénieur G1210, 1999.
- [02] G. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport parlementaire, N° 2979 / N° 261, Paris, Assemblée Nationale / Sénat, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (2001):
<http://www.senat.fr/rap/100-261/100-2610.html> .
- [03] F. Ekmekyapar, A. Aslan, Y. K. Bayhan, A. Cakici, Biosorption of copper(II) by nonliving lichen biomass of *Cladonia rangiformis* hoffm, J. Hazard. Mater. B137 (2006) 293–298.
- [04] E. Fourest, C. Canal, J. C. Roux, Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomass (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation, FEMS. Microbiol. Rev. 14 (1994) 325 – 332.
- [05] A. Saeed, M. W. Akhter, M. Iqbal, Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbant, Sep. Purif. Tech. 45 (2005) 25–31.
- [06] M.A. Hashim, K.H. Chu, Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds, Chem. Eng. J. 97 (2004) 249–255.
- [07] S.F. Montanher, E.A. Oliveira, M.C. Rollemberg, Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran, J. Hazard. Mater. B117 (2005) 207–211.
- [08] P.X. Sheng, Y. P. Ting, J. P. Chen, and L. Hong, Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, J. Coll. Interf. Sci. 275 (2004) 131–141.
- [09] Z. Al-Qodah, Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge, Desal. 196 (2006) 164–176.
- [10] M. Sciban, M. Klasnja, B. Skrbic, Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water, J. Hazard. Mater. B136 (2006) 266–271.
- [11] I. Bakkaloglu, T.J. Butter, L.M. Evison, F.S. Holland and I.C. Hancock, Screening of various types biomass for removal and recovery of heavy metals (Zn, Cu, Ni) by biosorption, sedimentation and desorption, **Wat. Sci. Technol.** 38 (1998) 269-277.

- [12] N. Mameri, N. Boudries, L. Addour, D. Belhocine, H. Lounici, H. Grib & A. Pauss, Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus*, *Wat. Res.* 33 (1999) 1345-1354.
- [13] L. Addour, D. Belhocine, N. Boudries, Y. Comeau, A. Pauss, N. Mameri, Zinc uptake by *Streptomyces rimosus* biomass using a packed-bed column, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 1089 – 1095.
- [14] A. Chergui, M.Z. Bakhti, A. Chahboub, S. Haddoum, A. Selatnia and G.A. Junter, Simultaneous biosorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{6+} from aqueous solution by *Streptomyces rimosus* biomass, **Desal.** 206 (2007) 179-184.
- [15] A. Selatnia, A. Boukazoula, N. Kechid, M. Z. Bakhti, A. Chergui and Y. Kerchich, Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, **Biochem. Eng. J.** 19 (2004) 127-135.
- [16] A. Selatnia, M.Z. Bakhti, A. Madani, L. Kertous and Y. Mansouri, Biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, **Hydrometallurgy** 75 (2004) 11-24.
- [17] A. Selatnia, A. Madani, M. Z. Bakhti, L. Kertous, Y. Mansouri and R. Yous, Biosorption of Ni^{2+} from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, **Miner. Eng.** 17 (2004) 903-911.
- [18] A. Selatnia, A. Boukazoula, N. Kechid, M. Z. Bakhti and A. Chergui, Biosorption of Fe^{3+} from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, **Process. Biochem.** 39 (2004) 1643-1651.
- [19] F.C. Lu, Toxicologie : Données générales, procédures d'évaluation, organes cibles et évaluation du risque. Ed. Masson, Paris, 1992.
- [20] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium. Ed. Dunod, Paris, 1999.
- [21] R. Lauwerys, Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. Ed. Masson, Paris, 1999.
- [22] B. Maurice, Cours de chimie minérale. Ed. Dunod Bordas, Paris, 1990.
- [23] P. Chapuis, Les oligo-éléments en médecine et biologie. Ed. Med. Int, Paris, 1991.
- [24] U.S. Environmental Protection Agency, Quality criteria for water. Washington, 1976.
- [25] J.K. Hem, Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Geological survey, *Wat. Supply.* 1437 (1970) 125.
- [26] C.T. Driscoll; R.D. Letterman, Factors regulating residual aluminium concentrations in treated waters, *Environmetrics.* 3 (1995) 287-309.

- [27] A.E. Martell, R.J. Motekaitis, Coordination of chemistry and speciation of Al(III) in aqueous solution, Environmental chemistry and toxicology of aluminium. Ed. Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1989.
- [28] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Ed. Masson, Paris, 1963.
- [29] L. Levesque, Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales. Rapport N°4. Ed A.F.E.E, 1978.
- [30] W. Stumm and J. Morgan, Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, Third Ed. John Wiley and Sons, New York, 1996.
- [31] A. Tessier and D. Turner, Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. Ed. John Wiley and Sons, Chichester, 1995.
- [32] C. Bismuth, Toxicologie clinique. Ed. médecine-science Flammarion, Paris, 2000.
- [33] P. Chapuis, A. Favier, Les oligo-éléments en nutrition et en thérapeutique. Ed. Med. Int., Paris, 1995.
- [34] J. M. Timothy, Zinc-continuing Education Module, 1999: www.nhir.com/tests/zinc.pdf.
- [35] C.J. Seal, F.W. Heaton, Effect of dietary picolinic acid on the metabolism of exogenous and endogenous zinc in the rat, J. Nutr. 115 (1985) 986-993.
- [36] K.T. Scott, A.R. Bradwell, Identification of the serum binding proteins for iron, zinc, cadmium, nickel and calcium, Clin. Chem. 29 (1983) 629.
- [37] B.L. Vallée, H.D. Lewis, M.P. Attschule, et J.G. Gibson, The relationship between carbonic anhydrase activity and zinc content of erythrocytes in normal, in anemic and other pathological conditions, Blood. 4 (1949) 467.
- [38] R. Gilbin, Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires: spéciation, biodisponibilité et toxicité. *Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France)*. Thèse de doctorat N°3315, spécialité biologie des populations et écologie. Faculté des sciences de l'Université de Genève et Université Montpellier 1, France, 2001.
- [39] A. Viala, Eléments de toxicologie. Ed. Tec. et Doc. Lavoisier, Paris, 1998.
- [40] J.L. Vignes, G. Andre, F. Kapala, Données sur les principaux produits chimiques : Métaux et Matériaux- Ed N°7. Centre de ressources Pédagogique en chimie- Union des physiciens- Société française de chimie, paris, 1997.
- [41] M. Meinck, Les eaux résiduaires industrielles. Ed. Tec. et Doc (Masson et Cie), Paris, 1982.
- [42] L. Levesque, Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales. Rapport N°6. Ed. A.F.E.E, 1979.

- [43] G. Keck, E. Vernus, Déchets et risques pour la santé, Techniques de l'ingénieur. G2, G2450, 1999.
- [44] L. Sigg, P. Behre, Chimie des milieux aquatiques : Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Ed. Masson, Paris, 2000.
- [45] Etude de suivi environnemental, qualité de l'eau du réservoir Sainte- Marguerite 2.
http://www.hydro.qc.ca/sm3_project/documentation/pdf/SM-3_bilan98.pdf
- [46] L'aluminium tue les lacs alpins, Science et Vie 27 (Novembre 93) 914.
- [47] Organisation Mondiale de la Santé, Principles for Evaluating Chemical Effects on the aged Population, communiqué 64, 10 août 1993, Environmental. Health. Criteria 144 (1993).
- [48] D. Klinghardt, Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, 1998.
<http://www.sevaonline.com/Conf-ama.pdf>
- [49] R.M. Garrunto, R. Yanagihara, D.C. Gajdusek, Models of environmentally induced neurological disease: epidemiology and etiology amyotrophique lateral sclerosis and parkinsoism- dementia in the Western Pacific, Environ. Geochem. Health. 12 (1990) 137-151.
- [50] P. Galle, La toxicité de l'aluminium, La Recherche 17 (1986) 766-775.
- [51] Le zinc, 1987. <http://www.hc.sc.gc.ca/hecs-sesc/eau/pdf/zinc.pdf>
- [52] R. Dip, C. Stieger, D. Hegglin, O. Muller, O. Dafflon, H. Koch, M. Naegeli, Comparison of Heavy metal concentrations in tissues of red foxes from adjacent urban, suburban and rural areas, Arch. Environ. Contam. Toxicol. 40 (2001) 551-556.
- [53] Henk DE Zeeuw, Electronic conference "Urban and periurban Agriculture, Health and Environment, 2000. <http://www.fao.org/urbanag/Paper2-e.doc>
- [54] Y. Coïc, M. Copperet, Les oligo-éléments en agriculture et élevage. Ed. INRA, Paris, 1989.
- [55] C. Petit, O. Ronce, S. Dubois, F. Justy, Tolérance des plantes aux métaux lourds. INRA, Paris, 2002. <http://www.isem.univ-montp2.fr/GE/Metapopulations/Petit.php>
- [56] F. Ramade, Ecotoxicologie. Ed. Masson, Paris, 1979.
- [57] J. wang, M. Zhang, J. Xu, Y. Wang, Reciprocal effect of Cu, Cd, Zn on a kind of marine alga, Wat. Res. 29 (1995) 209-214.
- [58] E. Koller, Traitement des pollutions industrielles « Eau. Air. Déchets. sols-Boues ». Ed. Dunod, l'usine nouvelle, Paris, 2004.
- [59] R. Salaghi, Différents filières de traitement des eaux.
[www.ansa-agadir.ac.ma/gpeed-download/Pollution % 20 GPEE % 2005.pdf](http://www.ansa-agadir.ac.ma/gpeed-download/Pollution%20GPEE%2005.pdf).
- [60] P. Mouchet, Traitement des eaux avant utilisation. Filières et Applications, Techniques de l'Ingénieur. G1172, 2006.

- [61] R. WEINER, Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux. Ed. Eyrolles, Paris, 1975.
- [62] J.C. Boeglin, Inventaire des traitements d'eaux résiduaires, Techniques de l'Ingénieur. J3, J3940, 1997.
- [63] J.C. Boeglin, Traitement physicochimiques de la pollution soluble. Technique d'ingénieur G1271.
- [64] M. Gamrasni, Les procédés physico-chimiques d'épuration des eaux usées industrielles. Ed. AFEE, 1976.
- [65] Degremont, Mémento technique de l'eau. Ed. Tec. Et Doc. Lavoisier, Paris, 1978.
- [66] V. Laforest, Technologies propres : méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement des surfaces. Thèse de Doctorat N°99 ISAL0118, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. France, 1999.
<http://docinsa.insa-lyon.fr/these/1999/laforest/pagetitre.pdf>
- [67] R. Vilagines, Eau, environnement et santé publique : introduction à l'hydrologie. Ed. Tec. et Doc, Paris, 2000.
- [68] W.W. Eckenfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Ed. Tec et Doc. Lavoisier, Paris, 1982.
- [69] V. J. Violleau, Déminéralisation par électrodialyse, 1999.
<ethesis.inp-toulouse.fr/archiv/00000013/01/violleau.pdf>.
- [70] P. Mouchet, Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes. Techniques de l'Ingénieur. G1171, 2000.
- [71] G. Mahuzier, M. Hamon, D. Ferrier, P. Prognon, Chimie Analytique : Méthode de séparation, Tome 2, Ed.N°3. MASSON, Paris, 1999.
- [72] L.M. Sun, F. Meunir, Adsorption, Aspects théoriques, Technique d'ingénieur. J 2730.
- [73] J. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelli, Chimie physique des phénomènes de surface: Application aux oxydes et aux silicates. Ed. Masson et Cie, Paris, 1971.
- [74] S.E. Chitour, Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse. Ed. OPU, 1981.
- [75] S.E. Chitour, physico-chimie des surfaces .Volume II. Ed. OPU, Alger, 1992.
- [76] J.M. Smith, Chemical Engineering Kinetics, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York, 1981.
- [77] R.E. Treybal, Mass-Transfer Operations, Ed. McGraw-Hill, Singapore, 1980.
- [78] L. Rober, Opération unitaire (Adsorption), Technique de l'ingénieur. J2. J2730, 2003.
- [79] S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.

- [80] R.H.S.F. Vieira, B. Volesky, Biosorption: a solution to pollution?, *Internatl. Microbiol.* 3 (2000) 17–24.
- [81] D.L. Parker, L.C. Ral, N. Mallick, P.K. Rai and H.D. Kumar, Effects of cellular Metabolism and Viability on Metal Ion Accumulation by Cultured Biomass from a Bloom of the Cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*, *App. Env. Mic.* 64 (1998) 1545-1547.
- [82] G. Sautel, C. Roulph et P. Le Cloirec, Biofixation of cadmium by the bacteria *Pseudomonas putida*, *Recent. Prog. Process. Eng.* 5 (1991) 203-208.
- [83] N. Kuyucak et B. Volesky, Accumulation of cobalt by marine algal, *Biotech. Bioeng.* 33 (1989) 809-814.
- [84] A.L.B Marulanda, S.W. Harcum, Removal of copper and aluminium ions from solution by immobilized *Cyanadium caldarium*. Technical Completion Report, Waste-management education and research consortium, New Mexico, 1999. Publié en *Waste. Manage. Environ. Restor.* 22 (2000) 223–237.
- [85] A. Kogej, A. Pavko, Laboratory experiments of lead biosorption by self-immobilized *Rbizopus nigricans*, *Biotechnol. Prog.* 11 (2001) 638-648 et *Chem. Biochem. Eng.* 15 (2001) 75-79.
- [86] B. VOLESKY, Biosorption for the next century. *International Biohydrometallurgy Symposium Proceedings*, volume B: 161-170. Ballester, A. & Amils, R. (eds.) Elsevier Sciences, Amsterdam, The Netherlands, 1999.
- [87] G. M. Naja, V. Murphy, B. Volesky, Biosorption, metals, *Wiley Encyclopedia of Industrial Biotechnology* (2010):
<http://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/ENCYwiley'10.pdf>
- [88] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N°26, Décret exécutif n°06-141, 23 avril 2006.
- [89] N. Sabaou, Contribution à l'étude des Actinomycètes des sols des palmeraies algériennes : Systématique et écologie. Thèse de doctorat. U.S.T.H.B., Alger, 1988.
- [90] H. Leclerc, *Microbiologie générale: la bactérie et le monde bactérien*. Ed. Doin, Paris. 1995.
- [91] R. Locci, *Streptomycetes and related genera*, In: *Bergey's manual of systematic bacteriology*. Volume 4, 1989.
- [92] J.P. Larpent, *Eléments de microbiologie*. Ed. Hermann, Paris, 1985.
- [93] Y. Dommergues, Z. Mangenot, *Ecologie microbienne du sol*. Ed. Masson et Cie, Paris, 1970.
- [94] H. Leclerc, *Microbiologie : le tube digestif, l'eau et les aliments*. Ed. Doin, Paris, 1989.

- [95] C. Pilet, Bactériologie médicale et vétérinaire: Systématique bactérienne. Ed. Doin, Paris, 1979.
- [96] F. C. Neidhardt, J.L. Ingraham et M. Schaechter, Physiologie de la cellule bactérienne: une approche moléculaire. Ed. Masson, Paris, 1994.
- [97] S. Lambin, Précis de microbiologie. Ed. Masson, Paris, 1969.
- [98] K. H. Schleifer et O. Kandler, Peptidoglycan types of bacterial cell walls and their taxonomic implications, *Bacteriol. Rev.* 36 (1972) 407-477.
- [99] G.M. Cooper, La cellule: Une approche moléculaire. Ed. De Boeck. Univ, Paris, 1999.
- [100] N. Milande, J.C. Roux, E. Fourest, Utilisation de champignons Filamenteux pour la Récupération de Métaux dans les Effluents Industriels, Récents progrès en Génie des procédés. 7 (1993) 19 – 24.
- [101] Z. Aksu and T. Kutsal, A Comparative Study for Biosorption Characteristics of Heavy Metal Ions with *C. vulgaris*, *Environ. Technol.* 11 (1990) 979 – 987.
- [102] S. Dey, P.R.N. Rao, B.C. Bhattacharyya and M. Bandyopadhyay, Sorption of heavy metals by four basidiomycetous fungi, *Bioprocess. Eng.* 12 (1995) 273 – 277.
- [103] A.C.A. da Costa, L.M.S de Mesquita and J. Tornovsky, Batch and Continuous Heavy Metals Biosorption by a Brown Seaweed a Zinc-producing plant. *Minerals. Eng.* 9 (1996) 811 – 824.
- [104] B. VOLESKY, Advances in Biosorption of Metals: Selection of Biomass types, *FEMS Microbiol. Rev* 14 (1994) 291 – 302.
- [105] P. Simmons, J.M. Tobin and I. Singleton, Considerations on the Use of Commercially Available Yeast Biomass for the Treatment of metal – containing effluents, *J. Indust Microbiol.* 14 (1995) 240 – 246.
- [106] J.C. Roux, Biosorption of Heavy Metals (CD^{2+} , ZN^{2+} and NI^{2+}) by the mycelial dead biomass of a filamentous fungus: *Rhizopus arrhizus*, IX international symposium Biohydrometallurgy, September (1991) 9 – 13.
- [107] K.H. Chu, A. Hachim, S.M. Phang and V.B. Samuel, Biosorption of Cadmium By Algal Biomass: Adsorption and Desorption Characteristics, *Wat. Sci. Tech.* 35 (1997) 115 – 122.
- [108] A.C. Texier, Y. Andres, C. Faur-Brasquet, P. Le Cloirec, Fixe-bed studyfor Ianthanide (La, Eu, Yb) ions removal from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa*: experimental data and modelization, *Chemosphere.* 47 (2002) 333-342.
- [109] M. Jansson-Charrier, E. Guibal, R. Surjous, P. Le Cloirec, Elimination des métaux lourds par adsorption sur matériaux d'origine biologique, *Tech. Sci. Méth.* 6 (1994) 321 – 326.

- [110] A. Tassist, Valorisation d'une biomasse mycélienne dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Thèse de magister. ENP, Alger, 2003.
- [111] C. Lassez, Analyse des boues, Analyse chimique. Tome N°2. Ed. Office Internationale des eaux, 1993.
- [112] K. Vijayaraghavan, K. Palanivelu, M. Velan, Treatment of nickel containing electroplating effluents with *Sargassum wightii* biomass. *Process. Biochemistry*. 41 (2006) 853–859.
- [113] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
- [114] H. Freundlich, Veber die adsorption in loesungen, *Z. Phys. Chem.* 57 (1907) 385-470.
- [115] M.M. Dubinin and L.V. Radushkevich, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Chem. Zentr.* 1 (1947) 875-889.
- [116] A. Sari, M. Tuzen, Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 973–979.
- [117] A. Sari, M. Tuzen, Removal of mercury (II) from aqueous solution using moss (*Drepanocladus revolvens*) biomass: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 500–507.
- [118] A. Sari, M. Tuzen, Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1004–1011.
- [119] A. Sari, M. Tuzen, Biosorption of As(III) and As(V) from aqueous solution by macrofungus (*Inonotus hispidus*) biomass: Equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1372–1378.
- [120] M. Tuzen, A. Sari, D. Mendil, O. D. Uluozlu, M. Soylak, M. Dogan, Characterization of biosorption process of As(III) on green algae *Ulothrix cylindricum*, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 566–572.
- [121] A. Sari, M. Tuzen, Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 349–355.
- [122] E. Malkoc, Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 899–908.

- [123] A. Sari, D. Mendil, M. Tuzen, M. Soylak, Biosorption of palladium(II) from aqueous solution by moss (*Racomitrium lanuginosum*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 874–879.
- [124] V. Padmavathy, Biosorption of nickel (II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies, *Biores. Technol.* 99 (2008) 3100–3109.
- [125] Z. Aksu, Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature, *Sep. Purif. Technol.* 21 (2001) 285–294.
- [126] N. Boudries, Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister, ENP, Alger, 1997.
- [127] T.C. Zerarka, Méthodes Spectroscopiques d'analyses chimiques. Ed .O.P.U, Alger, Algérie, 1994.
- [128] S. Al-asheh and Z. Duvnjak, Adsorption of copper and chromium by *Aspergillus carbonarius*, *Biotechnol. Prog.* 11 (1995) 638-642.
- [129] F.B. Dilek, A. Erbay, U. Yetis, Ni (II) Biosorption by *Polyporus versicolor*, *Process. Biochem.* 37 (2002)723 – 726.
- [130] G.W. Strandberg, S.E. Shumate & J.R. Parrot, Microbial cells as biosorbents for heavy metals: Accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. *App. Environ. Microbiol.* 41 (1981) 237-245.
- [131] F. Banat, S. Al-Asheh, F. Mohai, Batch zinc removal from aqueous solution using dried animal bones, *Sep. Purif. Technol.* 21 (2000) 155–164.
- [132] A.K. Meena, G.K. Mishra, P.K. Rai, C. Rajagopal, P.N. Nagar, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 161–170.
- [133] S. A. Al-Muhtaseb, M. H. El-Naas, S. Abdallah, Removal of aluminum from aqueous solutions by adsorption on date-pit and BDH activated carbons, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 300–307.
- [134] J. Yang and B. Volesky, Biosorption and Elution of Uranium with Seaweed Biomass, *Internat. Biohydrometallurgy Symposium Proceedings B* (1999) 483-492.
- [135] H.S. Lee, J.H. Suh, I.B. Kim, T. Yoon, Effect of aluminum in two-metal biosorption by an algal biosorbent, *Miner. Eng.* 17 (2004) 487–493.
- [136] H.S. Lee, Biosorption of Cr, Cu and Al by *Sargassum* biomass, *Biotechnol. Bioprocess. Eng.* 2 (1997) 126–131.
- [137] P.M. Choksi, V.Y. Joshi, Adsorption kinetic study for the removal of nickel (II) and aluminum (III) from an aqueous solution by natural adsorbents, *Desal.* 208 (2007) 216–231.

- [138] Z. Aksu, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch adsorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process. Biochem.* 38 (2002) 89–99.
- [139] V.V. Panchanadigar and R.P. Das, Biosorption Process for Removing Lead (II) Ions from Aqueous Effluents Using *Pseudomonas Sp*, *Intern. J. Environmental Studies.* 46 (1994) 243 – 250.
- [140] T.H. Baig, A.E. Garcia, K.J. Tiemann, J.L. Gardea-Torresdey, Adsorption of Heavy Metal ions by the Biomass of *Solanum elaeagnifolium* (Silverleaf night-Shade). Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research. University of Texas, El Paso, 1999.
- [141] A.E. Rascon, K.J. Tiemann, K. Dokken, G. Gamez, J.G. Parsons, R. Chianelli and J.L. Gardea-Torresdey, Study of the Binding Mechanism of Heavy Metals by Inactivated Tissues of *Solanum Elaeagnifolium*. Proceedings of the conference on Hazardous Waste Research, 2000.
- [142] S. Klimmek, H.J. Stan, A. Wilke, G. Bunke, and R. Buchholz, Comparative analysis of the biosorption of the Cadmium, lead, nickel, and zinc by algae. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4283 – 4288.
- [143] B. Volesky, H.A. May-Phillips, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Microbial. Biotechnol.* 42 (1995) 797 – 806.
- [144] W. E. Marshall and E. T. Champagne, Agricultural by products as adsorbents for metal ions in laboratory prepared solutions and in manufacturing wastewater, *J. Environ. Sci. Health.* A30 (1995) 241 – 261.
- [145] S.K. Lister, M.A. Line, Potential utilisation of sewage sludge and paper mill waste for biosorption of metals from polluted waterways. *Biores. Technol.* 79 (2001) 35–39.
- [146] S. Veli, B. Alyüz, Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 226–233.
- [147] K. Jiang, T-H. Sun, L-N. Sun, H-B. Li, Adsorption characteristics of copper, lead, zinc and cadmium ions by tourmaline, *J. Environ. Sci.* 18 (2006) 1221-1225.
- [148] O. Keskinan, M.Z.L. Goksu, M. Basibuyuk, C.F. Forster, Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*), *Biores. Technol.* 92 (2004) 197–200.
- [149] H-L. Liu, B-Y. Chen., Lan. Y-W, Cheng. Y-C, Biosorption of Zn(II) and Cu(II) by the indigenous *Thiobacillus thiooxidans*. *Chem. Eng. J.* 97 (2004) 195–201.

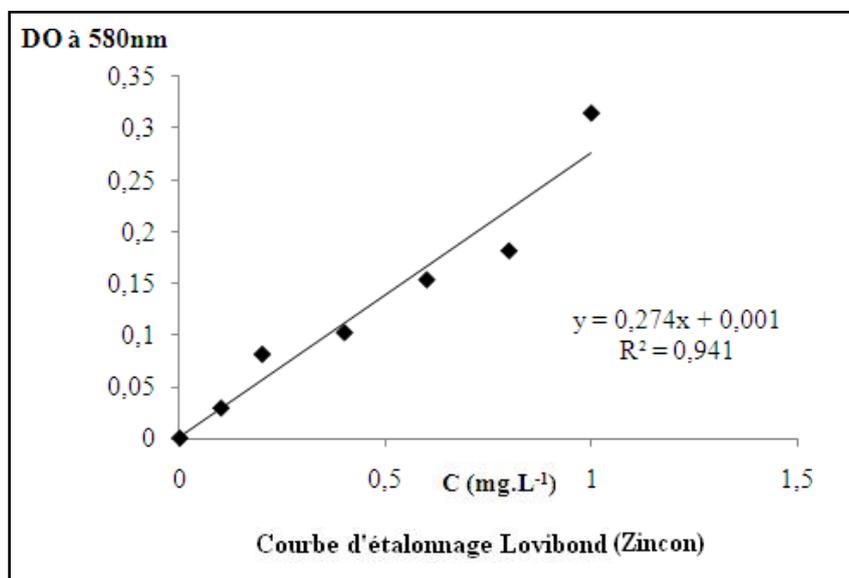
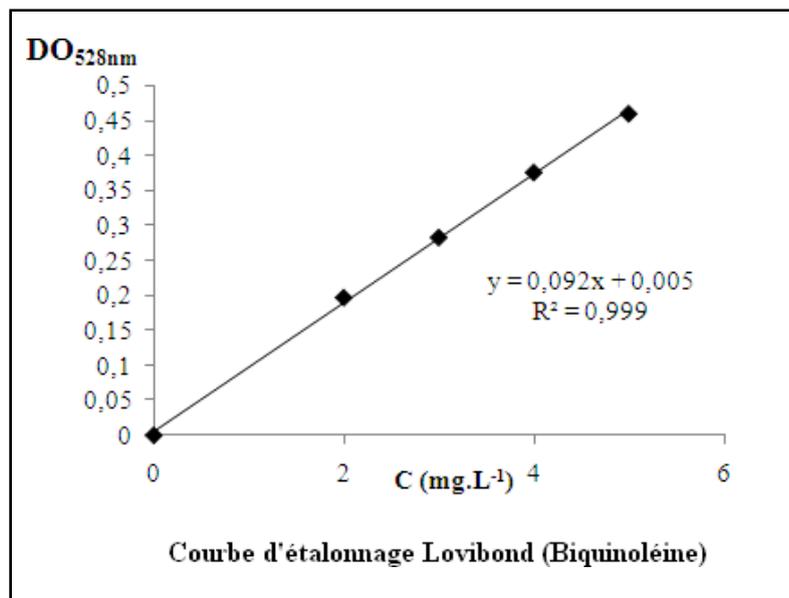
- [150] R. Senthilkumar, K. Vijayaraghavan, M. Thilakavathi, P.V.R. Iyer, M. Velan, Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc(II) ions, *J. Hazard. Mater.* B136 (2006) 791–799.
- [151] Y P. Kumar, P. King, V.S.R.K. Prasad, Comparison for adsorption modelling of copper and zinc from aqueous solution by *Ulva fasciata* sp, Short communication, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 1246–1251.
- [152] W .C. Leung, H. Chua, W. LO, Biosorption of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 91 (2000) 171- 184.
- [153] W.Y. Baik, J.H. Bae, W. Hartmeir, Biosorption of heavy metals using whole mold mycelia and parts thereof, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 167 – 170.
- [154] N. Ünlü, M. Ersoz, Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* B136 (2006) 272–280.
- [155] N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martinez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols, Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Sep. Purif. Tech.* 50 (2006) 132–140.
- [156] J.H. Potgieter, S.S. Potgieter-Vermaak, P.D. Kalibantonga, Heavy metals removal from solution by palygorskite clay, *Miner. Eng.* 19 (2006) 463–470.
- [157] A. Grimm, R. Zanzi, E. Björnbom, A.L. Cukierman, Comparison of different types of biomasses for copper biosorption, *Biores. Technol.* 99 (2008) 2559–2565.
- [158] A. Papandreou, C.J. Stournaras, D. Panyas, Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 538–547.
- [159] M. Sprynskyy, B. Buszewski, A.P. Terzyk., J. Namiesnik, Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite, *J. Coll. Interf. Sci.* 304 (2006) 21–28.
- [160] S. Karthikeyan, R. Balasubramanian, C.S.P. Iyer, Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum sp.* for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions, *Biores. Technol.* 98 (2007) 452–455.
- [161] B.M.W.P.K. Amarasinghe, R.A. Williams, Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chem. Eng. J.* 132 (2007) 299–309.
- [162] E. Pehlivan, G. Arslan, Removal of metal ions using lignite in aqueous solution—Low cost biosorbants, *Fuel. Process. Technol.* 88 (2007) 99–106.
- [163] H. Aydın, Y. Buluta, C. Yerlikaya, Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents, *J. Env. Manag.* 87 (2008) 37-45.

- [164] J. P. Chen and L. Yang, Study of a Heavy Metal Biosorption onto Raw and Chemically Modified *Sargassum sp.* via Spectroscopic and modeling Analysis. *Langmuir*. 22 (2006) 8906-8914.
- [165] B.S. Wilhelmi and J.R. Duncan, Metal recovery from *Saccharomyces cerevisiae* Biosorption columns. *Biotechnology Letters*. 17 (1995) 1007 – 1012.
- [166] D. Kratochvil and B. Volesky, Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal Biomass. *Wat. Res.* 32 (1998) 2760-2768.
<http://ww2.mcgill.ca/biosorption/publication/dk3EST/dk3EST.htm>
- [167] Z. Zulfadhly, M.D. Mashitah, S. Bhatia, Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*, *Env. Poll.* 112 (2001) 463- 470.
- [168] P.O. Harris and G.J. Ramelow, Binding of metal ions by Particulates biomass Derived from *Chlorella Vulgaris* and *Scenedesmus Quadricauda*, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 220 – 228.
- [169] G. Yan and T. Viraraghavan, heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Bioresour. Technol.* 78 (2001) 243 – 249.
- [170] E. Kurek, J. Czaban and J.M. Bollag, Sorption of cadmium by microorganisms: competition with other soil constituents, *Appl. Environ. Microbiol.* 43 (1982) 1011 - 1015.
- [171] M.M. Urrutia, T.J. Beveridge, Remobilization of heavy metals retained as oxyhydroxides or silicates by *Bacillus subtilis* cells, *Appl. Environ. Microbiol.* 59 (1993) 4323-4329.
- [172] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie : Principes, méthodes et applications*, Ed. Masson, Paris, 1983.
- [173] P. Sharma, P. Kumari, M.M. Srivastava, S. Srivastava, Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled *Moringa oleifera* seeds, *Biores. Technol.* 98 (2007) 474–477.
- [174] S.B. Choi, Y-S. Yun, Biosorption of cadmium by various types of dried sludge: An equilibrium study and investigation of mechanisms, *J. Hazard. Mater.* B138 (2006) 378–383.
- [175] M. Zhao and J.R. Duncan, Column sorption of Cr(VI) from electroplating effluent using formaldehyde cross-linked *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology Letters* 20 (1998) 603–606.
- [176] M. Zhao, J.R. Duncan and R.P. Vanhille, Removal and recovery of zinc from solution and electroplating effluent using *Azolla filiculoides*, *Wat. Res.* 33 (1999) 1516-1522.
- [177] B. Volesky, Biosorption and me, *Wat. Res.* 41 (2007) 4017 – 4029.

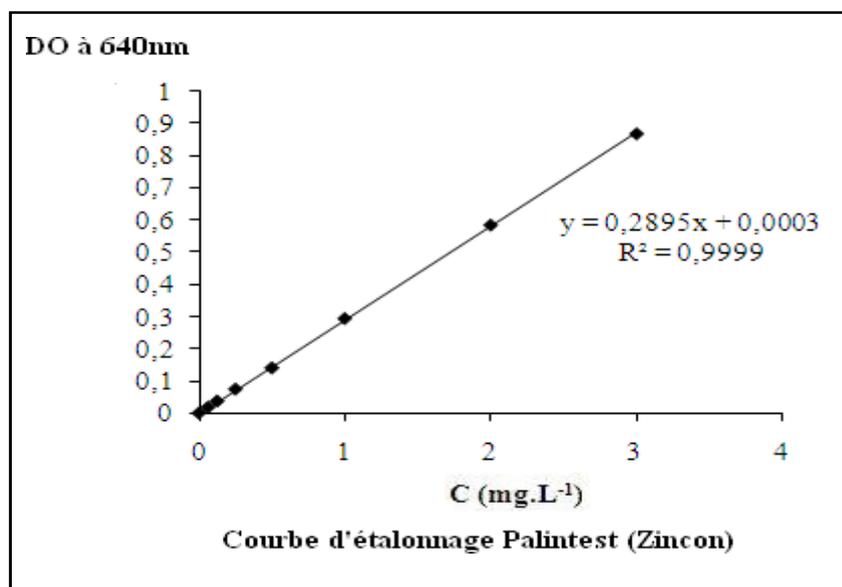
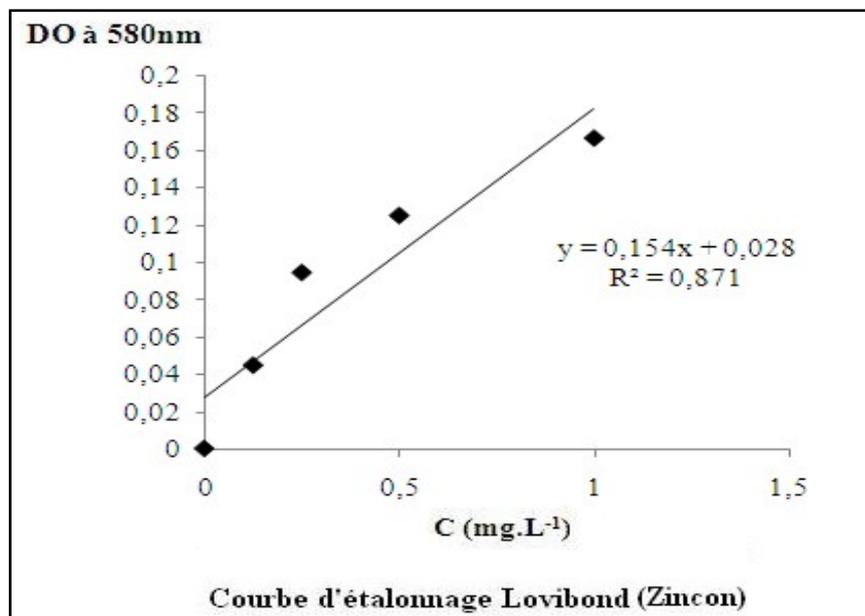
ANNEXES

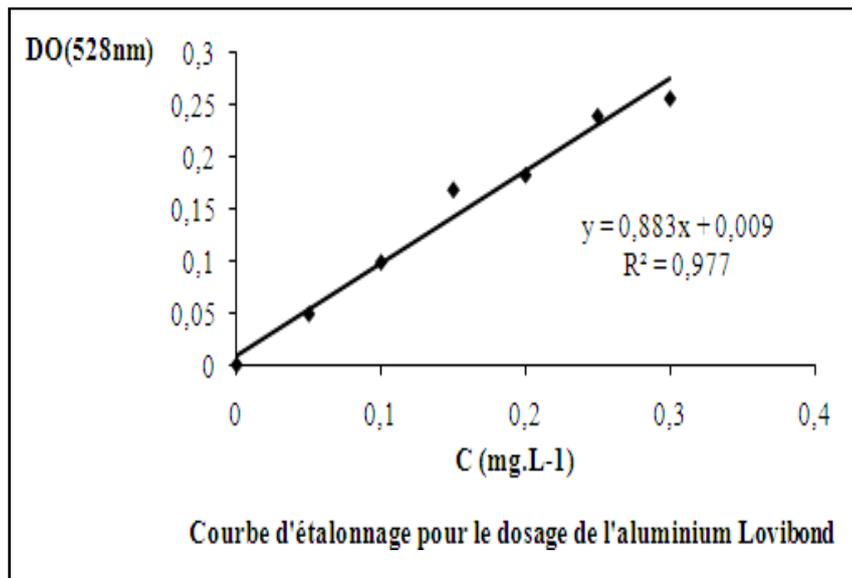
COURBES D'ETALONNAGE

1/ Courbes d'étalonnage pour le dosage du Cuivre :



2/ Courbes d'étalonnage pour le dosage du Zinc:



3/ Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'aluminium:

Valeurs des pK_a (s) des groupements fonctionnelles au niveau des biomasses [177].

Binding group	Structural formula	pK _a	HSAB classif.	Ligand atom	Occurrence in selected biomolecules
Hydroxyl	-OH	9.5-13	Hard	O	PS, UA, SPS, AA
Carbonyl (ketone)	>C=O	-	Hard	O	Peptide bond
Carboxyl	$\begin{array}{c} \text{-C=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1.7-4.7	Hard	O	UA, AA
Sulfhydryl (thiol)	-SH	8.3-10.8	Soft	S	AA
Sulfonate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-S=O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1.3	Hard	O	SPS
Thioether	>S	-	Soft	S	AA
Amine	-NH ₂	8-11	Int.	N	Cto, AA
Secondary amine	>NH	13	Int	N	Cti, PG, peptide bond
Amide	$\begin{array}{c} \text{-C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	-	Int	N	AA
Imine	=NH	11.6-12.6	Int	N	AA
Imidazole	$\begin{array}{c} \text{-C-N-H} \\ \quad >\text{CH} \\ \text{H-C-N} \end{array}$	6.0	Soft	N	AA
Phosphonate	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{-P=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0.9-2.1	Hard	O	PL
	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{-P=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	6.1-6.8			
Phosphodiester	$\begin{array}{c} >\text{P=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1.5	Hard	O	TA, LPS

PS = polysaccharides; UA = uronic acids; SPS = sulfated PS; Cto = chitosan; PG = peptidoglycan; AA = amino acids; TA = teichoic acid; PL = phospholipids; LPS = lipoPS.



Régénération provoquée de la biomasse traitée- Effet du pH de l'éluant:
Aspect des cathodes.



1^{ère} face



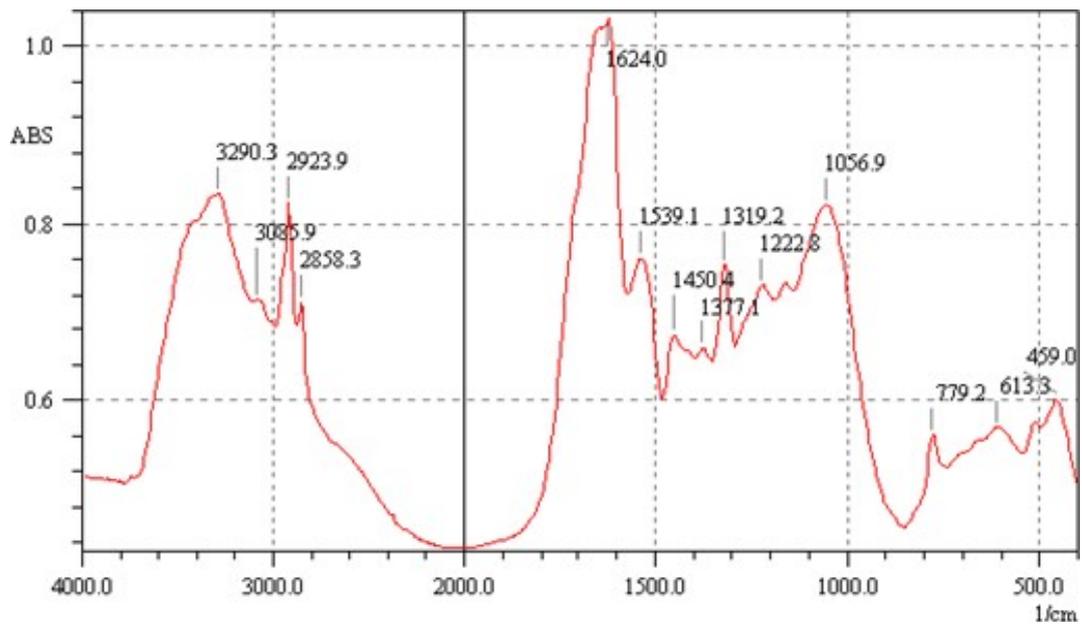
2^{ème} face

Régénération provoquée de la biomasse traitée. Effet de l'intensité du courant:
Aspect des cathodes.

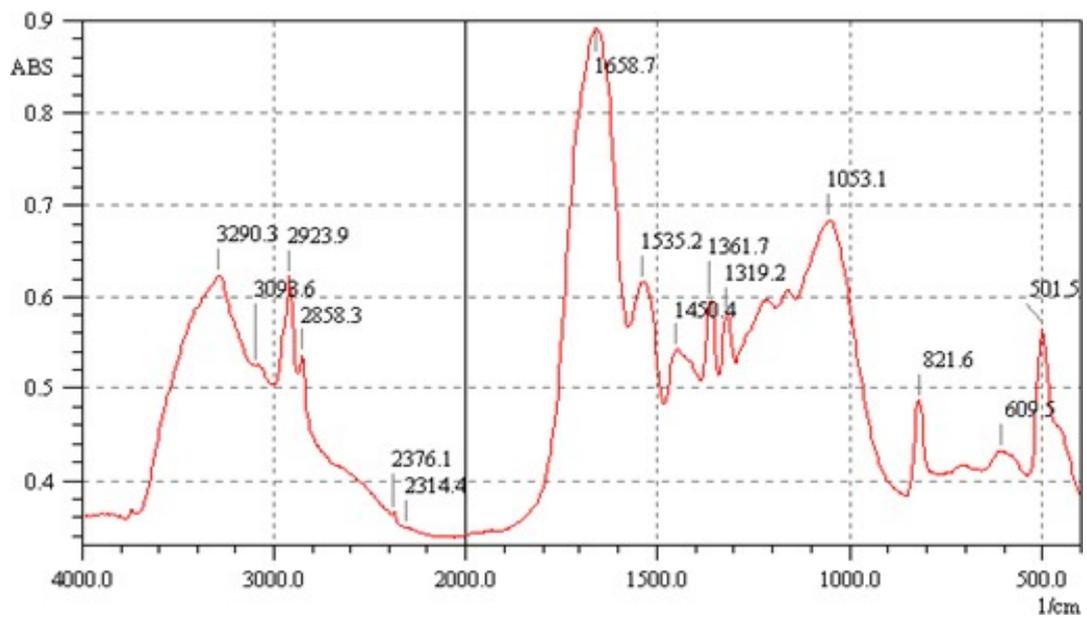
Attaque par HCl – HNO₃ sur une boue calcinée à 450° C avec NH₄NO₃ (Doc. G 7981)

La minéralisation s'effectue selon le protocole suivant [111]:

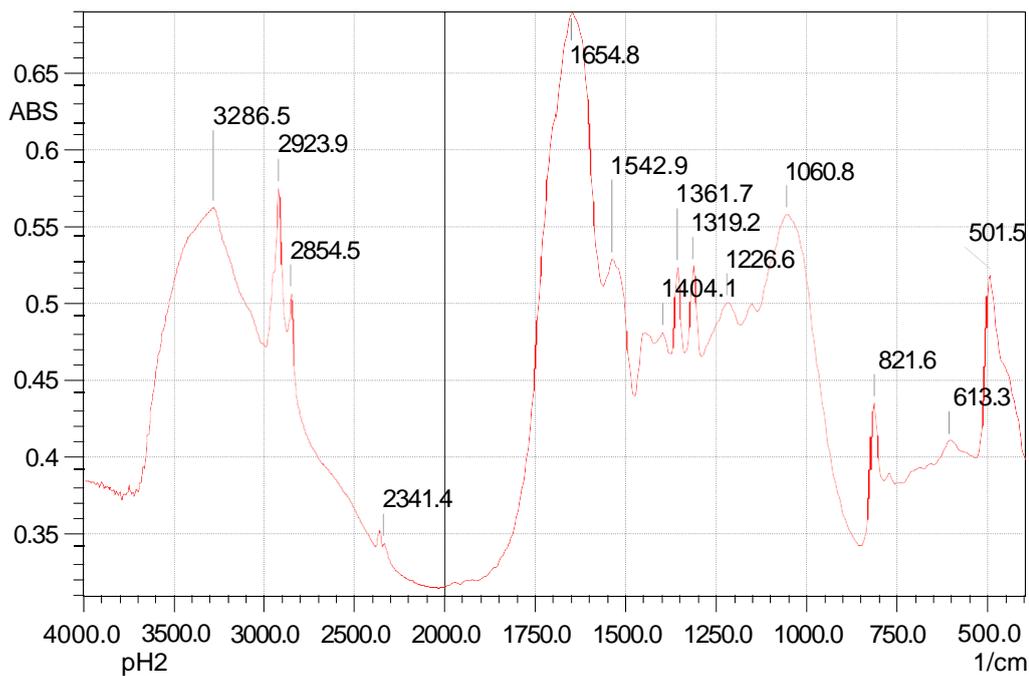
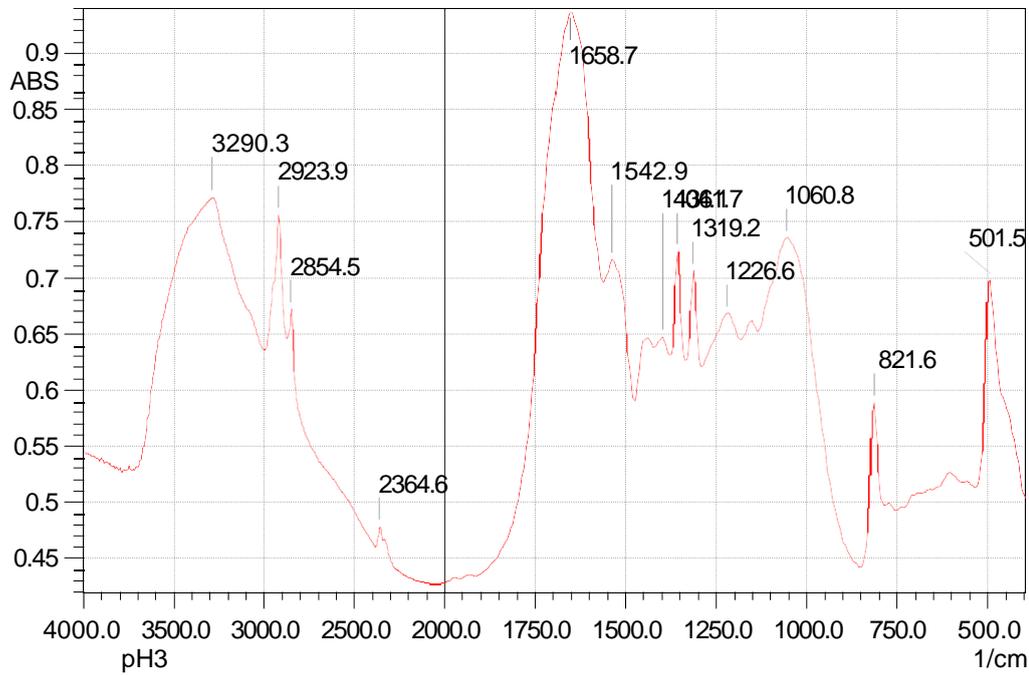
- Placer 1 à 2 g de boue dans une capsule (en platine ou silice), ajouter du nitrate d'ammonium (solution à 10 % P/V) à raison de 2 ml par gramme d'échantillon. Homogénéiser et sécher dans une étuve à 110° C. Mettre la capsule dans un four froid et élever la température progressivement pour atteindre 450° C en une heure environ. Laisser là 2 heures puis laisser refroidir à l'extérieur.
- Reprendre le résidu de calcination par quelques millilitres d'eau et le transférer dans un bêcher de 100 à 150 ml ; rincer la capsule avec 2 fois 5 ml de HCl chaud puis 2 fois 5 ml d'eau bouillante et transvaser dans le bêcher.
- Ajouter 5 ml de HNO₃, le couvrir d'un verre de montre et porter à douce ébullition pendant 10 minutes, puis évaporer à sec.
- Reprendre le résidu par 20 ml de HCl (2N); Chauffer jusqu'à ébullition, puis filtrer sur papier filtre sans cendres et recueillir le filtrat dans un ballon jaugé de 100 à 200 ml, laver le bêcher et le filtre 10 ml de HCl (2N) et 2 à 3 fois avec de l'eau bouillante.
- Laisser refroidir ; amener au trait de jauge avec de l'eau.

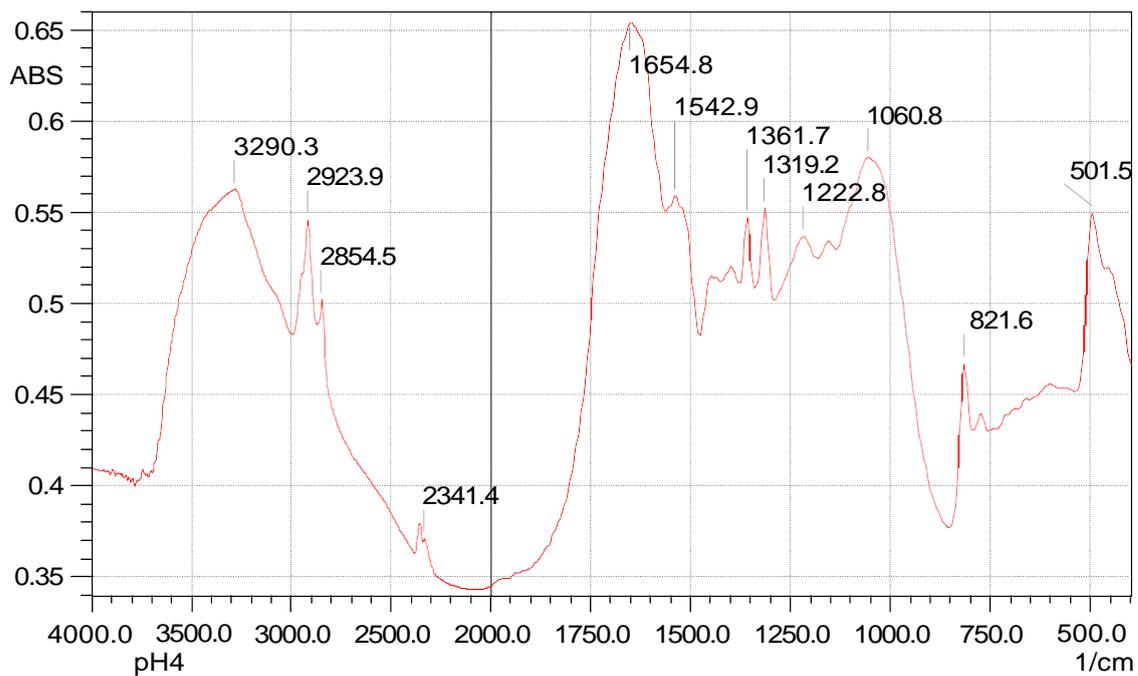
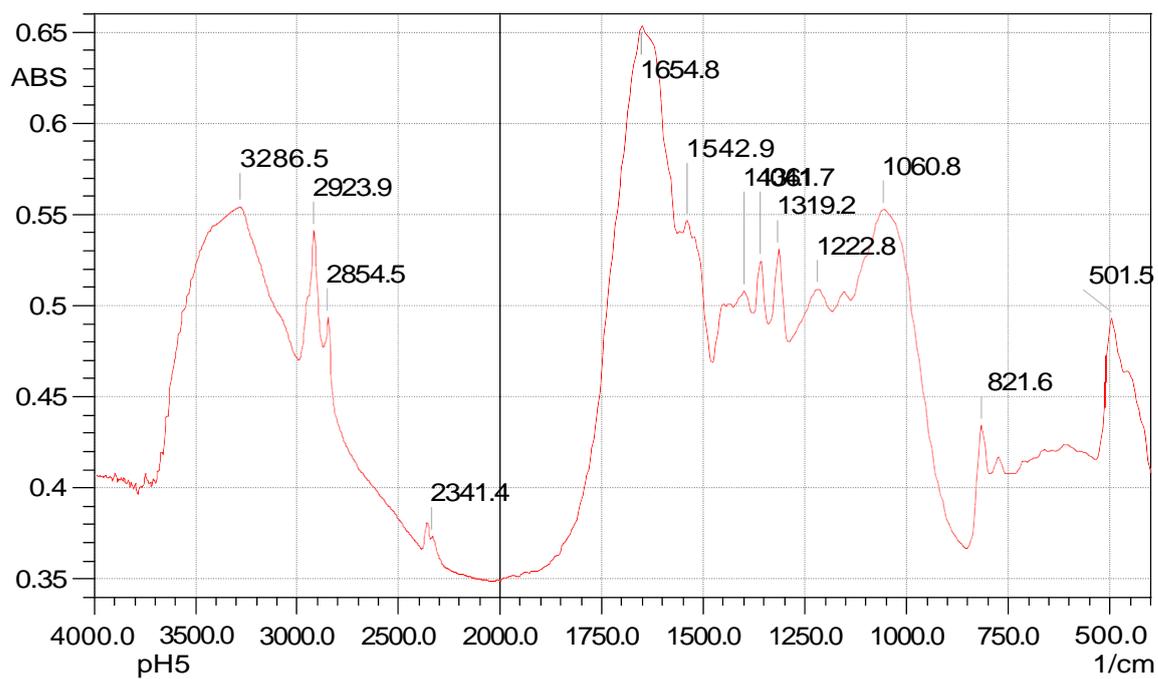


Biomasse non chargée à pH1



Biomasse chargée en cuivre à pH1

**Biomasse chargée en cuivre à pH2****Biomasse chargée en cuivre à pH3**

**Biomasse chargée en cuivre à pH4****Biomasse chargée en cuivre à pH5**



Removal and recovery of copper from aqueous solutions by *Streptomyces rimosus* biomass: Enhancement of regeneration by desorption-electrolysis coupling

A. Tassist^{a*}, H. Lounici^a, D. Belhocine^a, A. Khelifa^b, N. Mameri^a

^aLaboratoire de Biotechnologie, Ecole Nationale Polytechnique, 10 Avenue Pasteur, El-harrach, Alger, Algeria
Tel /Fax: +213 25 43 40 78; email: aminatassist@yahoo.fr

^bLaboratoire de Génie Chimique, Département de Chimie Industrielle, Université Saâd Dahleb de Blida, BP 270, 09000 Blida, Algeria

Received 30 August 2008; Accepted 23 February 2009

ABSTRACT

Biosorption has emerged as an alternative treatment for the removal of heavy metals. Although it is simple, effective and economic, it is nevertheless merely considered as a displacement of pollution. The loaded biomass constitutes a solid waste requiring regeneration, which is often achieved by a spontaneous desorption. In this study, we investigated the effect of an electric field applied through desorbent solution to enhance desorption flow. Moreover, desorbed metal ions may be recovered as metal deposit. The regeneration by the desorption-electrolysis process of *Streptomyces rimosus* biomass loaded with copper was carried out and the effects of the operating parameters, such as desorbent nature, pH and current intensity, were examined. Our results showed that adsorption agreed with the Langmuir isotherm. A maximum capacity of 25.32 mg.g⁻¹ was reached. Among tested desorbent solutions, sulphuric acid was kept as more efficient. It allowed appreciable desorption rates, with an optimum pH of 1.5. An applied current intensity of 0.1 A led to an effectiveness of 86% at height of the released mass. We proved that the treatment by coupling desorption-electrolysis improved not only the desorption efficiency up to 99.77% but metal was also recovered as a pure electrochemical deposit.

Keywords: Biosorption; Desorption; Electrolysis; Copper

1. Introduction

Biosorption is an interesting depollution process. Since it is simple, effective and economic, it emerged as an alternative treatment technology for the removal of heavy metals [1–7]. However, this process is a displacement of pollution. Indeed, loaded biomass constitutes solid waste, the size of which will increase with the augmentation of the volume of treated water. Incineration may partially solve the storage problem by transforming the biomass

into ashes, but does not eliminate this new form of pollution.

The regeneration of the used biomasses constitutes an interesting stage in order to concentrate and recover the metals. The operation is often achieved by a spontaneous desorption of fixed metal ions in an appropriate electrolyte by an exchange of ions. The desorption depends on the desorbent nature, its concentration and pH [8–11].

In addition, the electrolysis was used for the treatment of industrial wastewater [12]. The metal was recovered as an electrodeposit from concentrated electrolytes. However, this technique suffered in the case of diluted solu-

*Corresponding author.

tions from some drawbacks: weak transfer coefficient, limited current density, low current yield, etc. [13]. Therefore, the use of the adsorption-desorption stage permits concentration of the amount of metals which can be easily recovered by electrolysis [8,14,15]. Moreover, the specificity of biosorbents with respect to some metals leads to a cathodic deposit with high degree of purity [1, 14].

This paper suggests a scheme of a complete depollution process. An electric field was directly applied through the desorbent solution to enhance desorption flow and to recover metal as electrochemical deposit. The regeneration, by desorption-electrolysis process of *Streptomyces rimosus* biomass loaded with copper was carried out and the effects of the operating parameters such as desorbent nature, pH and current intensity were examined. Thus, the regenerated biomass could follow a new biosorption cycle.

The used biosorbent in this paper, *S. rimosus*, is a gram+ bacteria; its cell wall is formed essentially by peptidoglycan and teichoic acids, carriers of carboxyl, hydroxyl and phosphate groups [16]. Its efficiency in heavy metal removal has been proven in several studies [15,17–21].

2. Materials and methods

2.1. Biosorbent preparation

The biosorbent used, *S. rimosus*, was provided by the Soidal Antibiotics Unit of Medea (Algeria). The biomass wafers were cleaved, laid out on big trays and dried with air. When the biomass is dry, it is washed several times in distilled water then dried in air for 24 h and finally baked at 50°C for another 24 h. The clean biomass is mechanically ground and sifted to get a powder of 250 to 560 μm . The chemical pre-treatment was performed on this biomass with a 0.1 N NaOH solution using a biomass/volume of the solution ratio of about 10 g.L⁻¹. This solution is maintained under a stirring velocity of 250 rpm during 30 min at room temperature. The biomass is then filtered, washed and dried at 50°C for 24 h.

2.2. Adsorption isotherm of copper

The adsorption isotherm of copper is performed aiming at a maximum adsorption capacity in order to be able to prepare biosorbent samples loaded with copper. For this reason biosorption experiments were conducted under the following conditions: initial concentration, C_0 , of Cu(II) varied between 12.5 mg.L⁻¹ and 400 mg.L⁻¹, volume of the solution was 250 cm³, initial pH_i = 5, stirring velocity ω = 250 rpm, temperature T = 25°C and the biosorbent content m = 7 g.L⁻¹.

2.3. Preparation of the biosorbent loaded with copper

Samples were prepared under the following conditions: biosorbent content m = 10 g.L⁻¹, C_0 = 250 mg.L⁻¹. A duration of 24 h was necessary to obtain the equilibrium. The samples were then analysed and the equilibrium concentrations were determined. After filtration the obtained biomass was dried at 50°C during 24 h. The dry biomass samples loaded with copper were then mixed together. The load of the mixture, expressed in mg of Cu(II).g⁻¹ of the biomass, is calculated from the average of the adsorption capacities obtained for mixed samples.

2.4. Desorption

2.4.1. Spontaneous desorption

A quantity of 2.25 g of biomass loaded with copper is put in contact with 500 cm³ of a desorbent solution, stirred at 500 rpm. Samples were taken at fixed times in order to follow the desorbing kinetics of copper in the solution. The studied parameters are:

- Desorbent nature: H₂SO₄, HCl and NaOH with pH solutions respectively equal to 1, 1 and 12.
- pH of H₂SO₄ desorbent was fixed at 1, 1.5, 2 and 3.

2.4.2. Forced desorption with electrolysis

When the spontaneous desorption equilibrium was reached, electrodes were put in the "biomass-desorbent" solution and the electrolysis started (Fig. 1). Copper was therefore recovered in the form of cathodic deposit. This trial was performed with an iron cathode and a stainless steel anode. The distance between electrodes was of 3 cm; the surface of the electrodes was 25.62 cm². The pH of the H₂SO₄ desorbent solution was fixed at 1, 1.5, 2 and 3. The electrolysis was carried out by applying various current intensities: 0.03, 0.1 and 0.4 A.

2.4.3. Electric field effect assessment

The aim of this experiment is to assess the contribution of the electric field in the displacement of the desorption

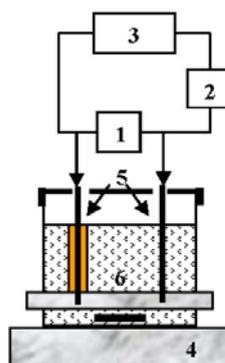


Fig. 1. Set-up for the recovery of desorbed copper. 1 voltmeter, 2 amperemeter, 3 power supplier, 4 magnetic stirrer, 5 electrodes, 6 solution containing a biomass.

equilibrium. For this we proceeded to a mineralization [22] of three biomass samples: 1 g of a biomass sample loaded with copper (capacity $X = 17.58 \text{ mg.g}^{-1}$), 1 g of a spontaneous desorbed biomass sample and 1 g of a biomass sample that underwent an electrodeposition. This method gives the real load of the biomass at each stage of treatment.

3. Results and discussion

3.1. Adsorption isotherm of copper

Fig. 2a shows that the variation of the quantity of metal adsorbed per g of the biosorbent (X) as a function of the equilibrium concentration (C_e) for different initial concentrations follows a type I isotherm, which corresponds to a single layer at the saturated active sites of the surface. Among different adsorption models tested—Langmuir, Freundlich, etc.—Fig. 2b shows that the Langmuir isotherm appears to be the most appropriate ($R^2 = 0.99$). It agrees perfectly with our experimental values. The maximum capacity (X_m) was found to be 25.32 mg.g^{-1} (0.398 mol.g^{-1}), with an equilibrium constant K of 12.26 mg.L^{-1} and an affinity of $b = 0.0815 \text{ L.mg}^{-1}$.

For copper biosorption on different biomasses, it was rationalized that the Langmuir model is the most adequate. Our maximum capacity is located in the average of

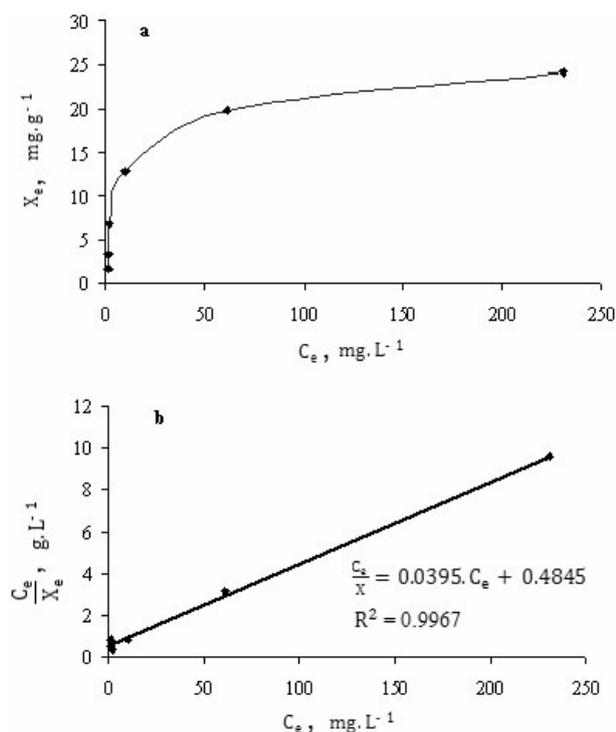


Fig. 2. Determination of the maximum adsorption capacity. (a) adsorption isotherm, (b) Langmuir linearization. ω , 250 rpm; m , 7 g.L^{-1} ; particle size, 250–560 μm ; pH_i , 5.

the capacities found by the majority of authors [7,8,23–33]. Therefore, in order to prepare the samples loaded with copper for desorption trials, a capacity of 25.32 mg.g^{-1} justifies the choice of a copper concentration equal to 250 mg.L^{-1} for a biomass quantity of 10 g.L^{-1} .

3.2. Desorption process

3.2.1. Spontaneous desorption

Effect of the desorbent nature—Two types of desorbents were tested; an acid desorbent (HCl or H_2SO_4 at $\text{pH} = 1$) and an alkaline desorbent (NaOH, at $\text{pH} = 12$). In Fig. 3, the desorption in acidic solutions proves to be instantaneous; the concentration of the desorbed copper tends to reach a plateau in the first 10 min which is stabilised after 30 min. Hydrochloric acid, at $\text{pH} 1$, can attain a maximum regeneration rate of 96% (16.88 mg of the desorbed Cu(II) per g of the biomass) as well sulphuric acid that gives a regeneration rate of 91% (16 mg.g^{-1}), unlike NaOH, which seems not to be desorptive since the regeneration rate obtained in this case is almost nil (1.40% or 0.24 mg.g^{-1}).

Several studies affirm that hydrochloric acid has an excellent desorptive capacity. Indeed, Wilhelmi et al. [34] managed to desorb more than 90% of the adsorbed copper on *Saccharomyces cerevisiae* by using HCl 0.1 M. Also, 80% of adsorbed cadmium on *Sargassum baccularia* sea alga was desorbed by using HCl at $\text{pH} 2$ [35]. With the same biomass, Adour et al. [18] recovered 90% of adsorbed zinc by using HCl 0.1 M. According to Kratochvil et al. [36], a *Sargassum* type biomass saturated with copper can be regenerated with HCl 0.1 M. Zulfadhly et al. [37] regenerated a column full of a *Pycnoporus sanguineus* biomass saturated with copper by using HCl 0.1 M.

Other desorbents were successfully used such as sodium acetate 0.05 M at $\text{pH} 5$ or $\text{pH} 2$ [38], HNO_3 0.05 N [39] and EDTA 0.1 M [40]. However, just a few works exist on the use of sulphuric acid in the available bibliography.

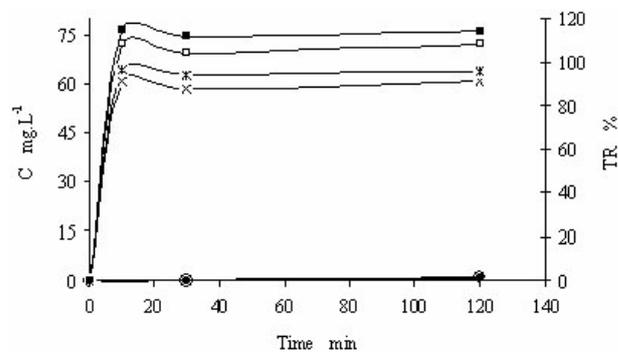
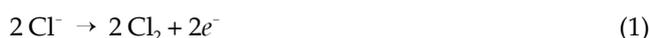


Fig. 3. Spontaneous desorption. Effect of the desorbent nature. ω , 500 rpm; m , 4.5 g.L^{-1} . Concentration as function of time: (■) HCl, $\text{pH} 1$; (□) H_2SO_4 , $\text{pH} 1$; (○) NaOH, $\text{pH} 12$. Regeneration rate: (*) HCl, $\text{pH} 1$; (x) H_2SO_4 , $\text{pH} 1$; (●) NaOH, $\text{pH} 12$.

Lister et al. [41], Banat et al. [42], and Al-Qodah [8] found that H_2SO_4 was the most effective acid desorbent; their desorption rates were respectively, 60–70% for copper, 93.88% for zinc and 93% for copper. Concerning the NaOH, our regeneration rate is similar to those of Zhao et al. where only 5.2% Cr^{6+} (2.3 mg) was recovered with 0.1 M NaOH [43]. However, it does not agree with those presented by Kurek [44]. Adsorbed cadmium may be extracted by using NaOH 0.1 M, the highest extraction rate for the bacteria is obtained with *Arthrobacter globiformis* (74.5%), while it reaches only 44.6% with *Penicillium chrysogenum* in the case of mushrooms.

The final choice of desorbent is not only based on the desorption capacity; we must also consider the compatibility of the used acid with the more favourable electrolysis conditions for the forced desorption. The hydrochloric acid presents two disadvantages: anode corrosion and production of Cl_2 , a toxic gas resulting from the following anodic reaction:



Thus, sulphuric acid is considered to be the most appropriate desorbent.

Effect of desorbent pH — Sulphuric acid as a desorbent (at pH 1, 1.5, 2, and 3) was studied. Fig. 4 shows that the rise of pH from 1 to 2 improves the regeneration rate: 92% (pH 1), 98% (pH 1.5) and 97.5% (pH 2). The desorbing capacities pass from 15.30 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (pH 1) to 16.33 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (pH 1.5) and 16.25 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (pH 2). For these values of pH, the bonding groups retake their protons, inducing the pH rise. This causes a breaking down of the bond Cu(II)-anionic sites, thereby liberating Cu(II) cations into the solution. From pH 2, the regeneration rate starts to slow down; it reaches 45.23% at pH 3 ($\text{pK}_a = \text{pH}$ of the half dissociation of the $-\text{COOH}$ groups), which corresponds to a desorption capacity of 7.53 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. This slowdown is due to the reduction (to 50%) of anionic sites.

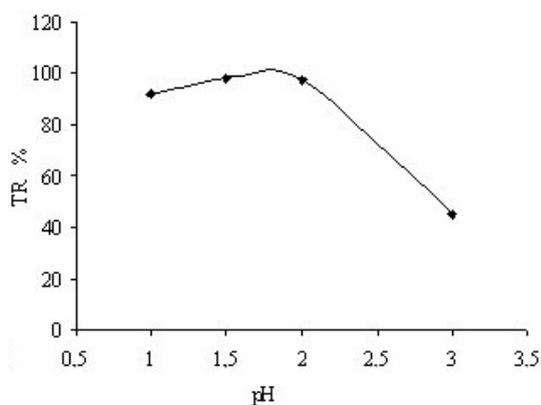


Fig. 4. Spontaneous desorption: Influence of pH on biomass regeneration rate. Desorbent: H_2SO_4 ; ω , 500 rpm, m , 4.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Metal ion desorption is then influenced by the desorbent strength. Chen et al. studied the effect of HCl concentration on the copper desorption [45]. They demonstrated that copper elution is dramatically increased with the concentration increase. When the concentration reaches 0.2 M, the elution achieves its maximum of 90%. According to Urrutia et al. [46], nitric acid, at pH 3, regenerates a bacteria biomass loaded with copper to 54%. However, Senthilkumar et al. found that the maximum elution efficiencies were observed in 0.1 M CaCl_2 (in HCl, pH 3–3.5) [47]. Therefore, the optimum pH for the spontaneous desorption seems to be located between 1.5 and 2.

3.2.2. Forced desorption by applied electric field

In this case, “forced” desorption, we investigated the effect of the presence of an electric field applied through the desorbent solution to enhance desorption flow of Cu^{2+} . Indeed, the electrodeposition of copper on cathode, reaction (3), induces the impoverishment of the acidified solution, reaction (2), which enhances consequently the flow of desorption (Fig. 5). The main reactions that take place in the process are:

- At the anode:



- At the cathode:



Thus, the role of electrolysis is:

1. Impoverishment of the solution which improves the desorption flow by increasing the concentration gradient.
2. Generation of H^+ ions at the anode by water oxidation, which assures a better stabilization of the desorbent acid pH.

Effect of the desorbent pH — The “forced” desorption is carried out at different pH values (1, 1.5, 2 and 3). When the spontaneous desorption equilibrium was reached, electrodes were put in the biomass-desorbent solution and the electrolysis started. Copper was therefore recovered in the form of cathodic deposit. The electrolysis was stopped after 7 h when the electrodeposition rate became very slow, that is, no detected variation of the bulk concentration, and thus the cathode was weighted.

Fig. 6 shows the effect of the applied electric field, 0.1 A, on concentration of copper in the bulk at different pH. We observe that the concentration decreases with time for first three pHs, whereas at pH 3, there is no effect on the concentration. The residual concentrations reached, for pH values 1, 1.5, and 2 are respectively 18.93, 12.51 and 15.01 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The better elimination rate was obtained with pH 1.5 and the estimated recovery yields are

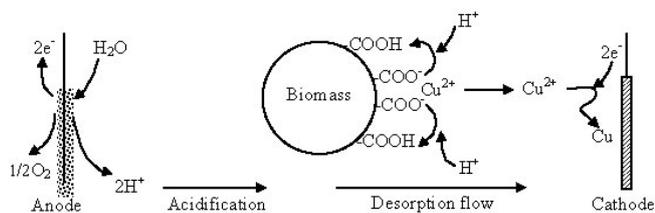


Fig. 5. Schema of the principle of desorption-electrolysis coupling.

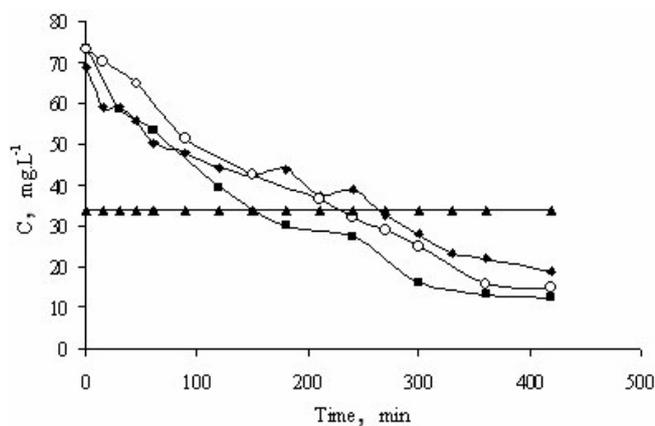


Fig. 6. Forced desorption: Influence of pH on the copper concentration. Desorbent: H_2SO_4 ; ω , 500 rpm; m_i , 4.5 g.L^{-1} ; I , 0.1 A : (◆) pH 1; (■) pH 1.5; (○) pH 2; (▲) pH 3.

Table 1

Recovery yields (in %) obtained in sulphuric acid at different pH values

	pH 1	pH 1.5	pH 2	pH 3
$R = \frac{m_{\text{dep}}}{m_d} \times 100$	70.57	78.36	120.86	0
$R' = (C_d - C_f) / C_d \times 100$	72.50	82.00	78.50	0

m_{dep} : electrodeposited copper mass (mg); m_d : desorbed copper mass (mg); C_d : desorbed copper concentration (mg.L^{-1}); C_f : final copper concentration (mg.L^{-1}).

presented in Table 1. The yields obtained from the deposited masses are slightly lower for pH 1 and pH 1.5; this is likely due to experimental errors during the weightings and the mass loss during the samplings. However, for pH 2 the yield (calculated with mass weighted) seems to exceed 100% (120.8%), and the observation of the surface cathode reveals some blackening with the copper deposit. Two reactions may occur in these conditions, the chemical displacement reaction of iron by copper ions and/or the reaction of dissolution of iron in acidic medium. These reactions can significantly affect the assessment of the values of the recovery efficiency. In fact

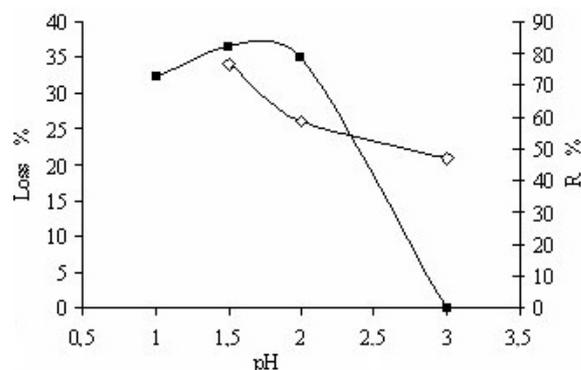


Fig. 7. Forced desorption: Influence of pH on biomass loss and recovery yields. (■) Recovery yields, (◇) Percentage of biomass loss.

the anode made of stainless steel is not totally inert and its dissolution gets faster with the pH rise. When the conditions are favourable (potential $>5 \text{ V}$), the dissolved metals are deposited at the same time with copper. This deposit exercises a competitive effect. For this reason real yield, calculated from residual concentrations, for pH 2 is smaller than that obtained for pH 1.5.

Therefore, we can deduce that pH 1.5 is an optimum value which is a compromise between pH 1 and 2. It gives the best yield with a moderate dissolution of anode. The choice of this pH is in agreement with the calculation of the mass loss percentage of biomass (Fig. 7). At pH 1.5, the biomass loss (34%) is intermediate between pH 1 where the biomass is irrecoverable following to the deterioration of used filters, and pH 2 where 26% of the biomass is lost. The loss in biomass is minimum at pH 3; nevertheless, the recovery of copper by electrolysis is practically nil at this latter pH, within our conditions

Effect of the current intensity — Herein sulphuric acid at pH 1.5 was used as the desorbent. The current intensity is directly related to the quantity of the deposit [48]. Faraday linked the theoretical deposited mass (m_{dep}) obtained during the electrolysis to the running time and the applied intensity as follows:

$$m_{\text{dep}} = \frac{M_{\text{Cu}} I t}{n.F} \quad (4)$$

where M_{Cu} is the molar mass of copper, n the number of exchanged electrons, I the current intensity, t the electrolysis time and F the Faraday number, $96,500 \text{ C/mol}$.

Current intensity has a direct effect on the residual concentrations of Cu(II) and therefore on the real recovery yield (calculated from the residual concentrations) (Fig. 8a and b). With 0.03 A the residual concentration is estimated to 15.37 mg.L^{-1} giving a yield of 78%. With 0.1 A the residual concentration is of 10.37 mg.L^{-1} , which corre-

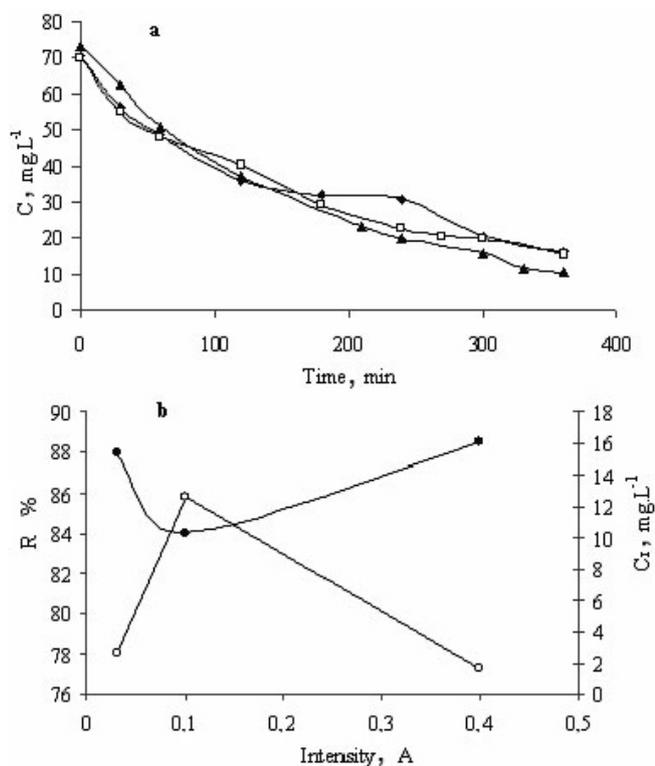


Fig. 8. Effect of the electric current intensity. Desorbent: H_2SO_4 ; pH 1.5; ω , 500 rpm; m , 4.5 g.L^{-1} . (a) Variation of the copper concentration with electrolysis time: (◆) 0.4A, (▲) 0.1A, (♦) 0.03A. (b) Variation of the recovery yield and the residual concentration with the current intensity: (O) recovery yield, (●) residual concentration.

sponds to a larger yield estimated to 85.83%. This yield increase follows the Faraday's law where the deposited mass depends on the current intensity. However, by increasing 0.1 A to 0.4 A, the yield drops to 77.24%, giving a residual concentration of 16.08 mg.L^{-1} and a calculated cathodic deposit $(C_d - C_p)/2 = 27.28 \text{ mg}$. Nevertheless, the real deposited cathodic mass is estimated to 33.9 mg. So, the calculated yield is over estimated to 95.97%. The corresponding cathode is then analysed and therefore a reasonable explanation of the over estimation is found. The deposit is blackish so there is a co-deposition of another metal coming from the dissolution of the anode ($U > 5 \text{ V}$). The co-deposited metallic cations constrain the deposition of the Cu(II) ions by giving a real yield (77.24%) inferior to the one obtained with the intensity of 0.1A (85.83%) for which the competitive effect is absent.

An applied intensity of 0.4 A seems to lead to the recovery of impurities, coming from the anode dissolution as a cathodic deposit, which gives a much lower electro-deposition yield. A gradual application of current intensity is recommended in order to improve the operation efficiency.

Table 2

Assessment of the electric field effect — mineralization results

	m_{Cu} (mg/g)	TR, %
Loaded biomass	17.67	—
Desorbed biomass	0.72	95.92
Biomass after electrodeposition	0.04	99.77

3.2.3. Electric field effect assessment

This operation can conclude the electrolysis effect on copper displacement. The mineralization gives the real load of the biomass at each stage of treatment and calculates the real regeneration rate (Table 2). We can say that the application of an electric field improves the regeneration rate from 95.92% to 99.77%. Consequently, there is a displacement of the desorption equilibrium; this phenomenon appears when the concentration of copper goes down in the solution. The quantity of biomass loaded with copper used in our experiments is 2.25 g, which may release during the electrodeposition stage a mass of 1.53 mg; this mass is negligible and may not be detectable in electrodeposition process, especially when it is released gradually.

4. Conclusions

The study of the suggested process reveals the following points:

- *S. rimosus* spontaneous desorption is effective only with acid-desorbent solutions. Sulphuric acid is the appropriate desorbent: it allows an appreciating regeneration rate and a better safeguarding of the anode state.
- When sulphuric acid is used, the optimum pH is 1.5. This latter leads to the best regeneration rate (in spontaneous desorption) and a higher recovery yield (in forced desorption); it represents a compromise between pH 1 where the anode dissolution is minimum with a total biomass loss, and pH 2 where the anode dissolution is important with a low biomass loss.
- In forced desorption, it was found that the current intensity of 0.1 A leads to the best copper recovery yield.

Under these conditions, the recovery yield reached was of 85.83%. The electric field in forced desorption displaces the desorption equilibrium to the weak concentrations and improves the regeneration rate of the biomass from 95.92% to 99.77%.

In perspective, we intend to study the optimisation of the biomass quantity per desorbent volume. This quantity could be greater with the application of an electric field. It

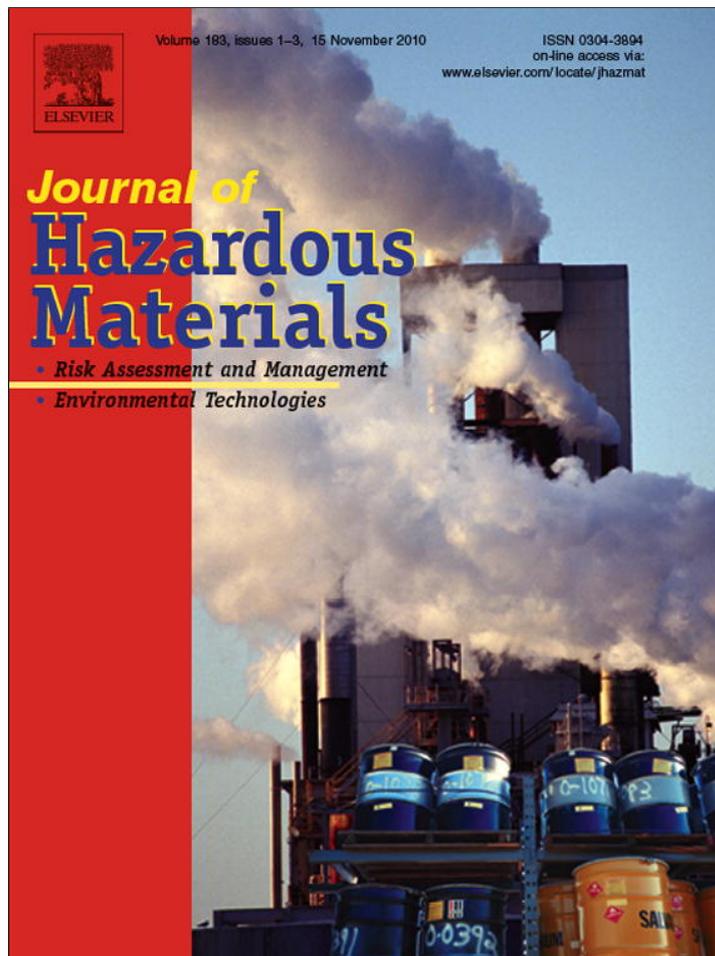
allows therefore the minimisation of the acid waste and to treat more concentrated solutions, which will limit the volume to be treated by electrolysis and consequently an important gain in electrical energy.

The important objective of the desorption is the reuse of the biomass. Our aims also is the determination of X_m after each cycle of adsorption-regeneration in order to determine the number of cycles allowing reuse of the biomass.

References

- [1] B. Volesky, Sorption and Biosorption, BV-Sorbex Inc., St. Lambert, Quebec, 2004.
- [2] V.K. Gupta and A. Rastogi, *J. Hazard. Mater.*, 152 (2008) 407–414.
- [3] E. Pehlivan and G. Arslan, *Fuel Proc. Technol.*, 88 (2007) 99–106.
- [4] Y. Orhan, J. Hrenovic and H. Büyükgüngör, *Eng. Life Sci.*, 6 (2006) 399–402.
- [5] V.K. Gupta, A. Rastogi, V.K. Saini and N. Jain, *J. Coll. Interf. Sci.*, 296 (2006) 59–63.
- [6] J. Wang and C. Chen, *Biotechnol. Adv.*, 24 (2006) 427–445.
- [7] P.X. Sheng, Y.P. Ting, J.P. Chen and L. Hong, *J. Coll. Interf. Sci.*, 275 (2004) 131–141.
- [8] Z. Al-Qodah, *Desalination*, 196 (2006) 164–176.
- [9] R. Senthilkumar, K. Vijayaraghavan, M. Thilakavathi, P.V.R. Iyer and M. Velan, *J. Hazard. Mater.*, B136 (2006) 791–799.
- [10] K. Vijayaraghavan, K. Palanivelu and M. Velan, *Process Biochem.*, 41 (2006) 853–859.
- [11] N. Akhtar, J. Iqbal and M. Iqbal, *J. Hazard. Mater.*, B108 (2004) 85–94.
- [12] G. Chen, *Sep. Purif. Tech.*, 38 (2004) 11–41.
- [13] J. Bourgois, B. Debray and V. Laforest, *Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets*, in: *Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement*, Doc. G 2 070, 2000.
- [14] M. Zhao, J.R. Duncan and R.P. Van Hille, *Water Res.*, 33 (1999) 1516–1522.
- [15] T.J. Butter, L.M. Evison, I.C. Hancock, F.S. Holland, K.A. Matis, A. Philipson, A.I. Sheikh and A.I. Zouboulis, *Water Res.*, 32 (1998) 400–406.
- [16] H. Leclerc, *Microbiologie Générale: La Bactérie et le Monde Bactérien*, Doin, Paris, 1995.
- [17] N. Mameri, N. Boudries, L. Addour, D. Belhocine, H. Lounici, H. Grib and A. Pauss, *Water Res.*, 33 (1999) 1347–1354.
- [18] L. Addour, D. Belhocine, N. Boudries, Y. Comeau, A. Pauss and N. Mameri, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74 (1999) 1089–1095.
- [19] A.I. Zouboulis, K.A. Matis, E.G. Rousou and D.A. Kyriakidis, *Water Sci. Tech.*, 43 (2001) 123–129.
- [20] A. Chergui, M.Z. Bakhti, A. Chahboub, S. Haddoum, A. Selatnia and G.A. Junter, *Desalination*, 206 (2007) 179–184.
- [21] A. Selatnia, M.Z. Bakhti, A. Madani, L. Kertous and Y. Mansouri, *Hydrometallurgy*, 75 (2004) 11–24.
- [22] C. Lassez, *Analyse des boues: Analyse chimique*, Vol. 2, Lavoisier, Paris, 1985.
- [23] A. Saeed, M.W. Akhter and M. Iqbal, *Sep. Purif. Tech.*, 45 (2005) 25–31.
- [24] O. Keskinan, M.Z.L. Goksu, M. Basibuyuk and C.F. Forster, *Biores. Technol.*, 92 (2004) 197–200.
- [25] H.L. Liu, B.Y. Chen, Y.W. Lana and Y.C. Cheng, *Chem. Eng. J.*, 97 (2004) 195–201.
- [26] S. Karthikeyan, R. Balasubramanian and C.S.P. Iyer, *Biores. Technol.*, 98 (2007) 452–455.
- [27] F. Ekmekyapar, A. Aslan, Y.K. Bayhan and A. Cakici, *J. Hazard. Mater.*, B137 (2006) 293–298.
- [28] Y.P. Kumar, P. King and V.S.R.K. Prasad, *J. Hazard. Mater.*, B137 (2006) 1246–1251.
- [29] M. Sciban, M. Klasnja and B. Skrbic, *J. Hazard. Mater.*, B136 (2006) 266–271.
- [30] N. Unlu and M. Ersoz, *J. Hazard. Mater.*, B136 (2006) 272–280.
- [31] N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martinez, N. Miralles, J. Poch and J. Serarols, *Sep. Purif. Tech.*, 50 (2006) 132–140.
- [32] B.M.W.P.K. Amarasinghe and R.A. Williams, *Chem. Eng. J.*, 132 (2007) 299–309.
- [33] P. Jian-hua, L. Rui-xia and T. Hong-xiao, *J. Environ. Sci.*, 19 (2007) 403–408.
- [34] B.S. Wilhelmi and J.R. Duncan, *Biotechnol. Lett.*, 17(9) (1995) 1007–1012.
- [35] K.H. Chu, M.A. Hashim, S.M. Phang and V.B. Samuel, *Water Sci. Tech.*, 35 (1997) 115–122.
- [36] D. Kratochvil and B. Volesky, *Water Res.*, 32 (1998) 2760–2768.
- [37] Z. Zulfadhly, M.D. Mashitah and S. Bhatia, *Environ. Pollut.*, 112 (2001) 463–470.
- [38] P.O. Harris and G.J. Ramelow, *Environ. Sci. Technol.*, 24(2) (1990) 220–228.
- [39] G. Yan and T. Viraraghavan, *Biores. Tech.*, 78(3) (2001) 243–249.
- [40] A.C. Texier, Y. Andres, C. Faur-Brasquet and P. Le Cloirec, *Chemosphere*, 47 (2002) 333–342.
- [41] S.K. Lister and M.A. Line, *Biores. Tech.*, 79 (2001) 35–39.
- [42] F. Banat, S. Al-Asheh and F. Mohai, *Sep. Purif. Tech.*, 21 (2000) 155–164.
- [43] M. Zhao and J.R. Duncan, *Biotechnol. Lett.*, 20 (1998) 603–606.
- [44] E. Kurek, J. Czaban and J.M. Bollag, *Appl. Environ. Microbiol.*, 43(5) (1982) 1011–1015.
- [45] J.P. Chen and L. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 9931–9942.
- [46] M.M. Urrutia and T.J. Beveridge, *Appl. Environ. Microbiol.*, 59(12) (1993) 4323–4329.
- [47] R. Senthilkumar, K. Vijayaraghavan, M. Thilakavathi, P.V.R. Iyer and M. Velan, *J. Hazard. Mater.*, B136 (2006) 791–799.
- [48] A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, Méthodes et Applications*, Masson, Paris, 1983.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on aluminum biosorption by a mycelial biomass (*Streptomyces rimosus*)

Amina Tassist*, Hakim Lounici, Nadia Abdi, Nabil Mameri

Laboratory of Environmental Biotechnologies and Process Engineering, BIOGEP, Polytechnic National School of Algiers, Hacén Badi, El Harrach, Algiers, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 February 2010
 Received in revised form 19 May 2010
 Accepted 18 June 2010
 Available online 26 June 2010

Keywords:

Aluminum
 Biosorption
S. rimosus
 Thermodynamics
 Ion exchange

ABSTRACT

This work focused on kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on aluminum biosorption by *Streptomyces rimosus* biomass. Infrared spectroscopy analysis shows that *S. rimosus* present some groups: hydroxyl, methyl, carboxyl, amine, thiol and phosphate. The maximum biosorption capacity of *S. rimosus* biomass was found to be 11.76 mg g^{-1} for the following optimum conditions: particle size, $[250\text{--}560] \mu\text{m}$, pH 4–4.25, biomass content of 25 g L^{-1} , agitation of 250 rpm and temperature of 25°C . Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich (D–R) models were applied to describe the biosorption isotherms at free pH (pH_f 4) and fixed pH (pH_f 4). Langmuir model is the most adequate. With fixed pH, the maximum biosorption capacity is enhanced from 6.62 mg g^{-1} to 11.76 mg g^{-1} . The thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° and ΔS°) showed the feasibility, endothermic and spontaneous nature of the biosorption at $10\text{--}80^\circ\text{C}$. The activation energy (E_a) was determined as $52.18 \text{ kJ mol}^{-1}$ using the Arrhenius equation and the rate constant of pseudo-second-order model (the most adequate kinetic model). The mean free energy was calculated as $12.91 \text{ kJ mol}^{-1}$ using the D–R isotherm model. The mechanism of Al(III) biosorption on *S. rimosus* could be a chemical ion exchange and carboxyl groups are mainly involved in this mechanism.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Aluminum is widely used in many industries; it is therefore massively rejected in the environment. It is used in the transformation industry (manufacturing of light alloy for aeronautic, automobile, domestic utensils, boats, packing, ...) [1,2]. Aluminum is also used in the chemical industry as a catalyst, pigment, agent of skin tanning and tissue mordanting. It is involved in the composition of abrasives, ink, cement and explosives [1,3]. It is also used in the pharmaceutical industry, in anti diarrheic and antacid preparations [3].

Aluminum is a very reactive element. Its bonds are strong and difficult to displace [4]. It can accumulate in the cell leading to the formation of voluminous deposits incompatible with the good working process and the cellular life [5]. Therefore, aluminum is involved in the apparition of Alzheimer's disease among aged subjects exposed to a concentration greater than $110 \mu\text{g L}^{-1}$ in drinking water and also the cause of two severe neuro-degenerative diseases: amyotrophic lateral sclerosis and Parkinson [6,7].

In soft water, aluminum has a toxic action after a week of contact with a concentration of 0.1 mg L^{-1} . At higher dose of 88 mg L^{-1} of AlCl_3 , it may cause death to some fish within a long action time. At 132 mg L^{-1} of AlCl_3 , most of fish perish in a few hours. In plants, the toxic action of aluminum on germs of squash, corn, beans, rice and wheat was noticed in acid soils provoking a decrease of phosphoric acid absorption. In barley and millet, bad effects (as an intoxication of the roots) appear at a concentration of 1 mg L^{-1} . In aquatic plants, the presence of 0.005–0.01% of aluminum salt provokes a weakening and some assimilation troubles. Corn cultivated in an aqueous medium with increasing doses of aluminum from $10^{-10} \text{ mg L}^{-1}$ to 100 mg L^{-1} was affected both in its growth and fruitfulness. The utmost of toxicity for *Scenedesmus* algae is about 1.5 mg L^{-1} and 136 mg L^{-1} for *Daphnia magna* [8].

The biosorption is currently considered as an alternative process for metallic pollutant elimination. It is simple, efficient and economic. In the case of aluminum, different types of adsorbents were used: starch, clay, activated charcoal, wood charcoal [9], date-pit and BDH activated carbon [10], plants [11], algae [12,13], mushrooms [14,15] and bacteria [16]. The present study proposes a new biosorbent for the treatment of waters charged with aluminum: *Streptomyces rimosus*, mycelial bacteria, Gram+, belonging to actinomycetes. This biomass constitutes a solid waste of

* Corresponding author. Tel.: +213 7 71 68 39 67; fax: +213 25 58 12 53.
 E-mail address: aminatassist@yahoo.fr (A. Tassist).

SAIDAL pharmaceutical industry, unit of Medea (Algeria), support of oxytetracyclin production. This biosorbent proved its efficiency for the treatment of waters charged with heavy metals such as zinc [17–20], copper [19,20], chromium [19], lead [21], cadmium [22], nickel [20,23] and iron [24].

In this work the biosorption of aluminum on *S. rimosus* is investigated. The biosorbent structure is characterized by infrared spectroscopy and biosorption tests were carried out in batch mode. Several parameters were optimized: particle size, biosorbent content, agitation, temperature and pH. The equilibrium biosorption data were evaluated by Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich (D–R) isotherm models at free pH (pH_i 4) and fixed (pH_f 4). Some thermodynamic parameters were also calculated in order to describe the biosorption mechanism of Al(III) on *S. rimosus* biomass.

2. Materials and methods

2.1. Biosorbent preparation

The biosorbent, *S. rimosus*, was provided by SAIDAL antibiotics unit of Medea (Algeria). The biomass wafers were cleaved, laid out on big trays and dried by air. When the biomass is dry, it is washed several times with distilled water then dried in air for 24 h and finally baked at 50 °C for another 24 h. The clean biomass is mechanically ground and sifted to get a powder of different particle sizes: ≤140 μm,]140–250] μm,]250–560] μm,]560–800] μm, by means of sifters (800 μm, 560 μm, 250 μm and 140 μm).

2.2. Structural characterization by infrared spectroscopy analysis

A sample of biomass is mixed with dry KBr in a ratio of 1 mg/300 mg. The mixture is ground and compressed. The obtained tablet is analyzed in a Perkin-Elmer spectrometer in the interval of 400–4000 cm⁻¹.

2.3. Aluminum biosorption kinetic

The kinetic curves describing the biosorption of Al(III) ions were determined by measuring the metallic ion concentrations at short and regular intervals. The samples were filtered by means of Whatman paper N°5 and analyzed by spectrophotometry technique using the *Palintest*® and *Lovibond* reactants. This technique is a standardized method for water analysis (ASTM). As the biosorption is a recommended process for the treatment of weak concentrations, initial concentration of 30 mg L⁻¹ for optimization tests was used.

2.3.1. Effect of particle size

The contact surface between the solid phase of the biosorbent and the liquid phase plays an important role in the biosorption phenomena. The best particle size range is the one that presents a compromise between the biosorption quality and the mechanical behavior. Biosorption essays were achieved under the following conditions: an initial concentration C₀ = 30 mg L⁻¹, a solution volume of 250 mL, an initial pH: pH_i 3.98, a stirring speed ω = 250 rpm, a temperature T = 25 °C and a biosorbent content m = 20 g L⁻¹ for various particle sizes: ≤140 μm,]140–250] μm,]250–560] μm,]560–800] μm.

2.3.2. Effect of biosorbent content

In order to optimize the biomass quantity requisite for a maximal fixation of metallic ions, the effect of the ratio: (biosorbent mass/solution volume) on the aluminum biosorption capacity was investigated. The particle size ranging from 250 μm to 560 μm, C₀ = 30 mg L⁻¹, the solution volume was 250 mL, pH_i 3.98, the

stirring speed ω = 250 rpm, the temperature T = 25 °C and the biosorbent content varied from 5 g L⁻¹ to 30 g L⁻¹.

2.3.3. Effect of agitation

In solid–liquid system, the role of the agitation is to homogenize the particles in the liquid phase and to increase the diffusion around the particles. Thus, it proves to be useful to determine the optimal agitation speed, we studied the biosorption kinetics of Al(III) for different agitation speeds (50–1000 rpm). The particle size ranging from 250 μm to 560 μm, the biosorbent content m = 25 g L⁻¹, C₀ = 30 mg L⁻¹, the solution volume was 250 mL, pH_i 3.98, the temperature T = 25 °C.

2.3.4. Effect of temperature (biosorption thermodynamics)

To study the effect of this parameter, the biosorption at temperatures of 10 °C, 25 °C, 50 °C and 80 °C was studied. The particle size ranging from 250 μm to 560 μm, the biosorbent content m = 25 g L⁻¹, the stirring speed ω = 250 rpm, C₀ = 30 mg L⁻¹, the solution volume was 250 mL, pH_i 3.98, the stirring speed ω = 250 rpm.

2.3.4.1. Evaluation of thermodynamic parameters (ΔG°, ΔH° and ΔS°). In order to describe the thermodynamic behavior of aluminum biosorption by *S. rimosus* biomass, thermodynamic parameters including the change in free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) were calculated from the following equation:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (1)$$

where R is the universal gas constant (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T is the temperature (K) and K_D (q_e/C_e) is the distribution coefficient [25–30]. The enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) parameters were estimated from the following equation:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2)$$

2.3.4.2. Determination of activation energy. The activation energy Ea was determined using the Arrhenius equation [31,32]

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

where k is the rate constant value for the metal biosorption determined by the most appropriate kinetic model (the pseudo-first-order or the pseudo-second-order kinetic model), Ea is the activation energy in kJ mol⁻¹, T is the temperature in Kelvin and R is the gas constant (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹).

The pseudo-first-order rate Lagergren model is [31–33]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

where q_t and q_e (mg g⁻¹) are the amount of aluminum ions biosorbed at time t and at equilibrium respectively, k₁ (min⁻¹) is the rate constant of first-order adsorption. The integrated form of Eq. (4) is

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5)$$

q_e and k₁ can be determined from the intercept and slope of the linear plot of log(q_e - q_t) versus t [25–34].

The pseudo-second-order kinetic model is expressed as [31–33]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (6)$$

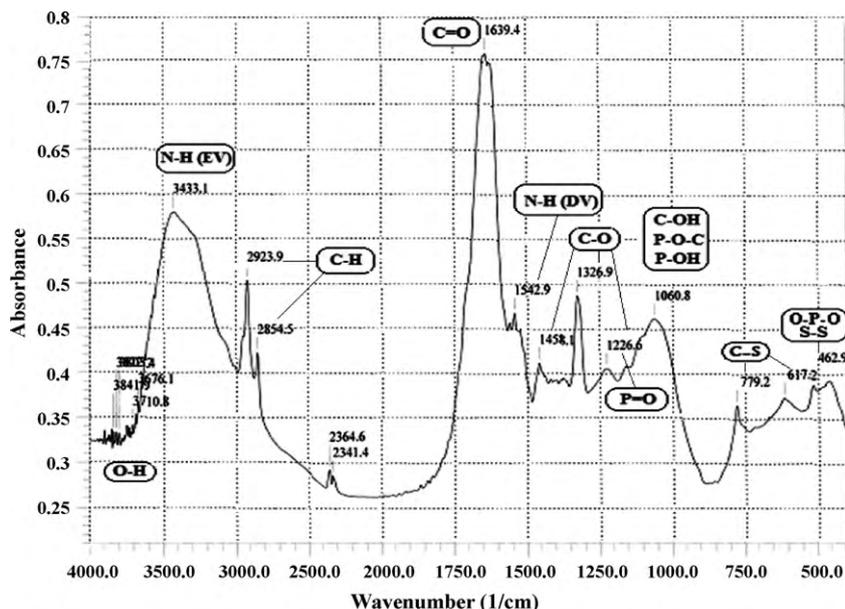


Fig. 1. Infrared spectrum of unloaded *S. rimosus* biomass. EV: Elongation vibration, DV: Deformation vibration.

where k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) is the rate constant of second-order adsorption. Eq. (6) can be rearranged and linearized to obtain:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

The plot t/q_t versus t should give a straight line if second-order model is applicable and q_e and k_2 can be determined from the slope and intercept of the plot, respectively [25–34].

2.3.5. Effect of pH

The pH is an essential parameter in the biosorption process. It affects the metal solubility, its ionic form and the ionization of biosorbent groups. The effect of this parameter was studied under the following conditions: the particle size ranging from 250 μm to 560 μm , the biosorbent content $m = 25 \text{ g L}^{-1}$, the stirring speed $\omega = 250 \text{ rpm}$, the temperature $T = 25^\circ\text{C}$, the initial concentration $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, the solution volume was 250 mL, and pH_i was ranging from $\text{pH}_i 2$ to $\text{pH}_i 4$. In order to complete our study, we have studied the effect of two fixed pH: $\text{pH}_f 3$ and $\text{pH}_f 4$.

2.4. Biosorption isotherms

The biosorption isotherms were performed with variation of initial concentrations ranging from 30 mg L^{-1} to 960 mg L^{-1} , under optimum conditions, at free pH ($\text{pH}_i 4$) and fixed pH ($\text{pH}_f 4$).

3. Results and discussion

3.1. Structural characterization by infrared spectroscopy analysis

The infrared spectroscopy analysis permitted to identify the characteristic bands of hydroxyl, methyl, carboxyl, amino, thiol and phosphate groups (Fig. 1). This result is in perfect conformity with the chemical composition of the wall and the cellular membrane of the used biosorbent. Indeed, *S. rimosus* wall is composed of peptidoglycan carrier of carboxyl, hydroxyl, amino and methyl functions; of teichoic acids carriers of phosphate groups. Its cellular membrane is constituted of proteins which carry carboxyl, amino, hydroxyl, methyl and thiol functions and of phospholipids carriers of phosphate groups [35,36]. Similar results were reported by Selatnia et al. [21–24].

3.2. Aluminum biosorption kinetic

3.2.1. Effect of particle size

The size of adsorbent particles affects significantly the accumulation speed and the necessary time to achieve biosorption equilibrium. The kinetics of aluminum biosorption becomes faster with the reduction of particle diameter (Fig. 2). This is explained by the increase of the external surface (the grains size reduction implies an increase of the flux crossing the external layer) and by an easier accessibility of sites by a reduction of the superficial diffusion stage [17].

The aluminum fixation capacities obtained after 120 min are inversely proportional to the particle size (Fig. 2). However, the biosorption capacities at equilibrium have very near values for the different diameters (results not shown) indicating that the active sites were reached but with an intra-granular diffusion speed penalizing the big particles: The intra particle diffusion controls the kinetic of fixation but not the equilibrium of solute between the two phases [37]. As a conclusion, the diffusion constraints do not significantly affect the metallic cation fixation compared to the major limiting phenomenon which is the solid saturation. These results

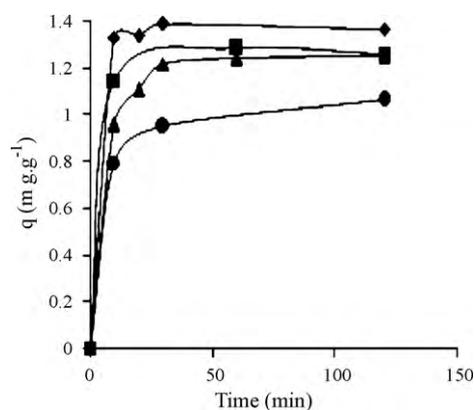


Fig. 2. Effect of particle size on the biosorption kinetic of aluminum onto *S. rimosus* biomass. \blacklozenge : $\leq 140 \mu\text{m}$, \blacksquare : $140\text{--}250 \mu\text{m}$, \blacktriangle : $250\text{--}560 \mu\text{m}$, \bullet : $560\text{--}800 \mu\text{m}$. $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 250 \text{ mL}$, $\text{pH}_i 3.98$, $\omega = 250 \text{ rpm}$, $T = 25^\circ\text{C}$ and $m = 20 \text{ g L}^{-1}$.

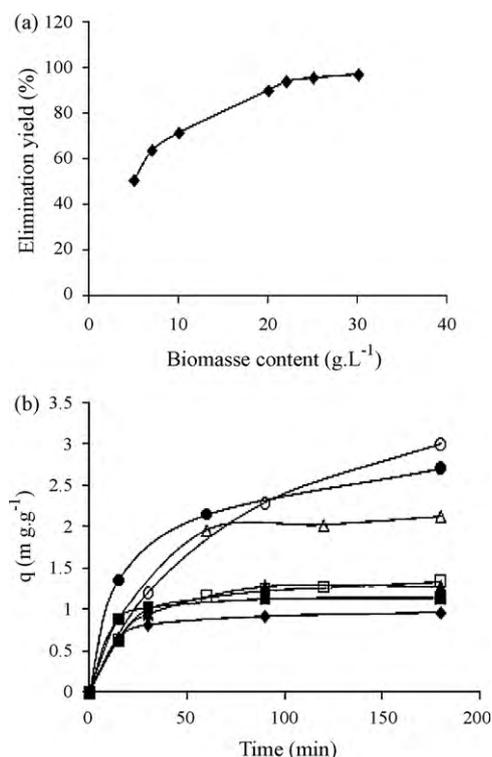


Fig. 3. Effect of biomass content on the aluminum biosorption onto *S. rimosus* biomass. a: Elimination yield obtained after 3 h of contact. b: Aluminum biosorption kinetic. ♦: 30 g L⁻¹, ■: 25 g L⁻¹, ▲: 22 g L⁻¹, □: 20 g L⁻¹, △: 10 g L⁻¹, ●: 7 g L⁻¹, ○: 5 g L⁻¹. The particle size: [250–560] μm, C₀ = 30 mg L⁻¹, V = 250 mL, pH_i 3.98, ω = 250 rpm, T = 25 °C.

are similar to those reported by Texier et al. [38] and Jansson-Charrier et al. [39].

The best kinetics of aluminum biosorption was observed for the three finer particle sizes. However, although it gave satisfactory results, the ranges: ≤140 μm and [140–250] μm present some inconveniences because they can cause some constraints in the industrial scale (ex: Clogging). The choice of [250–560] μm range is based on the fact that it presents a very close biosorption capacity to those of the two inferior ranges ($q = 1.25 \text{ mg of Al(III) g}^{-1}$ after 120 min) with a good mechanical behavior of the biosorbent (Fig. 2).

3.2.2. Effect of biosorbent content

The evolution of elimination yield (obtained after 180 min of contact) for different contents in biosorbent shows a dependent fixation on the quantity of this later, either an increase of the accumulation of the metallic cation with the introduced biosorbent mass (Fig. 3a). This is explained by the fact that the more the biosorbent content increases, the more the contact surface offered is important. A characteristic level appears, signifying that increasing the biosorbent mass would not increase the metal elimination rate (Fig. 3a). This is can be attributed to electrostatic interactions between the functional groups at the cell surfaces [40]. This saturation level that corresponds to the maximum rate of metallic cation elimination is obtained from a biomass content of 25 g L⁻¹ for an initial concentration of 30 mg of Al(III) L⁻¹. Therefore, it is not useful, in practice, to increase the biosorbent content beyond these limits.

According to Marulanda and Harcum [41], the use of *Cyanidium caldarium* treated biomass at 5 g L⁻¹ reveals a biosorption capacity of 1.4 mg of Al(III) g⁻¹. At the same conditions, the biosorption capacity obtained with *S. rimosus* is of 3 mg of Al(III) g⁻¹ (Fig. 3b) with an elimination rate of 50.1% (Fig. 3a). Concerning the opti-

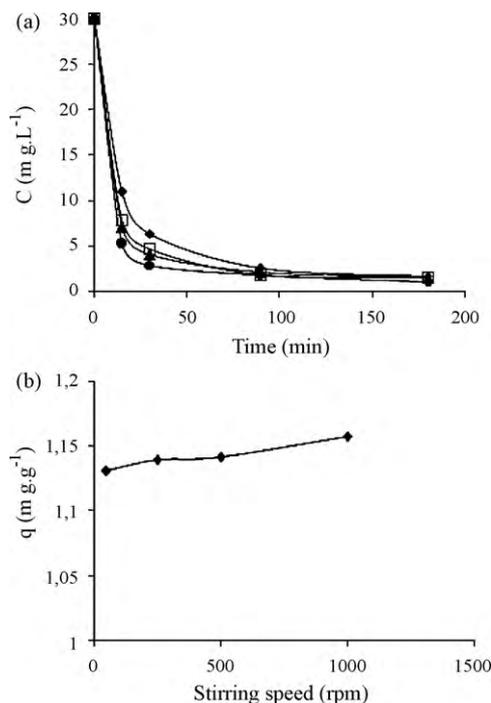


Fig. 4. Effect of agitation on the aluminum biosorption onto *S. rimosus* biomass. a: Aluminum biosorption kinetic. ♦: 50 rpm, □: 250 rpm, ▲: 500 rpm, ●: 1000 rpm. b: Biosorption capacities obtained after 3 h of contact. The particle size: [250–560] μm, C₀ = 30 mg L⁻¹, V = 250 mL, pH_i 3.98, T = 25 °C and m = 25 g L⁻¹.

mal content (25 g L⁻¹), the recorded capacity is 1.14 mg of Al(III) g⁻¹ (Fig. 3b) with a best elimination rate of 95% (Fig. 3a).

3.2.3. Effect of agitation

The obtained results show that after 3 h of contact, the residual concentrations in Al(III) are very close for the different speeds of agitation (Fig. 4a). The agitation speed does not affect significantly the performance of aluminum biosorption phenomenon on *S. rimosus*. Indeed, agitation speed of 250 rpm allows a good homogenization, equilibrium establishment (Fig. 4a) and improves the biosorption capacity (Fig. 4b), contrary to the one of 50 rpm that reduces the solution homogeneity and forms a deposit of biosorbent grains, which delays the equilibrium establishment (Fig. 4a) [17,42]. Whereas, speeds of 500 rpm and 1000 rpm, present a slightly superior biosorption capacities (Fig. 4b) with the constraints related to the surplus of energy spent and to the biomass particle size modification (crumbling). The optimal speed of 250 rpm agrees with the one reported by Mameri et al. [17], Chergui et al. [19], Selatnia et al. [21–24] who noted a decline of the biosorption capacity beyond 250 rpm because of vortex phenomenon.

3.2.4. Effect of temperature (biosorption thermodynamics)

The temperature affects the kinetics of Al(III) fixation. In fact, the more the temperature increases, the more the necessary time to reach the equilibrium is reduced. This effect appears clearly when we pass from 10 °C to 25 °C and from 50 °C to 80 °C but not between 25 °C and 50 °C (Fig. 5). After 3 h of contact, the recorded biosorption capacities are close for all temperatures, except of the one of 10 °C. The temperature of 25 °C is then retained as an optimal temperature. Similar observations were described by Dilek et al. [42] and Strandberg et al. [43] who reported a positive effect of the temperature on the kinetics and the capacity of Uranium biosorption on *S. cerevisiae* (more important between 20 °C and 40 °C than between 40 °C and 50 °C) and the maximal capacity of Ni(II) ions fixation on

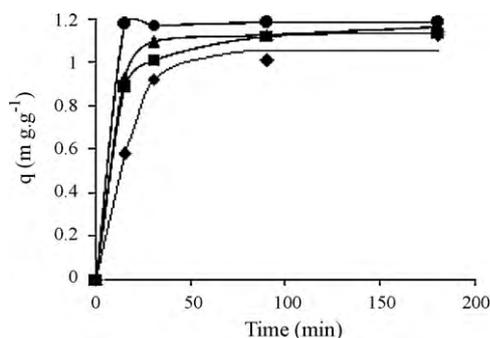


Fig. 5. Effect of temperature on the kinetic of aluminum biosorption onto *S. rimosus* biomass. ♦: 10 °C, ■: 25 °C, ▲: 50 °C, ●: 80 °C. The particle size: [250–560] μm, $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 250 \text{ mL}$, $\text{pH}_i = 3.98$, $\omega = 250 \text{ rpm}$, $m = 25 \text{ g L}^{-1}$.

a fungic biomass (more marked from 20 °C to 25 °C than from 25 °C to 35 °C), respectively.

Some authors report that in the case of the endothermic biosorption, the increase of the temperature has a positive effect on the biosorption capacity [25,33,42–44]: the increase in biosorption with temperature may be attributed to either increase in the number of active surface sites available for biosorption on the adsorbent or the desolvation of the adsorbing species and the decrease in the thickness of the boundary layer surrounding the adsorbent with temperature, so that the mass transfer resistance of adsorbate in the boundary layer decreases. Since diffusion is an endothermic process, greater biosorption will be observed at higher temperature. Thus, the diffusion rate of ions in the external mass transport process increases with temperatures [33,45]. However, other authors noted a diminution of the biosorption yield with increasing temperature, suggesting a biosorption of exothermic nature [26–28].

In this work, with the exception of a slight improvement of the biosorption capacity between 10 °C and 25 °C, the effect of the temperature is particularly limited to the increase of metallic cation diffusion within the biosorbent since the equilibrium concentrations are close. Therefore, the biosorption of aluminum on *S. rimosus* seems to be of endothermic nature since the diminution of biosorption capacity with the increasing temperature was not observed (Fig. 5).

3.2.4.1. Evaluation of thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° and ΔS°). The ΔH° and ΔS° parameters were found to be $20.76 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $0.0685 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectively (Fig. 6). The positive ΔH° indicates the endothermic nature of aluminum biosorption on *S. rimosus* biomass at 10–80 °C. Furthermore, the positive value of ΔS° reveals the increased randomness at the solid–solution interface during the fixation of the aluminum ions

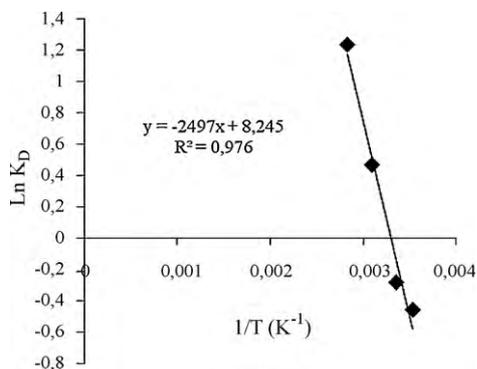


Fig. 6. Estimation of thermodynamic parameters for aluminum biosorption onto *S. rimosus* biomass: Plot of $\ln K_D$ versus $1/T$.

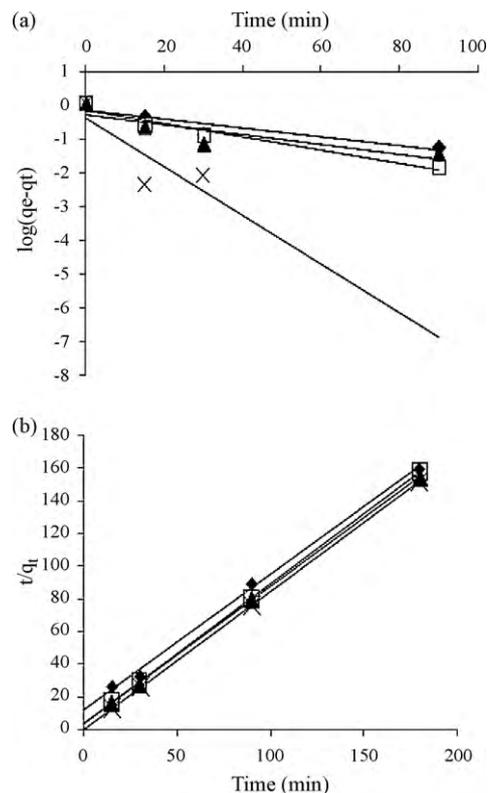


Fig. 7. Kinetic model plots at different temperatures. a: Pseudo-first-order model plot. b: Pseudo-second-order model plot. ♦: 10 °C, □: 25 °C, ▲: 50 °C, ×: 80 °C.

on the active sites of the biosorbent. ΔG° was calculated to be 1.07 kJ mol^{-1} , 0.69 kJ mol^{-1} , $-1.26 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-3.62 \text{ kJ mol}^{-1}$ at 10 °C, 25 °C, 50 °C and 80 °C, respectively. The negative ΔG° values (at 50 °C and 80 °C) indicate the thermodynamic feasibility and spontaneous nature of the biosorption. The increase in negative ΔG° values at 80 °C (in relation to 50 °C) shows an increase in biosorption feasibility at this temperature. At 10 °C, ΔG° is positive, reflecting a low diffusion speed of aluminum (Fig. 5). At 25 °C, the value of ΔG° is also positive but lower to the one recorded at 10 °C, indicating the feasibility improvement of the biosorption between 10 °C and 25 °C (Fig. 5).

The magnitude of ΔH° gives information on the type of biosorption, which can be either physical or chemical. The enthalpy or heat of biosorption, ranging from $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ to 5 kcal mol^{-1} ($2.1\text{--}20.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) corresponds a physical sorption as it ranges from 20.9 kJ mol^{-1} to $418.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ in case of a chemical sorption [30,34]. In our case, ΔH° is situated between the heat ranges of chemical and physical sorptions. Therefore, the biosorption of Al(III) on *S. rimosus* may be an intermediate process as an ionic exchange which is different of the physical biosorption (which requires a weak attractive force of type “wan der waals”) and it does not require the establishment of strong chemical bonds.

3.2.4.2. Determination of activation energy. In order to calculate the activation energy of Al(III) ion sorption on *S. rimosus*, the values of the rate constants at different temperatures were determined with the pseudo-first-order and pseudo-second-order rate equations.

The first-order rate constant (k_1) and (q_e) values were determined from the intercept and slope of the linear plot of $\log(q_e - q_t)$ versus t (Fig. 7a). The pseudo-second-order biosorption rate constant (k_2) and (q_e) values were determined from the slope and intercept of the plots of t/q_t against time, t (Fig. 7b). The values of the rate constant and calculated q_e (for the two models) are presented in Table 1 along with the correlation coefficient.

Table 1
A comparison of the first-order and the second-order models at different temperatures (the particle size: [250–560] μm , $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 250 \text{ mL}$, $\text{pH}_i = 3.98$, $\omega = 250 \text{ rpm}$, $m = 25 \text{ g L}^{-1}$).

	$q_{e,\text{exp}}$ (mg g^{-1})	Pseudo-first-order kinetic model				Pseudo-second-order kinetic model			
		Equation	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg g^{-1})	Equation	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	q_e (mg g^{-1})
10 °C	1.07	$y = -0.009x - 0.131$	0.020727	0.81	0.73	$y = 0.827x + 11.51$	0.059420	0.99	1.20
25 °C	1.14	$y = -0.019x - 0.162$	0.043757	0.95	0.68	$y = 0.854x + 3.792$	0.192330	0.99	1.17
50 °C	1.17	$y = -0.014x - 0.297$	0.032242	0.74	0.5	$y = 0.838x + 3.090$	0.227263	0.99	1.19
80 °C	1.19	$y = -0.071x - 0.371$	0.163513	0.66	0.43	$y = 0.842x + 0.095$	7.462778	1.00	1.18

As can be seen from Table 1, the correlation coefficient for the pseudo-first-order kinetic model at the various temperatures was found to be situated between 0.66 and 0.95. Also, the equilibrium uptake (q_e) values calculated from the pseudo-first-order kinetic model did not agree well with the experimental ($q_{e,\text{exp}}$) values. It was also noticed that the correlation coefficient, R^2 , for the pseudo-second-order rate equation was greater (0.99–1). Further, the theoretical equilibrium uptake (q_e) values agreed very well with the experimental ($q_{e,\text{exp}}$) data in the case of pseudo-second-order kinetic model. Hence, it was concluded that this sorption system was better described by second-order rate equation than by the first-order one. This conclusion is in agreement with literature [25–34].

Fig. 8 shows the corresponding linear plot of $\ln k_2$ against $1/T$ with a correlation coefficient of 0.85. The activation energy for aluminum biosorption on *S. rimosus* biomass was $52.18 \text{ kJ mol}^{-1}$ derived from the slope of this plot.

The magnitude of activation energy may give an idea about the type of sorption. The activation energy for physical adsorption is usually no more than 4.2 kJ mol^{-1} ($1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$), since the forces involved in physical adsorption are weak. Chemical adsorption is specific and involves forces much stronger than in physical sorption. So the activation energy for chemical adsorption is of the same magnitude as the heat of chemical reactions. Two kinds of chemical adsorption are encountered, activated and, less frequently, non-activated. Activated chemical adsorption means that the rate varies with temperature according to a finite activation energy (between 8.4 kJ mol^{-1} and 83.7 kJ mol^{-1}) in the Arrhenius equation (high E_a). In non-activated chemical adsorption, chemisorption occurs very rapidly, suggesting the activation energy is near zero [46].

The aluminum biosorption process on *S. rimosus* is therefore an activated chemisorption. It requires a moderate energy ($52.18 \text{ kJ mol}^{-1}$) and may involve a spontaneous sorption mechanism as an ion exchange where chemical bonds are not of strong energies (electrostatic bonds).

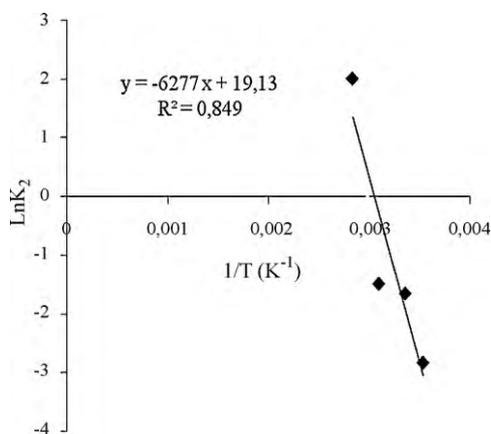


Fig. 8. Determination of activation energy for aluminum biosorption onto *S. rimosus* biomass: Plot of $\ln k_2$ versus $1/T$ for the estimation activation energy.

3.2.5. Effect of pH

In this part, we studied the effect of pH on the efficiency to bind Al(III) on *S. rimosus* biomass. The results, presented in Fig. 9a and b, indicate that at pH_i 2 the efficiency of the biomass to remove Al(III) ions is practically negligible (0.002 mg g^{-1}). It was also observed at this condition that the pH, during the experiment, was slowly changing and did not exceed 2.5 (Fig. 9b). Two other pH (pH_i 3, pH_i 4) present faster biosorption kinetics, while final binding capacities, observed for both pH, are very close (1.11 mg g^{-1}). It is important to note that pHs measured at the end of the experiments are in the same range ($\text{pH} \approx 4$).

These results could be explained by the competition between H^+ and Al(III) ions. The protons at higher concentration (pH 2) transform completely active sites as protonated form (COOH), resulting in a negligible ability of the biomass to bind aluminum ions. At higher pH (pH 3 and pH 4), a competition between H^+ and Al(III) is encountered: carboxylic sites begin to free their protons and to bind Al(III) cations. The number of anionic sites is than more important and biosorption capacity is improved. Aluminum biosorption was also tested at fixed pHs (Fig. 9a): pH_f 3 (3–3.1) permits to have 38.68–44.26% (an average of 41.47%) of carboxyl groups in negative charge ($P\%_{\text{COO}^-} = 10^{\text{pH}-\text{pK}} / (1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}})$) and the average of $\text{pK}_{\text{COOH}} = 3.2$, the biosorption capacity is 0.62 mg g^{-1} (51.83% of elimination yield). At pH_f 4 (3.96–4.11), 85.19–89.04% (an average of 87.11%) of carboxyl groups are dissociated and are able to bind

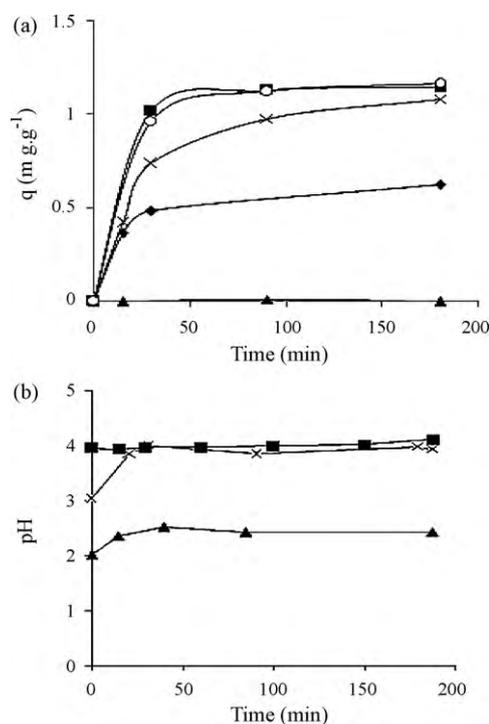


Fig. 9. a: Effect of pH on aluminum biosorption onto *S. rimosus* biomass. \blacktriangle : pH_i 2, \times : pH_i 3, \blacksquare : pH_i 4, \circ : pH_i 4. b: Evolution of pH. The particle size: [250–560] μm , $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 250 \text{ mL}$, $\omega = 250 \text{ rpm}$, $m = 25 \text{ g L}^{-1}$.

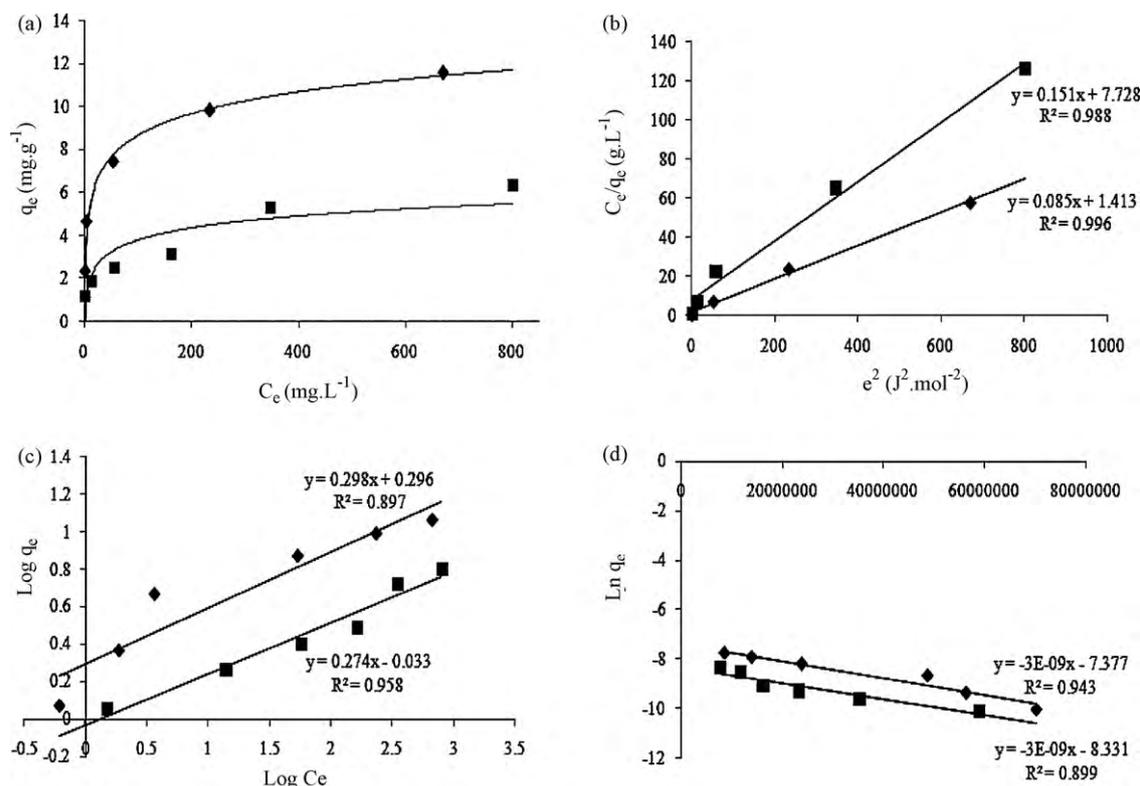


Fig. 10. Isotherms plots for aluminum biosorption onto *S. rimosus* biomass at free pH (pH_i 4) and fixed pH (pH_f 4). a: Plot of q_e versus C_e , b: Langmuir isotherm, c: Freundlich isotherm, d: D–R isotherm. ■: pH_i 4, ◆: pH_f 4, $T = 25^\circ\text{C}$, $V = 250\text{ mL}$, $\omega = 250\text{ rpm}$, $m = 25\text{ g L}^{-1}$, $C_0 = 30\text{ mg L}^{-1}$, 60 mg L^{-1} , 120 mg L^{-1} , 240 mg L^{-1} , 480 mg L^{-1} , 960 mg L^{-1} .

metallic cations, this is the reason of the improvement of biosorption capacity (1.16 mg g^{-1} with elimination yield of 96.72%) and the rapid kinetic curves obtained at pH 4. The ratio between the obtained biosorption capacities at pH_f 3 and pH_f 4 is of 1.9. It is close to the one obtained for the dissociation percentages of COOH groups at the same pHs (1.9–2.3, an average of 2.1), which indicates that carboxyl groups give the main contribution in Al(III) biosorption. Moreover, it can be observed that at pH 2, carboxyl groups are mainly protonated (only 6% in negative form) but phosphoryl groups are deprotonated ($pK_1 = 1.5$, 76%). At this pH, the biosorption capacity is nil (0.002 mg g^{-1}), the contribution of phosphoryl groups in aluminum biosorption is then minimal.

Similar results were obtained by Jansson-ChARRIER et al. [39]: the biosorption capacity of Uranium on *Mucor miehei* is multiplied by 2 between pH 3 and pH 4. At weak values of pH, protons exercise a competitive effect for biosorption sites. According to Sautel et al. [47], at pH 3 and pH 4 a competition between protons and Cd(II) ions during the biosorption experiments was encountered. The aluminum biosorption was not intensely studied since this metal presents a very narrow pH range permitting to bind metal without chemical precipitation. Marulanda and HARCUM [41] found that the biosorption capacity of aluminum on *Cyanadium caldarium* increase with an increasing pH from pH 2 to pH 4. A maximum capacity was obtained at pH 5 without taking into account the chemical precipitation of aluminum ions at this pH. Sari and TUZEN [25] found that the biosorption efficiency of aluminum on *Padina pavonica* biomass was enhanced with pH increase; for further work, pH 4.5 was selected, at which the optimum recovery was achieved.

In practice, aluminum begins to precipitate between pH 4.5 and pH 5.0. The major functional groups (COOH) are ionized at pH greater than pH 3. A pH value fixed around 4 (4–4.25) is the optimum; it permits to have the soluble cationic form of aluminum and a maximum availability of anionic biosorption sites. Similar result was found by Al-Muhtaseb et al. [10].

3.3. Biosorption isotherms

To confirm the necessity to control the pH at 4, biosorption isotherms were achieved at fixed pH (pH_f 4) and free pH (pH_i 4). With free pH, a decrease of pH was observed: it is more pronounced with the concentration increase (results not shown). This result may be explained by the ion-exchange phenomenon between protons and Al(III), the amount of released H⁺ is more important with the increase of concentration. The reduction of pH (from pH_i 4 until an average of pH 3.24 at equilibrium) will reduce available functional groups sites able to fix the aluminum ions, biosorption capacities obtained at equilibrium are in the range of $1.14\text{--}6.34\text{ mg g}^{-1}$ (Fig. 10a). Thus, experiments with fixed pH_f 4 (4–4.25) were performed to use more efficiently Al(III) binding capacity of the biomass. Indeed, it was observed a significant improvement of binding capacity of biomass (biosorption capacities at equilibrium are in the range of $1.18\text{--}11.58\text{ mg g}^{-1}$) (Fig. 10a). The comparison between free and controlled pH mode by means of biosorption isotherm curves indicates that biosorption phenomenon may be represented by isotherms of type I which represent a monolayer biosorption until the saturation of active sites (Fig. 10a). The biosorption isotherms were investigated using three equilibrium models, which are the Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich (D–R) isotherm models [25–30,33,34] (Fig. 10b–d) (Table 2). The biosorption of aluminum onto *S. rimosus* biomass fitted well the Langmuir model (Fig. 10b). The correlation coefficients (R^2) were found to be 0.996 (for pH_f 4) and 0.988 (for pH_i 4). Calculated maximum capacities are close to maximum capacities obtained at equilibrium (Table 2, Fig. 10a); the effect of the pH on the performance of the biomass to bind Al(III) ions is clearly established since an increase of 6.6 mg g^{-1} (at free pH, pH_i 4) to 11.8 mg g^{-1} (at fixed pH, pH_f 4) was obtained. It can be noted that dissociation constant (K_d) decreases, therefore the affinity increases ($K_{L(\text{pH}_f 4)} = 3K_{L(\text{pH}_i 4)}$). The affinity expresses a degree

Table 2
Adsorption isotherms for aluminum biosorption on *S. rimosus* biomass: Equilibrium parameters ($T = 25^\circ\text{C}$, $V = 250\text{ mL}$, $\omega = 250\text{ rpm}$, $m = 25\text{ g L}^{-1}$, $C_0 = [30\text{--}960\text{ mg L}^{-1}]$).

Langmuir isotherm $(C_e/q_e) = (1/K_L q_m) + (C_e/q_m)$	pH_f 4		Freundlich isotherm $\log q_e = \log K_F + ((1/n)\log C_e)$		D–R isotherm $\ln q_e = \ln q_m - K_{DR}\epsilon^2$ $\epsilon = RT\ln(1 + (1/C_e))$			
	pH_i 4	pH_i 4	pH_f 4	pH_i 4	pH_f 4	pH_i 4		
R^2	0.988	0.996	R^2	0.897	0.958	R^2	0.899	0.943
q_m (mg g^{-1})	11.76	6.62	K_F	1.98	0.93	q_m (mol g^{-1})	6.25×10^{-4}	2.41×10^{-4}
K_L (L mg^{-1})	0.060	0.0195	$1/n$	0.298	0.274	q_m (mg g^{-1})	16.86	6.5
$K_d = 1/K_L$ (mg L^{-1})	16.66	51.28	n	3.36	3.65	K_{DR} ($\text{mol}^2\text{J}^{-2}$)	3×10^{-9}	3×10^{-9}
						$E = (2K_{DR})^{-0.5}$ (kJ mol^{-1})	12.91	12.91

C_e : equilibrium concentration; q_e : adsorption capacity at equilibrium; q_m : maximum capacity; K_L : Langmuir constant (affinity); K_F : Freundlich constant; K_{DR} : the activity coefficient; and ϵ : the Polanyi potential.

of adsorbent–Al(III) interaction and its increase indicates the availability of more anionic sites (COO^-) to bind metallic cations at pH_f 4. It is interesting to notice that the ratio between the maximum binding capacities (at pH_i 4 and pH_f 4) is in the same range of the ratio obtained from the percentages of available carboxylic sites at pH_i 4 (52.46%) (the average of pH at equilibrium is pH 3.24) and pH_f 4 (4–4.25) (86.31–91.81%). Yang and Volesky [48] reported that biosorption of Uranium on a *Sargassum* biomass, showed a maximum binding capacity and an increase of affinity after variation of pH parameter from pH 3.2 to pH 4.

Freundlich and D–R isotherms are not as adequate as Langmuir model ($0.90 \leq R^2 \leq 0.96$) (Fig. 10c and d). The relationship between the amounts of sorbed aluminum and its equilibrium concentration in the solution is not adequately described. The maximum capacity (q_m) calculated by D–R isotherm at free pH (pH_i 4) is close to q_m obtained by Langmuir model (Table 2). At fixed pH (pH_f 4), q_m is more important, which confirm the increase of anionic sites at pH 4; but, it is not compatible with q_m obtained by Langmuir model and experimental q_m obtained at equilibrium (Table 2, Fig. 10a). For Freundlich model, we note an increase in K_F at fixed pH ($K_{F(\text{pH}_f 4)} = 2K_{F(\text{pH}_i 4)}$). The $1/n$ value was between 0 and 1 indicating that the biosorption of Al(III) using *S. rimosus* biomass was favorable at studied conditions (Table 2).

The D–R isotherm model determines also the nature of biosorption processes. The E (kJ mol^{-1}) value gives information about biosorption mechanism (physical or chemical). If it lies between 8 kJ mol^{-1} and 16 kJ mol^{-1} , the biosorption process takes place by chemical ion exchange and while $E < 8\text{ kJ mol}^{-1}$, the biosorption process proceeds physically [25–30,33,34]. The mean biosorption energy was calculated to be 12.91 kJ mol^{-1} for controlled and free pH (Table 2). These results suggest that the biosorption processes of Al(III) by *S. rimosus* biomass could taking place by chemical ion-exchange mechanism because the sorption energies lie within $8\text{--}16\text{ kJ mol}^{-1}$.

4. Conclusion

This work targeted three objectives: biosorption kinetic, biosorption equilibrium and thermodynamic studies concerning aluminum fixation on *S. rimosus* biomass. The infrared characterization of this biosorbent revealed the presence of hydroxyl, methyl, carboxyl, amine, thiol and phosphate groups.

The study of biosorption kinetic parameters (particle size, biomass content, agitation, temperature and pH), permitted to establish the following optimum conditions: particle size, $250\text{--}560\ \mu\text{m}$, pH 4–4.25, biomass content of 25 g L^{-1} , agitation of 250 rpm and temperature of 25°C .

Among the three tested models (Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich models), the Langmuir model is the most appropriate to describe aluminum biosorption isotherm at free pH (pH_i 4) and at fixed pH (pH_f 4). With controlled pH, the number of fixation sites is more important, the maximum biosorption

capacity is neatly enhanced from 6.62 mg g^{-1} at free pH (pH_i 4) to 11.76 mg g^{-1} at fixed pH (pH_f 4). The carboxyl functions are therefore mainly involved in aluminum fixation.

The thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° and ΔS°) showed the feasibility, the endothermic and the spontaneous nature of the biosorption at $10\text{--}80^\circ\text{C}$. Kinetic evaluation of experimental data showed that the biosorption processes of Al(III) followed well pseudo-second-order kinetics. The activation energy of biosorption was determined as 52.18 kJ mol^{-1} showing that the biosorption process is an activated chemisorption. The biosorption energy calculated for optimum conditions by D–R isotherm model (12.91 kJ mol^{-1}) suggests that the biosorption of Al(III) by *S. rimosus* biomass could be taken place by chemical ion-exchange mechanism.

References

- [1] C. Bismut, Clinical Toxicology, Medicine-science. Flammarion, Paris, 2000, pp. 555–559.
- [2] J.L. Vignes, G. Andre, F. Kapala, Data on the Main Chemicals: Metals and Materials, Ed. N°7, Educational Resource Center of Chemistry – union of physicists – French Society of Chemistry, Paris, 1997, pp. 223–234.
- [3] R. Lauwerys, Industrial Toxicology and Professional Poisoning, Masson, Paris, 1999, pp. 131–137.
- [4] P. Chapuis, A. Favier, Trace Elements in Nutrition and in Therapeutic, Med. Int., Paris, 1995, pp. 112–116.
- [5] P. Galle, The toxicity of aluminum, Research 17 (1986) 766–775.
- [6] P. Chapuis, Trace Elements in Medicine and Biology, Tec.Doc. Lavoisier, Paris, 1991, pp. 625–639.
- [7] R.M. Garrunto, R. Yanagihara, D.C. Gajdusek, Models of environmentally induced neurological disease: epidemiology and etiology amyotrophic lateral sclerosis and parkinsonism-dementia in the Western Pacific, Environ. Geochem. Health 12 (1990) 137–151.
- [8] M. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschütter, The Industrial Wastewater, Ed. Tec. Doc (Masson and Cie), Paris, 1977, pp. 733–734.
- [9] P.M. Choksi, V.Y. Joshi, Adsorption kinetic study for the removal of nickel (II) and aluminum (III) from an aqueous solution by natural adsorbents, Desalination 208 (2007) 216–231.
- [10] S.A. Al-Muhtaseb, M.H. El-Naas, S. Abdallah, Removal of aluminum from aqueous solutions by adsorption on date-pit and BDH activated carbons, J. Hazard. Mater. 158 (2008) 300–307.
- [11] M. Horsfall Jnr, A.I. Spiff, Equilibrium sorption study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^+ in aqueous solutions by fluted pumpkin (Telfairia Occidentalis HOOK f) waste biomass, Acta Chim. Slov. 52 (2005) 174–181.
- [12] H.S. Lee, J.H. Suh, I.B. Kim, T. Yoon, Effect of aluminum in two-metal biosorption by an algal biosorbent, Miner. Eng. 17 (2004) 487–493.
- [13] H.S. Lee, J.H. Suh, Interference of aluminum in heavy metal biosorption by a seaweed biosorbent, Korean J. Chem. Eng. 18 (2001) 692–697.
- [14] J. Tomko, M. Bačkor, M. Štofkó, Biosorption of heavy metals by dry fungi biomass, Acta Metal. Slov. 12 (2006) 447–451.
- [15] J. Yang, Q. Wang, Q. Luo, Q. Wang, T. Wu, Biosorption behavior of heavy metals in bioleaching process of MSWI fly ash by *Aspergillus niger*, Biochem. Eng. J. 46 (2009) 294–299.
- [16] M. Tuzen, M. Soylak, Biosorption of aluminum on *Pseudomonas aeruginosa* loaded on Chromosorb 106 prior to its graphite furnace atomic absorption spectrometric determination, J. Hazard. Mater. 154 (2008) 519–525.
- [17] N. Mameri, N. Boudries, L. Addour, D. Belhocine, H. Lounici, H. Grib, A. Pauss, Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus*, Water Res. 33 (1999) 1345–1354.
- [18] L. Addour, D. Belhocine, N. Boudries, Y. Comeau, A. Pauss, N. Mameri, Zinc uptake by *Streptomyces rimosus* biomass using a packed-bed column, J. Chem. Technol. Biotechnol. 74 (1999) 1089–1095.
- [19] A. Chergui, M.Z. Bakhti, A. Chahboub, S. Haddoum, A. Selatnia, G.A. Junter, Simultaneous biosorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{6+} from aqueous

- ous solution by *Streptomyces rimosus* biomass, *Desalination* 206 (2007) 179–184.
- [20] I. Bakkaloglu, T.J. Butter, L.M. Evison, F.S. Holland, I.C. Hancock, Screening of various types biomass for removal and recovery of heavy metals (Zn, Cu, Ni) by biosorption, sedimentation and desorption, *Water Sci. Technol.* 38 (1998) 269–277.
- [21] A. Selatnia, A. Boukazoula, N. Kechid, M.Z. Bakhti, A. Chergui, Y. Kerchich, Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Biochem. Eng. J.* 19 (2004) 127–135.
- [22] A. Selatnia, M.Z. Bakhti, A. Madani, L. Kertous, Y. Mansouri, Biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Hydrometallurgy* 75 (2004) 11–24.
- [23] A. Selatnia, A. Madani, M.Z. Bakhti, L. Kertous, R. Yous, Biosorption of Ni²⁺ from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Miner. Eng.* 17 (2004) 903–911.
- [24] A. Selatnia, A. Boukazoula, N. Kechid, M.Z. Bakhti, A. Chergui, Biosorption of Fe³⁺ from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Process Biochem.* 39 (2004) 1643–1651.
- [25] A. Sari, M. Tuzen, Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 973–979.
- [26] A. Sari, M. Tuzen, Removal of mercury (II) from aqueous solution using moss (*Drepanocladus revolvens*) biomass: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 500–507.
- [27] A. Sari, M. Tuzen, Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1004–1011.
- [28] A. Sari, M. Tuzen, Biosorption of As(III) and As(V) from aqueous solution by macrofungus (*Inonotus hispidus*) biomass: equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1372–1378.
- [29] M. Tuzen, A. Sari, D. Mendil, O.D. Uluozlu, M. Soylak, M. Dogan, Characterization of biosorption process of As(III) on green algae *Ulothrix cylindricum*, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 566–572.
- [30] A. Sari, M. Tuzen, Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 349–355.
- [31] V. Padmavathy, Biosorption of nickel (II) ions by baker's yeast: kinetic, thermodynamic and desorption studies, *Biores. Technol.* 99 (2008) 3100–3109.
- [32] Z. Aksu, Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature, *Sep. Purif. Technol.* 21 (2001) 285–294.
- [33] E. Malkoc, Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 899–908.
- [34] A. Sari, D. Mendil, M. Tuzen, M. Soylak, Biosorption of palladium(II) from aqueous solution by moss (*Racomitrium lanuginosum*) biomass: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 874–879.
- [35] F.C. Neidhardt, J.L. Ingraham, M. Schaechter, *Physiology of the Bacterial Cell: a Molecular Approach*, Masson, Paris, 1994, pp. 14–18.
- [36] R.H. Garrett, C.M. Grisham, *Biochemistry*, second ed., De Boeck University, Paris, 2000, pp. 245–283.
- [37] N. Milande, J.C. Roux, E. Fourest, Use of filamentous fungi for the recovery of metals in industrial effluents, *Recent Prog. Process. Eng.* 7 (1993) 19–24.
- [38] A.C. Texier, Y. Andres, C. Faur-Brasquet, P. Le Cloirec, Fixed-bed study for lanthanide (La, Eu, Yb) ions removal from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa*: experimental data and modelization, *Chemosphere* 47 (2002) 333–342.
- [39] M. Jansson-Charrier, E. Guibal, R. Surjous, P. Le Cloirec, Removal of heavy metals by adsorption on materials of biological origin, *Tech. Sci. Meth.* 6 (1994) 321–326.
- [40] S. Al-Asheh, Z. Duvnjak, Adsorption of copper and chromium by *Aspergillus carbonarius*, *Biotechnol. Prog.* 11 (1995) 638–642.
- [41] A.L.B. Marulanda, S.W. Harcum, Removal of copper and aluminum ions from solution by immobilized *Cyanidium caldarium*, *Waste Manage. Environ. Restor.* 22 (2000) 223–237.
- [42] F.B. Dilek, A. Erbay, U. Yetis, Ni (II) biosorption by polyporous versicolor, *Process Biochem.* 37 (2002) 723–726.
- [43] G.W. Strandberg, S.E. Shumate II, J.R. Parrott, Microbial cells as biosorbents for heavy metals: accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*, *Appl. Environ. Microbiol.* 41 (1981) 237–245.
- [44] F. Banat, S. Al-Asheh, F. Mohai, Batch zinc removal from aqueous solution using dried animal bones, *Sep. Purif. Technol.* 21 (2000) 155–164.
- [45] A.K. Meena, G.K. Mishra, P.K. Rai, C. Rajagopal, P.N. Nagar, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 161–170.
- [46] Z. Aksu, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch adsorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochem.* 38 (2002) 89–99.
- [47] G. Sautel, C. Roulph, P. Le Cloirec, Biofixation of cadmium by the bacteria *Pseudomonas putida*, *Recent Prog. Process. Eng.* 5 (1991) 203–208.
- [48] J. Yang, B. Volesky, Biosorption and elution of uranium with seaweed biomass, *Int. Biohydrometall. Symp. Proc. B* (1999) 483–492.