



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS
MOSTAGANEM
Faculté Des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTORAT EN-SCIENCES

Par

DJAFER Abderrahmane

**TRAITEMENT BIOLOGIQUE DES EAUX USEES.
ETUDE STATIQUE ET DYNAMIQUE**

Soutenue le :/ /
Devant La Commission d'Examen :

Mr. ELANDALOUSSI El Hadj	Professeur	U. Mostaganem	Président
Mr. ILIKTI Hocine	Professeur	U.S.T. Oran	Examineur
Mr. OUAGUED Abdallah	Professeur	U. Chlef	Examineur
Mr. BETTAHAR Nouredine	Professeur	U.S.T. Oran	Examineur
Mr. AZIZ Abdallah	M.C.A.	U. Mostaganem	Examineur
Mr. IDDOU Abdelkader	M.C.A.	U. Mostaganem	Dir. de these

Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donné la force de mener à terme ce travail. Nous vous prions Allah de nous guider sur le droit chemin qui est le vôtre et qui nous mène à votre Paradis. Amen.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance, à mon enseignant, mon Ami, mon directeur de Thèse Mr. Abdelkader IDDOU Maître de Conférences à l'université de Mostaganem, pour son dévouement, son enthousiasme, sa motivation, son aide et en particulier ses conseils utiles et fructueux, qu'il n'a pas hésité à m'accorder et la grande patience qu'il a montré pour la réalisation de ce travail.

Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, durant la réalisation de ce travail. Sans ses encouragements et orientations je ne serais jamais arrivé à ce stade de ma formation. Qu'il reçoit l'expression de mes remerciements les plus sincères.

Je remercie Mr. ELANDALOUSSI El Hadj, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette Thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Mr OUAGUED Abdallah, Professeur à l'université de Chlef pour son honorable présence parmi les membres de jury de cette Thèse, et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de l'examiner.

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mes enseignants, de graduation à l'U.S.T.O, les professeurs : MrBETTAHAR Nouredine et Mr ILIKTI Hocine Pour le grand honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie vivement Mr AZIZ Abdallah, Maître de Conférences à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'être membre de ce jury.

Je remercie, mon amie et ma sœur M^{elle} KOUADRI MOSTEFA Soumia, maître de conférences à l'université de Chlef, pour son aide, ses conseils, ses encouragements et pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail.

Je ne saurais oublier l'aide précieuse de mon ami AGUEDAL Hakim : Merci

Cela va de soi, car ce manuscrit n'aurait certainement jamais vu ce jour sans le soutien moral de mes parents, mes amis, ma femme et mes enfants en tête. Ils ont su être patients, en temporisant mes révoltes, mes emportements et m'apporter leurs réconforts jusqu'à la finalisation de ce manuscrit. Je leur en suis extrêmement reconnaissant.



DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail :

À la mémoire de feu Pr. OUALI Mohand-Said; qui aurait été comblé de bonheur, s'il était de ce monde que Dieu ait son âme et l'héberge dans son vaste paradis ;

À ceux qui m'ont éclairer le chemin de la vie et ne cessent de m'encourager...mes très chère parents que Dieu les protèges ;

À celle qui a été mon soutien moral pendant ce projet... ma femme ; qu'elle trouve dans ce modeste travail mes gratitude et reconnaissances ;

À mes filles ASMA, AMINA et KHAWLA et mon fils MOHAMED, que Dieu les gardes et les protèges ;

À mon frère et mes sœurs chacun avec son nom ;

À toutes ma famille et mes amis (es) ;

Résumé

La consommation croissante de l'eau par les industries, a engendré une augmentation des rejets des eaux usées, provoquant ainsi la dégradation du milieu récepteur, affectant ainsi les organismes aquatiques en particulier et les écosystèmes en général. De ce fait, le traitement de ces effluents s'avère indispensable. Les procédés conventionnels de traitements des effluents industriels tels que : les procédés membranaires, les traitements électrochimiques, l'adsorption sur charbon actif,...se révèlent efficaces mais pour la plupart des cas très onéreux. L'une des alternatives à ce problème, est l'utilisation d'un traitement à base de biosorbants.

L'objectif principal de notre travail a été d'étudier le potentiel d'une biomasse provenant d'une station d'épuration des eaux usées domestiques de la ville de Chlef. Nous l'avons exploité pour l'élimination de deux polluants toxique : le chrome hexavalent (Cr(VI)) et le colorant industriel rouge bimacid (E5R).L'étude a été menée en milieu dispersé (batch) et dynamique (colonne) à la fois sur la pouzzolane en grain et en poudre, la bentonite et par une biomasse immobilisée et libres.

Les résultats d'élimination des deux polluant sont montré que la biomasse immobilisée est plus efficace que la biomasse en suspension. Cette efficacité croit avec la température et avec la concentration initiale du polluant dans la solution. Le modèle de Langmuir simule mieux les isothermes de biosorption et les paramètres thermodynamiques ont été évalués. La cinétique de biosorption du Cr(VI) est d'ordre 1, tandis que celle du colorant est d'ordre 2. En mode dynamique, les paramètres : débit d'alimentation, hauteur du lit, concentration initiale du polluant ont été étudié.

Mots clés : Adsorption, chrome, biosorption, colonne, biomasse,colorant.

Abstract

The growing utilization of water by industries, has led to increased wastewater discharges, causing degradation of the receiving environment, thereby affecting aquatic organisms in particular and ecosystems in general. Therefore, treatment of these effluents is essential. Conventional methods of treatment of industrial effluents such as: membrane processes, electrochemical treatment, activated carbon adsorption, are effective for most cases but are very expensive. One alternative to this problem is the use of a biosorbents.

The main objective of our work was to study the potential of biomass from a sewage treatment plant for domestic wastewater of Chlef city. We operated for the elimination of two toxic pollutants: hexavalent chromium (Cr (VI)) and bimacid red industrial dye (E5R).The study has conducted in a dispersed medium(batch process) and dynamic(column method) in the grain and pozzolana powder, bentonite and a free and immobilized biomass.

The results of removal of the two pollutants showed that the immobilized biomass is more efficient than suspended one. This effectiveness increases with temperature and with the initial concentration of the pollutant in the solution. The Langmuir model simulates better biosorption isotherms and thermodynamic parameters had evaluated. The kinetics of biosorption of Cr(VI) is of order1, while the dye is of order 2. In dynamic mode, the parameters: Feed rates, bed height, initial concentration of the pollutant had studied.

Keywords: Adsorption, chrome, biosorption, column, biomass, dye.

إن تزايد استهلاك المياه في المجال الصناعي، أدى
الزيادة في تصريف كمية المياه الملوثة، مما
تدهور الوسط البيئي
التيكولوجية
هذه النفايات
أى خطر على هذه الكائنات المائية. من بين الأساليب التقليدية المستعملة في
مياه نقية
النفائات الصناعية : الكهروكيميائية،
ضروريا
لهذه المشك هو الإدمصاص الحيوي والذي. يعتبر طريقة علاج غير
للغاية.
مكلفة من جهة وسهولة الاستعمال والتحكم من جهة أخرى.
الهدف الرئيسي من هذا العمل هو الإدمصاص الحيوي بواسطة كائنات مجهرية (بكتريا) والتي تم عزلها
المياه
لمدينة
مدى فعالية كل : البوزلان، البنتونيت والخلايا البكتيرية
و البنتونيت.
الإدمصاص الحيوي، الكروم، البوز : البنتونيت، الملون.

SOMMAIRE

Liste des Figures	I
Liste des Tableaux.....	IV
Liste des Abréviations.....	V
INTRODUCTION	1

CHAPITRE I : POLLUTION GENERALITES

I.1. Pollution des eaux.....	4
I.1.1. Type de pollution.....	4
.1.2. Classification des eaux usées.....	6
.2. Paramètres de pollution des eaux.....	7
.2.1. Les matières en suspension.....	7
.2.2. Les Métaux lourds.....	7
I.2.3. Demande biochimique en oxygène (DBO₅).....	9
.2.4. Demande chimique en oxygène(DCO).....	9
I.3. Pollution des eaux par le Chrome.....	9
I.3.1. Origines du mot Chrome.....	9
I.3.2. Propriétés physiques et chimiques.....	9
I.3.3. Sources de contamination par le Chrome.....	10
I.4. Effets biologiques du chrome.....	11
I.4.1. Effet bénéfique sur l'homme	11
I.4.2. Effet sur la faune et la flore aquatique.....	11
I.4.3. Effet Toxique sur l'homme.....	11
.5. Les matières colorantes.....	12
.5.1. Définition des colorants.....	12
.5.2. Groupes chromophores.....	13
.5.3. Groupes auxochromes.....	13
.5.4. Classification des colorants textiles.....	13
.5.5. Utilisation et application des colorants.....	16
I.5.6. Toxicité des colorants.....	17
I.5.7. Impacts des colorants sur l'environnement.....	18

CHAPITRE II : PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX

II.1. Principales filières de traitement des eaux résiduaires.....	21
II.2. Traitement de dégrossissage ou prétraitement.....	21
II.3. Traitement primaire.....	22

SOMMAIRE

II.4. Traitement secondaire.....	22
II.4.1. Traitement biologiques.....	22
II.4.2. Procédé Physicochimique.....	24
II.5. Traitement tertiaire ou de finition.....	26

CHAPITRE III : THEORIE DE LA BIOSORPTION

III.1. Biosorbants.....	31
I .1.1. Classification des biosorbants.....	31
I .1.2. Propriétés chimiques	33
I .2. Mécanisme de biosorption.....	36
III.2.1. L'adsorption.....	36
III.2.2. L'absorption/accumulation intracellulaire.....	36
.2.3. Mécanisme de bio sorption bactérienne et structure bactérienne.....	36
I .2.4. Biosorption des polluant par les levures.....	37
<u>I .2.5. Biosorption par les algues.....</u>	<u>37</u>
.3. Facteurs affectant la biosorption.....	38
.4. Modèle d'équilibre de biosorption.....	39
.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	40
.4.2. Modélisation des cinétiques de sorption.....	43

CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES

VI.1. La pouzzolane.....	47
IV.2. Caractérisation du support.....	47
IV.2.1. Détermination de la masse volumique et la densité.....	48
IV.2.2. La porosité apparente du matériau.....	49
IV.2.3. Diamètre des grains utilisés pour l'immobilisation des microorganismes....	49
IV.2.4. Préparation de la pouzzolane et la bentonite (poudre)	50
IV.3. Les Caractéristiques physico-chimiques de la pouzzolane.....	50
IV.3.1. Détermination de la surface spécifique	51
IV. 3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	51
IV. 4. Caractérisation et composition des eaux utilisées	54
IV.4.1. Eau usée synthétique	54
IV. 4.2. Eau d'ensemencement	55
IV.5. Immobilisation.....	56
IV.6. Etude statique.....	57
IV.6.1. Etude de l'adsorption des polluants	57

SOMMAIRE

IV.6.2. Etude de la Biosorption.....	58
IV. 7. Etude Dynamique.....	59
IV.7.1. Description du bioréacteur.....	59
IV.7.2. Paramètres d'étude de la biosorption.....	60
IV .8. Analyse microbiologique.....	61

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS DE L'ELIMINATION DU CHROME

V.1. Etude en réacteur discontinu.....	63
V.1.1. Etude de la capacité d'adsorption de la pouzzolane.....	63
V.1.2. Etude de l'effet du milieu abiotique.....	65
V.1.3. Etude de l'effet du milieu biotique.....	66
V.1.4. Adaptation de la flore microbienne au chrome.....	67
V.1.5. Effet de l'état de la biomasse.....	68
V.1.6. Effet du temps de contact.....	69
V.1.7. Effet de la concentration initiale.....	69
V.2. Etude de la biosorption du chrome en régime dynamique.....	72
V. 3. L'effet des paramètres physico-chimiques.....	75
V. 3.1. Influence de la dose de la source de carbone (glucose).....	75
V.3.2. Influence de la concentration initiale du chrome.....	76
V.3. 3. Effet de temps de séjours sur la bio-élimination du chrome (VI).....	78
V.3.4. Effet du débit sur la biodégradation.....	78
V.3.5. Caractérisation microbiologique.....	80

CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSIONS DE L'ELIMINATION DU COLORANT

VI.1. Régime discontinu.....	81
VI.2. Comparaison entre la biosorption et l'adsorption.....	82
VI.2.1. Influence de la vitesse d'agitation sur la biosorption.....	82
VI.2.2. Influence de l'effet de la granulométrie.....	83
VI.2.3. Etude de la cinétique d'élimination du colorant.....	84
VI.2.4. Influence du pH.....	88
VI.2.5. Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant.....	89
VI.3. Modélisation cinétique de l'adsorption.....	90
VI.3.1. Modèle pseudo-premier ordre.....	90

SOMMAIRE

VI.3.2. Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre.....	92
VI.3.3. Modèle de la diffusion.....	93
VI.4. Etudes d'isotherme de biosorption d'équilibre.....	97
VI.5. Etude de l'effet de la température.....	101
VI.6. Paramètres thermodynamiques.....	102
VI.7. Régime continu.....	103
VI.7.1. Influence des paramètres physico-chimique sur la biosorption.....	104
VI.7.2. Evolution du pH en fonction du taux d'élimination.....	107
VI.7.3. Estimation des paramètres du modèle Bohart-Adams.....	109
VI.7.4. Analyse microbiologique.....	110
CONCLUSION	111
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	page
Figure 1	<i>Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique</i>	14
Figure 2	<i>Structure moléculaire d'un colorant indigoïdes</i>	14
Figure 3	<i>Structure moléculaire d'un colorant xanthène</i>	15
Figure 4	<i>Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanines</i>	15
Figure 5	<i>Structure moléculaire d'un colorant azoïque</i>	16
Figure 6	<i>Colorant Acid rouge 27</i>	16
Figure 7	<i>Colorant vert basique 4</i>	16
Figure 8	<i>Les Dangers des rejets textiles</i>	20
Figure 9	<i>Schéma des différentes configurations des réacteurs à lit fixe</i>	24
Figure 10	<i>Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires dans la cellulose</i>	33
Figure 11	<i>Exemple de structure proposée de lignine</i>	35
Figure 12	<i>Structure chimique de la chitine et la chitosane</i>	36
Figure 13	<i>Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. (1976)</i>	40
Figure 14	<i>Roche de la pouzzolane.</i>	47
Figure 15	<i>Aspect des grains du support utilisé dans le bioréacteur</i>	50
Figure 16	<i>Spectre IRTF du colorant E5R</i>	52
Figure 17	<i>Spectre IRTF du Pouzzolane</i>	52
Figure 18	<i>Spectre IRTF du Bentonite</i>	53
Figure 19	<i>Dispositif expérimental de la biosorption en régime dynamique</i>	59
Figure 20	<i>Adsorption du chrome (Cr(VI)) sur la pouzzolane stérilisée</i>	64
Figure 21	<i>Evolution de la concentration du chrome (Cr(VI)) en fonction du temps sur la pouzzolane traitée par H₂SO₄</i>	65
Figure 22	<i>Effet du milieu abiotique (solution synthétique) sur l'élimination de Cr(VI)</i>	65
Figure 23	<i>Effet de la concentration du glucose sur l'élimination du chrome</i>	66
Figure 24	<i>Temps d'adaptation de la flore microbienne à la solution chromique</i>	67
Figure 25	<i>Effet de l'état de la biomasse sur l'élimination du Cr (IV) (C₀ = 10 mg.L⁻¹, Va=75tr/min, T= 20±2°C)</i>	68

Figure 26	<i>Effet du temps de contact sur l'élimination du chrome par les deux états de biomasse ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$, $V_a=75\text{tr/min}$, $T= 20\pm 2^\circ\text{C}$)</i>	70
Figure 27a	<i>Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du chrome par les cellules en suspension</i>	71
Figure 27b	<i>Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du chrome par les cellules immobilisées</i>	71
Figure 28	<i>Variation des UFC en fonction de la concentration initiale du chrome hexavalent</i>	72
Figure 29	<i>Cinétique de biosorption du chrome sur la biomasse fixée</i>	74
Figure 30	<i>Evolution du pH en fonction du temps</i>	74
Figure 31	<i>Evolution du taux d'élimination du chrome (VI) en fonction du temps pour différentes concentrations de glucose ($C_0 \text{Cr(VI)}= 10\text{mg.L}^{-1}$)</i>	76
Figure 32	<i>Effet de la concentration initiale sur l'élimination de Cr (VI)</i>	77
Figure 33	<i>Evolution du taux d'élimination du chrome (VI) en fonction du temps de séjour ($Q = 2,5 \text{ ml /min}$, $C_0 \text{Cr(VI)}= 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$)</i>	79
Figure 34	<i>Effet du débit d'alimentation sur l'élimination du Cr (VI)</i>	80
Figure 35	<i>Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption du rouge bimacid</i>	83
Figure 36	<i>Effet de la granulométrie sur le taux d'élimination</i>	84
Figure 37	<i>Evolution de la concentration résiduelle du colorant rouge bimacid en fonction du temps</i>	85
Figure 38	<i>Spectres FTIR (a)colorant rouge bimacid, (b) pouzzolane et pouzzolane + colorant, (c)bentonite et bentonite+colorant</i>	87
Figure 39	<i>Influence du pH sur capacité d'adsorption du colorant E5R. ($C_0=60 \text{ mg.L}^{-1}$; $V_a= 100 \text{ trs/min}$)</i>	88
Figure 40	<i>Effet de la concentration initiale du colorant E5R sur l'adsorption (Temps de contact = 8 h) et biosorption (Temps de contact = 144 h).</i>	90
Figure 41	<i>Cinétique de Pseudo-premier ordre d'adsorption du colorant E5R ($C_i= 60 \text{ mg.L}^{-1}$, temperature = $20 \pm 2^\circ\text{C}$).</i>	91
Figure 42	<i>Cinétique de Pseudo-second ordre d'adsorption du colorant E5R ($C_0= 60 \text{ mg.L}^{-1}$, température = $20 \pm 2^\circ\text{C}$).</i>	92
Figure 43	<i>Application des modèles de diffusion externe pour l'adsorption et la biosorption du Colorant</i>	95

Figure 44	<i>Application du modèle de transfert de matière intraparticulaire sur les trois adsorbants</i>	96
Figure 45	<i>Isothermes d'adsorption du colorant E5R par les différents adsorbants selon Freundlich</i>	97
Figure 46	<i>Isothermes d'adsorption du colorant E5R par les différents adsorbants selon Langmuir</i>	98
Figure 47	<i>Isothermes d'adsorption du colorant E5R par les différents adsorbants selon Temkin</i>	98
Figure 48	<i>Isothermes d'adsorption du colorant E5R par les différents adsorbants selon Elovich</i>	99
Figure 49	<i>Influence de la température sur l'élimination du colorant E5R</i>	101
Figure 50	<i>Influence de débit sur la biosorption de rouge bimaçid de concentration 20 mg.L⁻¹</i>	104
Figure 51	<i>Influence de la concentration initiale du colorant E5R sur le Taux d'élimination (Q=2 ml/min).</i>	106
Figure 52	<i>Influence de la hauteur du lit sur l'élimination du colorant rouge bimaçid (C₀= 100 mg.L⁻¹)</i>	107
Figure 53	<i>Evolution du pH et le rendement d'élimination en fonction du temps</i>	108

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau (I.1)	<i>Conséquences de pollution sur le milieu aquatique.</i>	6
Tableau (I.2)	<i>Formes de quelques métaux lourds dans les eaux</i>	8
Tableau (I.3)	<i>Normes de rejets des métaux</i>	9
Tableau (I.4)	<i>propriétés physico-chimiques du chrome</i>	10
Tableau (I.5)	<i>Principaux groupes chromophores et auxochromes</i>	13
Tableau (IV.1)	<i>Caractérisation physiques de la pouzzolane</i>	51
Tableau (IV.2)	<i>Analyse chimique (en % massique) de la pouzzolane et Bentonite</i>	51
Tableau (IV.3)	<i>Attributions des bandes IR existants dans les deux matériaux étudiés</i>	53
Tableau (IV.4)	<i>La composition chimique de l'eau de robinet (ADE)</i>	54
Tableau (IV.5)	<i>Les caractéristiques de l'effluent Prélever de la STEP Chlef</i>	55
Tableau (IV.6)	<i>Déterminations des max des polluants</i>	65
Tableau (VI.1)	<i>Les valeurs des quantités adsorbées Q_e à l'équilibre sur les différents adsorbants en fonction de concentration initiale.</i>	90
Tableau(VI.2)	<i>Valeurs des Paramètres des modèles cinétique pseudo-premier et pseudo-second ordre</i>	93
Tableau (VI.3)	<i>Paramètres obtenus à partir du Modèle de transfert de matière externe.</i>	95
Tableau (VI.4)	<i>Paramètres obtenus à partir du Modèle intra particules de diffusion</i>	97
Tableau (VI.5)	<i>Les constantes des isothermes d'adsorption du colorant E5R sur les trois adsorbants</i>	100
Tableau (VI.6)	<i>Comparaison entre Q_{max} obtenu par notre système et ceux de la littérature</i>	101
Tableau (VI.7)	<i>Paramètres thermodynamiques de l'adsorption colorant E5R</i>	103
Tableau (VI.8)	<i>Paramètres de Bohart-Adams pour les trois Concentrations</i>	110

LISTE DES ABREVIATIONS

ADE : Algérienne Des Eaux

Cr (VI) : Chrome hexavalent

E5R : Colorant rouge bimacid

Bento: Bentonite

Pouzz: Pouzzolane

K : constante d'équilibre d'adsorption

Kd : constante de dissociation de l'équilibre d'adsorption

q_e : quantité du métal fixée à l'équilibre

C_e : Concentration résiduelle en solution à l'équilibre

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption

PAF : Perte à feu

V_a : Vitesse d'agitation (tr/min)

UFC : Unité formant Colonies

Q : Débit d'alimentation

T_s : Temps de séjours

C_{glu} : Concentration de glucose

H: Hauteur de la colonne

C_0 : Concentration initiale du colorant

OGA :Oxytetracycline Glucose Agar

PCA : Plat count agar

VF : Viande foie

Eq. : Equation

T : température absolue (en °K)

ASR: Cellules Anaérobies sulfite-reducteurs

RPAC : Réacteur Parfaitement Agité Continu ;

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'eau est indispensable à la vie et à toutes activités, domestiques, agricoles et industrielles. Le développement des secteurs industriels et artisanal à travers le monde est accompagné par une utilisation excessive d'eau et de produits chimiques dans la fabrication et le traitement de produits finis. Cette utilisation excessive de l'eau, a généré des quantités importantes de rejets liquides, contenant des mélanges complexes, extrêmement hétérogènes et variables [1]. L'important développement des secteurs industriels durant ces dernières vingtaines d'années en particulier les industries textiles, teintureriers, tanneries, métallurgie ...etc, s'est traduit par un accroissement de leurs rejets liquides, qui sont dans la plupart du temps directement déversés dans les eaux de surface sans traitement préalable. Ces rejets liquides posent non seulement un problème pour le milieu récepteur, mais représentent également un véritable danger pour l'homme et son environnement à cause de leur richesse en polluants toxiques, tels que les colorants et les métaux lourds. L'enlèvement de ces polluants par des processus naturels d'épuration dans le milieu récepteur ne peut pas suffire pour éviter l'accroissement et l'accumulation de la pollution. De ce fait, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils ne soient déversés.

Les procédés conventionnels de traitement des effluents industriels tels que : l'épuration biologique par boues activées [2,3], la précipitation chimique, l'osmose inverse, l'électrolyse, l'échange d'ions, coagulation-floculation et l'adsorption sur le charbon actif [4], se sont révélés efficaces mais dans la plupart des cas onéreux, surtout lorsqu'ils sont appliqués dans le traitement des effluents dont la concentration en pollution est inférieure à 100mg.L^{-1} [5].

L'adsorption, permet l'élimination d'une large gamme de polluants, c'est pourquoi au cours des récentes décennies, la recherche de matériaux adsorbants bon marché ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs et les zéolithes est en plein essor.

Les sous-produits agricoles et les matériaux argileux (bentonite, pouzzolane, Kaolinite...), constituent la gamme de biosorbants naturels qui sont largement étudiés avec succès pour l'élimination des polluants, tels que les métaux lourds et les colorants.

Un autre type de matériau biosorbants a vu le jour, il s'agit des organismes vivants utilisés dans l'épuration des eaux à l'état vivant ou mort. Parmi ces biosorbants les bactéries, les levures, les champignons, les algues ...etc.[6], constituent les plus importants. Ces biosorbants sont plus attractifs économiquement grâce à leurs propriétés, leur abondance et leur faible coût. L'utilisation du procédé de biosorption par des microorganismes, présente un intérêt dans le traitement des effluents industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ces microorganismes, du fait de la présence de groupements fonctionnels sur leurs parois externe, par la possibilité d'échange ioniques et la probable bioaccumulation des polluants.

La biosorption devient une alternative prometteuse pour remplacer ou compléter les procédés conventionnels de traitement des eaux usées. C'est pourquoi et pour apporter notre contribution dans ce domaine nous présentons cette étude qui est basée l'utilisation des microorganismes dans l'épuration d'une eau polluée par des espèces chimiques toxiques : un colorant industriel E5R et le chrome hexavalent.

Pour mener à bien notre travail nous avons divisé notre étude en deux grandes parties :

- La première partie est représentée par trois chapitres. Le premier présente des généralités sur la pollution ; Les types de pollution ainsi que leurs origines. Le deuxième chapitre est une synthèse des procédés d'épuration des eaux ; Il consiste une suite du premier chapitre car c'est en connaissant le type de pollution que nous pouvons suggérer le type d'épuration. Le troisième et dernier chapitre de cette première partie est une présentation succincte des lois régissant la biosorption ; Elle est gouvernée par des mécanismes élucidés par application des modèles d'adsorption appliqués même aux procédés de biosorption.

- La deuxième partie est divisée en trois chapitres. Dans le premier nous avons rassemblé tous le matériel et les protocoles expérimentaux que nous avons exploité. Le deuxième et le troisième chapitre présentent les résultats et discussions de nos travaux. L'élimination de Cr(VI) et du colorant E5R a été effectuée en deux modes: statique (batch) et dynamique en utilisant une suspension microbienne et un lit bactérien.

En conclusion, une synthèse des résultats obtenus est présentée, en insistant sur les points les plus pertinents rencontrés lors de cette étude, ainsi que les propositions Technologiques et scientifiques en perspectives.

CHAPITRE I

Pollution. Généralités

De toutes les composantes de notre environnement, l'eau est sans doute l'élément fondamental de la vie quotidienne. L'eau s'apprête aujourd'hui aux usages les plus divers : domestiques, industriels, agricoles, énergiques ou encore à certains moyens de transport ; mais elle semble avoir été le premier milieu à montrer des signes visibles de pollution. Ainsi, le problème de la pollution des eaux est devenu un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel et pourrait constituer à long terme un réel danger pour l'avenir de l'humanité. [7]

L'impact de la pollution sur les organismes vivants peut se révéler important en raison de la toxicité directe ou chronique de ces substances ou des produits de leur dégradation. Les milieux aquatiques sont parmi les plus exposés, l'eau servant de solvant naturel pour de nombreux types de substances polluantes. La concentration de polluants dans ces milieux affecte directement les écosystèmes correspondants. [7]

.1. Pollution des eaux

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physicochimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature. [7]

.1.1. Type de pollution

On distingue plusieurs types de pollution des eaux qui se basent sur l'origine et la nature des substances polluantes,

Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables. Les polluants chimiques (organiques ou inorganiques) sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer.

On distingue : les métaux lourds, les phénols, les hydrocarbures, les colorants, les détergents, les pesticides, etc... Ces matières, dans leurs majorités provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la flore et la faune.

Pollution physique

Cette pollution se manifeste par un changement de la structure physique du milieu pollué par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par les rejets des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires). [8]

Pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les microorganismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc...). Ces microorganismes peuvent être pathogènes ou inoffensifs. [8]

La pollution agricole

Ce type de pollution provient des fermes et des cultures. Elle se caractérise par, de forte teneurs en sels minéraux (azote, phosphore, potassium) provenant des engrais et la présence des pesticides. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancée, utilisant en masse des engrais chimiques susceptibles d'altérer la qualité des eaux des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés.

Les conséquences des différents types de pollution sur le milieu aquatique sont regroupées dans le Tableau (I.1). [8]

Tableau (I.1) : Conséquences de la pollution sur le milieu aquatique [8].

Type de pollutions	Conséquences sur le milieu aquatique
Pollution décantable	<ul style="list-style-type: none"> - Mort des poissons, - Empêche la lumière solaire de pénétrer dans l'eau, - Se dépose pour couvrir les végétaux. - Se présente sous forme dissoute ou sous forme de matières en suspension. - Consomme l'oxygène de l'eau et asphyxie la vie aquatique.
Pollution azotée et phosphorée	Entraîne l'eutrophisation des milieux aquatiques.
Pollution toxique (minérale et organique)	- Affecte gravement et durablement les organismes vivants : mort immédiate ou différée, troubles de la reproduction,....
Pollution bactérienne	<ul style="list-style-type: none"> -Elle est essentiellement due aux eaux résiduaires urbaines. Elle affecte toutes les eaux recevant ce type d'effluent. - Putréfaction du milieu aquatique
Pollution thermique	<ul style="list-style-type: none"> - Due aux eaux de refroidissement. - Conséquences directes sur la vie de certaines espèces animales (mortalité). - Diminue la teneur en oxygène dissout.

.1.2. Classification des eaux usées

Une eau usée, appelée encore eau résiduaire, est une eau qui a subi une détérioration après usage. Les eaux résiduaires sont des liquides de composition hétérogène, chargés de matières minérales et/ou organiques. Ces matières peuvent être en suspension ou en solution, provenant essentiellement de l'activité humaine. Certaines peuvent avoir un caractère toxique.

Les eaux usées se divisent en deux grandes catégories : les eaux résiduaires urbaines (ERU) et les eaux résiduaires industrielles (ERI)[7].

Eaux résiduaires urbaines (ERU)

Les eaux usées urbaines proviennent en grande partie de l'utilisation des eaux distribuées par les systèmes d'approvisionnement en eau potable. La pollution urbaine est représentée par les rejets domestiques et les eaux de lavage collectif. Elles comprennent également les eaux de ruissellement qui sont principalement constituées de l'ensemble des eaux d'arrosage des voies publiques et des parcs de stationnement, des eaux de lavage des caniveaux, des marchés, des cours, etc.... [7].

Eaux résiduaires industrielles (ERI)

Les rejets liquides industriels véhiculent une importante pollution organique et toxique. Ces rejets liquides peuvent avoir un effet toxique sur les organismes vivants et affecte le pouvoir d'autoépuration de l'eau, ou causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux lourds, colorants, éléments radioactifs, etc...). Ces déchets liquides résultent, selon les activités exercées : de l'extraction ou de la transformation de matières premières en produits industriels [9].

.2. Paramètres de pollution des eaux

I.2.1. Matières en suspension (MES)

Elles désignent toutes les matières organiques/minérales qui ne sont pas solubles dans l'eau pour donner une eau trouble. Les matières en suspensions, même à faible concentration, sont susceptibles de réduire la transparence du milieu récepteur. Cette réduction se traduit par un abaissement de production de l'oxygène dissous par les phénomènes de photosynthèse. Les matières en suspension sont de nature à engendrer des maladies chez le poisson et même l'asphyxie par colmatage des branchies [10].

I.2.2. Métaux lourds

Les métaux lourds sont des composés naturels. Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement (eau, sol et air), mais en général en quantités très faibles : on dit que les métaux sont présents à l'état de trace [11].

Ces métaux perturbent souvent le cours normal des processus métaboliques, même à l'état de traces à l'exception de faibles doses tolérables. De tels métaux ont souvent un effet toxique [12].

L'origine des métaux lourds dans les écosystèmes peut être : naturelle, anthropique ou agricole. Ils peuvent se manifester sous les formes suivantes [9] :

- Colloïdale,
- Soluble,
- En suspension,

Le Tableau I.2, indique les différentes formes sous lesquelles on retrouve les métaux lourds dans les eaux [11].

Tableau (I.2) : Formes de quelques métaux lourds dans les eaux. [11]

Métaux lourds	Symbole chimique	Forme des métaux dans les eaux
Cadmium	Cd	- Cd en suspension
		- Cd dissous <ul style="list-style-type: none"> - Sous forme ionique - Sous forme complexe
Chrome	Cr	- Cr en suspension (Cr(OH)_3)
		- Cr dissous <ul style="list-style-type: none"> - Cr(VI) - Cr(III)
Plomb	Pb	- Pb en suspension (phosphate, carbonate, hydroxyde, sulfure)
		- Pb dissous
Cuivre	Cu	- Cu en suspension
		- Cu dissous <ul style="list-style-type: none"> - Sous forme ionique Cu^{+2} essentiellement - Possibilité de Cu^{+1} - Sous forme complexe
Etain	Sn	- Sn en suspension (oxyde, ...)
		- Organostannique
		- Sn dissous Sn^{+2} , Sn^{+4}
Nickel	Ni	- Ni en suspension [Ni(OH)_2 , cyanure de Ni, carbonate]
		- Ni dissous <ul style="list-style-type: none"> - Ni ionique Ni^{+2} - Ni complexe (cyanuré, EDTA,...)

Toxicité des métaux lourds

Les polluants peuvent atteindre par passage à travers la peau, par ingestion ou par inhalation : les vapeurs peuvent se dissoudre dans les muqueuses du système respiratoire ou arriver dans la circulation sanguine par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires. La toxicité d'un métal est liée directement à l'inhibition des systèmes enzymatiques [13, 14].

Normes de rejet des métaux lourds

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

Tableau (I.3) : Normes de rejets des métaux [15, 16]

Métal	Teneur moyenne dans les eaux industrielles (mg/L)	Teneur moyenne dans les ordures ménagères (g/t)	Teneur moyenne dans les sols secs (mg/kg)	Teneur moyenne dans les boues d'épuration [g/tMS]*	Teneur moyenne dans les égouts Publics (mg/kg)
Cadmium	0,2	1,6	3	10	0,1
Chrome*	3	-	200	1000	2
Mercure	0,01	1	1,5	10	-
Nickel	5,0	48	75	200	2
Plomb	1,0	800	300	80	0,5
Zinc	5,0	-	300	300	2

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

I.2.3. Demande biochimique en oxygène (DBO₅)

La demande biochimique en oxygène (DBO₅) est la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction ou la dégradation des matières organiques d'une eau par les microorganismes. Ce paramètre est utilisable pour évaluer l'impact d'un rejet sur le milieu naturel en quantifiant la charge polluante organique. [16]

I.2.4. Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) représente la quantité d'oxygène consommée, dans les conditions de l'essai, par les matières oxydables contenues dans un litre d'effluent. Elle est exprimée en milligrammes d'oxygène par litre. [16]

I.3. Pollution des eaux par Le chrome

I.3.1. Origines du mot Chrome

Le mot chrome dérive du mot grec 'Khroma' qui signifie (couleur), le chrome est un élément gris de symbole Cr, qui peut avoir un aspect très brillant son numéro atomique est 24 et il appartient à la famille des éléments de transition du tableau périodique [14].

I.3.2. Propriétés physiques et chimiques

Le chrome existe dans la nature sous forme de dérivés. Le chrome pur est obtenu par électrolyse ou à partir d'iodure de chrome. Il peut présenter plusieurs degrés d'oxydation (+III à +VI) ; le degré (+III) est le plus stable. A ce degré d'oxydation, correspond l'oxyde Cr₂O₃, c'est la forme la plus répandue du chrome à l'état naturel.

De nombreux sels en solution aqueuse ont une coloration grise bleue. Celle-ci est due à l'ion $\text{Cr}(\text{OH})_6^{+3}$ que l'on retrouve dans les hydrates cristallins.

Au degré d'oxydation (+VI) correspondent les chromates (K_2CrO_4) et les bicromates ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) de couleurs respectives jaune et orange [14].

Les états (+IV) et (+V) ne sont que transitoires entre le chrome trivalent et le chrome hexavalent. Les dérivés chromeux sont très instables et sont oxydés facilement pour donner les composés chromiques. Les caractéristiques physico-chimiques du chrome sont résumées dans le Tableau (I.4) [17].

Tableau (I.4) : Propriétés physico-chimiques du chrome [17]

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,99 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g/cm^3 à 20°C
Température de fusion	1875°C
Température d'ébullition	2672°C
Rayon atomique	0,127 nm
Rayon ionique	0,061nm (+III) ; 0,044nm (+VI)
Isotopes	^{50}Cr , ^{51}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$
Energie de première ionisation	651,1 kJ/mol
Potentiel standard	$\text{Cr}^{+3}/\text{Cr} = -0,71\text{V}$

I.3.3. Sources de contamination par le Chrome

Le chrome présent dans l'environnement a pour origine, d'une part des sources naturelles, et d'autre part des activités industrielles. La source principale étant anthropogénique.

Sources naturelles

Les principales sources d'émission naturelles de chrome sont: les émissions volcaniques (4.10^3 tonnes de chrome/an) et l'altération et l'érosion des roches (50.10^3 tonnes de chrome/an) [18].

Sources anthropiques

Le chrome est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. Le principal minéral de chrome est la chromite (FeCr_2O_4). Le chrome, issu de la roche-mère, est principalement sous forme trivalente, sa forme hexavalente est introduite à l'environnement, dans la plupart du temps, par les activités anthropiques. En raison de ses propriétés physico-chimiques, le chrome est utilisé dans différents domaines industriels : Fabrication des alliages, le traitement métallique contre la corrosion [19]. Cet élément est également utilisé dans les industries de la peinture et des colorants [20], dans l'industrie du bois et du pétrole [21], dans les industries agroalimentaires [22], et en particulier dans l'industrie du cuir [23].

I.4.Effets biologiques du Chrome

I.4.1. Effets bénéfiques sur l'homme

Le chrome trivalent est connu comme étant un élément essentiel dans le métabolisme protéique, lipidique et glucidique des mammifères (Pantsar-Kallio et al.,2001) [24]. Les carences en Cr(III) se traduisent par une augmentation de l'insuline circulante, du cholestérol du sérum, des triglycérides et de l'apolipoprotéine B, et par une diminution de la tolérance au glucose [25].

I.4.2. Effet sur la faune et la flore aquatique

Le chrome ne semble pas être essentiel à la vie des plantes. Sa toxicité vis-à-vis du règne végétal est rare dans les systèmes naturels. Certaines plantes poussent sur des sites hautement contaminés en chrome [26]. Mais d'autres auteurs (Shanker et al., 2005) [27] ont montré que le chrome hexavalent est toxique pour les plantes, cette toxicité se traduit par la formation de radicaux libres lors de sa réduction en Cr(III) dans les cellules, affectant ainsi la croissance des plantes. La toxicité de Cr(III), à forte concentration, est due essentiellement à sa capacité à se lier avec des composés organiques, ce qui conduit à une altération du métabolisme (inhibition de l'activité enzymatique).

I.4.3. Effets toxiques sur l'homme

Les effets toxiques connus du chrome chez l'homme sont attribuables surtout au chrome hexavalent ; on considère le chrome trivalent comme un métal non toxique. Une seule dose orale de 10 mg de chrome hexavalent par kilogramme de poids corporel entraîne, chez l'homme, une nécrose du foie, une néphrite et la mort.

Une dose plus faible produit une irritation et une ulcération de la muqueuse gastro-intestinale et, occasionnellement, une encéphalite ainsi qu'un grossissement du foie (Davids et Lieber, 1998) [28].

I.5. Les matières colorantes

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc... Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie du textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo [29,30]

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Par la suite, de nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels, ou on dénombre actuellement plus de 5000 colorants synthétiques sur le marché mondial. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 [29-31].

I.5.1 Définition des colorants

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée par absorption sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

Le Tableau I.5, présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante.

Tableau I.5 : Principaux groupes chromophores et auxochromes. [32]

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =N-O-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Bromo (-Br)
Methine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , H SO ₃ , HCOO
Azomethine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)
Azomethine (-CH=NH)	Iodi (I ⁻)

I.5.2. Groupes chromophores

Les groupements chromophores permettent une importante absorption de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Ils disposent d'orbitales vides ou incomplètes à des niveaux d'énergie peu éloignés de ceux d'orbitales remplies de sorte qu'ils absorbent la lumière visibles d'énergie correspondante aux transitions possibles entre ces niveaux.

Pour les colorants organiques, les chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone [33].

I.5.3. Groupes auxochromes

Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'ondes, dans le domaine du visible, est dû, à la présence de groupement auxochromes couplés aux chromophores. Ce sont des groupes salifiables qui développent et intensifient la couleur du composé envisagée. Ils renforcent les effets de groupements chromophores dans le sens de la coloration, on parle d'un approfondissement de la nuance (effets bathochromes) et dans le sens inverse, on parle d'un éclaircissement de la nuance (effets hypsochromes). Ce sont en générale des groupements donneurs d'électrons qui interfèrent avec un système conjugué [33].

I.5.4. Classification des colorants textiles

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les

méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papiers, cuir, matière plastique, etc...) [34].

Classification chimique

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupement chromophore [31].

➤ *Colorants anthraquinoniques*

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

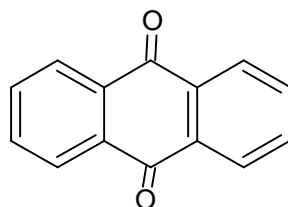


Figure 1: Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique

➤ *Colorants indigoïdes*

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [34].

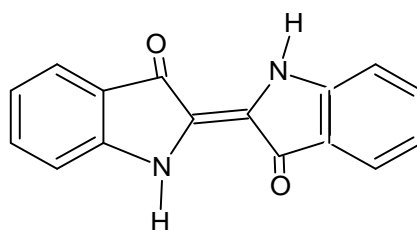
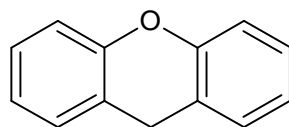


Figure 2 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïdes

➤ *Colorants xanthène*

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est bien établie [35].



➤ Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...) [36].

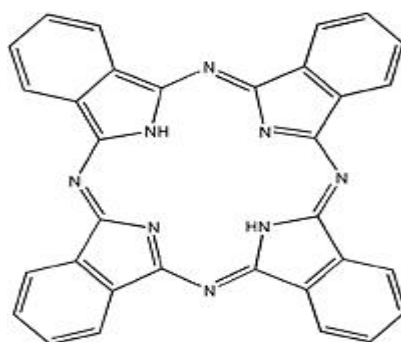


Figure 4: Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanines

La classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente [37]. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (tableau I.5).

➤ Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) [36]. Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques ou liés par un groupe chromophore azo.

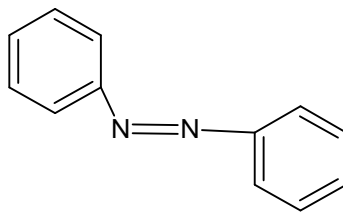


Figure 5 : Structure moléculaire d'un colorant azoïque

➤ Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

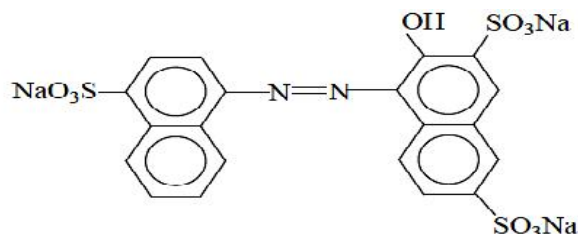


Figure 6 : Colorant Acide rouge 27

➤ Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [36].

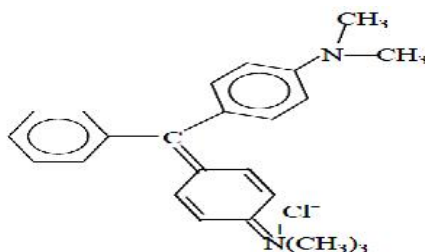


Figure 7: colorant vert basique 4

I.5.5. Utilisation et application des colorants

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères :

- ✓ résistance à l'abrasion,
- ✓ stabilité photolytique des couleurs,
- ✓ résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes.

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants : [38]

- ✓ dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...),
- ✓ dans l'industrie de matières plastiques (pigments),
- ✓ dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments),
- ✓ dans l'industrie pharmaceutique (colorants),
- ✓ dans l'industrie des cosmétiques,
- ✓ dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),
- ✓ dans l'imprimerie (encre, papier).

I.5.6. Toxicité des colorants

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans le milieu récepteur, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. En plus, la couleur de l'eau est visiblement désagréable.

Une étude effectuée sur le recouplement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [31,39]. Le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [39,40]. Dans ces conditions, la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements.

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- ✓ Les colorants azoïques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [41].
- ✓ La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des Concentrations minimales de 1mg.L^{-1} et 20mg.L^{-1} respectivement, [39].

- ✓ Le contact des colorants indigoïdes peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive [42].
- ✓
- ✓ le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de 1mg/L, [39].

Donc, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

I.5.7. Impacts des colorants sur l'environnement

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau, même à de très faibles concentrations (<1mg/L). Le rejet des eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique. Par conséquent, il présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

Dangers évidents

➤ Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [36].

➤ Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan (1994) [43] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [43] .

➤ Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les rivières conduit à la multiplication bactérienne, au mauvais goût, au dégagement des mauvaises odeurs et à des

colorations anormales. Willmott et al. (1998) [44], Ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5.10^{-6} g/L.

Dangers à long terme

➤ Bioaccumulation

On parle de bioaccumulation, lorsqu'un système biologique absorbe des substances naturellement présentes dans leur biotope et qu'il n'arrive pas à l'éliminer soit par l'utilisation d'un mécanisme spécifique, soit par résorption. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [27].

➤ La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés qui ne peuvent pas être dégradés naturellement. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique : [45]

- ✓ les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- ✓ les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- ✓ la persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.
Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

➤ Cancer

La dégradation de la molécule principale du colorant par les métabolismes appropriés en sous-produit d'oxydation, conduit à l'apparition du cancer chez l'homme [46]. Ben Mansour et al.(2011) [47], ont rapporté dans leur travaux , que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez les ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

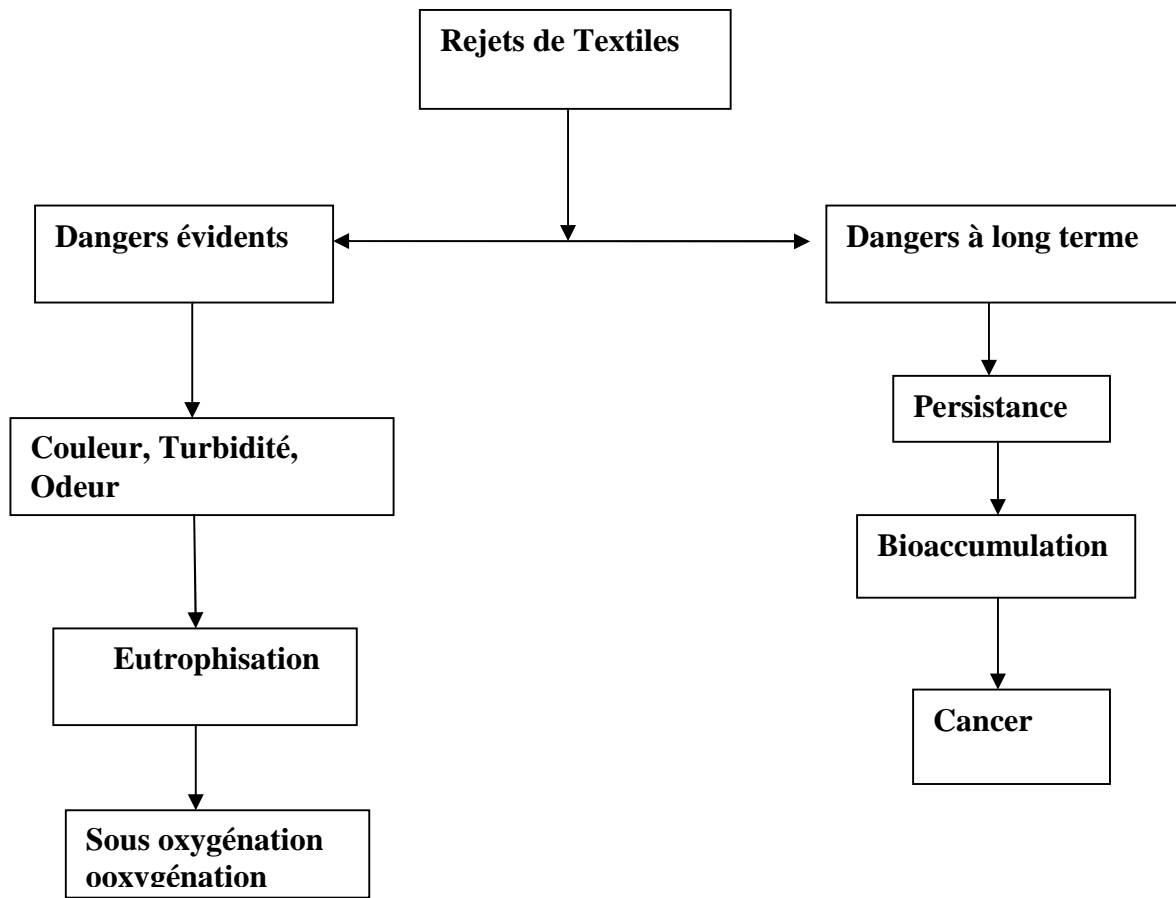


Figure 8 :_Schéma récapitulatif des Dangers des rejets textiles

CHAPITRE II

Procédés de traitement des eaux

L'objectif du traitement des eaux résiduaires est l'obtention d'une eau épurée dans un état tel, que les organismes puissent y vivre, se développer et se reproduire sans entraves. Pour atteindre ce but, il est essentiel que les apports de polluants vers les eaux soient réduits, voire évités, quelles que soient leurs origines.

Au cours de l'histoire du traitement des effluents pollués et selon la nature et l'importance des polluants, les procédés ont évolué dans le sens de la mise au point de techniques permettant une élimination quasi totale de la pollution [48].

Le choix de la technique doit faire intervenir non seulement des considérations d'ordre technique, mais aussi d'ordre économique portant aussi bien sur l'estimation des frais d'investissement, que sur les frais de fonctionnement et d'exploitation. Enfin, la solution choisie doit être suffisamment souple pour permettre des aménagements ultérieurs tenant compte de l'évolution rapide des techniques de dépollution. [49]

II.1. Principales filières de traitement des eaux résiduaires

Les techniques utilisées en vue de l'élimination de la pollution sont les procédés, physico-chimiques ou biologiques. Ils constituent le mode de traitement le plus utilisé des eaux résiduaires urbaines et un bon nombre des eaux résiduaires industrielles, en raison de leur efficacité et de leur rusticité.

En générale, la dépollution des eaux résiduaires passe par les quatre niveaux de traitement qui sont définis comme suit [49,50].

II.2. Traitement de dégrossissage ou prétraitement

Le prétraitement a pour but l'élimination, des éléments solides les plus grossiers susceptibles de gêner les traitements ultérieurs ou d'endommager les équipements. Il comprend les opérations de dégrillage, tamisage, dessablage et déshuilage. Pour les rejets industriels, il est souvent souhaitable d'assurer leur homogénéisation au niveau d'un bassin tampon de tête, qui permet par ailleurs d'éviter les variations du débit hydraulique et d'assurer si nécessaire une préneutralisation. [49]

➤ ***Le dégrillage***

Au cours du dégrillage, les eaux usées passent au travers d'une grille, qui retient les éléments grossiers, dont les barreaux sont placés verticalement où inclinés. L'espacement des barreaux est déterminé en fonction de la nature de l'effluent traité [50].

➤ ***Le dessablage***

L'élimination des sables présents dans l'effluent brut est indispensable, si on veut protéger les conduites et les pompes contre la corrosion, et éviter le colmatage des canalisations par une sédimentation au cours du traitement [50].

➤ ***Le déshuilage-dégraissage***

La dernière étape du prétraitement est le déshuilage-dégraissage. Il se base sur la réduction de vitesse d'écoulement des eaux afin de faire flotter les graisses. Cette flottation est accélérée par l'injection de microbulles d'air par le fond. Les graisses sont ensuite raclées en surface. Cette technique permet d'éliminer 80 à 90% des graisses et matières flottantes (soit 30 à 40 % des graisses totales) [50].

Les eaux usées après prétraitement ne contiennent plus qu'une charge polluante dissoute et des matières en suspension. Le prétraitement existe quelle que soit la filière utilisée, mais peut être réduit dans certains cas au simple dégrillage[49,50].

II.3.Traitement primaire

C'est une séparation physique, liquide solide, dont le but est l'élimination d'une fraction importante des (MES) dans un bassin de sédimentation. Cette élimination partielle des solides en suspension, permet d'alléger les traitements ultérieurs [49].

II.4.Traitement secondaire

La dépollution des eaux résiduaires s'effectue soit par [48,50] :

- Un traitement biologique ;
- Un traitement physico-chimique ;

II.4.1.Traitement biologiques

Dans les traitements biologiques les polluants sont décomposés par des bactéries et autres microorganismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène), le traitement biologique peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO₂ et de H₂O, soit à une biodégradation incomplète est forme des dioxydes de carbone, du méthane et de l'eau.

Dans ce mode de traitement, si la masse bactérienne est en suspension dans un bassin aéré, on parlera de procédés à cultures libres type boues activées, mais si la biomasse est fixée ou retenue sur ou par un support solide on parlera de procédés à cultures fixées type lit bactérien ou biofiltre bactérien [51].

a) Procédés à cultures libres

Les systèmes d'épuration d'eaux résiduaires les plus répandus dans cette catégorie sont les procédés par boues activées et le lagunage.

Traitement biologique par boues activées

L'épuration par boues activées consiste à mettre en contact les eaux usées avec un mélange riche en bactéries par brassage, pour dégrader la matière organique en suspension ou dissoute, en formant de petits amas appelés floes. Pour conserver un stock constant et suffisant de bactéries dans le bassin de boues activées, une partie des boues extraites du clarificateur est renvoyée en tête de bassin. L'autre partie est évacuée du circuit et dirigée vers les unités de traitement des boues.[10,52]

Lagunage

Le lagunage est un procédé d'épuration des eaux usées qui consiste en un lent écoulement de l'eau dans un ou plusieurs réservoirs peu profonds où prolifèrent des bactéries et autres organismes vivants au détriment des matières organiques et des sels minéraux contenus dans les eaux ; simultanément, le nombre des agents pathogènes (bactéries, virus, parasites) est considérablement réduit, notamment en raison de la longue période de rétention dans les réservoirs.[10,53]

b) Les procédés à cultures fixées

Afin d'augmenter l'activité spécifique de la biomasse, la formation d'un biofilm à l'intérieur du réacteur est apparue comme une solution intéressante. Le biofilm constitue un ensemble de microorganismes inclus dans une matrice poreuse de polymères biologiques [54].

➤ *Les réacteurs à lit mobile*

Dans ces réacteurs, les microorganismes sont immobilisés sur un support granulaire mis en suspension par un courant de liquide ascendant ou descendant, suivant la densité du support [55].

➤ *Les réacteurs à lit fixe*

Les réacteurs à lit fixe se composent d'un milieu réactionnel rempli d'un solide sur lequel vont se fixer les bactéries. Le garnissage est un support inerte de nature variée

(roche, verre, plastique) et de forme diverse (sphères, cubes ...etc). Ces réacteurs fonctionnent avec un flux ascendant ou descendant. [56]

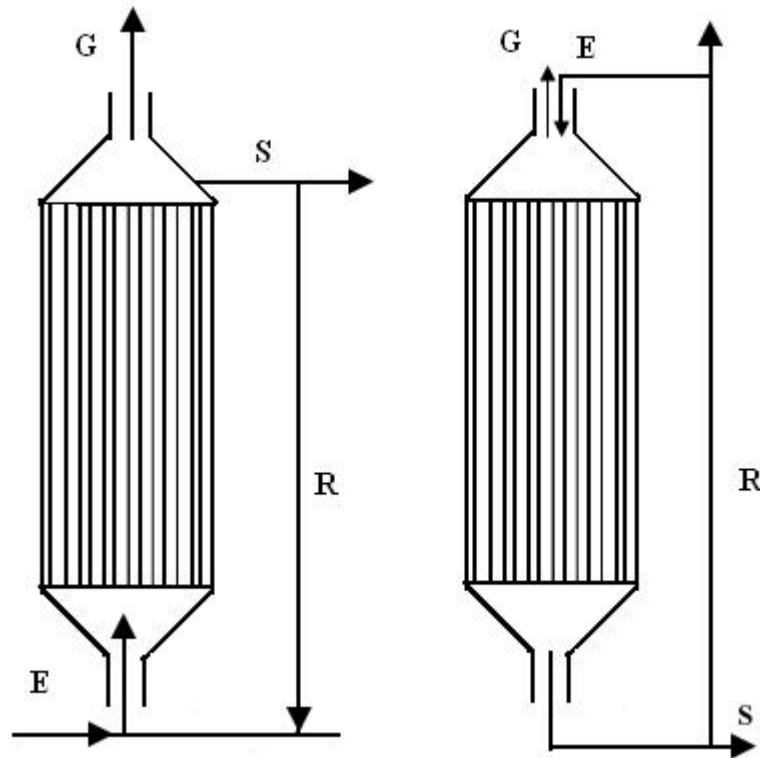


Figure 9 : Schéma des différentes configurations des réacteurs à lit fixe

Les principaux avantages de ce type de procédés sont leur facilité de fabrication et l'absence de mélange mécanique. Ils présentent également une robustesse et une bonne stabilité vis à vis des chocs organiques, ainsi qu'un recouvrement rapide d'activité après une longue période d'arrêt (Rajeshwari et al., 2000) [57].

II.4.2.Procédés Physicochimique

Parmi ces méthodes, on peut citer :

La coagulation floculation

La coagulation/floculation est un processus physico-chimiques qui permet l'élimination des colorants et des ions métalliques, grâce à l'ajouts des sels métalliques de type M^{+3} ; tels que les sels de fer et d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$ et $AlCl_3$, $FeCl_3$), Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en micro-flocs, puis en flocons volumineux et décantables. Ces floculants sont des polymères avec un haut poids moléculaire.

Ils possèdent des groupes réactionnels avec une charge inverse de celle de la suspension à traiter. Les floculants sont synthétiques ou naturels. Les premiers sont très nombreux et peuvent être des polymères anioniques, neutres ou cationiques ou encore des adjuvants. Le mécanisme de floculation va être fonction du floculant (Degrémont,1989)[10].

Décantation

Une fois les hydroxydes métalliques floculés, les solides doivent être séparés de la phase liquide. Différents dispositifs peuvent être utilisés selon la rapidité de la séparation souhaitée. Elle peut se faire par voie gravitaire (décantation) ou à l'inverse par flottation. Le choix se fait en fonction des caractéristiques des effluents industriels à épurer et de la nature du procédé industriel en amont (précipitation, coagulation ou floculation)[58].

Oxydation chimique classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés pour l'épuration des effluents contenant des polluants organiques et inorganiques, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Les réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont l'hypochlorite de sodium, l'ozone, ou encore le peroxyde d'hydrogène, en présence ou non des catalyseurs [49]. Ces procédés ont pour but de modifier la forme chimique des polluants soit pour les rendre insolubles et les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux produits solubles ou moins toxiques.

Précipitation chimique

Cette méthode consiste à précipiter les métaux dissous rencontrés principalement dans les effluents de l'industrie de traitement de surface et d'hydrométallurgie. Elle consiste à former, par action de réactifs appropriés, des composés insolubles [59].

L'opération dépend principalement du pH de la solution qui doit être réglé à une valeur optimale comprise entre 7 et 10,5 [60]. Selon les procédés employés, la précipitation aura lieu sous forme :

- d'hydroxydes, par ajout de la soude NaOH ou de chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- de carbonates, par ajout de, CaCO_3 ou de NaHCO_3
- Sels ferreux, par ajout de, sulfate de fer FeSO_4
- Sous formes des composés soufrés 'rarement utilisée

- Il y a lieu à noter l'existence de précipitants organiques comme le TMT (Trimercapto-s-triazine) qui réagisse avec les métaux lourds (sauf trivalents).

L'état des lieux en matière de précipitants (non exhaustif) met en évidence des limites d'utilisation pour certains réactifs : coût, solubilité des précipités, toxicité des produits, maintenance. Matlock et al.,(2001) [61] ont par ailleurs remis en cause l'efficacité de plusieurs réactifs soufrés, dont un insolubilisant organique, la trimercapto-s-triazine.

Procédés d'oxydation avancée photochimique (PAO)

L'oxydation photochimique a été envisagée depuis de nombreuses années comme technique alternative aux méthodes d'oxydation chimique classique. Elle est fondée sur l'utilisation d'un rayonnement UV en vue de photodégrader les polluants organiques ou de modifier la charge des polluants métalliques ou métalloïdes. La photodégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Cependant, outre un investissement de base relativement élevé, la formation de sous-produits nécessite un traitement additionnel (Robinson et al. (2001)) [62]. Cette méthode est peu adaptée au traitement des effluents contenant des pigments (Slokar et Le Marechal, (1998) [63].

II.5. Traitement tertiaire ou de finition

C'est un traitement complémentaire permettant d'obtenir une qualité d'effluent traité supérieure à celle obtenue par les procédés secondaires. Il s'agit en fait d'affiner l'eau en poussant l'épuration le plus loin possible. Le traitement tertiaire est alors un affinage qui peut être obtenu par différentes techniques (microtamisage, filtration sur sable, biofiltration, adsorption sur charbon actif....etc) [10].

L'échange d'ions

Un échangeur d'ions, est un solide comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de signe contraire échangeables avec d'autres ions provenant d'une solution. Pour accélérer ces échanges, la surface de contact entre la solution et le solide doit être la plus grande possible [64].

Le procédé de traitement par échange d'ions s'applique aux effluents colorés et métallifères, comme le rapportent (Chuah et al.(2005) [65].

L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. Son avantage majeur (un peu controversé), réside dans la possibilité de régénérer l'échangeur d'ions. Mais le coût élevé des solvants utilisés pour la régénération est dissuasif (Slokar et Marechal, 1998)[63].

Extraction par solvant

L'extraction par solvant ou (l'extraction liquide-liquide) permet de séparer un composé d'une solution ou d'un mélange. Cette technique consiste à mettre en contact deux solutions immiscibles, l'une étant en générale une solution aqueuse et l'autre une solution organique [66].

La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide dilué ou encore, par la précipitation des métaux directement dans la phase organique.

Cette technique est employée pour l'enlèvement des métaux solubles des eaux usées contenant notamment : Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Mo, U, Va, Zn, etc.

parmi les solvants utilisés dans cette technique nous pouvons citer, la tri-octyl-amine (TOA) [67], le tri-n-butyl-phosphate (TBP) [68].

Adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. L'adsorption proprement dite résulte des liaisons qui se forment entre l'adsorbé et l'adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces d'interactions peuvent donner lieu préférentiellement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption[69].

➤ *Adsorption chimique*

Elle résulte, de l'établissement des liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbé, souvent de natures covalentes ou ioniques. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. L'énergie mise en jeu dans ce cas est généralement plus importante, cette énergie est caractérisée par une grande chaleur d'adsorption variant de 10 à 100 Kcal. mole⁻¹.

➤ *Adsorption physique*

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbats sur la surface d'absorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals (liaisons de type électrostatique de faible intensité avec des énergies d'interaction entre 5 et 40Kj/mol).

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses, elle est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La complexation de surface

La complexation de surface concerne principalement les associations entre les métaux et les composés organiques ou, plus rarement, entre deux composés organiques. Pour beaucoup de molécules, la complexation consiste en un remplacement de deux atomes d'hydrogène émanant des groupes hydroxyles (OH⁻), par un cation métallique bivalent tel que Cu⁺² ou Pb⁺² [70]. En raison de la similitude avec de nombreuses réactions mettant en jeu des surfaces solides qui font intervenir des fonctions (OH⁻), les réactions de surface sont souvent analysées à l'aide de la théorie de la complexation, appelée alors "complexation de surface" [70].

Traitement membranaires

Les techniques membranaires sont des procédés de séparation physique mettant en œuvre des pellicules minces (film), semi perméable synthétisées à base de produits minéraux ou organiques sous l'impulsion d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés aux traitements des eaux riches en colorants et cations métalliques de la couleur et des petites molécules organiques [71-73], mais l'osmose inverse reste la technique la plus répandue. Le taux d'élimination obtenue par ce procédé et de l'ordre 98%, en utilisant une membrane à base d'acétate de cellulose (Brooks, 1986) [74].

Electrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles.

L'électrocoagulation est réalisée grâce à une électrode en 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 et des ions hydroxyle à la cathode. La formation des hydroxydes métalliques $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_2$ favorisent la formation de floes. Ces groupements hydroxyles OH^- permettent aussi la formation d'hydroxydes métalliques $(\text{M}(\text{OH})_n)$ avec les ions métalliques (M^{n+}) contenus dans une solution à traiter [75]. Dans le traitement des surfaces, cette technique peut être utilisée sur les eaux de rinçage après dégraissage ou décapage, sur les bains de passivation et sur les bains de dépôts électrolytiques [76].

La neutralisation

La neutralisation a pour but de ramener les effluents acides et basiques dans une zone de pH admissible par le milieu récepteur (pH entre 7,5 et 8,5), [64].

CHAPITRE III

Théorie de la biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologiques (microorganismes, végétaux, déchet biologiques,...) pour la fixation des polluants par adsorption. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles qui sont généralement coûteuses, lorsqu'elles sont employées dans le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants. [76]

Bien que la capacité des microorganismes vivants à fixer des métaux en solution aqueuse ait été étudiée au début du 18^{ème} siècle [77], ce n'est qu'au cours des 3 dernières décennies que des microorganismes vivants ou non vivants ont été utilisés comme des adsorbants pour l'élimination et la récupération de certains métaux à partir de solutions aqueuses.

Les premières applications technologiques de la biosorption ont été testées sur le traitement des eaux usées et des déchets [78]. Le premier brevet pour un appareil de biosorption utilisé pour le traitement biologique des eaux usées a été enregistré par Ames Crosta et al., 1973 [79]. Les chercheurs en sciences de la vie ont focalisé leurs études sur les effets toxicologiques et l'accumulation des métaux lourds dans les microorganismes, tandis que les chercheurs et les ingénieurs de l'environnement ont utilisé cette capacité des microorganismes comme moyen de surveillance de la pollution en métaux lourds, ainsi que, pour l'élimination et/ou la récupération des métaux présents dans les eaux usées métallifères. Certains articles de synthèse ont signalé que la première étude quantitative sur la biosorption de métaux a été réalisée par (Hecke, 1902, in Muraleedharan et al., 1991) [80], qui a montré la possibilité de l'adsorption du cuivre par des spores fongiques du genre *TilletiaTriticiet Ustiligo Crameri*. Des études similaires ont été également rapportées par (Pichler et Wobler en 1922, in Muraleedharan et al., 1991) [80], dans lesquelles l'adsorption de l'Ag, Cu, Ce et Hg a été évaluée par le charbon de maïs. Ruchloft, (1949)[81] a été le premier à avoir signalé les potentialités des boues activées à éliminer les métaux radioactifs comme le plutonium-239 de manière efficace à partir des eaux usées domestiques contaminées.

Le premier brevet sur l'utilisation de la biosorption pour l'élimination des ions uranium ou du thorium à partir de suspensions aqueuse/solution a été déposé par (Volesky, Tsezos, 1982)[82]. Neufeld et Hermann (1975) [83], ont étudié la biosorption des ions (Cd, Hg et Zn) par des boues activées. Les premiers travaux de la biosorption des métaux par certains microorganismes ont été réalisés par Nakajima et al., 1978[84] et Park et al., 2010 [85].

III.1. Biosorbants

Les biosorbants sont, pour la plupart, des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets de végétaux tel que l'écorce de pin[86], la bagasse de canne à sucre[87], le vétiver[88], les pulpes de betterave[89], de coton [90], les noyaux de tamarin[91], de noix de coco[92], les le sagou [93], les cosses de riz[94]; la biomasse bactérienne morte ou vivante [95,96], les algues[97,98], les levures et les champignons [91].

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides. De formule brute générale $C_x(H_2O)_y$, les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc....

L'intérêt croissant porté actuellement sur ces biomatériaux est basé sur les applications technologiques de cette capacité d'accumulation, connue depuis fort longtemps dans' élimination et/ou la récupération des polluants à partir des effluents industriels [85]

III.1.1. Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique, et ceux provenant du secteur agro-industriel.

Biosorbants d'origine aquatique

Ils désignent la biomasse qui est constituée à la fois d'espèces animales et végétales.

➤ *Espèces animales*

Plusieurs auteurs ont montré que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physicochimiques [99]. L'adsorption des polluants, par des cellules vivantes et mortes, consiste en deux différents modes. Le premier mode est indépendant de l'activité métabolique de la cellule.

Il implique une liaison ionique au niveau de la surface de la membrane cellulaire et du matériel extracellulaire. Ceci fait référence à une élimination passive, une biosorption [100].

Le second mode est l'élimination du polluant dans la cellule à travers la membrane cellulaire et est dépendant du métabolisme cellulaire. Ceci fait référence à une élimination active correspondant à une bioaccumulation [101].

Une biomasse morte suivra le premier mode alors qu'une biomasse vivante suivra le second. Toutefois, il est important de noter, que les tendances actuels sont en faveur de l'utilisation d'une biomasse vivante, tels que les champignons ou les bactéries dans le cas de traitement des effluents colorés.

➤ *Espèces végétales*

Les écosystèmes marins sont dotés d'une grande diversité biologique, dont les espèces algales font une grande partie [102]. Les algues sont d'une grande disponibilité sur la plus part de la côte maritime mondiale et sont subdivisées en trois grands groupes selon leur pigmentation : brune, rouge et verte. Les algues brunes et rouges sont presque exclusivement d'origine marine, tandis que les algues vertes peuvent provenir des rivières ou croissent sur certain sols [103]. Ces végétaux aquatiques sont exploités dans la décontamination des effluents chargés en ions métalliques et en colorants grâce à la structure de leur paroi qui sont riches en groupements carboxyle, hydroxyle, amine et phosphate [102,103].

Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande capacité à retenir des polluants (Bailey et al.,1999) [104]. Il n'existe pas une différence stricte entre les biosorbants d'origine agricole et ceux d'origine industrielle, du fait que les deux principales classes de biosorbants d'origine végétale : les écorces et les sciures de bois, peuvent provenir de ces deux sources. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [105].

Les champignons

Les champignons se caractérisent par l'architecture complexe de la membrane de leur paroi. Cette membrane épaisse, est composée de différents constituants tels que la

chitine (polymère de N-acétyl glucosamine), chitosane forme déacétylée de la chitine et d'autres glucides et protéines permettant la rétention des cations métallique [106,107]. La richesse de ces composants en groupements fonctionnels (carboxyle, amines) est l'un des atouts majeurs des champignons dans le domaine de la biosorption des métaux lourds [108,109].

III.1.2. Propriétés chimiques

Le Tanin

Le tanin est une substance organique dérivant de l'estérification des fonctions alcool du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Soluble dans l'eau, il donne après hydrolyse soit de l'acide gallique ou de l'acide ellagique. Le tanin se trouve dans pratiquement toutes les divisions d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits). Il n'a pas de structure chimique précise, mais comporte toujours des groupements phénoliques. Ses groupements polyhydroxy-polyphénol confèrent aux biosorbants une capacité d'adsorption importante [104,110].

La Cellulose

C'est un glucide. Le polymère du glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000) est le principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. Ce polysaccharide est constitué par un enchaînement de cycles glucopyranoses, avec une liaison glycosidique du type $C_1(\beta)-C_4$. La cellulose est insoluble dans l'eau mais son hydrolyse complète (par ébullition avec un acide dilué ou par voie enzymatique) donne du cellobiose, puis du glucose [111].

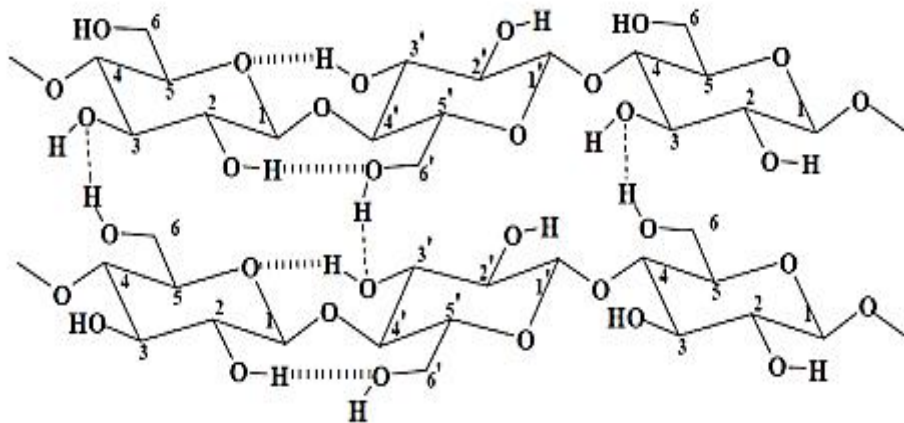


Figure 10 : Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires dans la cellulose [112].

L'hémicellulose

Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs, galactose, ou glucose et mannose. La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement en fonction de l'espèce. La structure chimique des hémicelluloses est plus complexe que celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire [111].

La lignine

La lignine est constituée d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. Elle est le deuxième biopolymère, après la cellulose, synthétisée par les végétaux. Dans son état naturel, la lignine est une macromolécule amorphe issue de la polymérisation aléatoire oxydative de trois monolignols (alcool phénylpropénoïques) : l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique. Grâce à ses groupements fonctionnels (méthoxyl, carboxyle, aromatique, alcool, aldéhyde, éthers, hydroxyles, phénoliques, acides, cétones, etc...) (Sakanen et Luding, 1971)[113], la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention de polluants. C'est le cas, entre autres, de la lignine extraite de la bagasse (Peternel et al., 1999, An et al., 2001 ; Reddad., 2002 [114-116].

La chitine et le chitosane

La chitine est un polysaccharide linéaire formé d'unités de N-acétyle-D-glucosamine reliés entre eux par une liaison du type β -(1-4) [118]. Cependant son dérivé deacétylé, le chitosane, est un enchainement de monomère D-glucosamine reliées par une liaison glycosidique-(1-4) [119].

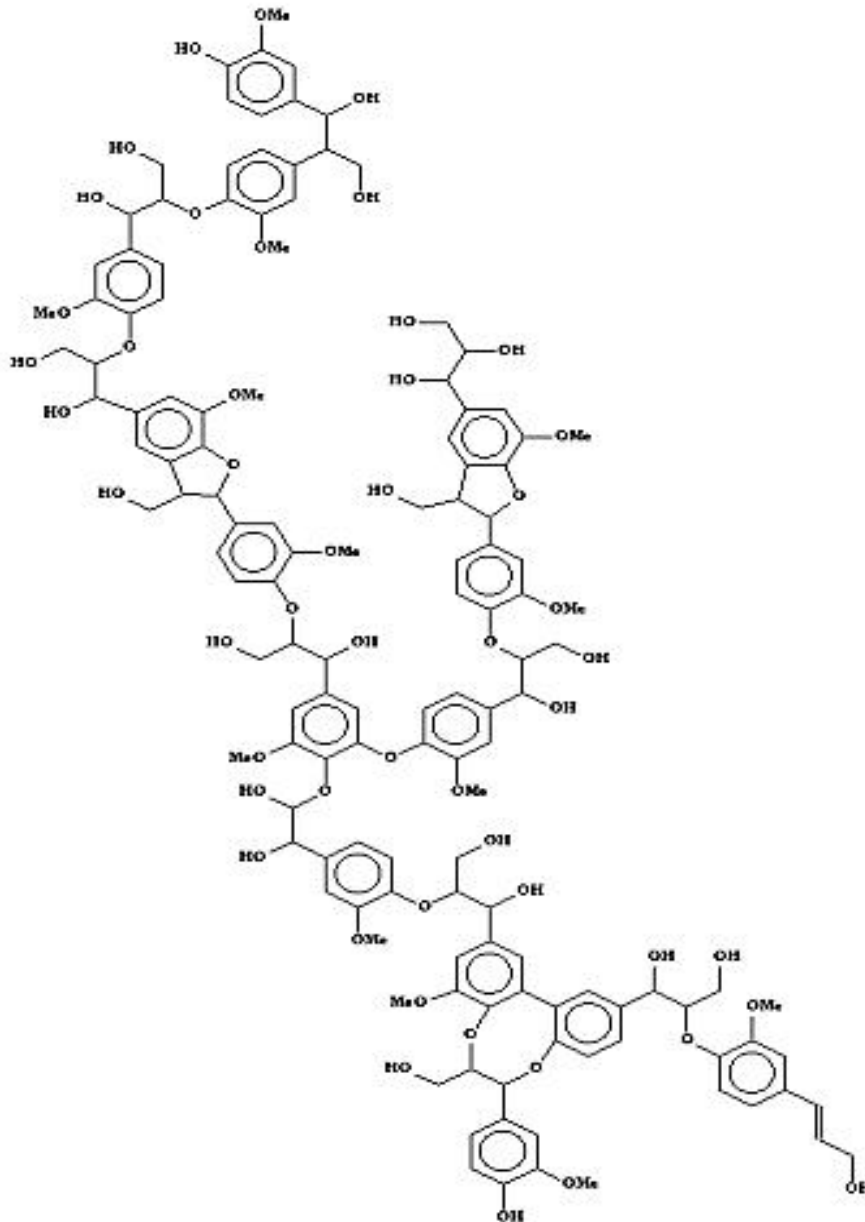


Figure 11: Exemple de structure proposée de la lignine [117]

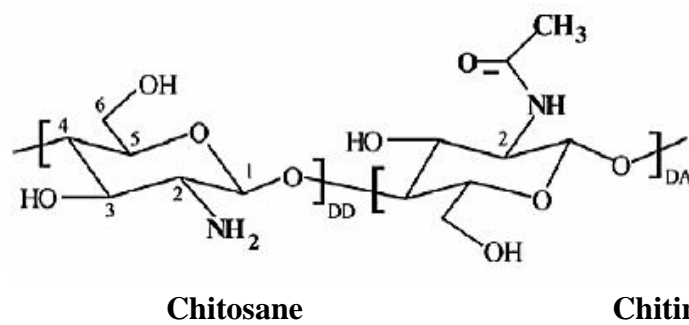


Figure 12 : Structure chimique de la chitine et le chitosane

Les pectines

Les pectines constituent un groupe complexe de macromolécules voisines des hémicelluloses qui sont les d'hétéro polysaccharides. Elles possèdent une structure polymérique dont la chaîne principale est formée par la liaison d'unités acide -D-galacturonique. Le rôle des pectines est mis en évidence de façon plus spécifique par (Lopez-Ramon et al.,1979)[120], lors de l'étude de la fixation des cations métalliques sur les pulpes de betteraves. Ainsi, en raison de la présence de fonctions carboxyliques, l'acide galacturonique confère de bonnes propriétés adsorbantes aux substances pectiques vis-à-vis des ions métalliques en solution aqueuse.

.2. Mécanisme de biosorption

III.2.1. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène lié, aux groupements fonctionnels de la surface cellulaire, aux interactions ions-solvant, et aux interactions décrites par des forces de Van Der Waals [121].

III.2.2. L'absorption/accumulation intracellulaire

La membrane cytoplasmique bactérienne, comme toutes les membranes biologiques, constitue une forte barrière. La perméabilité sélective est directement liée au transport d'ions et de molécules vers l'intérieur de la cellule [121].

Généralement, il existe deux mécanismes d'interaction entre le matériel biologique et le polluant [121]. Le premier mécanisme est dit « actif », lorsque l'interaction se fait entre le polluant et le microorganisme vivant et que des procédés métaboliques sont mis en jeu. Le second mécanisme, « passif », dit physico-chimique, est basé sur l'interaction des groupements fonctionnels de la biomasse avec le polluant.

.2.3. Mécanisme de biosorption bactérienne et structure bactérienne

Structure des Bactéries

Les bactéries sont des organismes vivants unicellulaires procaryotes, dont la structure cellulaire ne comporte pas de noyau. Les bactéries sont ubiquitaires et sont présentes dans tous les types d'écosystèmes mais également avec les êtres vivants.

Les cellules peuvent être sphériques (cocci ou coques), allongées (bacilles, vibrio) ou spirilles. Certains corps bacillaires sont incurvés ou spiralés. Pour se protéger, les bactéries ont développé une paroi cellulaire particulière. La paroi des bactéries contient une molécule originale, le peptidoglycane.

Celui-ci constitue une structure très rigide autour de la cellule, c'est un exosquelette responsable de la forme des bactéries.

Ce réseau est composé de chaînes de glycanes reliées entre elles par des chaînes peptidiques. La densité du réseau de peptidoglycane (PG) permet de distinguer deux types de bactéries : les bactéries à Gram positif et les bactéries à Gram négatif. Selon les cellules bactériennes, différents groupements ont été décelés sur la paroi cellulaire, incluant notamment les groupements carboxylique, phosphatés, aminés et les hydroxyles. En particulier, les groupements aminés sont impliqués dans la chélation de cations métalliques, mais aussi l'adsorption d'espèces métallique ou de colorants au moyen d'interactions électrostatiques ou de liaisons hydrogènes [122].

Les bactéries, peuvent interagir avec les polluants via différents mécanismes. On peut observer une transformation des métaux et/ou des colorants par des processus d'oxydation/réduction ou d'alkylation. Ces transformations modifient généralement la toxicité du polluant d'origine. Les polluants peuvent également être accumulés par des phénomènes d'adsorption passive (indépendante du métabolisme) ou par transport actif à l'intérieur de la cellule (dépendante du métabolisme) [123,124].

.2.4. Biosorption des polluants par les levures

La membrane cellulaire des levures peut être considérée comme le premier site sur lequel les ions métalliques sont adsorbés. La couche extérieure de la membrane cellulaire est constituée par des polysaccharides comme les celluloses, les glycanes, les polyuronides, les mannanes, (Brierley, 1991)[106]. La richesse de ces composants en groupements fonctionnels (carboxyle, amines) leur permet de fixer les polluants métallifères et les colorants [125].

.2.5. Biosorption par les algues

La composition de la membrane cellulaire des algues joue un rôle très important dans la capacité de rétention des métaux lourds ou des colorants. Pour la majorité des algues vertes, la partie extérieure des membranes est constituée par des polymères pectiques associés à la cellulose, alors que la membrane des algues bleu-verts est constituée par la pectine.

Il faut noter que la viabilité des membranes cellulaires des algues peut jouer un rôle important sur sa perméabilité par rapport à certains métaux/colorants en solution. La composition variable des membranes cellulaires des algues pourra servir comme base pour la biosorption sélective de différents métaux/colorants [121].

III.3. Facteurs affectant la biosorption

Plusieurs facteurs peuvent affecter les processus de biosorption. Ceci, inclut le dosage du biosorbant, la concentration initiale du biosorbat, le pH de la solution, la température, temps de contact, la dimension particulière, etc...

Influence du pH

Le pH est un facteur prépondérant dans toute étude de la rétention des polluants. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât [126].

Les résultats présentés dans la littérature, font état de l'influence du pH sur la biosorption des polluants. Cependant, elles n'aboutissent pas à la même conclusion en fonction du biosorbant. Mittelman et Geesey, (1985)[127], ont souligné dans leur étude, l'influence de pH sur la capacité de fixation du cuivre par des polysaccharides issue des bactéries et que l'augmentation du pH diminue la capacité de fixation du cuivre par le polysaccharide. Alors que, Lopez et al. (2000) [128], ont montré que plus le pH augmente, plus la capacité des bactéries à lier les métaux augmente. De ce fait, dans toute étude relative à la biosorption, l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable.

Influence de la masse du biosorbant

La plus part des recherches réalisées sur l'impact du dosage du biosorbant ont montré, que l'augmentation de ce dernier permet d'accroître conséquemment le taux d'élimination des polluants [129-131]. Le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée est grande, ce qui favorise l'adsorption d'importante des polluant. Le choix donc, d'une concentration optimale de l'adsorbant s'avère nécessaire pour minimiser le coût du traitement [130].

Influence de la température

La température joue un rôle important sur le phénomène de biosorption, l'étude de ce paramètre permet d'identifier la nature du mécanisme de la biosorption (la nature exothermique ou endothermique de la réaction [132,133]).

Influence du temps de contact

La durée de contact entre adsorbant et adsorbant implique la détermination du temps nécessaire à l'équilibre adsorption/désorption ou à un état d'équilibre de saturation du support par l'adsorbant. Un temps de contact nécessaire favorise la biosorption et renforce la liaison entre le polluant et l'adsorbant.

Généralement les vitesses de biosorption se caractérisent par une forte adsorption durant les premières minutes de contact, suivie par une adsorption assez lente [133-135].

Influence de la concentration initiale

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité maximale d'élimination du polluant par l'adsorbant. L'influence de ce paramètre sur la capacité de biosorption des différents polluants est largement étudiée et discutée [136-140]. Tous ces auteurs rapportent dans leurs études que la capacité maximale de biosorption augmente avec l'augmentation des concentrations initiales des polluants, par contre le rendement de rétention diminue. Ertugay et Bayhan (2008) [140], ont indiqué dans leur étude, sur la biosorption du chrome par les champignons *Agaricusbisporus*, que le taux d'élimination diminue de 85 à 50% lorsque la concentration initiale du chrome passe de 50 à 125 mg.L⁻¹.

4. Modèle d'équilibre de biosorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe qui relie la concentration à l'équilibre d'un produit adsorbé sur un solide en fonction des concentrations en phase fluide des constituants adsorbables du mélange, pour une température donnée.

Il existe plusieurs façons de distinguer les isothermes d'équilibre d'adsorption. L'IUPAC (International Union of Pure and applied Chemistry) a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gazeuse [141,142] tandis que Giles et Smith (1974) [143] en ont répertorié 4 dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide : les isothermes de type L, S, C et H dont les allures sont présentées dans Figure 13.

➤ *Courbes de type L* (dite Langmuir) :

Elles sont plus fréquentes, l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

➤ *Courbes de type S* (dite sigmoïdale) :

Elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes, à cause d'une attraction latérale.

Ce qui donne une nouvelle couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption.

➤ *Courbes de type H* (dite haute affinité) :

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très haute. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

➤ *Courbes de type C* (dite partition constante) :

Sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même pour n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d . Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur fibres textiles.

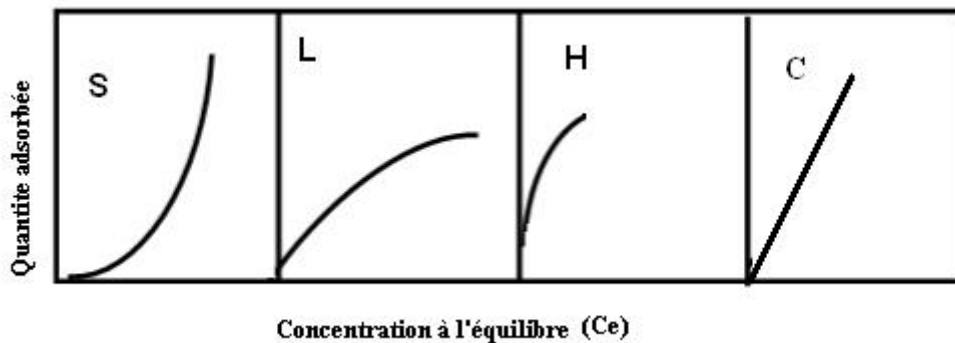


Figure 13 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al., (1976)[143]

.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité de l'adsorbat (mg) fixée à l'équilibre sur un gramme de matériau (q_e (mg/g)), en fonction de sa concentration résiduelle en solution C_e (mg.L⁻¹). Différents modèles ont été mis en place pour quantifier la relation entre q_e et C_e . Depuis les modèles les plus simples élaborés par Freundlich et Langmuir, jusqu'à des modèles plus complexes qui tiennent compte de conditions spécifiques telles que des variations de force ionique ou des effets électrostatiques, ou encore des interactions entre molécules d'adsorbat. [144].

Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1916) [145], le plus ancien et le plus classique. Il est bâti à partir d'une analyse de l'équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules libres en solution. Il s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- Les sites d'adsorption sur le matériau sont indépendants et équivalents,
- Chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule, formant ainsi une monocouche sur la surface,
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

L'équation de Langmuir se présente sous la forme suivante : [145]

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{b q_m}, \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (1)$$

Où

q_m : capacité d'adsorption maximale (mg.g^{-1}), b : constante de Langmuir (L.mg^{-1}),

C_e : concentration résiduelle en solution (mgL^{-1})

Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique de Van Bemmelen [146] et Freundlich [147], cette relation est largement utilisée pour la représentation pratique entre la quantité adsorbée q_e et la concentration résiduelle du soluté. Ce modèle peut s'appliquer à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Où

$1/n$: paramètre de Freundlich, K_f : constante de Freundlich.

Modèle de Toth

Toth (1971) [148] a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale.

L'application de son équation est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches similaire à l'isotherme du BET, qui est un type spécial des isothermes de Langmuir et a une validité très restrictive [149]. L'équation du modèle Toth est représentée par :

$$q_e = \frac{q_m T C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^{mT} \right)^{1/mT}} \quad (3)$$

Avec

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g); C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l), q_M la capacité maximale d'adsorption de Toth (mg/g), K_T et mT sont les paramètres de Toth.

Modèle du Harkin-Jura

L'isotherme d'adsorption du Harkin-Jura (Harkins et Jura, 1944) [150] peut être exprimée par la relation suivante :

$$q_e = \left[\frac{A}{B + \log C_e} \right]^{1/2} \quad (4)$$

Où :

A et B sont des paramètres d'isotherme de Harkin-jura.

La forme linéaire de cette équation est :

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log C_e \quad (5)$$

Modèle de Redlich-Peterson

C'est le modèle mono-soluté à trois paramètres qui est le plus utilisé et le plus cité dans la littérature parce qu'il est supposé pouvoir être appliqué pour une large gamme de concentrations [132]. C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Il a été appliqué à l'adsorption en phase gazeuse et par analogie, son expression en phase liquide est de la forme suivante :

$$q_e = \left(\frac{AC_e}{1 + K_L C_e^n} \right) \quad (6)$$

A (L.mg⁻¹) et K_L (L.g⁻¹) sont les constantes de Redlich-Peterson.

Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin [146], repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement, lors de l'adsorption en phase gazeuse. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. Plusieurs auteurs ont proposé d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant q_e ou q en fonction de $\ln(C_e)$ selon l'expression suivante :

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (7)$$

$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; T : température absolue (en K); Q : variation d'énergie d'adsorption (en J.mol^{-1}); K_T : constante de Temkin (en L.mg^{-1}).

La linéarisation de cette équation donne :

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T) + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (8)$$

Ce tracé permet de déterminer la pente (RT/ Q), puis en introduisant une valeur de q_{\max} (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption Q , et de l'ordonnée à l'origine nous déterminons K_T

Où

$$\frac{q_{\max}RT}{\Delta Q} = B_T \quad (9)$$

B_T (Constante de Temkin)

Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich (1962) [146], est basé sur un développement cinétique sur la base de l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouche. Il est exprimé par la relation suivante :

$$\ln \frac{q_e}{q_{\max}} = \theta = K_e \cdot C_e \exp\left(\frac{-q_e}{m}\right) \quad (10)$$

Avec

K_e , constante d'Elovich (en L.mg^{-1})

Le tracé de $\ln(C_e/q_e)$ en fonction de q_e permet d'obtenir q_{\max} et K_e selon l'expression suivante :

$$\ln \frac{C_e}{q_e} = -\frac{q_e}{q_{\max}} + \ln(K_e \cdot q_{\max}) \quad (11)$$

III.4.2. Modélisation des cinétiques de sorption

La modélisation des cinétiques de sorption est basée sur la représentation que l'on se fait du déterminisme de la sorption selon les trois situations suivantes : [144].

- La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules du soluté et la surface de l'adsorbant.
- La diffusion moléculaire n'intervient pas ; ce qui correspond à des suspensions de particules adsorbantes non poreuses. Il s'agit des modèles basés sur l'énergie des liaisons,

- La vitesse de sorption, à un instant donné, est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination « Driving Force Models » ; ce sont des modèles basés sur la composition des milieux. La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire, il s'agit des modèles de diffusion [144].

La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques qui peuvent être utilisés pour modéliser l'adsorption d'un corps dissous (soluté) sur un adsorbant (solide). Ces modèles cinétiques sont utilisés afin d'interpréter les données expérimentales [145, 151, 152, 154, 156].

- *Modèle réversible du premier ordre*

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo-ordre 1 a été proposé par Lagergren en 1898[151]. Il a été supposé, que la vitesse de sorption à l'instant test proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit :

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (12)$$

Où

k_1 : constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1})

- *Modèle cinétique du deuxième ordre*

Développé par Ho et McKay (1998)[152], pour traduire l'existence d'un équilibre entre l'espèce en solution et l'espèce adsorbée. Le modèle pseudo-ordre 2 est exprimé par l'équation :

$$\frac{dq(t)}{dt} = K_2 (q_e - q)^2 \quad (13)$$

q_t : quantité de soluté adsorbée au temps t , k_2 : constante cinétique ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Après intégration, on obtient l'équation :

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (14)$$

Cette équation s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo ordre 1 pour de nombreux biosorbants [135].

- *Modèle de transfert de matière externe*

Généralement il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux :[153] :

- Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante ;
- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macros pores ;
- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

La concentration à la surface du matériau dépendra de la diffusion à travers la couche limite (étape 2). Le modèle proposé par Weber et Morris (1963) [154] et Ho et McKay, (1998)[152], suppose que la concentration du métal à la surface (C_s) est négligeable à $t=0$, et par conséquent la diffusion intraparticulaire est négligeable. Le coefficient de transfert de matière est alors défini par la relation [154] :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = SA(C - C_s) \quad (15)$$

Avec :

C : concentration du soluté dans le liquide ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), C_s : concentration du soluté dans la particule solide ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), A : surface spécifique par unité de masse de biosorbant ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), k : coefficient de transfert de masse externe ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), q : quantité en (mg) du soluté adsorbé par (g) de biosorbant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

D'après Spahn et Schlunder [155], dans le cas d'une diffusion externe, la variation de la concentration du soluté en phase liquide obéit à l'équation suivante :

$$\frac{dC}{dt} = -\beta \cdot S \cdot (C - C_s) \quad (16)$$

Avec :

S : surface spécifique de la particule par unité de volume de la solution ($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$). Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$S = \frac{6C_B}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad (17)$$

Où

d_p : diamètre de la particule (m), ρ_{app} : masse volumique apparente de la biomasse ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

À $t \rightarrow 0$, $C_s \rightarrow 0$ et $C = C_0$, l'équation (16) devient :

$$\left[\frac{dC}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = -\beta S C_0 \quad (18)$$

Le terme $\beta.S$ est déterminé à partir de la pente de la courbe représentant la variation de en fonction du temps t, selon l'équation :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = \beta_L * S * t \quad (19)$$

C_0 : concentration initiale du soluté dans la solution (mg.L^{-1}),

➤ *Modèle de transfert de matière intraparticulaire*

Pour un grain poreux, les ions de tailles inférieures à celles des pores peuvent migrer à l'intérieur du grain. Le transport sera donc dépendant de la diffusivité moléculaire des ions et des caractéristiques des pores. La diffusion obéit à la deuxième loi de Fick. Les modèles se réfèrent aux théories développées par Weber et Morris (1962) [156]. L'expression cinétique de diffusion intraparticulaire est souvent représentée simplement par :

$$C_t = C_0 - k_W * t^{1/2} \quad (20)$$

Où

$$q_t = \left(\frac{m}{V} \right) * k_W * t^{1/2} \quad (21)$$

k_W : constante (ou coefficient) de Weber

Ou par :

$$q_t = K_W * t^{1/2} + X \quad (22)$$

K_W : Coefficient de diffusion global dans la particule solide ($\text{mg.g}^{-1}.\text{s}^{-1/2}$), q: La quantité du soluté adsorbé (mg) par (g) de biosorbant, X : Constante), t : temps en($\text{s}^{1/2}$).[157]

CHAPITRE IV

Matériels et méthodes

VI.1. La pouzzolane

La pouzzolane, est une roche volcanique, scoriacée, essentiellement strombolienne et basique, de composition basaltique, de couleur noire au rouge selon le degré d'oxydation du fer présent (magnétite ou d'hématite).

Cette roche siliceuse éruptive la partie cristalline dépend de gisements d'où elle extraite, elle représente entre 80 et 100 % du volume de solide.

Ce matériau support a été choisi dans nos essais pour des critères d'ordre économique et pratique, comme le coût et la facilité de son obtention, d'une part et d'autre part pour ses caractéristiques intéressantes à l'immobilisation des cellules microbiennes par adsorption soulignées dans les études Bibliographique en particulier de (Menoret, 2001 et Meziane, 2006) [158,159].



Figure 14 : Roche pouzzolane

IV.2. Caractérisation du support

Avant l'utilisation de la pouzzolane dans le processus de l'immobilisation et dans un souci permanent d'optimisation de sa capacité de fixation, ce matériau a subi des prétraitements physiques et chimiques.

Préparation des grains

La pouzzolane, utilisée comme adsorbant et matériau support, nous a été fournie par l'entreprise de ciment "E.C.D.E Chlef "sous forme de caillou, Cette pouzzolane provient du gisement d'El Kelkoul (beni-saf-Algérie).

Pour la préparation de la granulométrie désirée, les roches ont été traitées par deux méthodes différentes :

a) Première méthode

- Concassage des roches de la pouzzolane en morceau par un mortier ;
- Broyage des morceaux de la pouzzolane dans un broyeur à boulets ;
- Tamisage à l'aide des tamis permettent de cueillir des particules de granulométrie compris entre 3 et 5 mm ;
- Lavages répétés avec l'eau de robinet pour enlever la poussière suivi d'un séchage ;
- Afin d'éliminer toute substance contenue dans la pouzzolane susceptible de se solubiliser dans le milieu réactionnel, la pouzzolane est traitée par rinçage à l'eau distillée, puis immergée dans l'alcool 96 % pendant 24 heures. Ensuite, elle est rincée à l'eau oxygénée afin d'éliminer toute trace restante d'alcool ;
- Après plusieurs rinçages à l'eau distillée, le support est séché à 102°C dans une étuve pendant une nuit, jusqu'à poids constant. Enfin, la pouzzolane est stérilisée à 150°C pendant 30 minutes.

b) Deuxième méthode

En plus du lavage à l'eau distillée, le support est traité à l'acide sulfurique H_2SO_4 à 2% en volume pour éliminer toute impureté résiduelle dans les pores pour l'incuber par la suite à une température de 110°C pendant 24 heures. Le support est plongé dans une eau distillée jusqu'à neutralité du pH. Après, l'adsorbant est trempé une deuxième fois dans une solution de $NaHCO_3$ jusqu'à élimination totale de toute trace d'acide résiduel. Ensuite, le support est séché durant 12 heures dans un four à 110 °C pour subir, en définitive, un refroidissement à la température ambiante dans un dessiccateur (Kadirvelu et al., 2001) [160].

IV.2.1. Détermination de la masse volumique et la densité

La masse volumique

La masse volumique apparente de la pouzzolane est mesurée selon la méthode décrite par Baize, 2000 [161]. Cette mesure prend en compte l'estimation du volume, et les vides ménagés par la porosité du matériau. La masse volumique s'exprime en $kg.m^{-3}$.

La détermination de la masse volumique apparente consiste à introduire une masse m_s de la pouzzolane, dans un volumétre de volume V_1 égal à 500 ml. La masse volumique apparente est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m_s}{V_2 - V_1} \quad (23)$$

Avec :

ρ_{app} : masse volumique apparente (g.cm^{-3})

m_s : masse de la pouzzolane en (g)

V_2 : le volume (pouzzolane + eau)

V_1 : le volume initial d'eau

La densité

La densité égale au rapport entre la masse volumique apparente de la pouzzolane et celle de la masse volumique de l'eau.

$$d = \frac{\rho_s}{\rho_e} \quad (24)$$

ρ_s : masse volumique apparente du pouzzolane (g.cm^{-3})

ρ_e ; masse volumique de l'eau (g.cm^{-3})

La densité du matériau support est $d = 1,02$

IV.2.2. La porosité apparente du matériau

La porosité est déterminée par la méthode décrite par Baize,2000 [161]

$$H_v = \frac{G_{ab} - G_s}{V_s} \quad (25)$$

Où :

G_{ab} : est la masse absorbante.

G_s : est la masse sèche d'échantillon.

V_s : est le volume apparent du matériau.

$H_v = 0,45$

IV.2.3. Diamètre des grains utilisés pour l'immobilisation

L'analyse de la distribution granulométrique a montré que le diamètre des grains utilisé est compris entre 3,14 et 5 mm. Le diamètre des grains été choisi afin d'éviter le colmatage du bioréacteur et pour favoriser la fixation des cellules.



Figure 15 :Aspect des grains du support utilisé dans le bioréacteur

IV.2.4. Préparation de la pouzzolane et la bentonite (poudre)

a) La pouzzolane

Les grains de la pouzzolane préalablement préparées, ont subi le traitement physique suivant

- ❖ Un broyage, dans le but d'obtenir d'un matériau homogène, avec des diamètres inférieurs à 2 mm.
- ❖ Un tamisage : Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été réalisé dans un secoueur de marque RETSCH-5657 HAAN W), à travers un certain nombre de tamis de dimensions de mailles différentes (comprise entre 50 et 160 μm). Les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis de 100 μm ont été considérés pour les essais d'adsorption.

b) La Bentonite

La bentonite brute utilisée au cours de notre travail est une argile prélevée du gisement de M'Zila (Mostaganem). Elle nous a été fournie à l'état finement broyé et tamisé au diamètre désiré (inférieur à $<160 \mu\text{m}$) par un autre groupe de recherche (Youss et Mehallebi). Cette bentonite calcique, est de couleur gris clair, légèrement bleuâtre à l'état sec et verdâtre à l'état humide.

IV.3. Les Caractéristiques physico-chimiques de la pouzzolane

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de pouzzolane provenant du gisement d'El Kelkoul (beni-saf-Algérie). Les principales caractéristiques de cette pouzzolane sont regroupées dans le Tableau (IV.1 et IV.2) respectivement.

IV.3.1. Détermination de la surface spécifique

La mesure de la surface spécifique de la pouzzolane est déterminée selon la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Le principe de cette méthode repose sur l'adsorption de molécules d'azote, donc de molécules de dimension moléculaire connue, à la surface d'un solide en couche monomoléculaire.

En déterminant le nombre de molécules nécessaire pour former la monocouche, on peut accéder à l'aire spécifique SBET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) du matériau. La mesure est réalisée avec un appareil Micrométriques ASAP 2010, par isotherme à (77 K), au laboratoire chimie physique de l'université USTHB à Alger. Afin d'éviter tout changement de structure, l'échantillon a préalablement été dégazé à 160°C.

Les résultats relatifs à cette analyse sont regroupés dans le Tableau (IV.1)

Tableau (IV.1) : Caractérisation physiques de la pouzzolane et la Bentonite. [162]

Adsorbant	Surface spécifique (m^2/g)	Volume des pores (cm^3/g)	Diamètre des pores D pores (Å)
Pouzzolane	4	0.011	109.58
Bentonite	39.84	0.062	62.33

D'après ces résultats, on remarque que la surface spécifique de la bentonite est 10 fois plus grande que celle de la pouzzolane, Ceci est probablement dû à la compacité de la bentonite par rapport à la pouzzolane.

Tableau (IV. 2): Analyse chimique (en % massique) de la pouzzolane et Bentonite. [162]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	PAF*
Pouzzolane	46,10	17,40	10,60	10,40	3,80	3,50	1,50	0,40	4,41
Bentonite	65,20	17,25	1,20	5,00	3,10	3,00	1,70	-	3,55

*PAF: perte au feu à 900 °C

IV.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface de la pouzzolane, bentonite et colorant, une analyse par spectroscopie infrarouge de leurs structures a été étudiée.

Les spectres FTIR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Thermo Nicolet Avatar 320 sur une gamme de 500 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2cm^{-1} . Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids).

Les spectres obtenus pour les trois matériaux à l'état brut sont présentés sur les Figures (15-17). Les fréquences de vibrations et leurs groupements correspondants sont présentés dans le Tableau (IV.3).

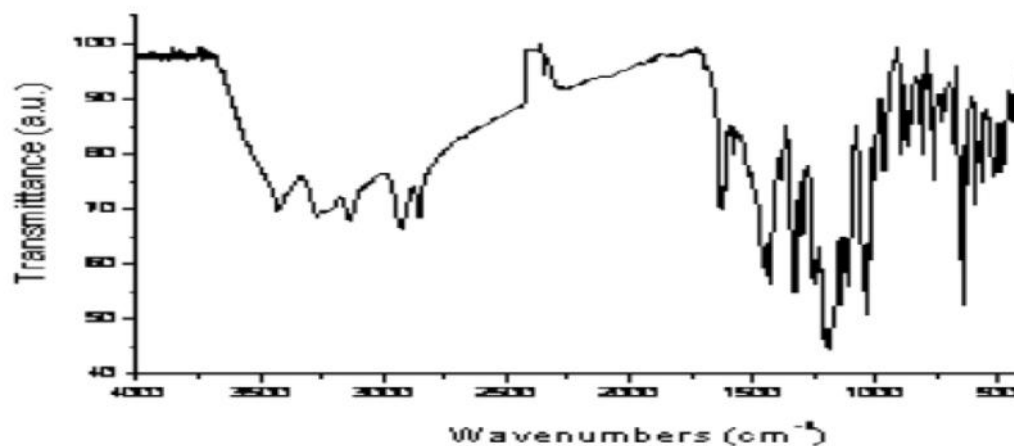


Figure 16 : Spectre IRTF du colorant E5R

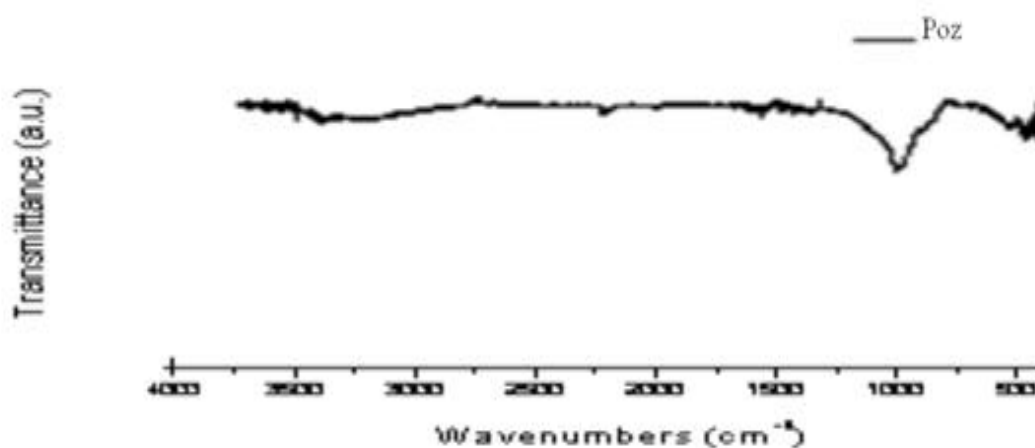


Figure 17 : Spectre IRTF du Pouzzolane

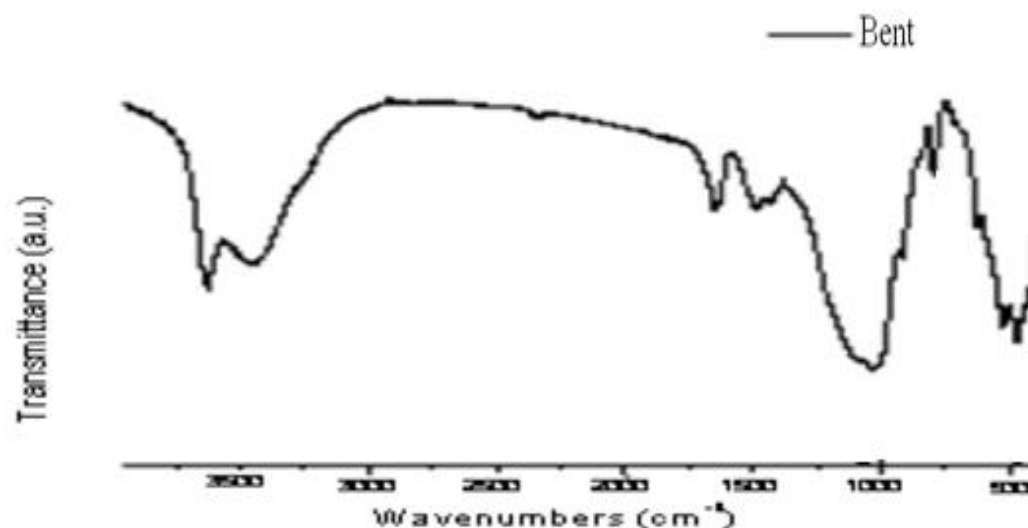


Figure 18 : Spectre IRTF du Bentonite

Tableau (IV.3) : Attributions des bandes IR existants dans les deux matériaux étudiés

Liaison	Nature	Fréquences (cm ⁻¹)		
		Bentonite	pouzzolane	colorant
O-H, N-H	élongation	3440,2	3450	3450
C-H	élongation	-	-	3300
C-H	élongation	-	-	2930
CO ₂		2400	2400	-
C=C	élongation	-	-	1666
C=O	élongation	1640	1640	-
C=C	élongation	-	1465	-
C-NO ₂	élongation	-	-	1361
C-O , C-O	élongation	-	-	1055-1222
Si-O	élongation	1100	1100	-
Si-O-Al, Si-O-Mg	élongation	-	560	-

Les spectres de bentonite et pouzzolane présentent une large bande dans la région de 3674 – 3200 cm^{-1} qui est assignée à la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles OH^- (carboxyle, phénols ou alcools). Dans la même région, un maximum vers 3450 cm^{-1} est observé sur le spectre du colorant ce qui confirme l'existence des groupements fonctionnels lié aux groupements amines (NH). Deux bandes à 3300 et 2930 cm^{-1} caractérisent généralement les vibrations d'élongation des liaisons C-H dans les alcynes et les composés aliphatiques, Ces groupements sont indétectables pour les deux adsorbants.

La bande d'absorption qui se trouve à 1640 cm^{-1} dans le spectre des adsorbants c'est la bande caractéristique de la liaison C=O attribuée au groupement amide ou acide. La bande 1465 cm^{-1} est assignée à la vibration par élongation du groupement C=C aromatique des alcènes pour la pouzzolane par contre ce dernier est inexistant sur la bentonite. Selon Bouras et al., 2003, les bandes enregistrées à 1100 et 560 cm^{-1} dans la bentonite et la pouzzolane correspondent aux vibration des liaisons Si-O, Si-O-Alou Si-O-Mg [163].

IV. 4. Caractérisation et composition des eaux utilisées

IV. 4.1. Eau usée synthétique

Nous avons utilisé une eau usée synthétique présentant une composition similaire a celle des eaux usées. Le milieu est préparé avec différentes concentrations en sucres. L'azote et le phosphore sont ajoutés sous forme de sels ; de nitrate d'ammonium, de peptone de caséine et triphosphate en respectant les rapports C/N =10 et, C/P =50. La solution est préparée dans l'eau de robinet, l'ensemble est stérilisé par microfiltration sous vide par passage sur une membrane microporeuse en acétate de cellulose de porosité 0,22 μm .

La composition chimique de l'eau de robinet utilisé dans la préparation d'eau synthétique, est donnée dans le Tableau (IV.4).

Tableau (IV.4) : La composition chimique de l'eau de robinet (ADE)

Paramètres	TH (mg/l)	TAC (mg/l)	Ca^{+2} (mg/l)	Mg^{+2} (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)	NO_2^- (mg/l)	SO_4^{-2} (mg/l)	Chlorures (mg/l)	pH
Valeurs	146	60,5	128,46	18	0,02	0,315	390	250	6,5-7

IV. 4.2. Eau d'ensemencement

La préparation de l'inoculum consiste à faire adapter des souches bactériennes dans le milieu à traiter en aérobiose. Ce milieu permet leur croissance afin d'obtenir des concentrations élevées en biomasse. Afin de mener cette opération, nous avons ensemencé le milieu synthétique par une eau usée prélevée de la STEP (Station de Traitement...) de la ville de Chlef. Les principales caractéristiques de cette eau sont regroupées dans le Tableau (IV.5). La croissance en aérobiose est assurée dans un petit réacteur agité en verre muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau, à température ambiante ($22\pm 2^\circ\text{C}$), pendant 24h. L'agitation est assurée par un barreau magnétique introduit à l'intérieur du bioréacteur tournant à une vitesse de 70 tours /mn. Cette façon de faire permet simultanément l'agitation et la diffusion de l'oxygène dans le milieu. Il est à noter que le contrôle de la température a été effectué par simple lecture au thermomètre.

Tableau (IV.5) : Les caractéristiques de l'effluent Prélever de la STEP Chlef

Paramètres	Concentration
DCO	240 mg.L ⁻¹
DBO	77,8 mg.L ⁻¹
Nitrite NO ₂ ⁻	0,2 mg.L ⁻¹
Nitrate NO ₃ ⁻	4 mg.L ⁻¹
Ammonium NH ₄ ⁺	46,80 mg.L ⁻¹
Orthophosphate PO ₄	15 mg.L ⁻¹
Phosphate total	16,25 mg.L ⁻¹
MS à 150 °C	171 mg.L ⁻¹
MS à 600 °C	76 mg.L ⁻¹
ASR	IND
Coliformes totaux /100ml	NPP 5x10 ³
Levures /ml	40 colonies
Moisissures /ml	50 colonies
UFC	7x10 ⁷

IV.5. Immobilisation

La fixation des microorganismes sur le support solide est effectuée en utilisant un inoculum (eau usée urbaine) composé d'une microflore naturelle et variée, contenant essentiellement des chimio-organotrophe (bactéries, levures et moisissures). 60g de la pouzzolane est immergé dans une solution contenant 40ml de l'eau usée urbaine et 160 ml de l'eau synthétique.

Le réacteur est laissé en régime statique pendant 24 heures (avant l'ajout des polluants) pour obtenir un support avec un taux de fixation adéquat et un bon développement microbien. Les microorganismes immobilisées sur la pouzzolane forment ce que l'on appelé "lit bactérien".

Calcul de la biomasse fixée sur la pouzzolane

Pour le calcul de la biomasse fixée sur la pouzzolane nous avons suivi la méthode décrite par Meziane(2008), qui consiste à faire une différence des poids de la masse de la pouzzolane avant l'immobilisation et celui après l'immobilisation (l'équation 26) [159].

Une masse connue du lit bactérien est mise dans un creuset préalablement taré, que l'on passe dans une étuve à 105°C pendant 24 heures, la masse obtenue est notée (M_1). La deuxième étape consiste à mettre le creuset avec le résidu séché au four à 550°C pendant deux heures. A la sortie, il est de nouveau pesé (M_2). La biomasse fixée est calculée en faisant la soustraction entre les différentes masses avant et après minéralisation. La valeur obtenue correspond à la biomasse fixée. Elle pourra être exprimée comme suit :

$$M = (M_1 - M_2) \quad (26)$$

Avec :

M_1 : la masse du lit bactérien après séchage (g) ;

M_2 : la masse du lit bactérien après minéralisation(g) ;

M : la masse de la biomasse fixée (g).

IV.6. Méthodes de dosage

Le dosage des deux polluants est effectué par spectrophotométries UV-Visible (OPTIZEN 2010).

Le chrome est analysé par la méthode du diphenylcarbazide. Le complexe formé adsorbe à 540nm (Shakoori et al. 2000)[164].

Le colorant utilisé provient de l'unité SOITEX de Tlemcen. C'est un produit à dénomination commerciale codée. Les caractéristiques physicochimiques de ce colorant ne sont pas publiées par les fournisseurs. La détermination du point isobestique du colorant a donné une longueur d'onde de 504 nm.

IV.6. Etude statique

IV.6.1. Etude de l'adsorption des polluants

Les expériences sont menées en utilisant des suspensions agitées à 100tr/min. Des quantités précisément pesées des adsorbants, 100 mg de pouzzolane et de bentonite à 100 µm pour le colorant, et 60g de pouzzolane (entre de 3 et 5mm) pour le chrome. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers à la température ambiante $20 \pm 2^\circ\text{C}$. La suspension est ensuite centrifugée à 3000 tr/min, puis les surnageants sont analysés par spectrophotométrie UV-visible aux longueurs d'onde adéquates.

Influence du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 2, 4, 6, 8. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 100 mg de bentonite ou de pouzzolane à 300 ml de la solution du rouge bimaacrid à température constante. Les valeurs du pH initial des solutions colorées ont été ajustées par des solutions de NaOH (0,1N) et HCl (0,1N). Les mesures ont été effectuées avec un pH-mètre modèle HACH.

Influence de la concentration initiale

Une quantité bien déterminée des différents adsorbants est mise en contact, dans des erlenmeyers de capacité de 500ml, avec différentes solutions de colorant à des concentrations variables allant de 10 à 100 mg.L⁻¹.

Les isothermes d'équilibre de l'adsorption

Les isothermes sont établies à la température ambiante.

La quantité (q_e) du colorant ou du chrome adsorbée à l'équilibre est donnée par la relation suivante :

$$q_e = (c_0 - c_e) \frac{V}{m} \quad (27)$$

Avec :

q_e : quantité de polluant adsorbé par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}) ;

C_0 : concentration initiale du polluant (mg.L^{-1}) ;

C_e : concentration résiduaire à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;

V : volume de la solution (L), m : la masse de l'adsorbant (g).

Les rendements d'élimination de chaque polluant ont déterminés par la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (28)$$

IV.6.2. Etude de la Biosorption

Dans cette partie étude nous avons exploité la capacité d'une biomasse adaptée, utilisée de deux manières :

- Biomasse libre en solution
- Biomasse fixée sur la pouzzolane

L'étude de l'effet des différents paramètres a été effectuée de la même manière pour les deux biomasses.

Cinétique de biosorption

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbant choisi (le Chrome VI et le colorant rouge bimacid) au bout de 6 jours d'agitation.

Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps de 24 heures.

Les expériences de biosorption se déroulent à une température ambiante. La quantité (q_e) du polluant adsorbée à l'équilibre et le rendement d'élimination sont calculés par les équations 27 et 28.

a) Influence de la vitesse d'agitation

L'expérience a été réalisée en système batch. On mélange 60 g du lit bactérien avec la solution de colorant (300 ml), en faisant varier la vitesse d'agitation de 50 à 160 tr/min. Le surnageant est analysé à intervalle de temps déterminé.

b) Influence de la concentration initiale

L'effet des concentrations initiales en colorants ou en chrome a été mis en évidence en variant les concentrations de 10 à 100 mg/L en chrome et de 10 à 120 mg/L en colorant.

c) Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée uniquement pour le colorant. En effet, les suspensions sont agitées dans un bain marie thermostaté à : 22, 25, 30 et 35°C.

IV. 7. Etude Dynamique

IV.7.1.Description du bioréacteur

Le dispositif expérimental est composé d'un bioréacteur à lit fixe, une colonne à double enveloppe, une pompe, et un bac de stockage. Le bioréacteur et le bac de stockage sont en polychlorure de vinyle (PVC) transparent. Ce matériau, étant résistant aux produits chimiques, est choisi car il permet de visualiser les écoulements, les niveaux des fluides à l'intérieur du bac et du bioréacteur ainsi que d'apprécier l'aspect du lit fixe.

La colonne est de 85 cm de hauteur, 3,5 cm de diamètre interne et 4 cm de diamètre externe, sur laquelle nous avons réalisé différents niveaux de prélèvement. Le bac de stockage est de capacité de 10 litres. L'ensemble des éléments qui rentrent dans la constitution du bioréacteur et la synoptique général de dispositif expérimental est présenté sur la Figure 19.

Dans le cas du colorant nous avons adopté le même dispositif sauf la colonne utilisée est de 2,5 cm de diamètre interne et de 3 cm de diamètre externe.

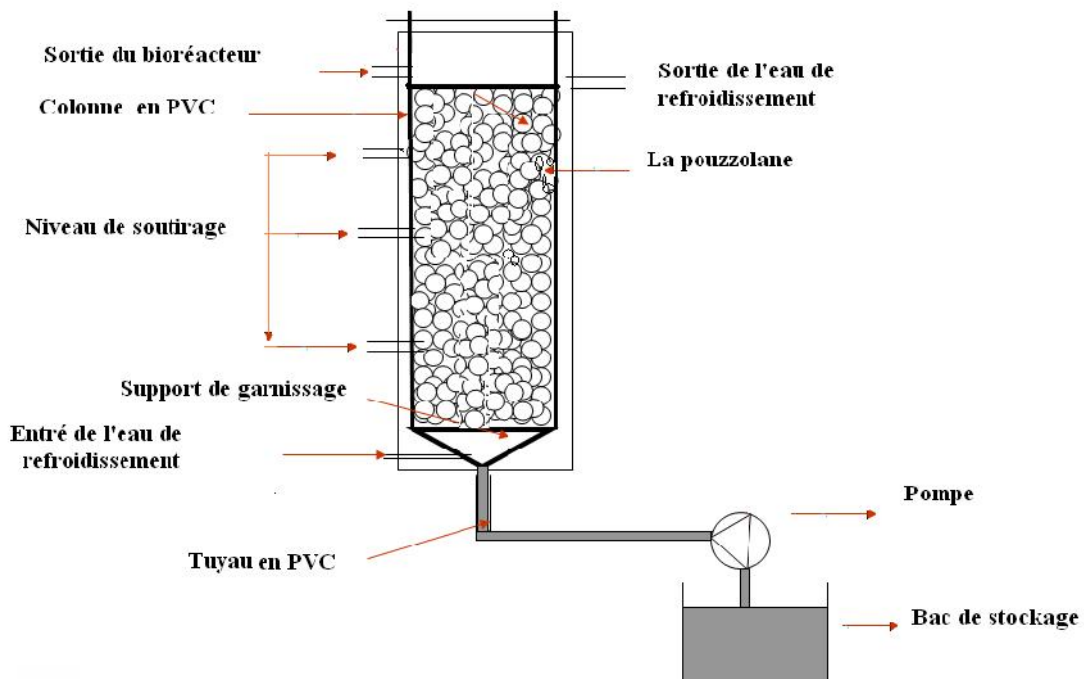


Figure 19 : Dispositif expérimental de la biosorption en régime dynamique

Principe de fonctionnement

Le principe consiste à faire circuler l'eau à traiter en écoulement ascendant, sur un garnissage poreux accumulé sur une hauteur donnée. L'alimentation en eau usée du bioréacteur est réalisée au moyen d'une pompe péristaltique de type Prominent, modèle E2100, ayant un débit compris entre 0,5 et 60 mL.min⁻¹. Comme il est indiqué sur la Figure 19, la pompe assure en continu, l'alimentation du bioréacteur en effluent l'eau du bac de stockage. Le bioréacteur est équipé d'une double enveloppe en PVC transparent, de 1cm d'épaisseur remplie d'eau et reliée à un cryothermostat permet de réguler la température.

Inoculation de bioréacteur

L'inoculation du garnissage est réalisée par la mise en recirculation, de l'eau usée synthétique pendant 48 h, à une température de 22°C. Le débit d'alimentation ainsi que le temps de séjours sont définis afin d'assurer le maximum transfert de la matière organique et inorganique de l'effluent à la biomasse fixée.

Le bioréacteur est alimenté par le bas, et il est constitué d'une boucle ouverte (l'entrée et la sortie ne sont pas reliées) ; le débit étant réglé par une pompe péristaltique. Néanmoins, afin d'assurer une immersion totale, du lit un ajout supplémentaire de l'affluent est assuré par rapport au volume réel du bioréacteur.

IV.7.2. Paramètres d'étude de la biosorption

Influence du débit d'alimentation

Pour cette étude nous avons fixé respectivement la concentration initiale du chrome et du colorant à 10 et 20 mg.L⁻¹, les hauteurs du lit étant de 30 et 48 cm. Ensuite nous avons varié le débit d'alimentation de 2,5 ; 4 et 10 mL.min⁻¹ pour le chrome et de 1 ;2 et 4mL.min⁻¹ pour le colorant.

Influence de la hauteur du lit

Cette expérience a été réalisée en faisant varier la hauteur du lit de l'adsorbant en maintenant fixe le débit d'alimentation. Les différentes hauteurs sont situées, au différents niveau de soutirage : 30, 45,60 et 75cm pour le cas du chrome et 48,60 et 72 pour le cas du colorant.

Influence de la concentration initiale des polluants

Afin de déterminer l'efficacité de la biomasse fixée vis-à-vis de la variation des charges appliquées, nous avons fait varier les concentrations initiales des différents polluants (chrome VI et le colorant), sans variation de débit et d'hauteur.

Les concentrations choisies sont de 5, 10,15et 20 mg/L pour le chrome et 40,60,80 et 100 mg.L⁻¹.

Influence de la concentration du glucose

Pour le chrome, la concentration initiale du glucose de varie de 10 à 2,5 g.L⁻¹. Pour le colorant la concentration du glucose reste constante.

IV.8. Analyse microbiologique

Les coliformes

Les coliformes sont les entérobactéries provoquant la fermentation du lactose avec production de gaz. Le principe de leur mise en évidence et de leur dénombrement consiste à ensemencer par un volume de l'échantillon, ou de sa dilution, un milieu sélectif (milieu BLBVB) dans une série de trois tubes munis d'une cloche de DURHAM (rétention du gaz).

La composition du milieu de culture utilisé est conforme aux : « standards methods for the examination of water and wastewater (1975) et de l'ISO (1975) et aux normes DIN 10172 et aux normes Algériennes (N.A, 10.96.66). Le milieu sélectif utilisé est le Bouillon lactose au vert brillant et à la bile 2 % (BLBVB). Pour la détermination des coliformes on prend un volume de 1ml de l'échantillon (prise d'essai) à l'aide d'une pipette et on la diluer dans 9ml d'eau distillé stérile ; la nouvelle solution en la diluant de la même façon. On répète l'opération jusqu'à l'ordre de dilution désirée (dans notre cas la dilution et d'ordre 3).

On transfert en suite à l'aide d'une pipete stérile trois fraction 1ml et 0.1ml de la dilution la plus petit jusqu'à la plus élevé dans des tubes contenant 10 ml de milieu sélectif (simple concentré). De la même façon on transfert 10ml des séries de dilution dans des tube contenant 10 ml de milieu sélectif (double concentré).

Les tubes sont incubés dans une étuve réglée à $37 \pm 1^\circ\text{C}$ durant $48 \pm 2\text{h}$. Après l'incubation, le virage de l'indicateur coloré (au jaune) ainsi que la présence de gaz dans la cloche indique leur présence. Le nombre le plus probable (NPP) est déterminé par l'utilisation de la table de Mc Grady (annexe).

Les bactéries sporulées anaérobies sulfito-réducteur (ASR) totaux

Leur détection et numération est basée sur leur faculté à croître en anaérobiose en réduisant les sulfites en sulfures. L'ensemencement d'un milieu viande foie (VF) gélosé en tube et l'incubation à 44°C pendant 72 heures donnent des colonies entourées d'un halo noir de sulfure.

Le comptage de ces colonies détermine leur nombre (N.A 08.97.59). Le dénombrement des (A SR) consiste à transférer à l'aide d'une pipette stérile un volume de 20ml et 1 ml de l'échantillon analysé dans deux tubes à essai de dimension (18 x1.8cm). Le milieu préparé de gélose (V.F)est coulé dans chaque tube. Les tubes sont agités sans aération par mouvement circulaire dans un souci de créer l'anaérobiose. Par la suite les tubes sont bouchés par du coton cardé et incubé dans l'étuve à une température de $46 \pm 1^{\circ}\text{C}$ durant 72 heure.

Les levures et moisissures

L'ensemencement du milieu sélectif OGA (oxytetracycline glucose agar) en boîte de Pétri et incubation à 22°C pendant cinq jours permet le dénombrement des colonies de levures et de moisissures. L'addition de l'oxytetracycline élimine la croissance bactérienne en faveur des champignons (N.A 00.99.61).

Le principe de la présente méthode consiste à ensemer en surface du milieu de culture (coulé dans des boîtes Pétri solidifié et séché au préalable), 0.1 ml de l'échantillon transférer à l'aide d'une pipette stérile. L'inoculum est ensuite étalé sur toute la surface. Les boîtes ensemencées sont incubées dans une étuve à 22°C durant 4 à 5 jours.

Les germes totaux

L'ensemencement en profondeur du milieu culture sélectif PCA (Plat count agar) dans des boîtes de Pétri, avec une quantité déterminée de l'échantillon et incubation à 22°C pendant trois jours permet le dénombrement des colonies formés (UFC) par millilitre d'échantillon (ISO 8199).

Le principe de la présente méthode consiste à transférer à l'aide d'une pipette stérile un volume de 1 ml de l'eau analysé ou de sa dilution dans des boîtes pétri de 90 mm à 100 mm de. Le milieu (PCA) préalablement fondu et refroidi à 45°C , est ajouté dans chaque boîte, et mélanger avec précaution par rotation lente, après solidification. En suite les boîtes ensemencées sont incubées dans une étuve à 22°C durant 3 jours.

Après incubation, les boîtes pétries qui présentent un nombre de colonie entre 25 et 200, sont considéré comme positif.

CHAPITRE V

Elimination du Chrome

Résultats et Discussion

V.1. Etude en réacteur discontinu

V.1.1. Etude de la capacité d'adsorption de la pouzzolane

La pouzzolane est le matériau support pour la population bactérienne et ne doit pas, ou peu, réagir ni avec le chrome ni avec le colorant. La caractérisation de la pouzzolane a révélé une surface spécifique très faible ($4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), une structure macroporeuse (diamètre de pore $109,58 \text{ \AA}$) et la présence d'oxyde de fer (10,5 % en masse). Il est donc impératif de mesurer la capacité d'adsorption de la pouzzolane vis-à-vis du chrome.

Cette étude sera dans un premier temps menée dans des réacteurs discontinus puis réalisée sur un bioréacteur garni de pouzzolane.

Les essais d'adsorption sur la pouzzolane à une granulométrie entre 3 et 5 mm, sont réalisés avec une solution à $10 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cr (VI)}$. Il y a lieu de noter que le support a subi, en premier lieu, une stérilisation et en deuxième lieu un traitement chimique à l'acide sulfurique 2%.

Les résultats obtenus dans le cas de l'utilisation du support stérilisé (Figure 20), montrent que l'élimination du chrome est insignifiante, laquelle est visualisée par une concentration initiale quasi invariable dans le temps. En effet, la concentration n'est guère descendue en dessous de $9,75 \text{ mg.L}^{-1}$, montrant ainsi la faible capacité d'adsorption du support qui est de l'ordre de $0,62 \text{ } \mu\text{g Cr(VI).g}^{-1}$.

Le traitement chimique préalable semble avoir un effet positif sur l'adsorption du chrome (Figure 21). Cela s'est traduit par la diminution de la concentration initiale de 10 à $8,1 \text{ mg.L}^{-1}$, ce qui est équivalent à une capacité d'adsorption de $4,75 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$. Le traitement physico-chimique a permis d'éliminer les impuretés existantes à la surface du matériau.

L'allure de la courbe permet de mettre en évidence deux zones :

- la première partie révèle une adsorption relativement importante avec des taux de l'ordre de 10 % au bout de 72 h.

- la deuxième se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les quantités adsorbées et celles désorbées.

Ces résultats sont en accord avec ceux d'Ajouyed et al.,(2011)[165], qui ont rapporté dans leur étude, sur l'adsorption du chrome hexavalent par la kaolinite et l'illite, que les argiles présentent des capacités d'adsorption faibles vis-à-vis de Cr(IV). Les quantités maximales d'adsorption enregistrées par Ajouyed et al.,(2011) ,sont de 0,571 et 0,276 mg.g⁻¹ , pour la kaolinite et l'illite respectivement.

Ces tests nous ont permis de dire que la pouzzolane, de par sa structure, sa porosité et son traitement, adsorbe une trop faible quantité de Cr(VI), ce qui la rend un support candidat pour être utilisée dans les bioréacteurs à culture fixe.

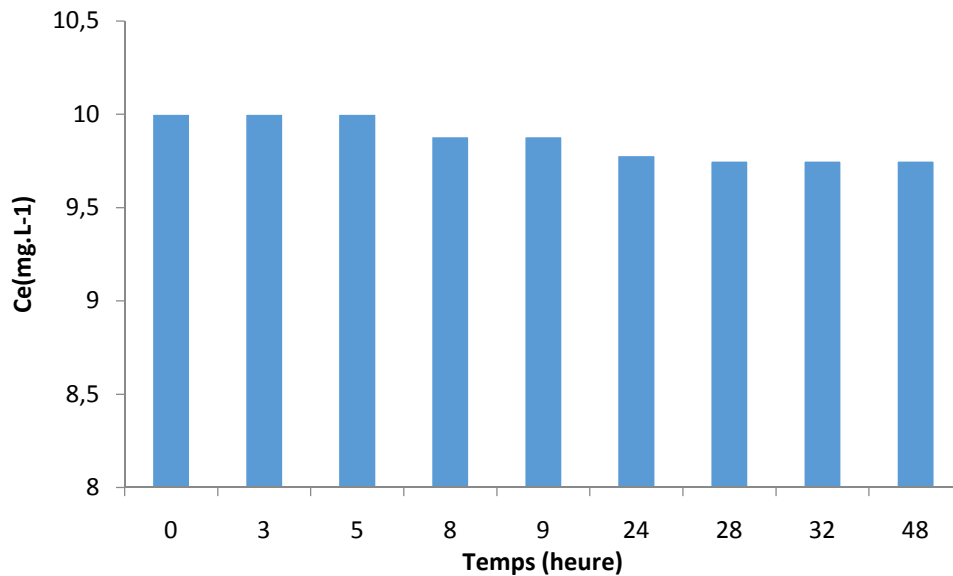


Figure 20 : Adsorption du chrome(Cr(VI)) sur la pouzzolane stérilisée

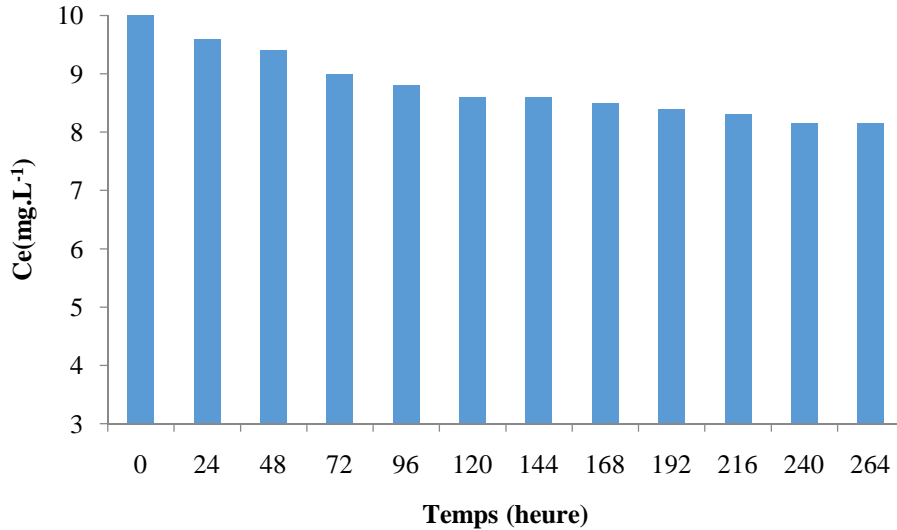


Figure 21 : Evolution de la concentration du chrome (Cr(VI)) en fonction du temps sur la pouzzolane traitée par H₂SO₄

V.1.2. Etude de l'effet du milieu abiotique

Cette étude consiste à vérifier la possibilité de réaction du milieu synthétique avec le chrome. La Figure 22; montre que la réduction du chrome par le substrat est très faible, laquelle est vérifiée par une concentration à l'équilibre en chrome (C_e), quasi constante dans le temps. En effet, la concentration passe de 10 mg.L⁻¹ à 9 mg.L⁻¹ engendrant un taux d'élimination de 10% au bout de 9 heures.

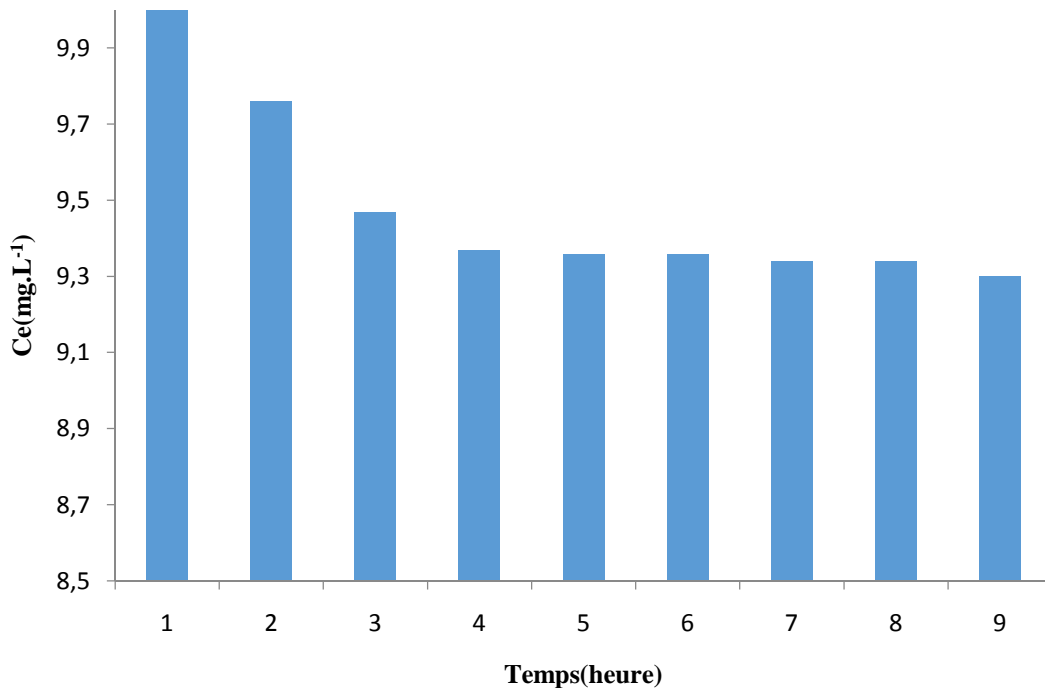


Figure 22: Effet du milieu abiotique (solution synthétique) sur l'élimination de Cr(VI)

V.1.3. Etude de l'effet du milieu biotique

Effet du glucose

Le but de cette étude est de vérifier le comportement des microorganismes, adaptés aux concentrations toxiques de chrome (VI), en présence et en absence d'une source de carbone, dans notre cas le glucose.

La Figure23, montre une faible diminution de la concentration initiale en Cr (VI) quand le glucose est absent de la composition de l'eau synthétique. En effet, après un temps de contact de quatre jours (96 heures), le taux d'élimination enregistré est de l'ordre de 3%, au-delà de ce temps la vitesse d'élimination reste quasiment constante. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'absence de la source de carbonea provoqué l'inhibition des microorganismes. Selon, (Belouadi, 1989), les sources de carbone et d'azote dans un milieu doivent être suffisantes pour fournir l'énergie nécessaire à leur croissance et développement [166].

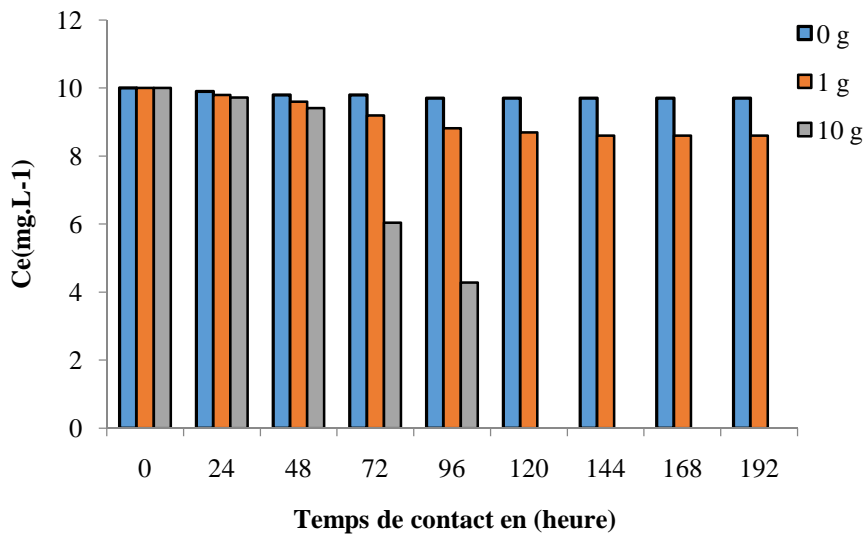


Figure 23 : Effet de la concentration du glucose sur l'élimination du chrome

De ce test, nous avons pu mettre en évidence la nécessité d'une source de carbone pour une activité microbienne optimum. Cette dernière permettra d'une part la multiplication des microorganismes et d'autre part, leur résistance vis-à-vis du chrome hexavalent, ce qui nous laisse appréhender la nature de la microflore responsable de l'élimination et qui est essentiellement hétérotrophe.

V.1.4. Adaptation de la flore microbienne au chrome

Afin d'évaluer la capacité des microorganismes à éliminer le chrome hexavalent, on mélange des quantités de chrome Cr(VI) (10mg) et de glucose (10g) avec une eau usée urbaine (rapport volumique est de 10%). Des prélèvements périodiques (toutes les 30 minutes) d'un volume de 1 ml sont effectués dans des conditions opératoires aseptiques et ce, pour le dénombrement de la flore totale (Figure 24).

Il se dégage du graphe (Figure 24), que le changement du milieu habituel d'une flore microbienne se traduit par la transition de cette dernière par une phase de latence ou d'adaptation. La détermination de la durée de transition est une étape décisive pour que la flore reprenne son activité métabolique qui se résume en sa capacité de dégradation et de multiplication. Le graphe montre que durant le premier contact (5 heures), la flore microbienne subit un déclin qui s'est traduit par une population de $4,3 \times 10^6$ UFC/ml. Au-delà de ce temps, on note une augmentation de cette même population à 9×10^6 UFC /ml en 8 h et à 66×10^6 UFC/ml après une durée de 24 heures.

Il ressort de ces constatations que la période d'acclimatation de la biomasse (24 h), obtenue dans notre étude, reste inférieure par rapport à celle mise en évidence par Iddou et Ouali. (2005), 48 h pour le même polluant [167].

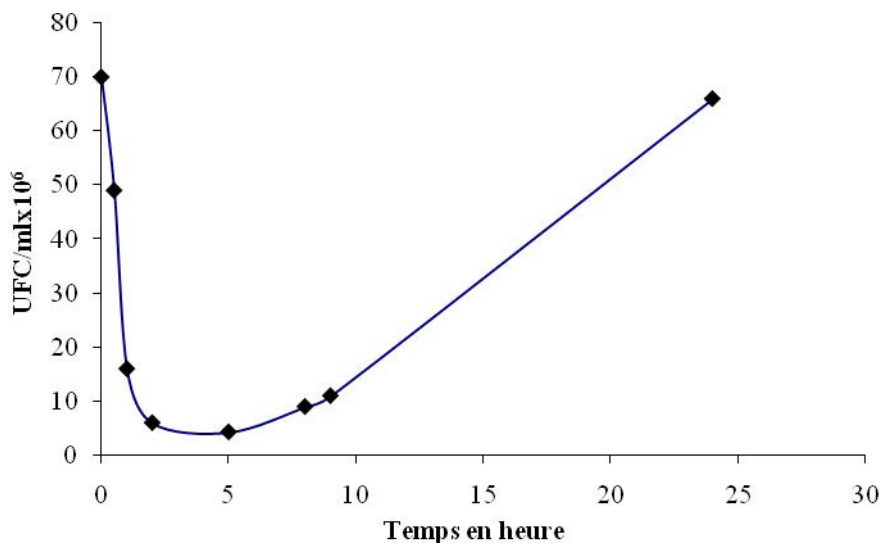


Figure 24 : Temps d'adaptation de la flore microbienne à la solution chromique

V.1.5. Effet de l'état de la biomasse

Dans cette partie de notre étude, on s'est intéressé à l'étude comparative entre le taux d'élimination du chrome hexavalent par des microorganismes fixés sur la pouzzolane et des microorganismes en suspension. L'examen de la Figure 25, montre que le taux d'élimination augmente globalement en fonction du temps quel que soit l'état de la biomasse utilisée. Le taux d'élimination enregistré est de l'ordre de 100 % pendant un intervalle de temps allant de 120 à 150 heures pour les deux états. On remarque que la cinétique d'élimination du chrome dans le cas des bactéries immobilisées est plus rapide que celle dans le cas des bactéries en suspension. En effet, 100% d'élimination sont atteints au bout de 48 heures pour les cellules fixées, alors que pour les cellules libres l'élimination n'a pas dépassé les 80% pour le même temps. De tels résultats corroborent les résultats des travaux de Quintelas et Tavares, 2001; Micaela et al., 2007; Vijayaraghavan et Yun, 2008, qui ont mis en exergue la primauté de l'efficacité des cellules immobilisées dans la bioélimination du chrome [137,168,169].

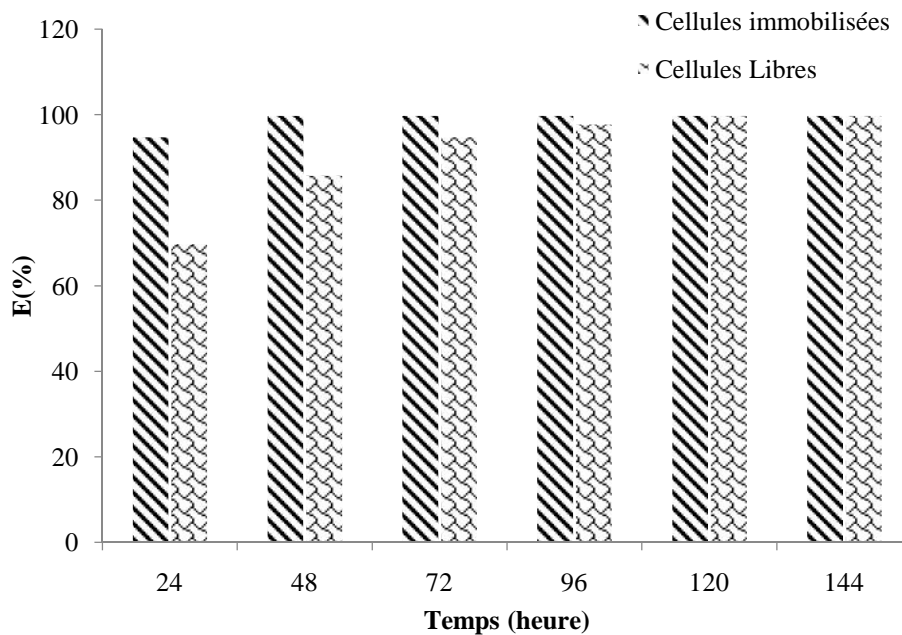


Figure 25 : Effet de l'état de la biomasse sur l'élimination du Cr (IV)

$$(C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}, Va=75 \text{ tr/min}, T= 20 \pm 2^\circ \text{C})$$

La suprématie des bactéries immobilisées par rapport aux bactéries en suspension, semble être due à la densité cellulaire, qui est en contact avec le Cr(VI). Selon Wang et Shen (1995), et Turick et al., (1997) [170,171], une grande densité cellulaire est toujours requise pour l'obtention d'un meilleur taux de conversion du chrome hexavalent. Losi et al., (1994) [172], quant à eux, expliquent cette suprématie par les mécanismes mis en jeu dans la réduction du chrome, dans le cas des cellules libres.

Cette réduction est due à la présence de protéines réductases solubles NADH(Nicotinamide adénine dinucléotide) qui vont servir, de donneur d'électrons dans les réactions redox. Alors que dans les cellules immobilisées (aéro-anaérobies), le Cr(VI) est réduit, vu son utilisation comme accepteur final d'électrons de la chaîne respiratoire.

En outre, d'autres auteurs ont montré que l'élimination s'effectue davantage par les cellules fixées que par celles en suspension car l'adhésion des cellules au support solide leur accorde une protection de l'effet toxique du chrome [137, 169].

V.1.6. Effet du temps de contact

La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption. Ce paramètre est étudié dans le cas de la biodégradation des ions chromique par les deux états de la biomasse (libre et fixé).

La Figure 26, représente l'évolution du taux d'élimination des ions chromique en fonction du temps de contact. Le graphe confirme les constatations déjà faites par rapport à la suprématie du lit fixe, cela est évident en comparant les taux d'élimination du chrome pour les temps inférieurs à 120 heures. Ces taux tendent vers une stabilisation après 96heures pour les cellules immobilisées où on enregistre un taux d'élimination de l'ordre de 100%, et après 144 heures pour les cellules libres.

Ce phénomène ne peut être expliqué que par certaines étapes par lesquelles passe le chrome en solution : (i) fixation de Cr(VI) sur la surface de la biomasse, (ii) probable réduction en Cr(III) d'une partie de la quantité de Cr(VI) fixée et précipitation du cation formé, (iii) diffusion du chrome hexavalent à travers la paroi cellulaire (iv) réduction de Cr(VI) par des endoenzymes, apparition de la forme trivalente et formation d'inclusion [173].

V.1.7. Effet de la concentration initiale

La figure 27 (a et b), montre clairement l'effet de la concentration de Cr(VI) sur son élimination par les microorganismes pris dans les deux cas de figures (immobiles et libres). Plus la concentration augmente, plus les taux d'élimination diminuent ou restent constants dans un même intervalle de valeurs.

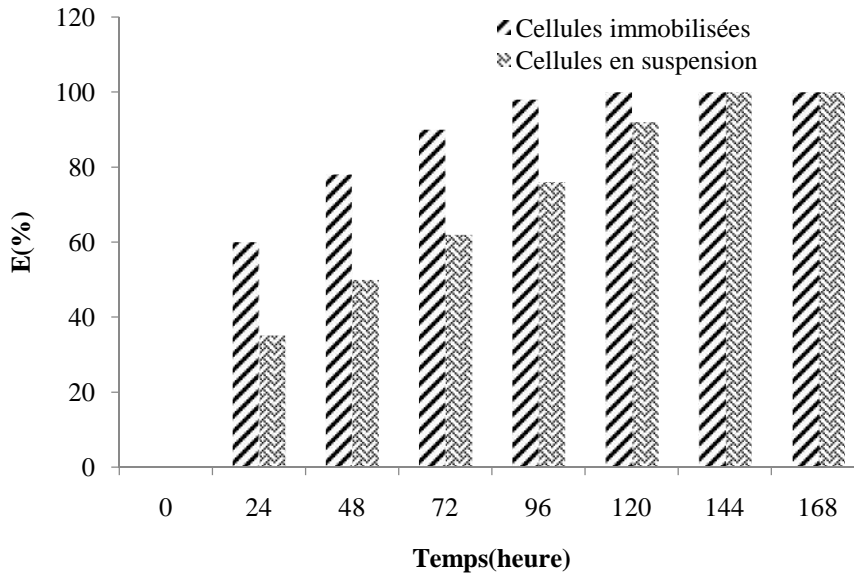


Figure 26 : Effet du temps de contact sur l'élimination du chrome par les deux états de biomasse ($C_0=20\text{mg.L}^{-1}$, $V_a=75\text{tr/min}$, $T= 20\pm 2^\circ\text{C}$)

En effet, pour une concentration initiale de 50 mg/L et pour un temps de 120 heures le taux atteint est de l'ordre de 100%. Pour un même temps et pour les deux états de biomasse, les taux d'élimination sont de l'ordre 80, 60 et 60% pour les concentrations initiales de 60, 70 et 100mg.L⁻¹ dans le cas des cellules immobilisées et ils sont de l'ordre de 55, 55 et 40% respectivement pour les mêmes concentrations dans le cas des cellules libres.

D'après la Figure, on voit très bien que même avec l'augmentation du temps de contact, les taux d'élimination ne sont pas améliorés. Les rendements atteints sont respectivement de 55 et 80 % pour la biomasse libre et immobilisée respectivement et ce pour une concentration initiale de 100mg/L. Ceci peut être expliqué par la diminution du nombre de donneurs d'électrons de la matrice biologique responsable de l'élimination du chrome dans les deux cas de figures d'une part, et que le seuil de toxicité est plus bas dans le cas des cellules en suspension d'autre part. Cela confirme une autre fois les constatations précédentes quant à l'activité protégée des cellules fixées. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Quintelas et Tavares, 2001, Micaela et al., 2007) [137,168], en utilisant une concentration initiales de 100 mg.L⁻¹ en chrome hexavalent et pour un temps de contact de 150 heure avec des bactéries fixées sur le charbon actif en poudre et granules.

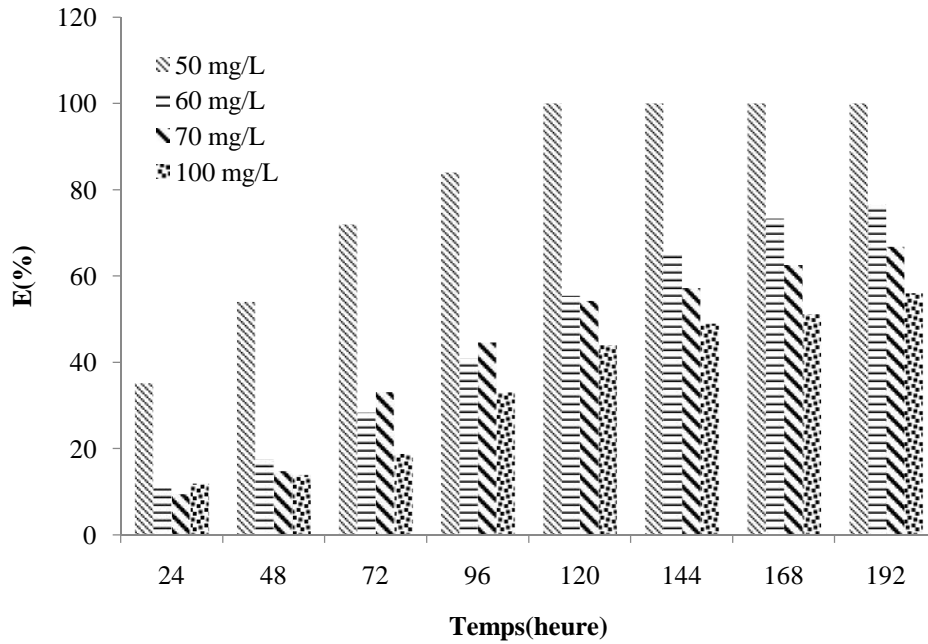


Figure 27a : Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du chrome par les cellules en suspension

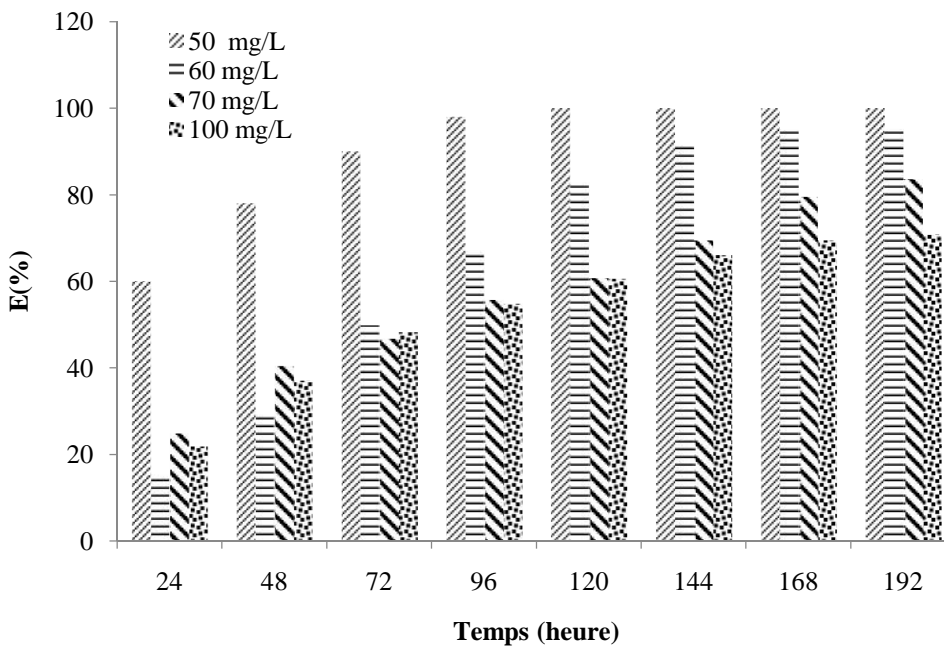


Figure 27b : Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du chrome par les cellules immobilisées

A la suite de ces résultats, et pour confirmer l'apparition de l'effet toxique de Cr(VI) sur la flore microbienne, nous avons effectué des analyses microbiologiques pour déterminer le nombre de colonies restantes dans le bioréacteur à cellules libre à la fin de chaque expérience.

L'analyse microbiologique (Figure 28), révèle que la densité cellulaire diminue quand la concentration du chrome augmente. La flore bactérienne passe de 70×10^6 à $3,2 \times 10^5$ UFC / ml lorsque la concentration du chrome hexavalent passe de 10 à 100 mg.L⁻¹.

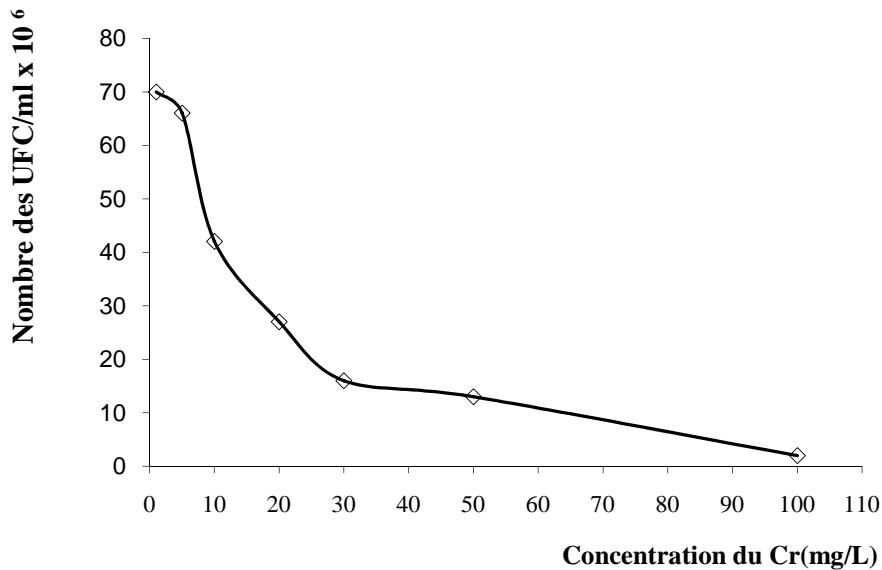


Figure 28: Variation des UFC en fonction de la concentration initiale du chrome hexavalent

A l'instar des résultats obtenus, une différence notable en rendement est relevée par les deux biomasses (libres et fixées). En effet, l'immobilisation a permis d'améliorer le rendement ainsi que la vitesse d'élimination du chrome, comparativement avec les cellules libres. Selon Gilbert et al. (2002) et Doleyres et al. (2004) [174, 175], les bactéries présentes dans les biofilms sont plus résistantes aux limitations en nutriments, aux changements de pH et aux substances antimicrobiennes comparativement aux bactéries libres. Aussi, ces différences sont dues à la structure et à l'organisation cellulaire dans le biofilm qui va permettre de modérer les effets des changements environnementaux. Les bactéries placées plus en profondeur dans le biofilm seront moins exposées à ces changements que les bactéries de surface et les bactéries en suspension.

V.2. Etude de la biosorption du chrome en régime dynamique

Dans le but de se rapprocher d'un cas réel industriel, un réacteur continu avec un lit bactérien fixe a été conçu. Un lit fixe permet de mettre en contact aisément les cellules immobilisées avec une phase liquide ou gazeuse, voire les deux.

Le lit fixe a l'avantage de permettre un fonctionnement en continu, contrairement au réacteur batch. Le réacteur peut être alimenté de façon permanente en effluents, l'entrée se faisant d'un côté du lit et la sortie de l'autre.

Le réacteur employé dans cette étude est décrit dans le chapitre (IV.7), le mode d'alimentation retenu est le mode ascendant.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Concentration initiale du chrome $C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$
- $T_s = 1\text{h}40\text{min}$; $Q = 2,5\text{ml/min}$; $T = 18^\circ\text{C}$

La Figure 29, met en exergue la rapidité de la vitesse d'élimination des ions chromiques au début du processus. Celle-ci devient de plus en plus lente et atteint l'équilibre après 192 heures. L'analyse de la courbe montre aussi que, la cinétique peut se subdiviser en trois parties :

- Une première partie rapide, décroissante et linéaire qui a duré 36 heures, durant laquelle la quantité d'ions chromique éliminée par la biomasse est appréciable. La concentration passe de 5 à 3 mg.L^{-1} .
- La deuxième partie s'étale jusqu'à 120 h. Pendant cette période la concentration résiduaire du métal dans la solution varie légèrement. Ceci peut être interprété par le fait que presque la totalité des sites d'échange ont été occupée durant la première étape.
- La troisième partie s'étale au-delà de 120h. dans ce cas la cinétique d'élimination par la biomasse est représentée par un palier. Ce dernier montre que nous avons déjà atteint la fin du processus d'élimination.

Evolution du pH lors de la biosorption

Le pH et la température sont des paramètres très importants pour une culture bactérienne stable et homogène. Par ailleurs, il est à signaler que certains auteurs (Wang et Shen, 1995) [170, 176], préconisent des gammes de température et de pH qui peuvent englober tous les types microbiens pouvant exister dans un film biologique (température (10-40°C) et pH (3 à 8)).

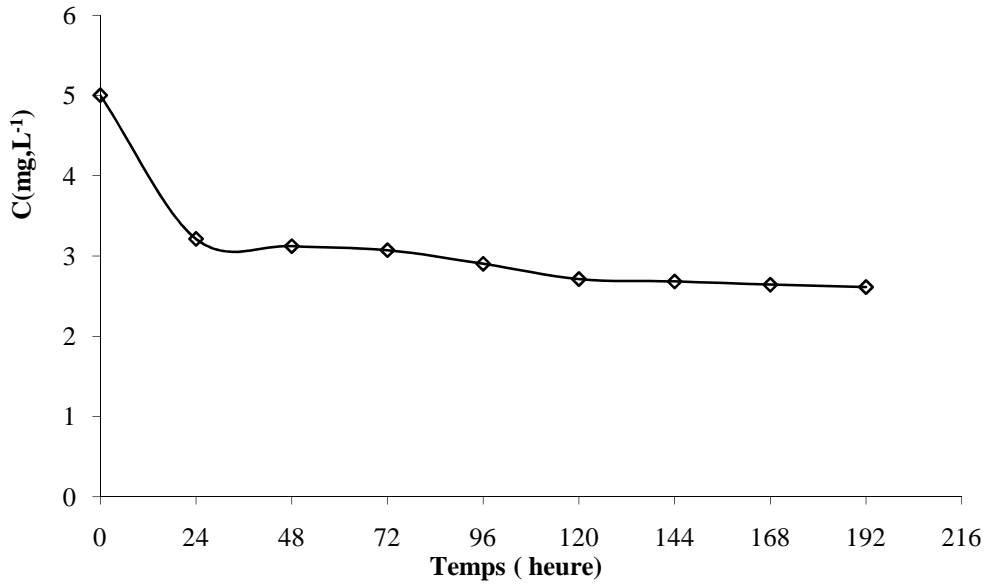


Figure 29: Cinétique de biosorption du chrome sur la biomasse fixée.

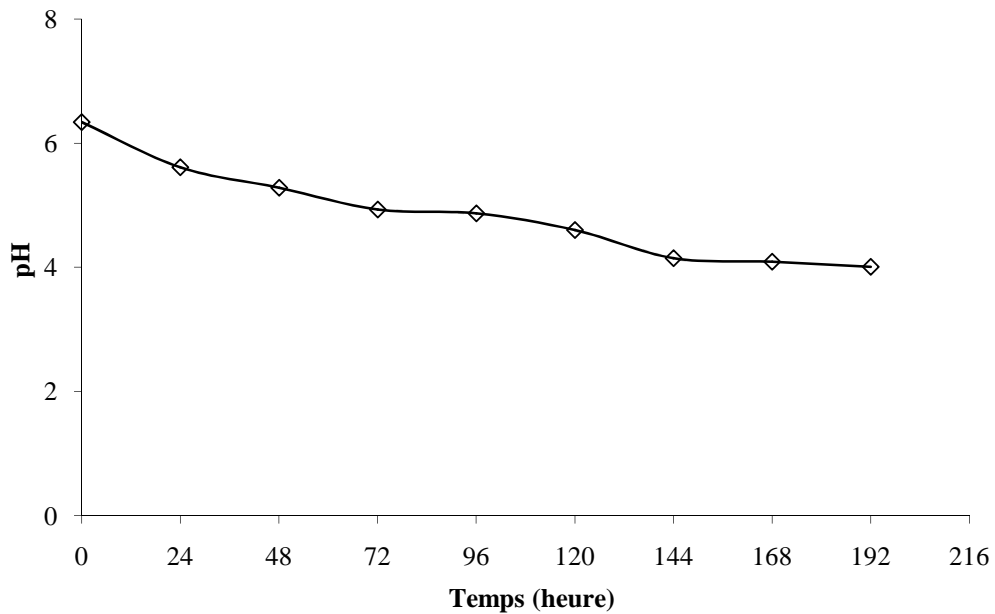


Figure 30 : Evolution du pH en fonction du temps

L'examen de la Figure 30, montre que, le pH du milieu régresse de manière significative durant les trois premiers jours (72h) de fonctionnement, avant de se stabiliser et tend vers l'équilibre au bout de huit jours (144h).

Durant les trois premiers jours (72h) le pH passe de 6,4 à 4,9. Au-delà de cette période la variation du pH en fonction du temps est moins importante ; le pH diminue légèrement et se stabilise autour de 4 après six jours (144 h).

La chute du pH durant le fonctionnement de la colonne, peut être attribuée principalement à la production de molécules acides telles que le CO₂ et les acides volatils, résultant particulièrement de la respiration des microorganismes.

V.3. L'effet des paramètres physico-chimiques

V.3.1. Influence de la dose de la source de carbone (glucose)

L'effet de la concentration en glucose est plus complexe sur l'activité bactérienne. à cause de leur nature, les microorganismes exigent comme les êtres supérieurs une alimentation équilibrée. Si l'on cultive (une bactérie) dans un milieu synthétique, contenant en excès ou en carence, les éléments de croissance, l'activité bactérienne est perturbée.

De ce fait, il est indispensable de corriger les teneurs de C, N et P de façon à assurer un équilibre au sein de l'effluent traité. L'étude de l'influence de la concentration du glucose sur le taux d'élimination du chrome par la biomasse fixée a été effectuée et les résultats représentés sur la Figure 31.

La concentration initiale du chrome dans cette étude a été fixée à 10 mg.L⁻¹, et la dose de glucose a varié de 2,5 à 10 g. L⁻¹.

La Figure 31, indique d'une part une augmentation du taux d'élimination du chrome allant de 50 à 70% lorsque la concentration du substrat passe de 10 à 5 g.L⁻¹.

D'autre part, nous avons constaté, que lorsque la concentration du glucose est inférieure à 5 g.L⁻¹, le rendement de la biomasse régresse significativement, en enregistrant un taux de 20 %. Ces résultats laissent penser que :

- ❖ Une carence en glucose provoque un déséquilibre au sein de la colonne vu la non disponibilité de cette source le long du lit, ce qui a empêché les bactéries de sécréter les enzymes responsables de la dégradation des matières nutritives et qui sont à leur tour nécessaires à leur développement et multiplications ;

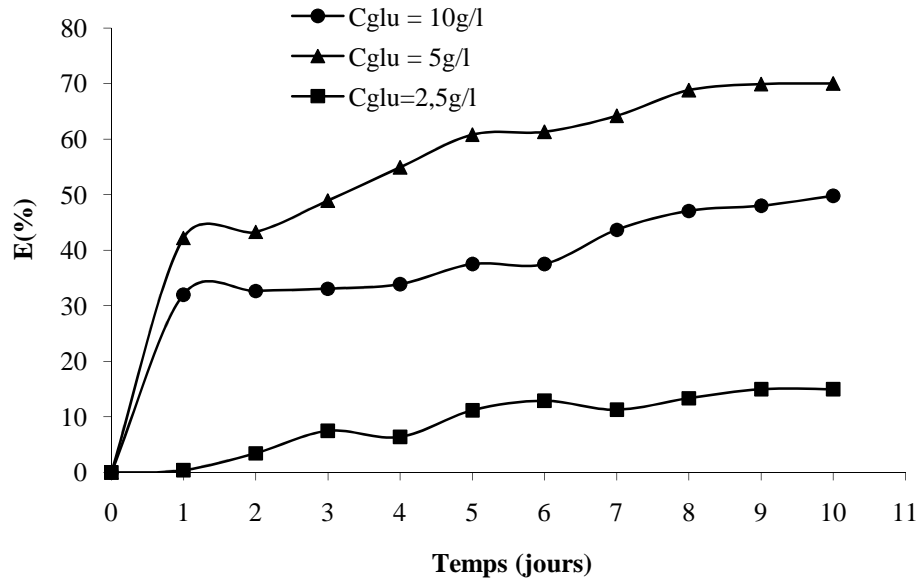


Figure 31 : Evolution du taux d'élimination du chrome (VI) en fonction du temps pour différentes concentrations de glucose ($C_0 Cr(VI) = 10mg.L^{-1}$)

- ❖ La concentration importante en glucose, a favorisé l'activation métabolique des cellules, signifiant que la biomasse a utilisé cette source seulement dans la synthèse cellulaire ;
- ❖ La concentration modérée en glucose ($5 g.L^{-1}$) a permis une croissance optimale de la microflore responsable de l'élimination du chrome. A cette concentration en glucose le taux d'élimination du chrome est remarquable (70 %) par rapport aux autres concentrations du même substrat. Le taux important permet d'envisager que la biomasse fixée utilise la bioréduction de Cr(VI) comme mécanisme prédominant.

Compte tenu des meilleurs résultats obtenus en présence d'une concentration modérée de source de carbone, la suite des manipulations sera réalisée avec un milieu synthétique de concentration initiale en glucose de $5 g.L^{-1}$.

V.3.2. Influence de la concentration initiale du chrome

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur sa capacité de rétention par la biomasse fixée. Les expériences d'influence de la concentration initiale du chrome dans le processus d'élimination ont été réalisées sur des solutions chromiques dans une gamme de concentration allant de 5 à $20 mg.L^{-1}$ tout en gardant les autres paramètres de fonctionnement fixes ($Q = 2,5 ml /min$, $T_s = 1h,40 min$, $T = 20 C^\circ$). Les valeurs mesurées sont illustrées dans la Figure 32.

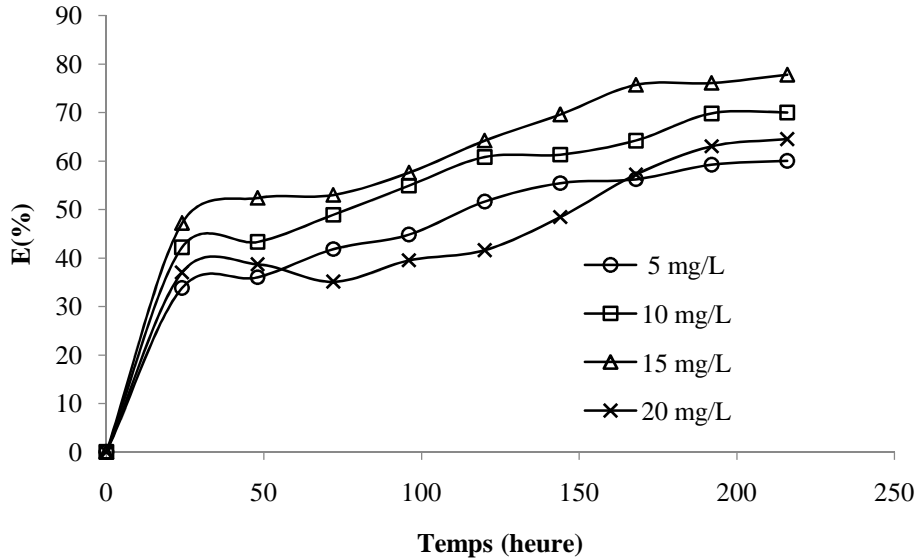


Figure 32: Effet de la concentration initiale sur l'élimination de Cr (VI)

Les résultats de la Figure 32, montrent que la concentration initiale du chrome a une influence importante sur La capacité de rétention du biofilm. On peut noter qu'une augmentation de la quantité initiale du chrome a entraîné une augmentation considérable de la capacité de biosorption par la biomasse fixée et ce jusqu'à 20 mg.L⁻¹.

Dans les mêmes conditions opératoires, nous avons remarqués que le taux d'élimination du chrome augmente d'une façon significative au fur et à mesure que la concentration initiale augmente, dans la gamme pondérale examinée. En effet, c'est pour une concentration initiale de 15 mg par litre de solution que la capacité de bioélimination enregistre sa plus haute valeur avec un taux d'élimination de 80% au bout de 216 heures. Par contre, à 5 mg.L⁻¹ le taux enregistré n'excède pas 60 %.

L'augmentation du taux d'élimination du chrome en fonction de l'augmentation de la concentration initiale du polluant est principalement due à l'accroissement du gradient de la concentration à l'interface du biofilm/ phase aqueuse, entraînant ainsi un apport considérable de soluté vers les couches profondes des bactéries immobilisées en surmontant toute les force de résistance au transfert de matière. Il semble aussi que l'augmentation de la concentration, a soumis les bactéries à un état de stress, cette situation a conduit les bactéries à produire plus d'enzyme réductase responsable de la fixation du chrome hexavalent [177].

L'analyse de la concentration du chrome hexavalent résiduel à la sortie du bioréacteur a montré que le taux d'élimination diminue considérablement de (80 à 65 %) quand la concentration initiale du polluant augmente au-delà de 15 mg.L⁻¹. Cela est lié à l'effet toxique de Cr(VI) qui se traduit par un effet bactéricide ou bactériostatique.

V.3.3. Effet de temps de séjours sur la bio-élimination du chrome (VI)

Pour l'étude de l'effet de temps de séjours nous avons varié la hauteur du lit tout en maintenant les autres paramètres constants, en particulier le débit d'alimentation Q=2,5 ml /min, à différentes hauteurs (30, 45, 60 et 75 cm).

Dans cette étude nous avons varié le temps de séjours d'une heure 40 min à deux heures 10 minute par l'ajout d'une nouvelle couche de pouzzolane. La couche rajoutée prend un certain temps pour être colonisée par les microorganismes relargués par le biofilm. En conséquence le bioréacteur passe dans une phase transitoire jusqu'à l'établissement de la phase stationnaire correspondant à la hauteur du lit utilisé. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 33, pour les différents temps de séjours.

Les histogrammes mettent en évidence que la capacité de la biomasse fixée à éliminer la pollution chromique augmente de façon proportionnelle avec l'augmentation de la hauteur du lit. Le taux d'élimination le plus élevé (86%) est obtenu lorsque la hauteur de la colonne est de l'ordre de 75 cm. Cette augmentation peut être attribuée à la population bactérienne fixée au garnissage vierge et qui a permis la métabolisation du chrome par les deux voies possibles (extracellulaire et intracellulaire) [178].

V.3.4. Effet du débit sur la biodégradation

Dans un souci de faire une étude un peu plus fine concernant la biodégradation, nous sommes attelés à déterminer le débit d'alimentation qui permet d'obtenir le meilleur rendement d'élimination de la pollution métallique.

L'étude de l'effet du débit sur la biodégradation s'est faite tout en maintenant la hauteur du lit constante. La Figure 34, illustre respectivement les résultats obtenus par les différents débits pour une concentration initiale en chrome de 10 mg.L⁻¹.

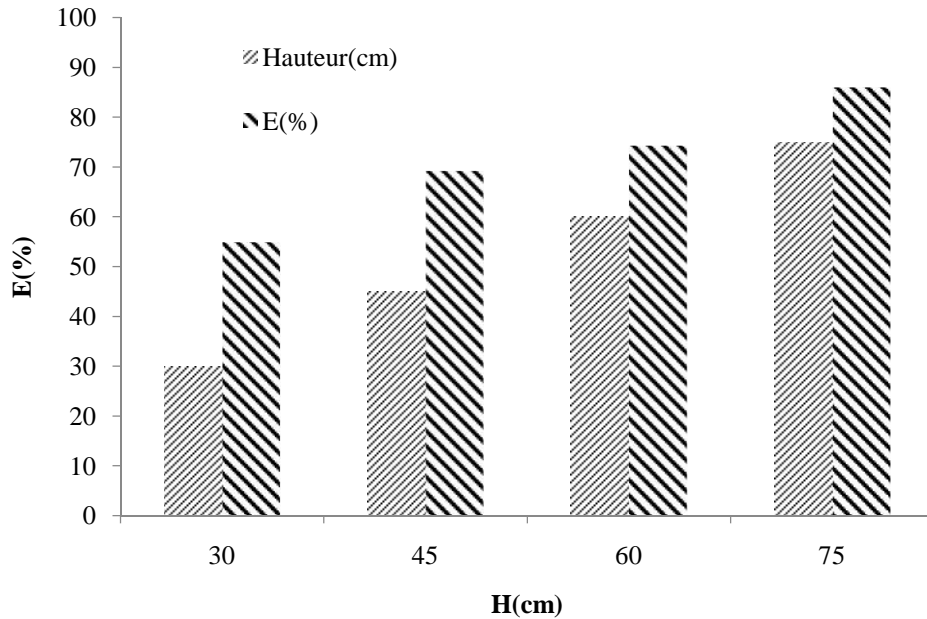


Figure 33 : Evolution du taux d'élimination du chrome (VI) en fonction du temps de séjour ($Q = 2,5 \text{ ml/min}$, $C_0 \text{ Cr(VI)} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$)

La première remarque que nous pouvons faire à la lecture de ces résultats est que le débit $2,5 \text{ ml/min}$, donne un meilleur résultat que les autres débits.

Pour les débits supérieurs à $2,5 \text{ ml/min}$ nous avons remarqué que la biodégradation par les cellules immobilisées été insuffisantes ; le rendement d'élimination ne dépasse pas les 40%. L'augmentation du débit d'alimentation modifie la distribution des vitesses à l'interface biofilm /liquide, cela induit une diminution du temps de contact polluant/biosorbant dans la colonne, conduisant ainsi à un faible taux de transfert du chrome (VI) vers les couche profonde du biofilm.

Le faible temps de séjour a influé considérablement l'échange ionique entre la paroi cellulaire des bactéries et le chrome. Le rendement d'élimination diminue. De plus cette augmentation a permis d'éliminer la couche active dans le biofilm par abrasion (détachement dû à la collision du fluide avec les couches externes du biofilm) en diminuant ainsi le transfert les différents composés dissous vers les cellules fixées [179].

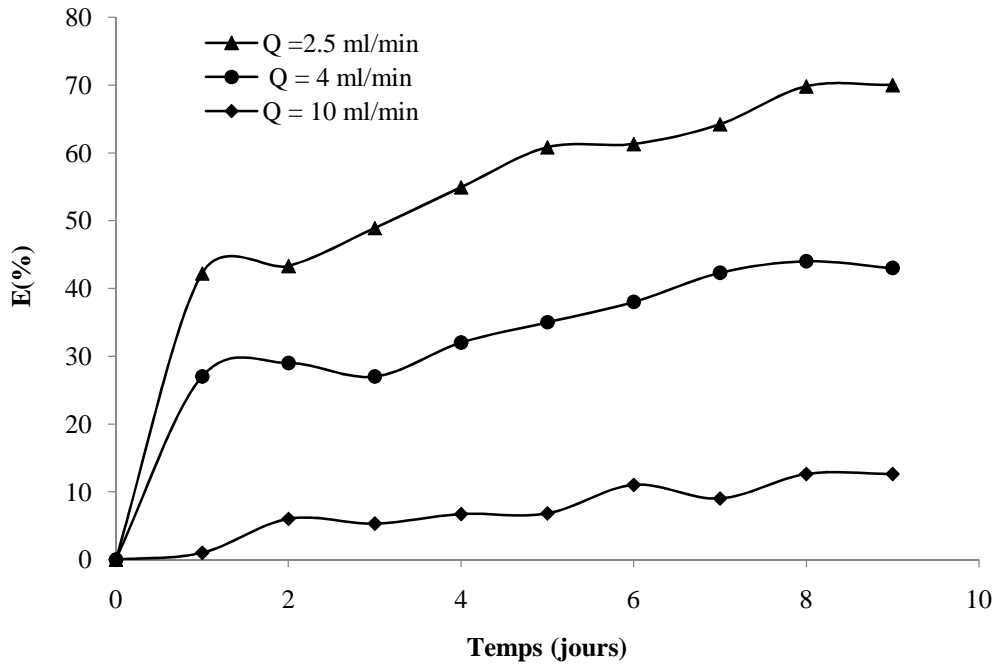


Figure 34 : Effet du débit d'alimentation sur l'élimination du Cr (VI)

V.3.5. Caractérisation microbiologique

La structure du biofilm dépend des conditions dans lesquelles il est exposé. Le biofilm peut être formé à partir de bactéries hétérotrophes ou autotrophes en fonction de la disponibilité de la matière organique dans l'effluent. Afin d'appréhender l'implantation des populations microbiennes ayant lieu dans le bioréacteur lors de son fonctionnement, nous avons effectué des analyses microbiologiques sur l'effluent à la sortie du bioréacteur. L'analyse microbiologique sur les différents milieux de culture microbiologique a révélé que le biofilm formé est constitué d'une microflore essentiellement composée de levure. Les résultats du diagnostic microbiologique révèlent effectivement une diversité de levures. L'isolement sur milieu OGA met en évidence des types de colonies de levures de différentes formes, d'aspect et de pigmentation (photos en annexe).

CHAPITRE VI

Elimination du Colorant

Résultats et Discussion

Les bactéries sont parfois capables de s'adapter aux stress environnementaux causés par les effluents industriels chargés en divers polluants. Parmi ces polluants les métaux lourds et les substances organiques récalcitrantes telles que les pesticides et les colorants représentent les fractions les plus rencontrées.

L'étude effectuée et présentée dans la partie précédent de ce chapitre, a montré que la biomasse utilisée sous deux états : immobilisées et libres et adaptée aux concentrations chromiques a présenté une bonne capacité d'élimination en régime discontinu et/ou dynamique.

La même approche va être adoptée dans cette partie qui s'intéressera au comportement de la même biomasse (biomasse prélevée de la station d'épuration) vis-à-vis d'un colorant industriel.

Les colorants sont des produits toxiques et cancérigènes à cause de leurs propriétés physiques et chimiques : taille, charge et composition. Ils peuvent s'accumuler ou s'adsorber sur la majorité des espèces animales ou végétales présentes dans les écosystèmes. A cet effet, il est important de diminuer leur présence dans les effluents industriels par le choix d'une méthode appropriée.

VI.1.Régime discontinu

Dans l'étude précédente, Nous avons montré que la biomasse bactérienne prélevée à partir des eaux usées domestique a présenté des propriétés de surface très contrastées, en leur conférant la possibilité de fixation des polluants très différentes de leur nature. En effet, même si toutes les bactéries possèdent les mêmes types de groupements, leur distribution et leur densité varient fortement selon le type de culture (biofilm ou bactéries en suspension) et les conditions de milieu (Haas 2004, Guiné et al., 2007) [180,181]. Nos résultats ont confirmé ceux de Daughney et al., 1998 et de Haas, 2004, ces derniers ont montré que les propriétés de biosorption des bactéries varient d'une bactérie à l'autre et évoluent au cours de leur croissance et en fonction de la force ionique du milieu et des conditions de nutrition [180,182].

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à la comparaison de l'efficacité d'élimination du colorant rouge bimacid par adsorption sur la bentonite et la pouzzolane par rapport à la biomasse brute.

VI.2. Comparaison entre la biosorption et l'adsorption

Avant de commencer l'étude de comparaison entre les trois adsorbants, il nous a apparu utile de déterminer les conditions optimales de croissance de la biomasse immobilisées. Dans ce contexte, l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité de la biomasse fixée à atteindre un taux d'élimination important du colorant a été examiné : vitesse d'agitation et granulométrie.

VI.2.1. Influence de la vitesse d'agitation sur la biosorption

La vitesse d'agitation joue un rôle important dans le transfert des molécules du soluté vers l'adsorbant, du fait que ce paramètre diminue généralement l'épaisseur de la couche limite autour des particules d'adsorbant et qui résulte de l'augmentation du degré de mélange. Quand le mélange est agité, les particules solides se déplacent rapidement avec la solution, augmentant ainsi la probabilité de contact entre le sorbant et le sorbat. D'autre part, l'agitation contribue à éliminer l'effet d'accumulation des acides gras volatile dans la solution.

L'effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption de la biomasse a été étudié pour différentes vitesses d'agitation allant de 50 à 160 tours par minute à l'aide d'un vibreur de marque (Gerhardt). Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure 35.

Les conditions opératoires adoptées pour nos expériences sont les suivantes :

- Concentration initiale du colorant $C_0=60 \text{ mg.L}^{-1}$,
- Volume de la solution $V= 300 \text{ ml}$,
- Vitesse d'agitation $V_a = [50 \text{ à } 160] \text{ trs.min}^{-1}$,
- Durée d'agitation $t = 10 \text{ jours}$,
- Masse de pouzzolane (support) $m =180 \text{ g}$.

Les résultats représentés sur la Figure 35, montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation, jusqu'à 100 tr.min^{-1} , a augmenté progressivement la capacité d'adsorption du colorant par la biomasse. Par contre l'augmentation de la vitesse d'agitation au-delà de cette valeur agit défavorablement sur la rétention du polluant.

Cela est peut être due aux phénomènes de stress bactérien d'une part et à la rupture des liaisons formées entre l'adsorbat et la surface adsorbante d'autre part. Suite à ces résultats la vitesse d'agitation optimale recommandée pour les autres essais est de 100 tr.min^{-1} .

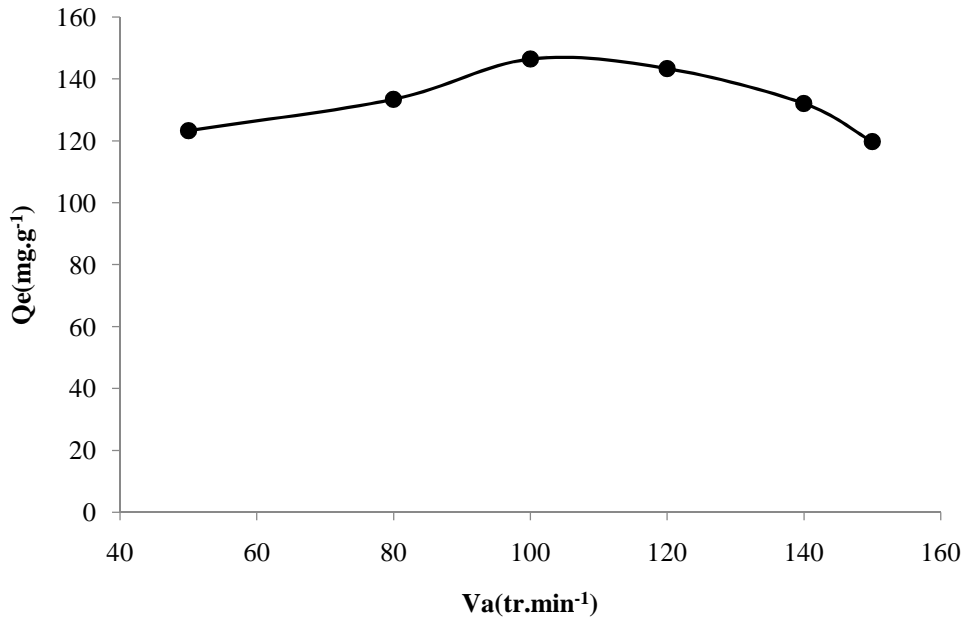


Figure 35 : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption du rouge bimacid

VI.2.2. Influence de l'effet de la granulométrie

Les résultats des expériences relatives à l'effet de la granulométrie pour une concentration de 60 mg.L⁻¹ à T= 20°C et un pH non contrôlé sont rassemblés sur la Figure 36. Après un temps de contact de huit jours, nous avons constaté que les taux d'élimination atteints sont de l'ordre de 82% pour une granulométrie comprise entre 0,3 et 0,5 cm ; de 65% pour une granulométrie comprise entre 0,5 et 0,7, et enfin le taux est de 33% pour une granulométrie inférieure à 0,3cm.

L'effet de la granulométrie, qui est lié à la porosité, a été démontré par plusieurs auteurs. En effet, Murray et Van Den Berg (1981) [183], ont rapportés dans leur étude sur l'effet de support sur le développement bactérien, que la taille optimale du pore pour l'immobilisation des cellules doit être de l'ordre de 1 à 5 fois celle de la cellule. Les résultats obtenus dans notre cas, rejoignent les observations dans la littérature ; d'une part plus la granulométrie augmente moins le support est efficace, d'autre part il est apparent que la colonisation du support par les microorganismes suit l'abondance des pores dans ces mêmes supports.

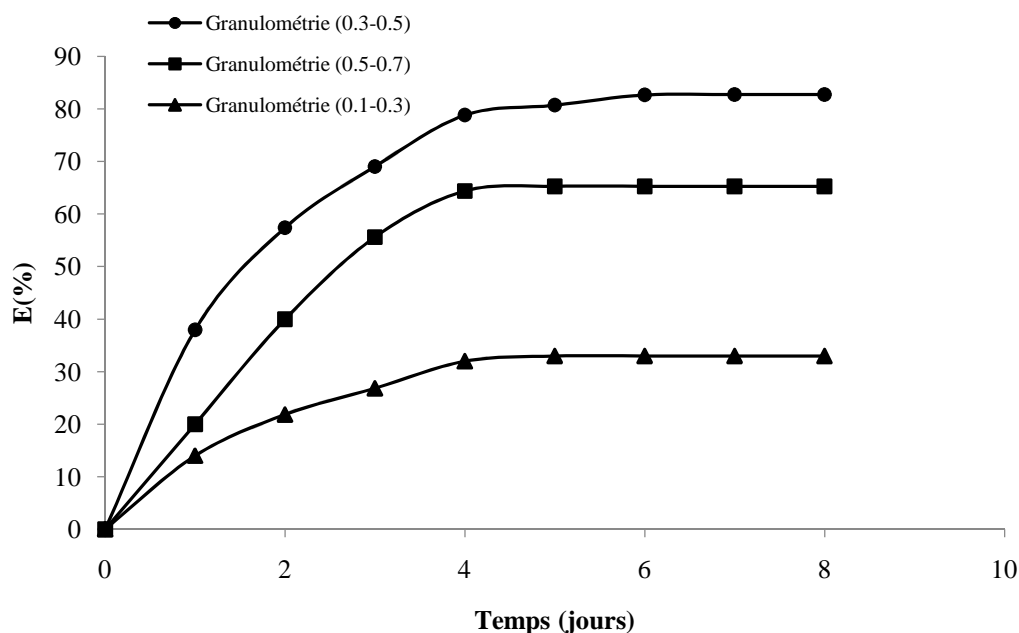


Figure 36 : Effet de la granulométrie sur le taux d'élimination

VI.2.3. Etude de la cinétique d'élimination du colorant

Afin d'évaluer la possibilité d'utilisation des cellules immobilisées comme substituts ou compléments aux adsorbants commerciaux, il est nécessaire de comparer l'efficacité des trois matériaux (pouzzolane, bentonite, biosorbant) par rapport à leur rendement relatif au traitement des eaux colorées.

L'étude comparative de l'adsorption du colorant E5R par les différents adsorbants en solution aqueuse, implique la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre adsorption/désorption. Toutes les expériences ont été réalisées sur une solution de concentration initiale de 60 mg.L⁻¹ à une température de 20 ± 2°C et un pH non contrôlé.

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

- Vitesse d'agitation 100 tr.mn⁻¹.
- Température ambiante.
- Concentration de substrat 1 g.L⁻¹ (glucose).
- Masse du support (pouzzolane) 60 g

La Figure 37 représente l'évolution de la concentration résiduelle du colorant en fonction du temps de contact pour les Systems étudiées.

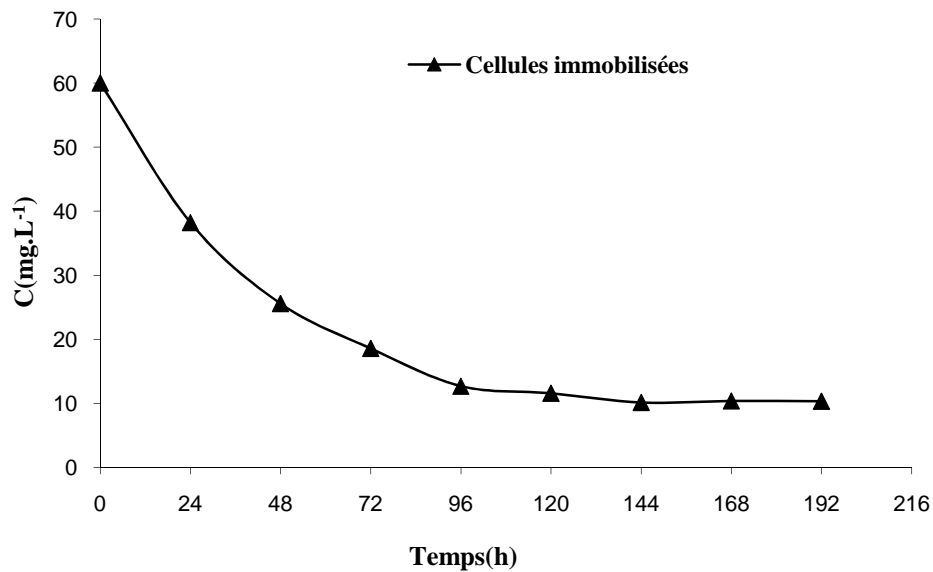
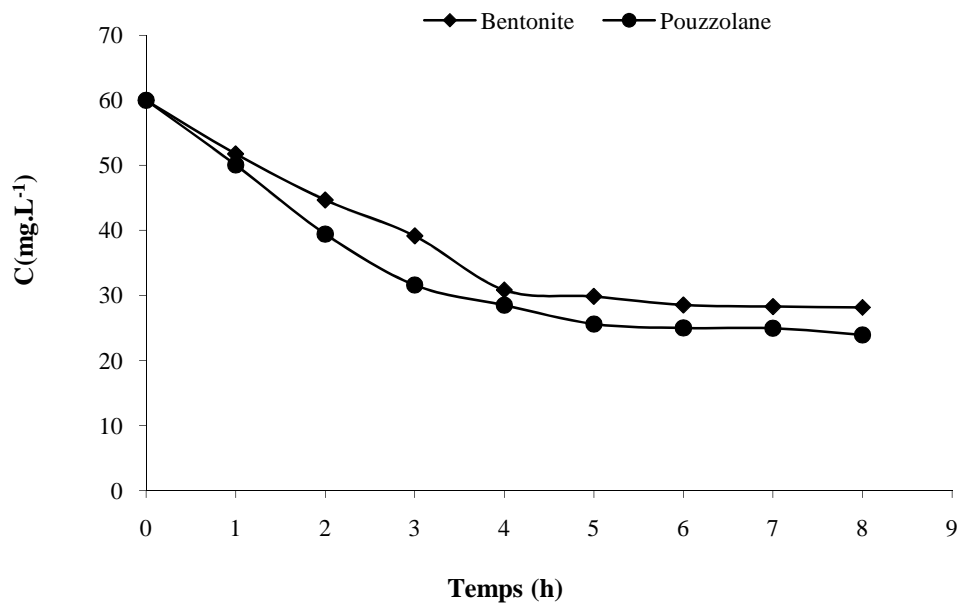


Figure 37 : Evolution de la concentration résiduelle du colorant rouge bimacon en fonction du temps

L'allure des courbes représentant les cinétiques d'adsorption du colorant sur la bentonite et pouzzolane en poudre permet de mettre en évidence deux zones :

- La première partie de la courbe révèle une adsorption rapide où la concentration initiale du polluant passe de 60 à 30 mg.L⁻¹ au bout de 4h ;

- La seconde corrélativement longue (8h), qui se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes.

Pour les deux premiers adsorbants la rapidité d'élimination du colorant, peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface des deux matériaux, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certains temps, ceci est lié à la nature chimique de la surface adsorbante en terme de sites vacants au stade initial (Singh et al, 2009) [184].

D'après la Figure 37, on remarque que l'allure de la courbe de biosorption du colorant rouge bimacid par les cellules immobilisées présente une tendance similaire aux courbes précédentes. Cette allure a mis en évidence deux étapes : Une première étape caractérisée par une élimination importante du colorant pendant les premières heures de contact, suivie par une deuxième étape caractérisée par une faible variation de la concentration (élimination lente) jusqu'à l'atteinte d'un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre ce dernier est d'environ 120 heures, et la concentration résiduelle du colorant à l'équilibre est de 12 mg.L^{-1} .

L'examen de l'allure de ces trois courbes, nous a permis de constater que, le phénomène d'élimination du colorant par les cellules immobilisées peut être considérées comme lent (en terme de temps), par comparaison aux autres adsorbants. Par contre en termes de rendement, on remarque que le meilleur taux d'élimination est obtenu par les cellules immobilisées 83% par rapport à la bentonite 40% et la pouzzolane 46 %.

La différence de performance entre les adsorbants minéraux et le bio-adsorbant pourrait être due à la structure et la composition des parois cellulaires. Kulczycki et al.(2002) [185], ont attribué l'efficacité des bio-adsorbants à la réactivité chimique spécifique des groupes fonctionnels (groupements carboxyliques, groupements phosphorylés) se trouvant dans les polymères structuraux des parois cellulaires microbiennes.

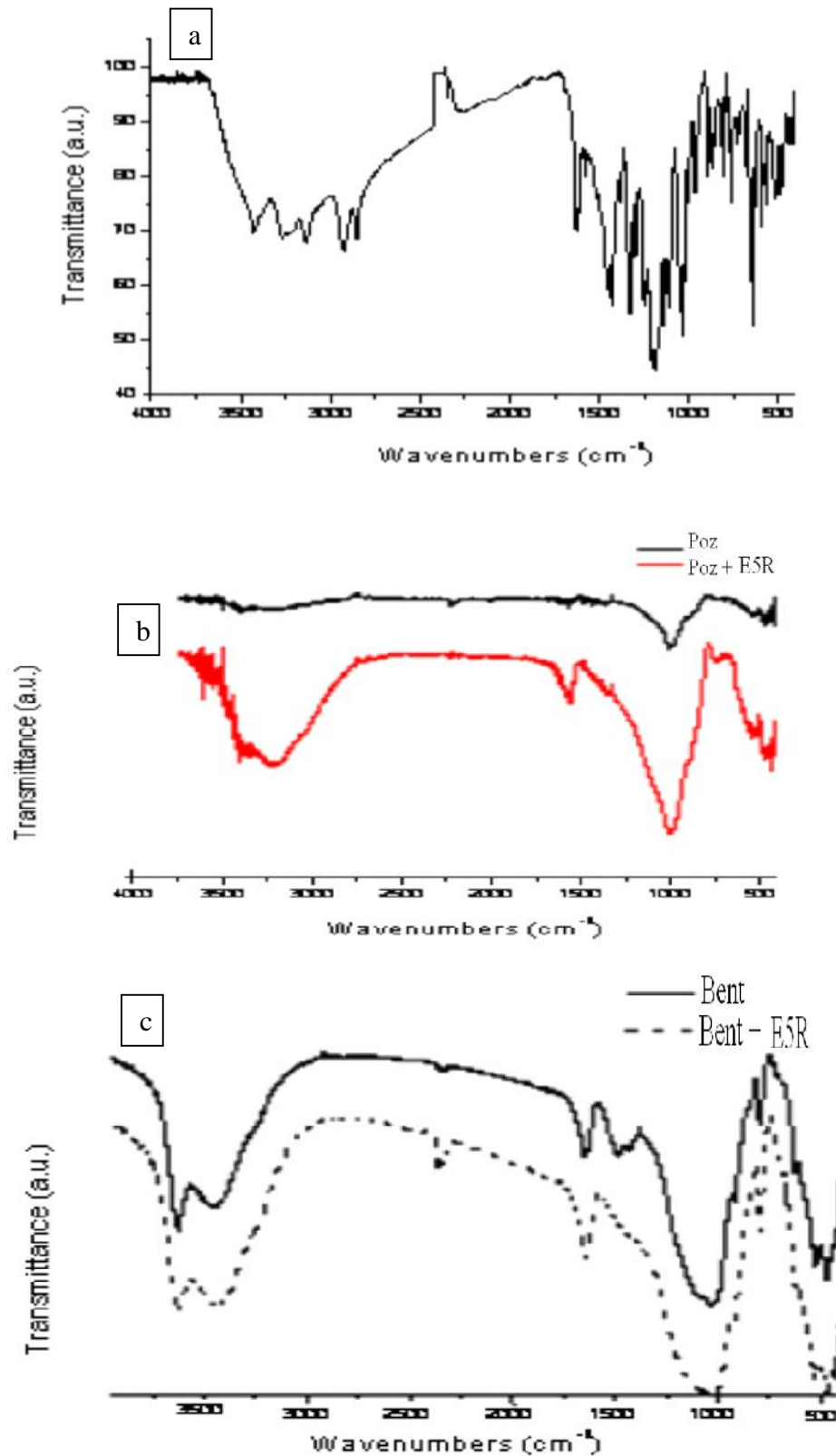


Figure 38 : Spectres FTIR (a)colorant rouge bimacid, (b)pouzzolane et pouzzolane + colorant, (c) bentonite et bentonite+colorant

Le spectre du colorant (Figure 38a), montre de fortes bandes d'absorption entre 1400 et 1000 cm^{-1} , communément décrite dans les carbones oxydés et attribuées à l'élongation de C-O dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters.

D'après les spectres de la pouzzolane et de la bentonite, il peut être aussi noté que pour les deux adsorbants (Figure 38b et c), la présence des fonctions OH et la liaison Si-O persiste avec une modification de l'intensité des bandes avant et après adsorption du colorant. L'adsorption du colorant est encore confirmée par l'apparition des bandes CO (1640 cm^{-1}), N-H (3440 cm^{-1}) sur les matériaux après adsorption.

VI.2.4. Influence du pH

Le pH initial est le facteur environnemental le plus important affectant le processus de l'adsorption des colorants naturels ou synthétiques [185-187], car il influe directement sur la charge de la surface du matériau et la nature des groupements fonctionnels des adsorbats. L'effet de la valeur du pH initial sur l'adsorption du colorant E5R a été étudié sur une gamme de pH initial allant de 2 à 8. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 39.

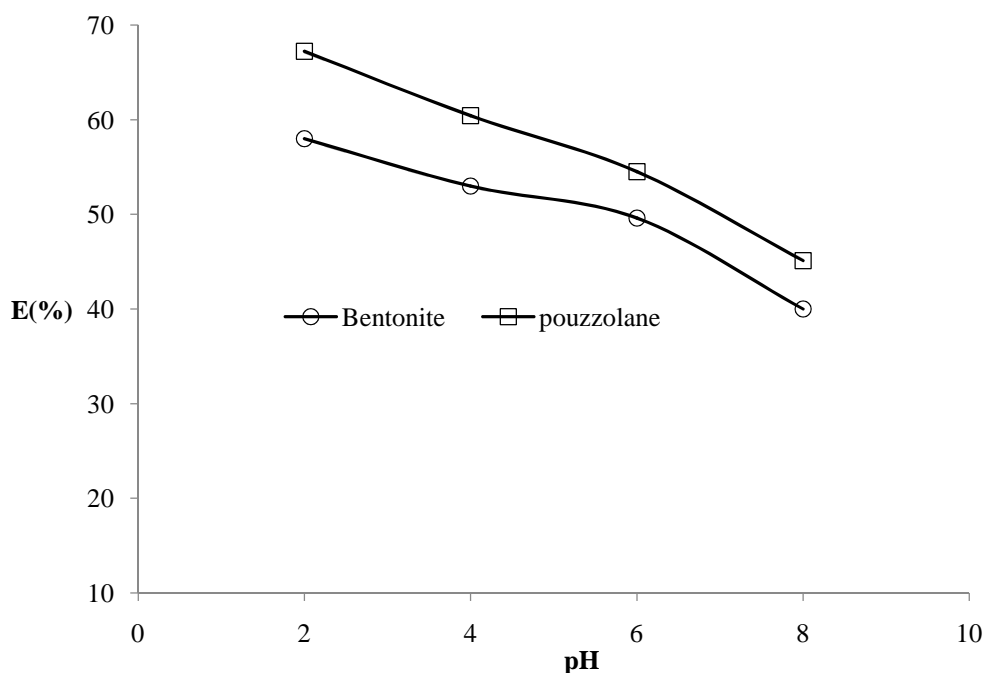


Figure 39 : Influence du pH sur capacité d'adsorption du colorant E5R.
($C_0=60 \text{ mg.L}^{-1}$; $V_a= 100 \text{ trs/min}$)

Selon les résultats présentés sur la Figure 39, il semble être clair que le pH de la solution aqueuse influence d'une façon significative la rétention du colorant par les deux adsorbants. D'après ces courbes, on constate aussi, que les taux d'élimination obtenus par la bentonite et la pouzzolane ont augmenté de 40 à 58 % et de 45 à 67%, respectivement pour les deux matériaux, lorsque les valeurs de pH diminuent de 8 à 2. L'effet de la variation du pH sur le taux d'élimination résulte vraisemblablement, de l'interaction électrostatique entre la surface des matériaux et les molécules du colorant [186, 187].

VI.2.5. Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'influence de la concentration initiale du colorant E5R dans le processus d'adsorption par les trois adsorbants a été effectuée pour les concentrations initiales : 20, 40, 60, 80, 100 et 120 mg.L⁻¹. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 40, qui montre que le taux d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant quel que soit l'adsorbant utilisé. En effet les rendements d'élimination sont passés de 90 à 78 % pour les cellules fixées, de 60 à 51% pour la pouzzolane et de 55 à 43 % pour la bentonite. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité du colorant E5R adsorbé par unité de masse d'adsorbant (Q_e) est plus importante, ce qui provoque une saturation des sites vacants des supports [138].

Les quantités adsorbées à l'équilibre Q_e en fonction des concentrations initiales sont regroupé dans le Tableau (VI.1).

A l'instar de ces résultats, il est important de signaler, qu'une augmentation de la concentration du polluant n'a pas affecté l'activité de la biomasse attachée et que cette dernière est restée active. Il est remarquable que la diminution importante de la concentration en colorant ne se soit produite que pendant la phase exponentielle de croissance de la biomasse immobilisée. Après 144 heures de fonctionnement les taux d'élimination de colorant ont diminué pour se stabiliser au voisinage de 78 % pour les concentrations initiales élevées.

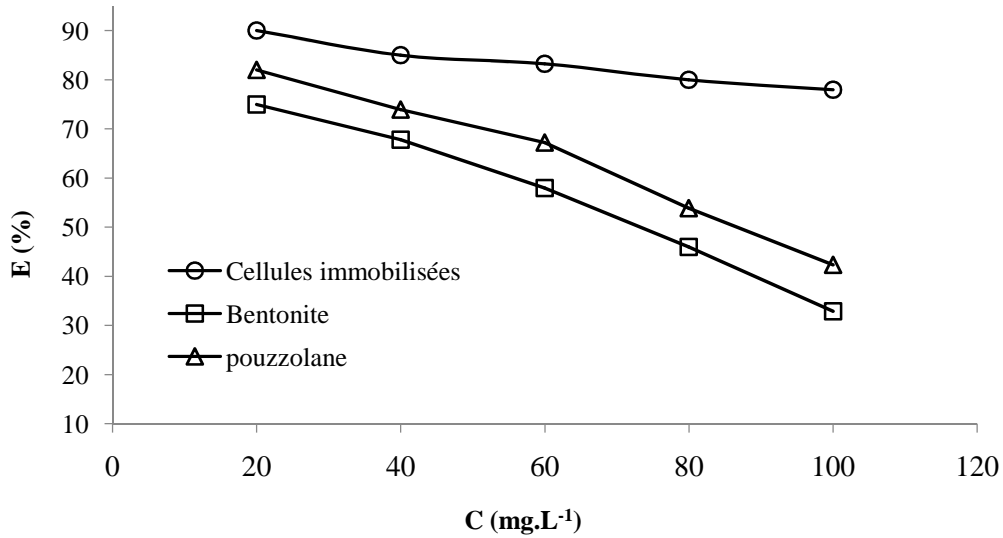


Figure 40: Effet de la concentration initiale du colorant E5R sur l'adsorption (Temps de contact = 8 h) et biosorption (Temps de contact = 144 h).

Tableau (VI.1) : Les valeurs des quantités adsorbées Q_e à l'équilibre sur les différents adsorbants en fonction de concentration initiale.

C_0 (mg.L ⁻¹)	Q_e (mg/g)						
	10	20	40	60	80	100	120
Pouzzolane	26,46	48,216	86,93	114,39	126,70	124,45	-
Bentonite	24,69	44,1	79,73	103,78	108,19	96,13	-
Cellules	28,812	52,92	99,96	146,4	188,16	229,32	249,9

VI.3. Modélisation cinétique de l'adsorption

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des différents modèles les plus courants cités précédemment dans le chapitre III.

VI.3.1. Modèle pseudo-premier ordre

L'équation de Lagergren (Eq.12-Chap. III) a été testée sur nos données expérimentales.

Le tracé des courbes représentant la variation de $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps (t)(Figure 41), montre clairement que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du colorant E5R par les trois types de supports étudiés. En effet, Les faibles coefficients de corrélation (R^2) obtenus pour les modèles de premier ordre confirment la mauvaise description des cinétiques de fixation par ce dernier (Tableau VI.2).

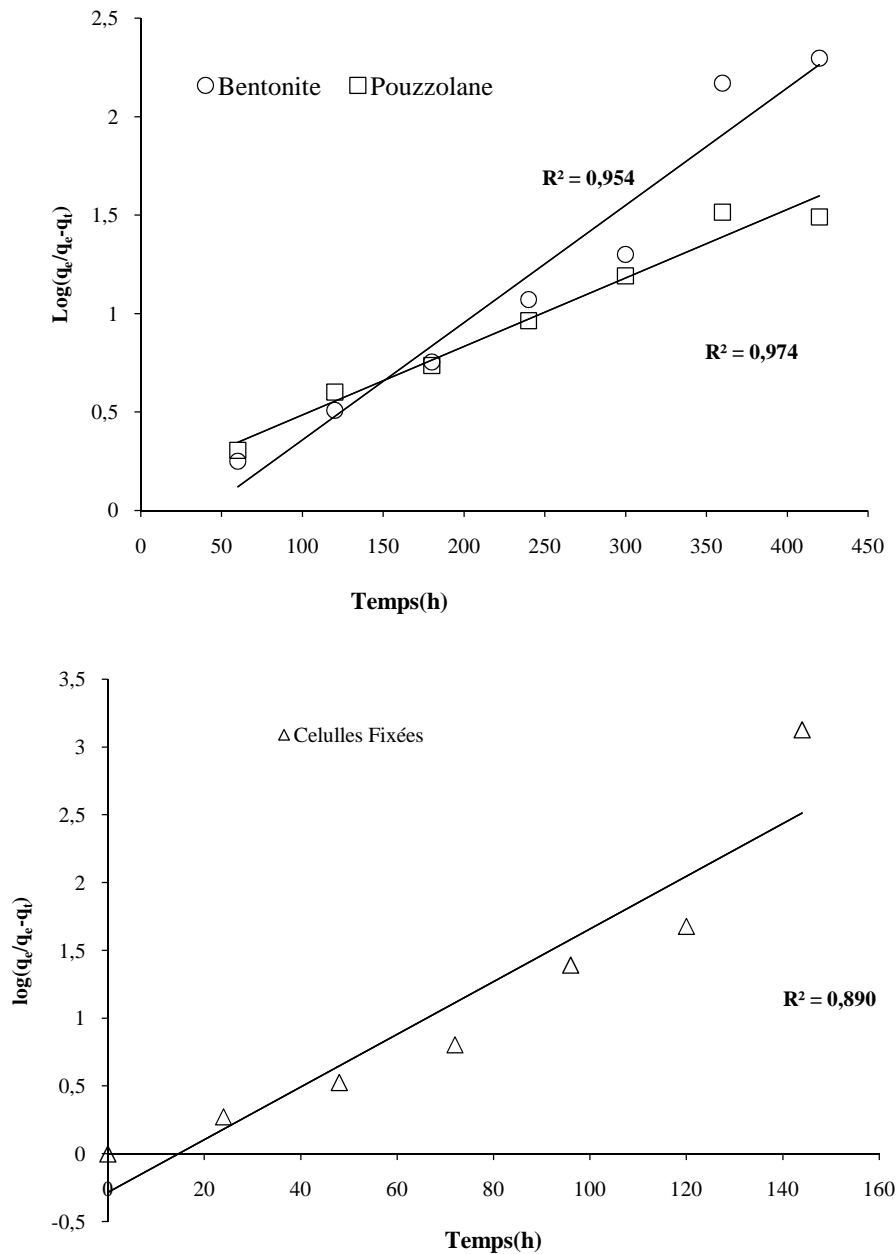


Figure 41 : Cinétique de Pseudo-premier ordre d'adsorption du colorant E5R ($C_i = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, température = $20 \pm 2^\circ\text{C}$).

VI.3.2. Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre

A partir des équations représentative de la cinétique de pseudo second ordre (Eq.13-Chap.III) en particulier sa forme linéaire (Eq.14-Chap.III), la constante de vitesse k_2 peut être déterminée graphiquement en traçant t/q_t en fonction du temps (t).

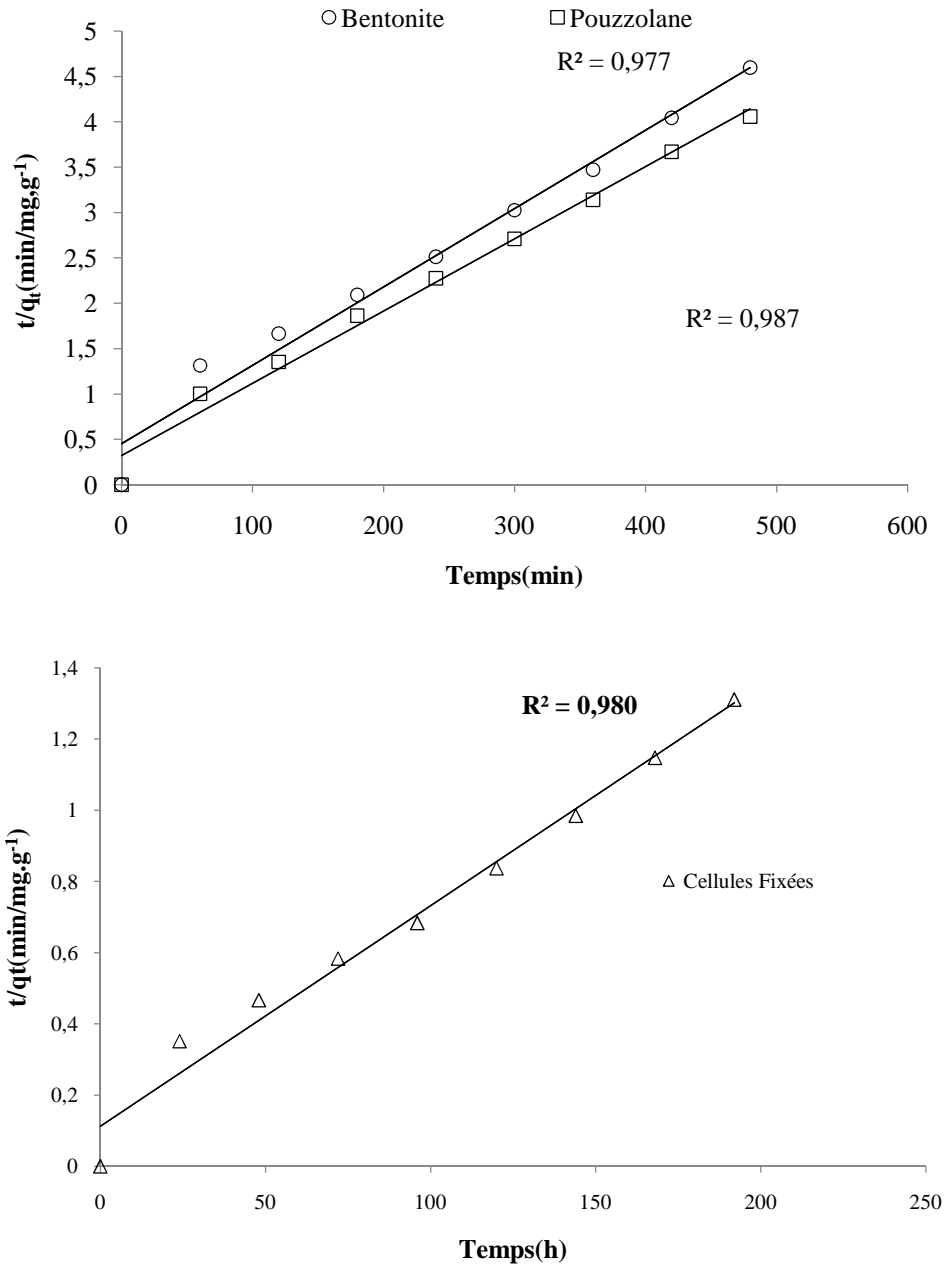


Figure 42 : Cinétique de Pseudo-second ordre d'adsorption du colorant E5R ($C_0= 60 \text{ mg.L}^{-1}$, température = $20 \pm 2^\circ\text{C}$).

De cette Figure, il apparaît clairement que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique du pseudo-second ordre, puisque les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) sont plus proches de l'unité, et les valeurs pour la constante K_2 pour les trois adsorbants sont récapitulées dans le Tableau (VI.2).

Tableau (VI.2) : Valeurs des Paramètres des modèles cinétique pseudo-premier et pseudo-second ordre

Adsorbant	q_e Experimental ($mg.g^{-1}$)	Pseudo-premier order		Pseudo-second-order		
		$K_1(h^{-1})$	R^2	$K_2(g.mg^{-1}.h^{-1})$	$q_{cal.}(mg.g^{-1})$	R^2
Bentonite	103,78	0,0011	0,95	0,0087	120,00	0,977
Pouzzolane	114,39	0,0028	0,97	0,0119	125,00	0,987
Cellules Immobilisées	146,4	0,029	0,91	0,0003	166,66	0,98

Les résultats consignés dans le Tableau (VI.2), montrent que les valeurs des capacités d'adsorption calculées (dans le cas du modèle cinétique du pseudo-second ordre) se rapprochent de celles des valeurs expérimentales. La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-second ordre suggère que la fixation du colorant sur la biomasse immobilisée est en majeure partie imputable à une chimisorption. En effet, Akar et al.,2008[188], ont indiqué que les cinétiques de biosorption de la plupart des colorants sont conformes à l'hypothèse du modèle de pseudo-second ordre, selon laquelle les colorants interagissent avec les différents groupements fonctionnels de surface des biosorbants. Notons que les résultats obtenus corroborent parfaitement avec ce qui été trouvé par Ho et Mckay (1998,1999) [151,152].

VI.3.3. Modèle de la diffusion

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

Détermination des coefficients de transfert de masse externe

Pour estimer l'influence de la résistance externe, nous avons déterminé le coefficient de transfert de masse externe en émettant l'hypothèse que cette étape du processus

n'est pas négligeable et nous l'avons calculé aux premiers instants de contact solide liquide (pente à l'origine quand t_{x0}). En effet cette hypothèse se justifie par le fait qu'à l'instant t_{y0} , seul le transfert de masse externe aurait débuté.

Le tracé des courbes $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps nous permettra d'accéder aux valeurs des coefficients de transfert de masse externes en appliquant l'équation 19 décrite dans le chapitre III.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 43 et regroupés dans le Tableau (VI.3) ci-dessous.

De ces données, reportées sur le Tableau (VI.3), on voit clairement que les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation (R^2) sont les plus faibles (inférieurs à 0,9). De ce fait nous pouvons conclure que le modèle n'est pas applicable et par voie de conséquence le phénomène n'est pas gouverné par une diffusion externe. [189].

Détermination des coefficients de diffusion intraparticulaire

Dans ce cas, nous appliquons l'équation (Eq.22-Chap.III), aux données expérimentales, en traçant q_t en fonction de $t^{0.5}$ (Figure 44).

Il ressort des résultats obtenus que l'adsorption et la biosorption du colorant rouge bimacid (E5R) par la pouzzolane, la bentonite et les cellules immobilisées se ferait en deux étapes (Figures 44) :

La première est linéaire représentée par une pente et la deuxième sous forme d'un plateau. Ces deux phases indiquent que le processus d'adsorption est gouverné par une diffusion. En effet, la partie linéaire (pente) est attribuée à une diffusion intra particule qui s'étale jusqu'à 240min pour la bentonite et la pouzzolane et 5760min (96heure) pour la biomasse. Finalement le plateau indique une atténuation du phénomène.

On remarque aussi, que les droites tracées ne passent pas par l'origine, ce qui signifie que, même si la diffusion est impliquée dans le processus cinétique, elle ne constitue pas le seul facteur qui contrôle la vitesse d'adsorption (Allenet al., 2005, Ahmad et al., 2009) [190, 191].

La constante de diffusion intra particule augmente quand ($t < 240$ et 5760 min), et diminue quand ($t > 240$ et 5760 min), pour les adsorbant étudiés

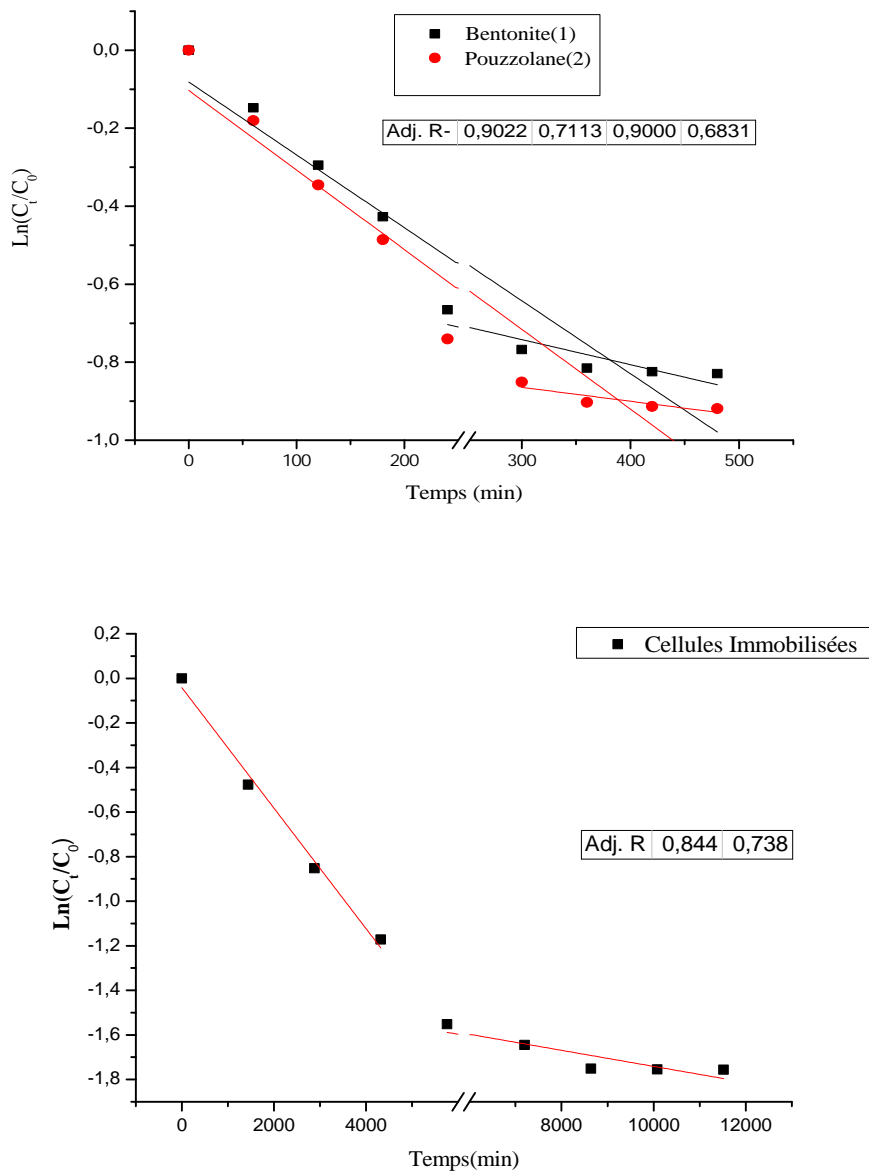


Figure 43: Application des modèles de diffusion externe pour l'adsorption et la biosorption du Colorant

Tableau(VI.3) :Paramètres obtenus à partir du Modèle de transfert de matière externe.

Adsorbant	$L(m/min)$	R^2
Bentonite	$1,87.10^{-3}$	0,90
Pouzzolane	$2,04.10^{-3}$	0,90
Cellules Fixées	$2,6.10^{-4}$	0,84

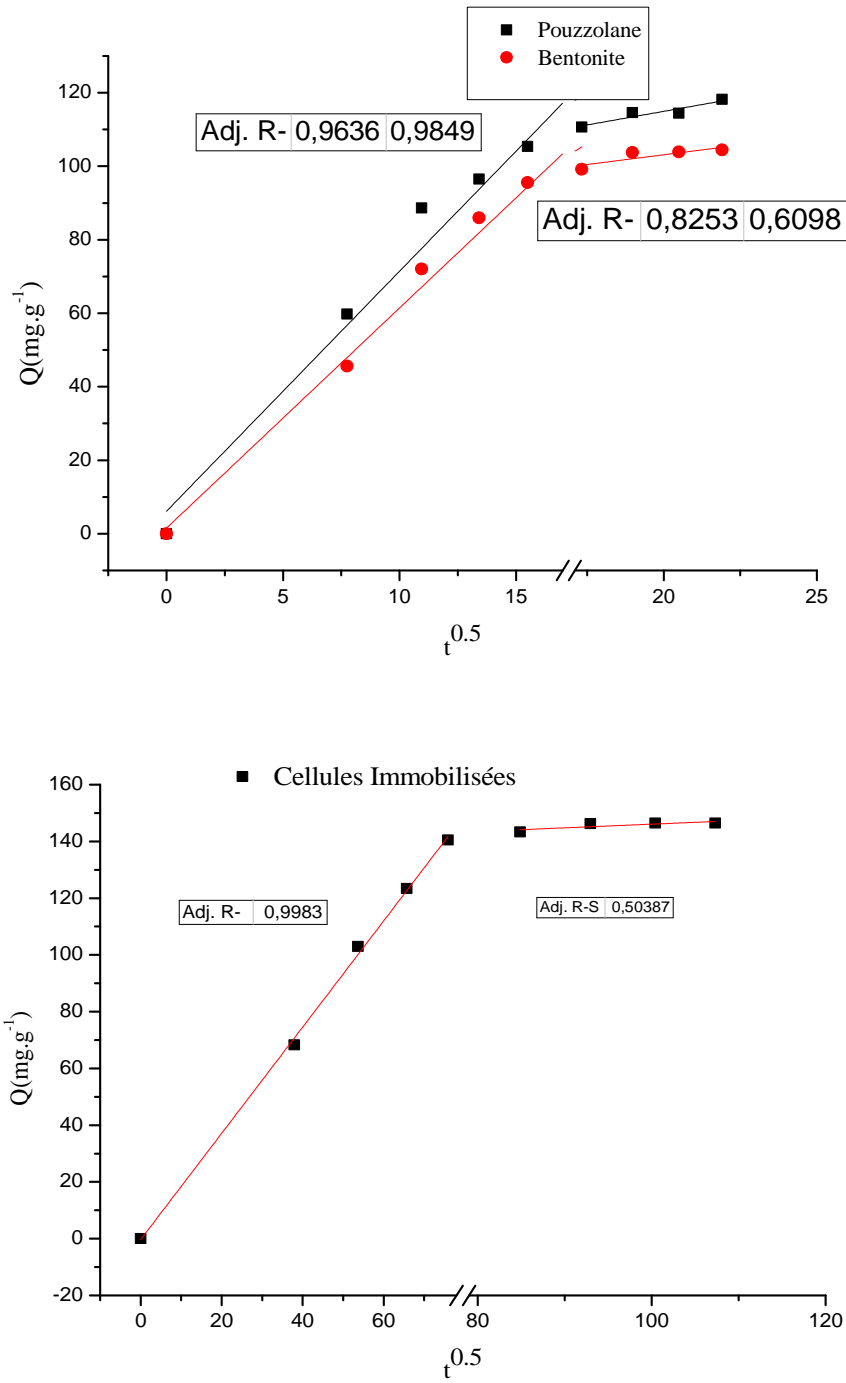


Figure 44 : Application du modèle de transfert de matière intraparticulaire sur les trois adsorbants

Tableau(VI.4) : Paramètres obtenus à partir du Modèle intra particules de diffusion

Adsorbant	Temps (h)	K (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	X(mg.g ⁻¹)	R ²
Bentonite	t < à 240	6,99	3,46	0,98
	t > à 240	1,48	85,34	0,88
Pouzzolane	t < à 240	6,32	0,36	0,995
	t > à 240	1,059	81,93	0,73
Cellules Fixées	t < à 5760	1,87	0,313	0,998
	t > à 5760	0,21	133,1	0,66

De ces résultats il en ressort que la phase de diffusion de la solution vers la couche limite n'est pas limitante, cela peut être expliqué par une parfaite agitation du réacteur (RPAC).

VI.4. Etudes d'isotherme de biosorption d'équilibre

Les données obtenues à partir des expériences d'adsorption sont généralement représentées avec des isothermes d'équilibre. Dans la présente étude l'élimination du colorant rouge bimacid par les trois adsorbants a été analysée selon les modèles d'isotherme de Langmuir, Freundlich, Temkin et Elovich.

L'ajustement mathématique des données expérimentales à l'équilibre par les différents modèles testés est illustré dans les Figures 45-48 et les diverses constantes déduites des équations des droites obtenues sont regroupées dans le Tableau(VI.5).

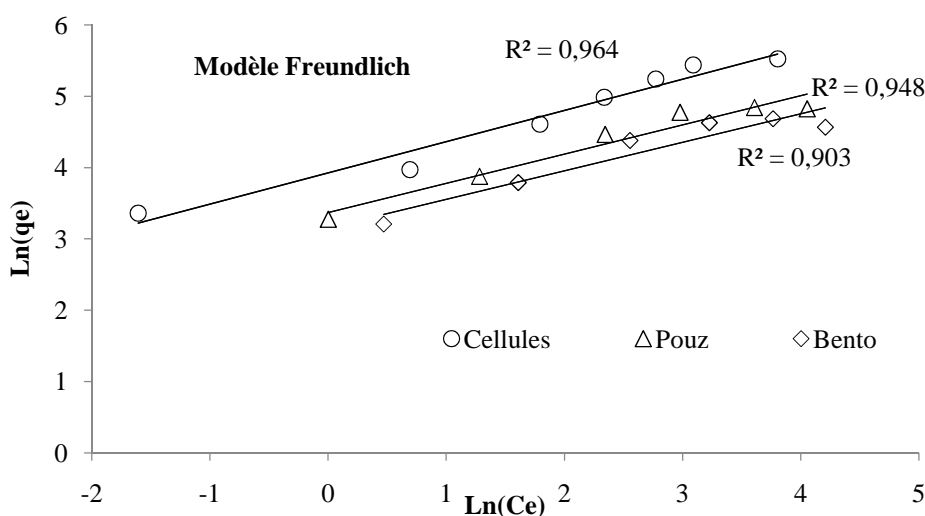


Figure 45: Isothermes d'adsorption du colorant E5R par les différents adsorbants selon Freundlich

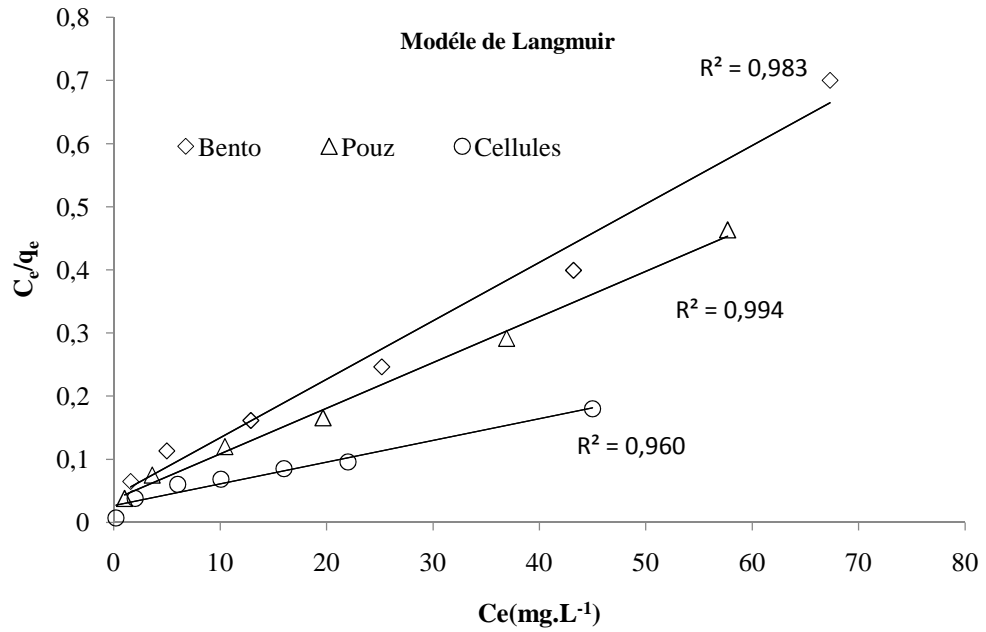


Figure 46: Isothermes d'adsorption du colorant E5R par les différents adsorbants selon Langmuir

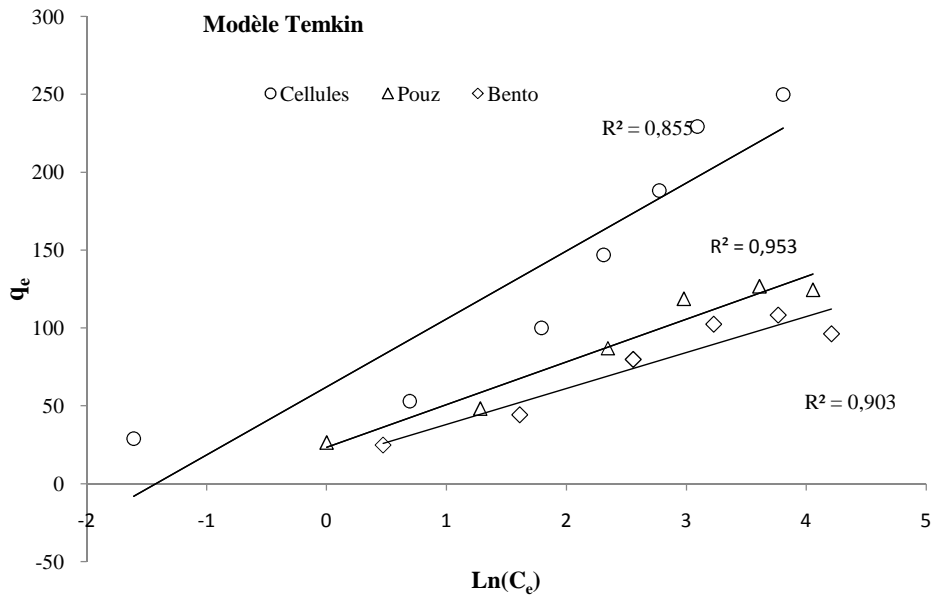


Figure 47: Isothermes d'adsorption du colorant E5R par les différents adsorbants selon Temkin

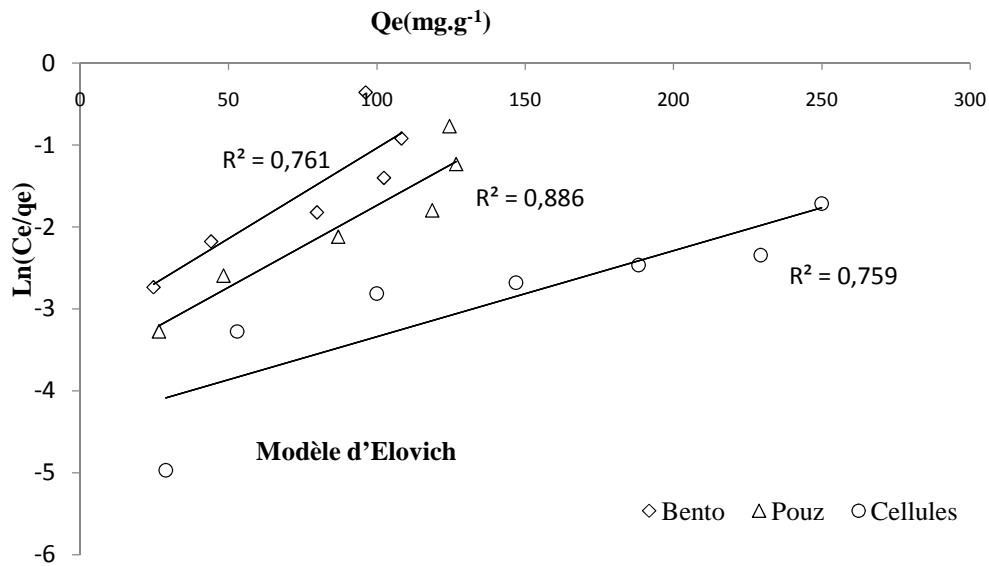


Figure 48: Isothermes d'adsorption du colorant E5R par les différents adsorbants selon Elovich

L'application des formes linéarisées des différents modèles a permis de vérifier leur applicabilité. D'après le Tableau (VI.5), il est évident que les résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle de Langmuir qui a les coefficients de détermination R^2 les plus élevés supérieur à 0,97. Contrairement aux autres modèles qui ont donné des coefficients compris entre 0,76 et 0,95.

Ces résultats montrent l'existence de plusieurs sites d'adsorption à la surface des adsorbants, qui ne peuvent adsorber qu'une seule molécule de manière homogène en monocouche. Ces observations corroborent parfaitement avec ceux rapporté par Aravindhana et al. 2007 et Blala et al., 2011[192,139].

A la vue du Tableau VI.5., On remarque que la capacité d'adsorption maximale dans le cas de la biomasse immobilisée est de l'ordre de 250 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, alors que dans le cas de la pouzzolane et la bentonite elle est de l'ordre de 111 et 143 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement. Cette différence notable en capacité d'adsorption peut être due à l'affinité de la biomasse vis-à-vis du colorant, par rapport aux deux autres adsorbants.

Tableau(VI.5) : Les constantes des isothermes d'adsorption du colorant E5R sur les trois adsorbants

Adsorbants	Types d'Isothermes					
	Langmuir			Freundlich		
	$Q_0(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2
Bento	111,11	0,21	0,983	28,78	0,409	0,90
Pouz	142,85	0,19	0,994	23,33	0,399	0,94
Cellules	250	0,18	0,967	50,90	0,425	0,954

Adsorbants	Temkin			Elovich		
	$A(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	B	R^2	$Q_0(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})K_E(\text{L}/\text{mg})$	R^2	
	Bento	1,92	23,05	0,90	45,45	0,761
Pouz	2,58	27,47	0,95	50	0,88	
Cellules	4,17	43,64	0,85	100	0,759	

Comparaisons avec d'autres adsorbants

La capacité maximale d'adsorption (Q_{max}) de la biomasse donnée par le modèle de Langmuir à 22°C est comparée avec d'autres adsorbants naturels (Tableau VI.6). Ces données montrent que la biomasse immobilisée réalise de bons résultats d'adsorption du colorant rouge bimacid E5R. Les différences significatives dans les capacités d'adsorption du colorant peuvent être attribuées aux propriétés du biosorbant telles que la structure de la paroi, les groupements fonctionnels et l'activité anabolisme et catabolisme des microorganismes.

De nombreuses études ont été menées cette dernière décennie par différents auteurs à travers le monde pour mettre en valeur la capacité de certains biosorbants à éliminer les colorants. Dans les Tableaux (VI.6), nous avons présentés les principaux résultats obtenus par notre biomasse et ceux de la littérature.

Tableau(VI.6) : Comparaison entre Q_{max} obtenu par notre système et ceux de la littérature

$Q_{max}(mg.g^{-1})$	Adsorbant	Auteurs	N°Ref
148,02	<i>Aspergillusoryzae</i>	Yang et al.,2011	[193]
106,40	<i>Aspergillusfoetidus</i>	Patel and Suresh,2008	[194]
33,28	Orange bagasse	L.D. Fiorentin et al.,2010	[195]
71,43	<i>AlgeaAzollarongpong</i>	T.V.N. Padmesh et al .,2006	[196.]
43,50	Palm-Trees waste	Z. Belala et al.,2011	[139]
250,00	Cellules sulfito-reducteurs	Notre travail 2013	[162]

VI.5. Etude de l'effet de la température

La température joue un rôle important sur le phénomène de biosorption, de ce fait, nous avons déterminé l'influence de ce paramètre sur la biosorption du colorant E5R par la biomasse immobilisée , dans une gamme de température allant de 288 à 303K. L'évolution des quantités adsorbées à l'équilibre q_e en fonction du temps et pour différentes températures est représentée dans la Figure 49.

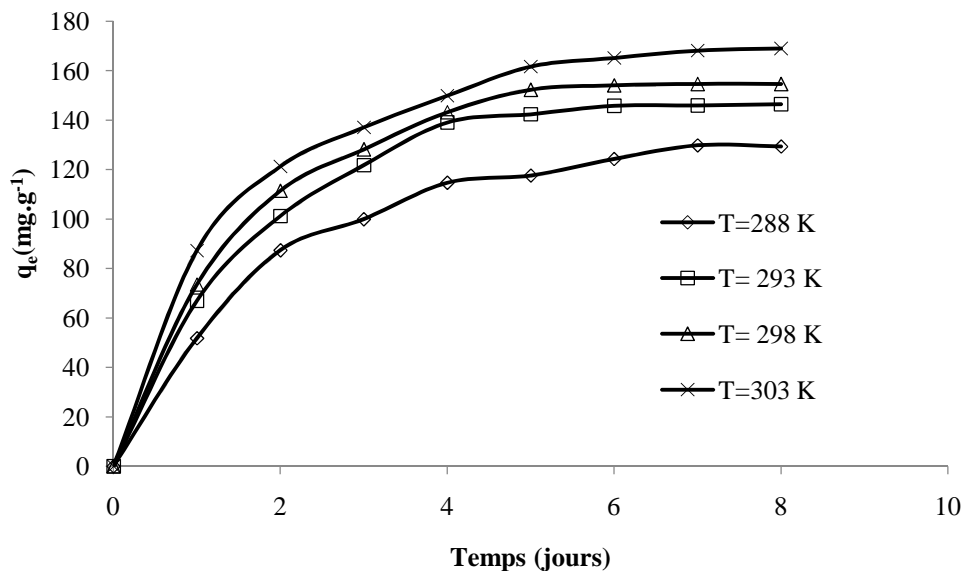


Figure 49 : Influence de la température sur l'élimination du colorant E5R

Les résultats de la Figure 49, montrent une nette amélioration de la capacité de biosorption à l'équilibre au fur et à mesure que la température augmente et ce, dans les conditions opératoires utilisées. En effet, les capacités de biosorption obtenus aux températures 288, 293, 298 et 303K sont respectivement 135,24 ; 146,43 ; 154,82, et 167,58 mg.g⁻¹.

L'augmentation de la température a favorisé l'élimination du colorant par la biomasse, ce qui traduit la nature endothermique de la réaction de biosorption. Cette augmentation peut également être due à une augmentation relative de l'activité des microorganismes qui résulte d'un ensemble de réactions enzymatiques dont les cinétiques sont modifiées par la température (Krieger et al., 2000) [197], ce qui améliore leur exposition aux sites actifs d'adsorption d'une part, et les fait parvenir à des sites difficiles d'accès d'autre part. Des résultats similaires ont également été signalés par d'autres auteurs (Tewari et al., 2005, Grini et Badot, 2008) [198, 199].

VI.6. Paramètres thermodynamiques

Le phénomène de biosorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui dans notre cas semble être endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de l'enthalpie ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. L'enthalpie ΔH est donnée par la relation de Gibbs Helmholtz [139] :

D'une façon générale :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (29)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (30)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (31)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (32)$$

Avec :

K_d : Constante d'équilibre (l.g⁻¹) ;

G : l'enthalpie libre (Joule.mol⁻¹) ;

H : L'enthalpie (Joule.mol⁻¹) ;

S : L'entropie (Joule.mol⁻¹ K⁻¹) ;

T : Température absolue (K) ;

Q_e : La capacité de biosorption à l'équilibre ;

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat ;

R : constante des gaz parfaits (8,314 Joule.mol⁻¹ K⁻¹).

Les paramètres thermodynamiques : L'enthalpie H et l'entropie S des colorants sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin [200, 193].

Les valeurs des paramètres thermodynamique sont rassemblées dans le tableau (VI.7).

Tableau(VI.7) : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption colorant E5R

T(K)	H (kJ.mol ⁻¹)	S (J.mol ⁻¹)	G(kJ.mol ⁻¹)
293	37,66	149,42	-5,26
298			-5,99
303			-6,75
308			-7,48

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus du biosorption du colorant E5R, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($G < 0$). On remarque aussi que G diminue avec l'augmentation de la température de la solution. Ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient de plus en plus facile, il y a lieu de noter que des résultats similaires ont également été signalés par d'autres auteurs [199,115].

La valeur positive de H , montre que les réactions de biosorption sont endothermique, de plus on remarque aussi que les valeurs d'enthalpie sont proche de 40 kJ.mol⁻¹ confirmant ainsi le cas du fait que la cinétique est de pseudo deuxième ordre, qui prévoit plutôt la validité de la chimisorption qui contrôle la cinétique.[199]

La valeur positive de l'entropie montre que la biosorption du colorant sur la biomasse est accompagnée par une augmentation de l'aspect aléatoire à l'interface de biomasse/liquide pendant la sorption du colorant. Ce résultat montre que les molécules du colorant avant d'être adsorbées, étaient dans un état plus ordonné.

VI.7.Régime continu

Bien que les résultats de la biosorption en Batch fournissent des informations fondamentales relatives au comportement du biosorbant (Vijayaraghavan et al.2008) [122], le mode de fonctionnement en continu a été préféré dans les applications de traitement des eaux usées à grande échelle à cause des avantages qu'il présente ; Parmi lesquels la facilité de mise en œuvre, rendement élevé, facilité de mesurer les différents paramètres ainsi que la régénération du lit fixe (Aksu et al. 2007)[201].

Après l'étude des mécanismes d'adsorption en régime statique, qui a permis notamment de mettre en évidence les conditions opératoires optimales et l'évaluation des effets réciproques de compétition, l'intérêt a été porté sur les performances de biosorption en régime dynamique.

VI.7.1. Influence des paramètres physico-chimique sur la biosorption

Influence de débit

L'influence du débit sur la biosorption en régime continu est un paramètre important et crucial. Son étude est toujours liée à d'autres paramètres aussi importants tels que le temps de séjours.

Pour l'étude de l'effet de ce paramètre sur la biosorption du colorant E5R par la biomasse immobilisée, différents débits d'alimentation ont été employés dans une gamme allant de 1 à 4ml/min.

Les résultats de l'évolution du taux d'élimination en fonction du temps pour chaque débit étudié sont illustrés sur la Figure 50.

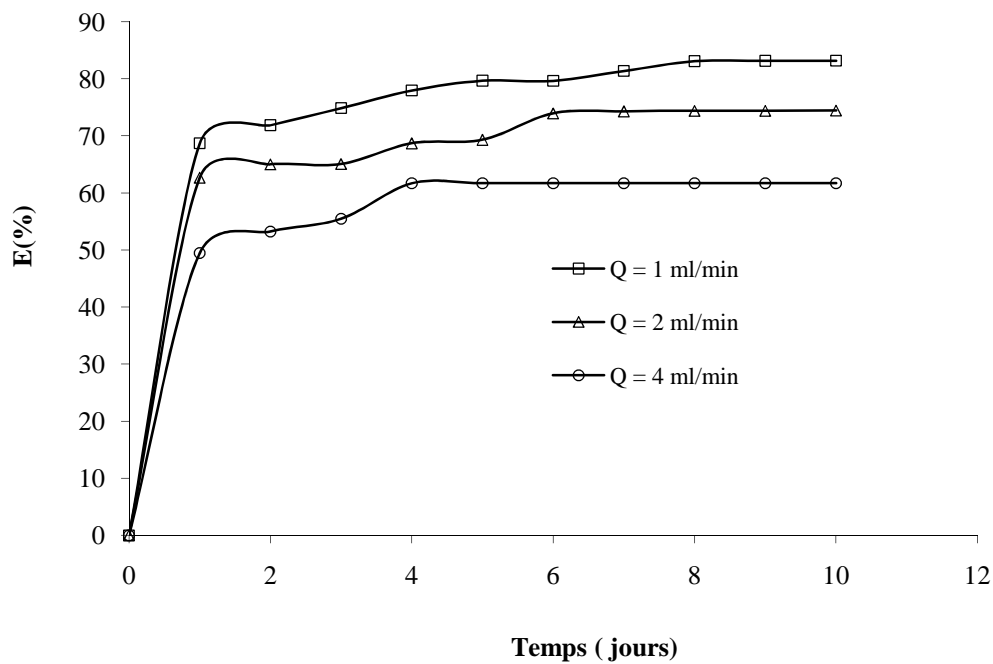


Figure 50 : Influence de débit sur la biosorption de rouge bimaçid de concentration 20 mg.L⁻¹

La Figure 50, a mis en exergue l'influence apparente du débit des eaux usées sur l'efficacité du lit fixe. En effet, plus le débit augmente plus les taux enregistrés diminuent. Les rendements obtenus montrent que, lorsque les débits d'alimentation sont inférieur à 4ml/min les taux d'élimination augmentent, ce qui peut être dû d'une part à la réduction du temps de séjour dans la colonne ce qui entraine un échange limité entre la solution et la biomasse, et d'autre part à la diminution de la résistance du biofilm causée par le phénomène de détachement du biofilm [202].

Par conséquent, le choix du meilleur débit doit permettre l'obtention d'une concentration de polluant à la sortie du bioréacteur proche ou même inférieur aux normes de rejet d'une part, et d'augmenter la quantité d'effluent traité d'autre part. A l'instar des résultats obtenus, une différence notable de comportement de la biomasse fixée a été relevée vis-à-vis de la variation du débit. Ces observations ont été soulevées par les travaux de Show et Tay (1999)[203], en réacteur à lit fixe en montrant que l'augmentation de la vitesse d'alimentation, qui se traduit par une augmentation du débit et de la vitesse ascensionnelle du liquide, provoque une augmentation des contraintes hydrodynamiques d'abrasion liées aux frictions entre les particules qui génèrent un détachement et un renouvellement de la biomasse fixée plus importants.

Influence de la concentration

La concentration initiale en colorant joue un rôle très important dans le processus de son élimination, car elle influe directement sur l'activité de la biomasse immobilisées (facteur de stress) qui est en parfaite relation avec la vitesse de biosorption. L'étude de l'influence a été réalisée pour des concentrations initiales de : 40,60,80 et 100 mg.L⁻¹.

La Figure 51 a mis en évidence une même allure des courbes obtenues. On note une augmentation rapide de la quantité biosorbée du colorant dès les premières heures de contact polluant-biosorbant, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Nous remarquons aussi qu'au fur et à mesure que la concentration initiale du colorant augmente le taux d'élimination diminue. En variant la concentration initiale du rouge bimaçid de 40 à 100 mg.L⁻¹, la concentration d'équilibre à la sortie de la colonne s'est accrue de 5,12 à 30,1 mg.L⁻¹ et le rendement d'élimination est passé de 87 % à 70 %.

Ceci peut être interprété par le fait qu'aux faibles concentrations, le rapport entre le nombre de mole initial de colorant et la surface disponible du biofilm est moins élevé ce qui donne une indépendance de la sorption du polluant.

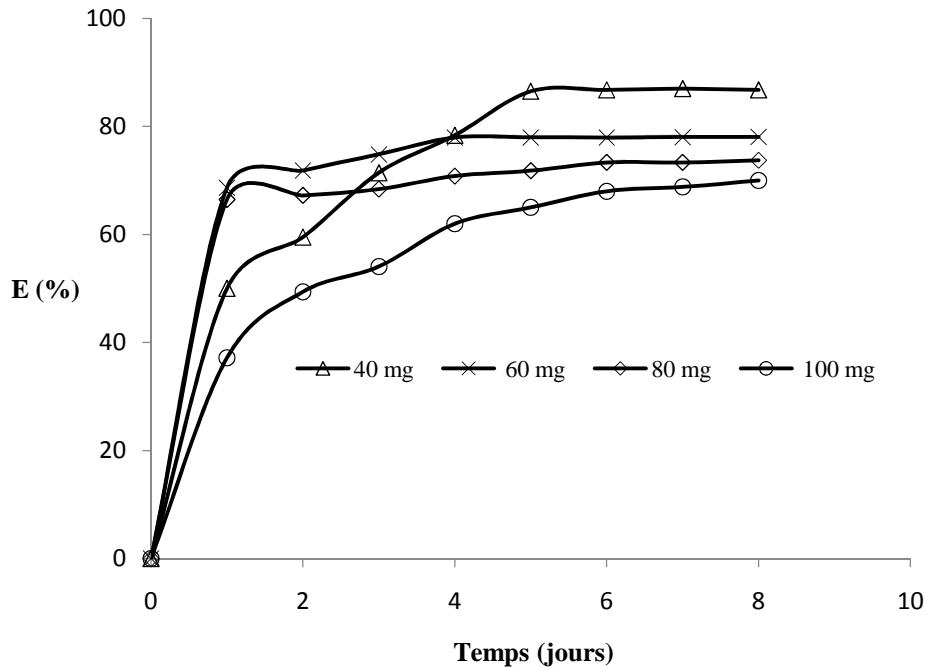


Figure 51 : Influence de la concentration initiale du colorant E5R sur le Taux d'élimination ($Q=2$ ml/min).

Par conséquent à des concentrations importantes (plus grande) les sites de biosorption sur la surface du biofilm deviennent moins nombreux comparés au nombre de mole de colorants présent dans la solution d'où la chute du taux d'élimination. Ces observations ont été soulevées par Quintelas et al., (2008) qui ont noté que le taux d'élimination diminue quand la concentration initiale du polluant augmente [204]. Horsfall et al., (2006) ainsi que Padmesh et al., (2006) ont renforcé cette idée et affirment que cette diminution des taux d'élimination pour des concentrations initiales élevées est due à l'augmentation du nombre d'ions concurrençant pour les accepteurs disponibles sur la biomasse[205,206].

Influence de la hauteur

Cette expérience a été réalisée avec le même procédé en continu mais en faisant varier la hauteur du lit de l'adsorbant à différentes hauteurs (48, 68, 72 cm) et en maintenant fixe le débit d'alimentation à 2ml/mn.

Les résultats sont représentés sur la Figure 52.

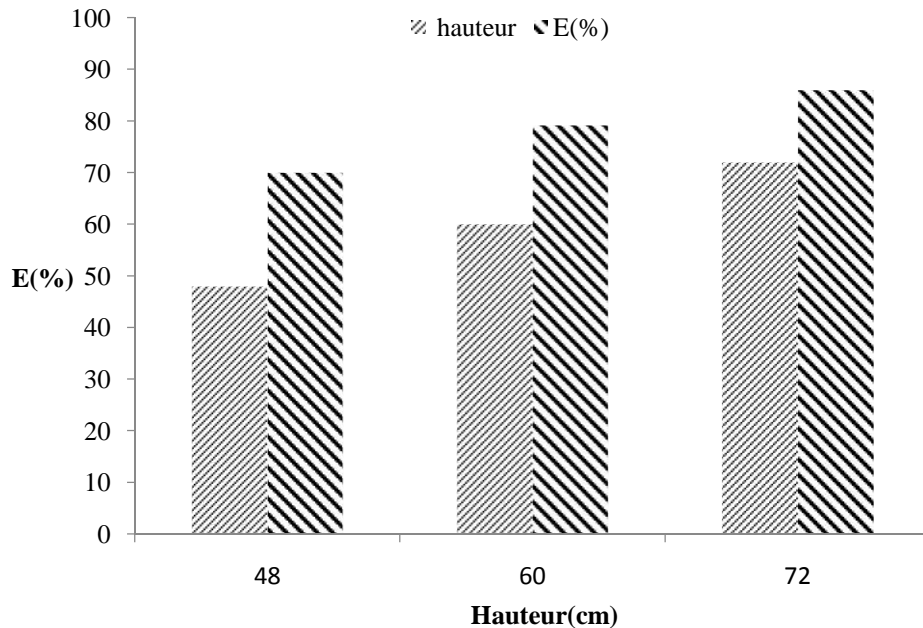


Figure 52 : Influence de la hauteur du lit sur l'élimination du colorant rouge bimaicid ($C_0= 100 \text{ mg.L}^{-1}$)

De ces résultats (Figure 52), on remarque que lorsque la hauteur du lit augmente, le taux d'élimination augmente. Les nouvelles couches ajoutées plongent le bioréacteur dans une phase transitoire jusqu'à l'établissement de la phase stationnaire correspondant à la hauteur du lit utilisé.

De plus l'augmentation de la hauteur du lit adonné la possibilité de développer une nouvelle population microbienne qui permet de métaboliser le polluant en améliorant le rendement [178].

VI.7.2. Evolution du pH en fonction du taux d'élimination

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération lors de toute étude de biosorption ou d'adsorption.

Nous rappelons que le suivi de l'évolution du pH en fonction du temps et le rendement a été fait dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en colorant $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$,
- Débit d'alimentation $Q= 2 \text{ ml/min}$,
- Hauteur $H = 48 \text{ cm}$,
- pH initial $\text{pH} = 7.2$,

Les résultats relatifs à cette étude sont rapportés dans la Figure 53

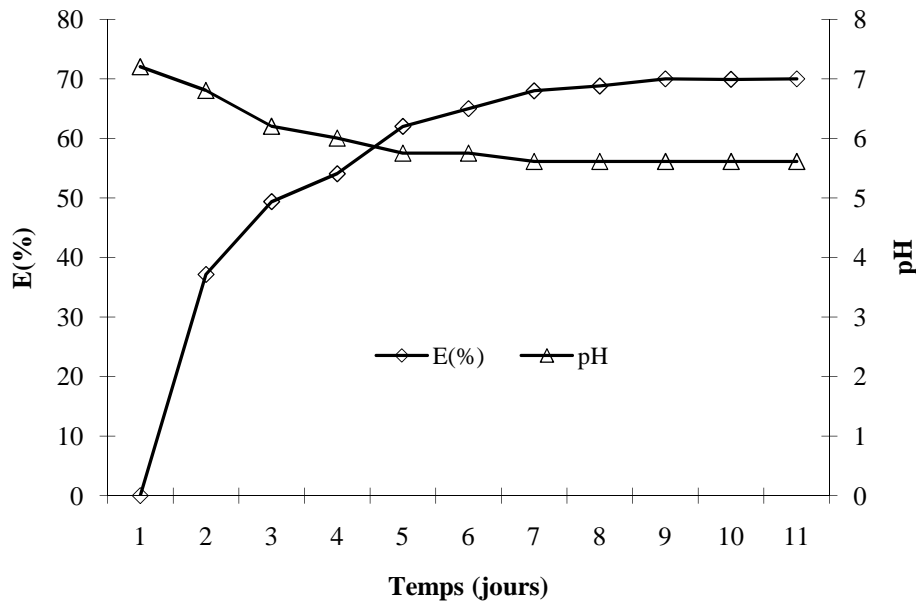


Figure 53 : Evolution du pH et le rendement d'élimination en fonction du temps

Nous remarquons d'après la Figure 53, que le taux d'abattement du polluant augmente au fur et à mesure que les valeurs de pH régressent légèrement les premiers jours avant de se stabiliser. Lors de la biosorption, le rouge bémacid se fixe sur les parois cellulaires de la biomasse immobilisée par interaction ionique libérant ainsi des métabolites qui acidifient la solution [207]. Lorsque la cinétique d'élimination du polluant atteint l'équilibre, le pH ne varie quasiment plus cela peut être dû à la saturation des sites de fixation et l'arrêt de toute sorte de protonation des groupements fonctionnels.

Low et al., 1995 [208], ont montré lors de leur étude ; sur la biosorption du colorant Bleu de méthylène que la capacité de biosorption demeure inchangée dans la plage du pH variant entre 5-12.

Bien que les interprétations précédentes soient très probables, il demeure très difficile de donner une explication formelle, sur l'influence du pH sur les mécanismes de biosorption dans le cas d'une biomasse active en générale. Cela est dû au grand nombre de variables (activités bactériennes, espèces concernés, groupement fonctionnels, forces électrostatiques...etc.) impliquées dans les processus de fixation du colorant sur la biomasse ainsi qu'à la complexité de la surface du biofilm et les phénomènes de transferts.

VI.7.3. Estimation des paramètres du modèle Bohart-Adams

Afin d'appréhender le comportement de notre lit bactérien, le modèle de sorption Bohart - Adams (1920) [209], a été utilisé pour déterminer la performance du biosorbant dans le système de colonne. Cette approche a été basée sur l'estimation des paramètres caractéristiques, tels que N_0 (mg.L⁻¹), la capacité maximale d'adsorption et K (l/mg.mn), la constante cinétique d'adsorption.

Selon Bohart -Adams, l'expression du temps de séjours peut être calculé par la relation suivante :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -kqC \quad (33)$$

$$\frac{\partial C}{\partial h} = -\frac{K}{U}qC \quad (34)$$

La résolution de l'équation (33) par rapport aux conditions aux limites ($C=C_0, h=0$ à $t=0$); conduit à l'équation suivante :

$$\ln \frac{C}{C_0} = KC_0t - KN_0 \frac{Z}{U} \quad (35)$$

Où C_0 la concentration du soluté dans la solution initiale ; Z est la profondeur du lit (m) ; U est la vitesse superficielle du liquide sur la base de la colonne vide (m.mn⁻¹).et t est le temps(mn).

La représentation graphique de la variation du rapport (C/C_0) en fonction de t donne lieu à des droites à partir desquelles les valeurs théoriques K et N_0 , sont déterminées, respectivement à l'aide des pentes et des ordonnées à l'origine.

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption maximale(N_0) augmente avec l'augmentation de la concentration d'entrée du colorant, de plus les valeurs élevées ($R^2>0.95$) du coefficient de corrélation, indiquent le bon ajustement des données expérimentales avec ce modèle.

Les paramètres du modèle de Bohart-Adams évalués pour les trois concentrations sont rapportés dans le Tableau (VI.8).

Table (VI.8) : Paramètres de Bohart-Adams pour les trois Concentrations

C₀(mg.L-1)	N₀ (mg.L-1)	K (l/mg.mn)	R²
40	288.55	7.5×10^{-5}	0.972
60	308.333	8.33×10^{-5}	0.95
200	558.055	30×10^{-5}	0.995

VI.7.4. Analyse microbiologique

Dans le souci, de faire une caractérisation microbiologique Afin d'appréhender l'implantation des populations microbiennes ayant lieu dans le bioréacteur lors de son fonctionnement, de la biomasse fixée qui a pu résister aux concentrations toxique de polluant. Pour ce faire, nous avons effectué un lavage du support par l'eau physiologique. Dans ce cas, le lavage est effectué pour récupérer les cellules fixées et éventuellement pour apprécier les étapes de la fixation (King et Zall, 1983) [210].

La microflore récupérée après lavage a étéensemencé sur des milieux sélectifs appropriés (VF, VBL, Rothe, OGA, PCA), ce qui a permis de mettre en évidence la présence des espèces anaérobie sulfito-réducteur (SR) totaux (Photo voir annexe).

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif était d'étudier la possibilité de traitement des effluents contenant un polluant métallique (Cr(VI) et un colorant industriel (E5R), en exploitant une biomasse microbienne provenant de la station d'épuration des eaux usées domestiques de la ville de Chlef. Dans cette perspective, et compte tenu de la démarche adoptée, nous avons conçu un procédé à lit bactérien où les cellules sont immobilisées sur un support constitué d'un matériau local, à savoir la pouzzolane. L'ensemble des expériences nous ont permis de dégager des résultats forts intéressants. En effet, nous avons noté que :

- La pouzzolane est un matériau à privilégier. Il présente une faible affinité vis-à-vis des polluants étudiés et il est facilement colonisable par les microorganismes vu qu'il présente une porosité assez importante ;
- La flore bactérienne prélevée directement de l'émissaire principale à l'entrée de la STEP s'adapte facilement aux deux polluants (Cr(VI), et E5R). cette adaptation a été favorisée par la présence d'une source de carbone (le glucose ;
- L'étude de la biosorption du chrome en système batch, a donné un taux d'élimination de 100% et ce, en utilisant une suspension microbienne et une suspension fixée et pour des concentrations en Cr(VI) inférieur à 50mg.L^{-1} . Les microorganismes fixés présentent une meilleur élimination quand la dose du polluant est plus grande ;
- La biosorption du colorant en système batch sur les deux adsorbants (bentonite et pouzzolane), était meilleure pour des pH inférieurs à 4, avec une capacité d'adsorption maximale à un pH égal 2. Par contre, les meilleurs rendements ont été obtenus avec la biomasse immobilisée à un pH non contrôlé ;
- Les valeurs optimales des capacités de biosorption ont été obtenues pour une vitesse d'agitation égale à 100 tr/min, et une température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$
- Pour l'effet de la concentration initiale, nous avons constaté que la capacité d'adsorption à l'équilibre du colorant augmente avec la variation de la concentration initiale en polluant, à pH et vitesse d'agitation contrôlés, par la biomasse immobilisées pour les trois adsorbants étudiés ;

- Les résultats relatifs à l'étude cinétique des trois adsorbants montrent que les cinétiques de biosorption sont contrôlées par le modèle pseudo second ordre. Par ailleurs, nous avons tenté de définir les modèles diffusionnels. Les calculs ont montré que la cinétique d'échange l'emporterait sur tout autre phénomène lié aux interfaces solide-liquide ;
- Les isothermes d'adsorption des colorants par cellules immobilisées et les autres adsorbants sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.
- Pour les paramètres thermodynamiques, l'analyse des résultats a montré que la biosorption des colorants sur cellules immobilisées est un phénomène spontané, endothermique et favorable.
- En régime continu, l'étude de la biosorption en colonne a été effectuée en faisant varier aussi bien le débit d'alimentation en effluent pollué que la hauteur du lit. Il en est ressorti les résultats suivants :
 - La capacité d'élimination du polluant augmente avec l'augmentation de la hauteur du lit, par contre elle diminue avec l'augmentation du débit de l'effluent ;
 - Par l'augmentation de la hauteur du lit, on augmente conséquemment le temps de contact (temps de séjour) à l'interface entre bactéries et polluant. Donc, il en découle une amélioration du rendement de l'installation ;
 - Une situation tout à fait inverse est obtenue lorsqu'on augmente le débit de l'effluent. Des débits de l'ordre de 2 ml/min semble être la valeur optimale pour le traitement des deux polluant, par contre des débits inférieurs conduisent à la saturation du lit en matière de polluant ce qui réduit considérablement sa performance ;

Les résultats ont montré que, dans un bioréacteur à cellules immobilisées, le temps de réponse du système complet pour l'élimination d'un composé toxique est inférieur par rapport aux procédés conventionnels. Ainsi, on note que la période d'adaptation est écourtée et que les concentrations en produits toxiques sont réduites dès l'entrée au système quelque soit la concentration initiale en chrome ou en rouge bimaçid.

En plus, nous avons constaté que la biomasse fixée dans le cas du colorant est plus performante que celle fixée dans le cas du chrome, vu les concentrations initiale

maximale utilisées dans les deux cas (20mg.L^{-1} pour le chrome et 80mg.L^{-1} pour le colorant E5R).

Enfin, Cette méthode présentée dans ce travail n'est certes pas exhaustif mais elle se présente comme l'une des techniques utilisées pour l'élimination des colorants textiles présents dans les eaux industrielles polluées. La mise au point de nouvelle méthode de traitement est un sujet de recherche d'actualité, comme le montre les nombreuses publications qui apparaissent chaque année.

Il est clair qu'il n'existe pas encore de procédé unique d'épuration et que, dans l'arsenal des méthodes envisageables, une combinaison de plusieurs procédés (mécaniques, physiques, biologiques et chimiques) est souvent indispensable pour des raisons liées à la nature différente des polluants et à des besoins spécifiques (rejet, réutilisation ou valorisation de l'effluent).

PERSPECTIVES

Cette thèse ouvre de nombreuses perspectives relatives à la recherche et à la mise au point des systèmes applicables au traitement des effluents dans notre pays, qui portent sur la nécessité de :

- Tester d'autres biomasses et matériaux adsorbants ;
 - Tester d'autres modalités de fonctionnement (bioréacteur semi fermé) ou colonne horizontale.
 - Etudier l'influence de la géométrie de la colonne,
 - Tester la biodégradation en régime dynamique sur colonne à l'échelle pilote.
- On ne saurait confirmer le caractère performant de l'installation sans le recours à l'analyse des effluents résiduels industriels pour pouvoir opter définitivement à son application à l'échelle industrielle.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Z. Dali-Youcef, H. Bouabdasselem, N. Bettahar**, Élimination des composés organiques par des argiles locales, *C. R. Chimie* 9 (2006) 1295 – 1300.
- [2] **I.M. Banat, P. Nigam, R. Marchant**, Microbial decolorization of textile dye containing effluents, *Bioresour. Technol.*, 58(1996) 217–227.
- [3] **Z. Aksu**, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: Equilibrium and kinetic modelling, *Biochem. Eng. J.*, 7(2001) 79–84.
- [4] **Y. Fu, T. Viraraghavan**, Fungal decolorization of dye wastewaters: A review, *Bioresour. Technol.*, 79 (2001) 251–262.
- [5] **Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, P. Le Cloirec**, Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 2067–2073.
- [6] **S. Venkatamohan, B. Preetha, R.N. Chandrasekhar, Y. Krishna Prasad, J. Karthikeyan**, Treatment of simulated reactive red 22 (azo) dye using *Spirogyra* species, *Waste Manage.*, 22 (2002) 575–581.
- [7] **D. Gaujous**, "La Pollution Des Milieux Aquatiques", Aide-Mémoire 2^{ème} Édition Revue Et Augmentée, Lavoisier Tec et Doc Paris, (1996).
- [8] **F. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschutter**, *Les Eaux Résiduaire Industrielle*, Edité par Masson, Barcelona, (1977).
- [9] **F. Meinch, H. Stooff, H. Hütter**, *Les Eaux Résiduaire Industrielle* » 2^{ème} Edition Masson, (1977).
- [10] **Dégrément**, *Memento Technique De L'eau*, Tome 1, 9^{ème} Édition, (1989).
- [11] **M. Dibenedetto**, *Méthodes spectrométrique d'analyse et de caractérisation dossier*, centre de spin, Ecole des mines de Saint – Etienne, France, (1997).
- [12] **C. Bliefert, R. Terraud**, *Chimie de l'environnement air, eau, sols, déchets*, 1^{ère} Edition-(2004).
- [13] **W. Wang**, Toxicity of aquatic pollutants by using common duckweed, *Environment Pollution*, 11(1986)1-14.
- [14] **R.J. Bartlett, J.M. James**, Redox chemistry in soils, *Advances in Agronomy*, 50(1993)151-159.
- [15] **A. Kettab**, *Traitement Des Eaux (Les Eaux Potables)*, Office Des Publications Universitaire, Alger.(1992).
- [16] **J.C. Boeglin**, *Traitements et Destination finale des boues Résiduaire*. *Technique de L'ingénieur*, J3944. (2001).

- [17] **M. Bisson, R. Diderich, N. Houeix, C. Hulot, G. Lacroix, J.P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud, A. Pichard, A. Morin, M. Rose, G. Pepin, I N E R I S**, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques Chrome et ses dérivés, (2005) 1-80.
- [18] **F.C. Richard, A.C.M. Bourg**, Aqueous geochemistry of chromium, A Review. Water Research, 25(7) (1991) 807-816.
- [19] **B.J. Alloway**, Heavy metals in soils, Second Edition. Blackis Academic and Professional, London, 368 (1995).
- [20] **C.D. Palmer, P.R. Wittbrodt**, Processes affecting the remediation of chromium contaminated sites, Environmental Health Perspectives, 92(1991) 25-40.
- [21] **R. Milacic, J. Stupar**, Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge-amended soils, Environmental Science and Technologie, 29(1995), 506-514.
- [22] **M.E. Losi, C. Amrhein, Jr. WT. Frankenberger**, Biodegradation and bioremediation of chromate contaminated groundwater by reduction and precipitation, in surface soils, J. Enviro. Gual., 23(1994) 141- 1150.
- [23] **A. Iddou, M.S. Ouali**, Waste-activated sludge (WAS) as Cr(III) sorbent biosolid from wastewater effluent, B Colloids Surf., 66 (2008) 240–245.
- [24] **M. P. Kallio, S.P. Reinikainen, M.O. ksanen**, Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils, Analytica. Chimica. Acta., 439(2001) 9-17.
- [25] **W. Mertz**, Chromium in human nutrition: A Review. J. Nutr., 123 (1993) 626-633.
- [26] **M.E. Losi, C. Amrhein, Jr. WT. Frankenberger**, Environmental biochemistry of chromium, Review of Environmental and Toxicology, 136(1994)91-121.
- [27] **A.K. Shanker, C. Cervantes, H. L. Tavera, S. Avudainayagam**, Chromium toxicity in plants, Environment International, 31(2005) 739-753.
- [28] **H.W. Davids, M. Lieber**, Underground water contamination by chromium wastes. Water Sewage Works, (1998)
- [29] **S. Hammami**, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Et Tunis El Manar, (2008)
- [30] **A. Welham**, The theory of dyeing (and the secret of life), J. Soc. Dyes Colorists, 116 (2000) 140-143.
- [31] **H. Zollinger**, Color Chemistry. Synthesis properties and applications of organic dyes and pigments , 2nd Ed, VCH, (1991).

- [32] **J. Yener, T. Kopac, G. Dogu, T. Dogu**, Adsorption of basic yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite, *J. Colloid Interface Sci.*, 294, (2006), 255–264.
- [33] **M. Miocque, C. C. Farnoux, H. Moskowitz**, *Abrégé De Chimie Organique, Fonctions Complexes Molécules D'intérêt Biologique*, Tome 2, 2^{ème} Ed. Masson, Paris (1982) 211-222.
- [34] **E. Guivarch**, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Thèse de Doctorat De L'université De Marne-La-Vallée, (2004).
- [35] **J.C. Greene, G.L. Baughman**, Effects of 46 dyes on population growth of Fresh water green alga *selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color.*, 28(1996)23-30.
- [36] **K. Winnacker, L. Kucheler**, *Chimie Organique*, 3^{ème} Partie, Ed. Eyrolles, Pp : 5-17. Paris, (1968).
- [37] **S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame**, The comet assay in eight mouse organs: result with 24 Azo compounds. *Mutation Research*, 465 (2000) 11-26.
- [38] **M.N, Crepy**, *Dermatoses professionnelles aux colorants* ed. de l'institut national de recherche et de sécurité. 4^{ème} Trimestre (2004). France.
- [39] **I. Bousnoubra**, *Etude comparative de la photo dégradation du vert de methyle par divers procedes photochimiques en milieu aqueux*. Thèse De Magistère Université Mentouri Constantine (1996).
- [40] **Depa (Danish Environmental Protection Agency)**, *Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity And Fate Of Azo Dyes*, (2000).
- [41] **M.A. Brown, S.C. Devito**, Predicting azo dye toxicity. *crit. Rev. Environ Sci. Technol.*, 23(1993) 249–324.
- [42] **G.P. Yang, Y.H. Zhao, X.L. Lu, X.C. Gao**, Adsorption of methomyl on marine sediments, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 264(2005) 179–186.
- [43] **S.E. Manahan**, *Environmental Chemistry*, Ed (6), Lewis Publisher, U.S.A., 1994.
- [44] **N.J. Willmott, J. Guthrie, G. Nelson**, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *J. of the Soc. of Dyes and Colorists*, 114(1998) 38-41.
- [45] **R. Ganesh**, *Fate of azo dye in sludges*. Th Chim Virginia Polytechnic Institue and State University, 193, (1992).
- [46] **S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich**, Mutagenicity and carcinogenicity inrelation to DNA adduct formation in rats fed Leucomolachite Green. *Mutation Research*, 506 (2002) 55-63.

- [47] **H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L.C. Ghedira R.Mosrati**, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau, Journal of Water Science*, 24(2011) 209-238.
- [48] **R.Desjardins**, *Le Traitement Des Eaux*, 2^o Ed Revue, L'école Polytechnique De Montréal. (1990).
- [49] **J.C. Boeglin**, *Inventaire des traitements d'eaux résiduaires*, 3940,1-10., Techniques de l'Ingénieur. (1999).
- [50] **J.P. Bechac, P. Boutin, B. Mercier, P. Nuer**, *Traitement des eaux usées*, Paris, Edition Eyrolles, (1983), pp 281.
- [51] **F. Edline**, *L'épuration biologique des eaux résiduaires*, Techniques et Documentation, Lavoisier(1988).
- [52] **M.S. OUALI**, *Traitement des eaux*, Office des Publications Universitaire, Editions 2, (2001), 10.4334.
- [53] **M. Henze**, *Wastewater treatment-biological and chemical processes*, Edition Springer (2001).
- [54] **G. Martin**, *Point sur l'épuration et le traitement des effluents (eau air)*, Techniques et Documentation. Lavoisier, (1985), pp 219.
- [55] **M. Henze, P. Harremoes**, Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors, *Literature Review. Water Science and Technology*, 15(1983) 1-101.
- [56] **W.W Eckenfelder**, *Gestion des eaux usées urbaines et industrielles*, Techniques et Documentation. Lavoisier, (1982).
- [57] **K.V. Rajeshwari, M. Balakrishnan, A. Kansal, K. Lata, V.N. Kishore**, State of the art of anaerobic digestion for industrial wastewater treatment, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2000) 135-156.
- [58] **J.C. Boeglin**, *Lutte contre la pollution de l'eau. Inventaire des traitements*. G1250, 1-10, Techniques de l'Ingénieur, (1999).
- [59] **S.Achour, L.Youcef**, Elimination du Cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique, *Larhyss Journal*, 02(2003) 68-81.
- [60] **G. Charlot**, *Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions*, Masson Edition. Paris, 1-413.
- [61] **M.M. Matlock, K.R. Henke, D.A. Atwood, D. Robertson**, Aqueous leaching properties and environmental implications of cadmium, lead and zinc Trimercaptotriazine (TMT) compounds, *Water Research*, 35(2001) 3649-3655.
- [62] **T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam**, Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(2001) 247-255.

- [63] **Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal**, Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37 (1998) 335-356.
- [64] **M. Lorhiois .G Richard .B Sutter**, Guide d'analyse des eaux de rejets de traitement de surface. Ed. Lavoisier, Paris, (1990).
- [65] **T.G. Chuah, A. Jumariah, I. Azni, S.Katayon, S.Y.T. Choong**, Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 175(2005) 305-316.
- [66] **L. Hartinger**, Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry ,2nd Edition. ISBN 0-904477-14-2. Finishing publications LTD., (1994).
- [67] **A. Chagnes, M.N. Rager, B. Courtaud, J.Thiry, G. Cote**, Speciation of vanadium (V) extracted from acidic sulfate media by trioctylamine in n-dodecane modified with 1-tridecanol, *Hydrometallurgy*, 104 (2010) 20-24.
- [68] **S. J. Nejad, H. Abolghasemi, M.A.Moosavian, M.G. Maragheh**, Fractional factorial design for the optimization of supercritical carbon dioxide extraction of La⁺³Ce⁺³ and Sm⁺³ ions from a solid matrix using bis(2,4,4-trimethyl ethyl dithiophosphinic acid tributylphosphate), *Chem. Eng. Res.*, 89(2011) 827-835.
- [69] **N. Lesage**, Etude d'un procédé hybride adsorption/bioréacteur à membranes pour le traitement des effluents industriels», Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2005.
- [70] **M. P. Papini, M. Majone**, Modeling of heavy metal adsorption at clay surfaces, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 34(2002):3483-3498.
- [71] **H. Saffaj, S.A. Loukili, A.Younssi, M.Albizane, M.Bouhria, A.Persin, L.Arbot**, Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan clay, *Desalination*, 168(2004) 301-306.
- [72] **P. Jouen, J.M. Lanson, L. Vandanjon, J.P. Maleriat, F. Quemeneur**, Decoloration by nanofiltration of effluent containing fountain-pen inks: pilot scale qualification-industrial assessment, *Environmental Technology*, 21(2000) 1127-1138.
- [73] **R. Jiratananon, A.Sungpet, P. Luangsowan**, Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt, *Desalination*, 130(2000) 177-183.
- [74] **C.S. Brooks**, Metal recovery from industrial wastes, *Journal Metals*, 38(1986) 50-57.
- [75] **R.M. Mohammad, P.S. Farshid, B. Babak**, Hydrodynamics and oxygen transfer behaviour of water in diesel micro-emulsions in a draft tube airlift bioreactor, *Chem. Eng.Proc.*, 46(2006) 334-342.
- [76] **U.B. Ogutveren, N.Gonen, S.Koparal**, Removal of dyestuffs from wastewater: Electrocoagulation of AcilanBlau using soluble anode, *J. Environ. Sci. Heal A*, 27(1992) 1237-1247.

- [77] **J.M. Modak, K.A. Natarajan**, Biosorption of metals using nonliving biomass-a review. *Miner. Metall. Proc.*, 12 (1995) 189-196.
- [78] **A.H. Ullrich, M.W. Smith**, The biosorption process of sewage and waste treatment, *Sewage Ind. Wastes*, 23(1951) 1248-1253.
- [79] **M. Ames Crosta, Ltd. Company, J. R. Sanderson**, Apparatus for the biological treatment of waste water by the biosorption process, Great Britain Patent GB1324358(1973).
- [80] **T.R. Muraleedharan, L. Iyengar, C. Venkobachar**, Biosorption an attractive alternative for metal removal and recovery. *Curr. Sci.*, (1991)61 379-385.
- [81] **C.C. Ruchoft**, The possibilities of disposal of radioactive wastes by biological treatment methods, *Sewage Works J.*, 21(1949) 877-883.
- [82] **R.D. Neufeld, E.R. Hermann**, Heavy metal removal by acclimated activated sludge, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 47(1975) 310-329.
- [83] **B. Volesky, M. Tsezos**, (1982), Separation of uranium by biosorption. US Patent US04320093.
- [84] **A. Nakajima, T. Horikoshi, T. Sakaguchi**, Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. *J. Appl. Microbiol.*, 16(1982) 88-91.
- [85] **D. Park, Y. S. Yun, J.M. Park**, The past, present, and future trends of biosorption, *Biotechnol. Bioproc. Eng.*, 15(2010)86-102,
- [86] **S. Al-Asheh, Z. Duvnjak**, Binary metal sorption by pine bark: study of equilibria and mechanisms, *Sci. Technol.*, 33 (9) (1998) 1303–1329.
- [87] **S.A. Saada, K.M. Isa, R. Bahari**, Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbant for dye removal, *Desalination*, 264 (2010) 123–128.
- [88] **S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard**, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 1029–1039.
- [89] **M.R. Malekbala, S. Hosseini, S.K. Yazdi, S.M. Soltani, M.R. Malekbala**, The study of the potential capability of sugar beet pulp on the removal efficiency of Two cationic dyes, *Chem. Eng.*, 90(2012)704 –712.
- [90] **R. Liu, W. Ma, C.Y. Jia, L. Wang, H.Y. Li**, Effect of pH on biosorption of boron onto cotton cellulose, *Desalination*, 207 (2007) 257–267.
- [91] **L.H. Wartelle, W.E. Marshall**, Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents, *Advances In Environmental Research*, 4(2000) 1-7.
- [92] **C. Namasivayam, D. Sangeetha**, Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water, *Desalination*, 219 (2008) 1–13.
- [93] **M. Igura, M. Okazaki**, Cadmium sorption characteristics of phosphorylated sago starch-extraction residue, *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010) 686–692.

- [94] **T. Chuah, A. Jumariah, I. Azni, S. Katayon, C.Syt**, Rice husk as a potential yellow-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview, *Desalination*, 175 (2005) 305–16.
- [95] **W. Sung, Y. Yun**, Biosorptive removal of reactive red2 using waste biomass from lysine fermentation process, *Dyes. Pigm.*, 76 (2008) 502–507.
- [96] **S. Tunali, A. Çabuk, T. Akar**, Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil, *Chem. Eng. J.*, 115(2006) 203-214.
- [97] **A. Kapoor, T. Viraraghavan**, Heavy metal biosorption sites in *Aspergillusniger*. *Biores Technol.*, 61(1997) 221 –227.
- [98] **A. Celekli, M. Yavuzatmaca, H. Bozkurt**, Kinetics and equilibrium studies on the adsorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra majuscula*, *Chem. Eng. J.*, 152 (2009)139–145.
- [99] **G. Crini**, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal, A Review. *Biores. Technology*, 97 (2006) 1061-1085.
- [100] **L. Rome, G. Gadd**, Copper biosorption by *Rhizopus Arrhizus*, *Cladosporium Resinae* and *Penicillium italicum*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 26 (1987)84–90.
- [101] **B. Volesky**, Biosorption of heavy metals. Boca Raton, CRC Press, ISBN 0849349176, 408, (1990).
- [102] **G.J. Ramelow, D. Fralick, Y. Zhao**, Factors affecting the uptake of aqueous metal ions by dried seaweed biomass, *Microbios* 72 (1992) 81–93.
- [103] **T. Davis, B.Volesky, A. Mucci**, A Review, of The biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, 37(2003) 4311-4330.
- [104] **S. Bailey, T. Olin, R. Bricka, D.Adrian**, A Review, of Potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.*, 33(1999)2469–2479.
- [105] **U. Kumar, M. Bandyopadhyay**, Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Biores. Technolog*, 97 (2006) 104-109.
- [106] **B. Brierley**, Biomediation of metal contaminated surface and ground waters, *J. Geomicrobiol.*, 8 (1991) 201-223.
- [107] **E.Guibal, C. Roulph**, Fixation de l’uranium par un champignon filamenteux : application au traitement d’effluents faiblement charges. *Journal D’hydrologie*, 21(1990) 229-240.
- [108] **Z. Aksu, G. Karabayur**, Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye, *Bioresource. Technol.*, 99(2008) 7730–7741.
- [109] **A. Pal, S. Ghosh, A.K. Pau**, Biosorption of cobalt by fungi from serpentine soil of Andaman, *Bioresource Technol.*, 97 (2006) 1253–1258.
- [110] **I.A. Sengil, M. Ozacar, H. Turkmenler**, Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto volonia tannin resin ,*Journal of Hazardous Materials* 162(2009) 1046 – 1052.

- [111] **P. Arnaud**, Chimie Organique. 16^{ème} Edition, Dunod, Bordas, Paris, 1997.
- [112] **A. Demirbas**, Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass, Energy Convers. Manage, 41(2000) 633–646.
- [113] **K.V. Sakanen, C.H.Luding**, Lignins occurrence, formation, structure and reaction, WILEY Interscience (Éditeur), New York, (1971), pp 380.
- [114] **W.S. Peternel, A.A. W. Hechenleitner, E.A. Gómez Pineda**, Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse, Biores. Technol., 68 (1999) 95-100.
- [115] **H.K. An, B.Y. Park, D. Kim**, Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. Water Res., 35 (2001), 3551- 3556.
- [116] **Z. Reddad, C.Gérente, Y. Andrès, P. Le Cloirec**, Valorisation d'un sous-produit de l'industrie sucrière : mise en œuvre dans un procédé de traitement d'eaux usées industrielles. Déchets, Sciences Et Techniques, 39(2005) 9-14.
- [117] **C. Satge**, Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et Polysaccharides, Thèse de Doctorat de L'université de Limoges, 2002.
- [118] **M. J. Zohuriaan-Mehr**, Advances in chitin and chitosan modification through graft copolymerization, Iranian Polymer Journal, 14 (3) (2005) 235-265.
- [119] **M.S. Chiou, H.Y. Li**, Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, J. Hazard. Mater., 93 (2002) 233-248.
- [120] **M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. M.Castilla, F. C.Marin**, The characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, Carbon, 37 (1999) 1215-1221.
- [121] **N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D, Kanamadi**, Biosorption of heavy metals, Review, Res. J. Chern. Environ., 7 (4) (2003) 71-78.
- [122] **T.J. Beveridge**, Role of cellular design in bacterial metal accumulation and mineralization. Annual review of microbiology, 43(2003) 147-171.
- [123] **M. Ledin**, Accumulation of metals by microorganisms, processes and importance for soil systems, Earth-Science Reviews 51 (2000) 1-31.
- [124] **G. Haferburg, E. Kothe**, Microbes and metals: interactions in the environment, J. Basic Microbiol., 47(2007) 453-467.
- [125] **P.A. Ramalho, M.H. Cardoso, P.A. Cavaco, M.T. Ramalho**, Characterization of azo reduction activity in a novel *Ascomycete* yeast strain, Appl. Environ. Microbiol. 70 (2004) 2279–2288..
- [126] **A.C.M., Bourg**, Metal in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilisation. In: W. Salmons, U. Forstener (éditeur.), Chemistry and biology of solid waste, (1988) 3-30. Edition Springer Verlag, New
- [127] **M.W. Mittleman, G.G. Geesey**, Copper binding characteristics of exopolymers of fresh water-sediment bacterium. Appl. Environ. Microbiol., 49(1985) 846-851.

- [128] **A. Lopez, N. Lazaro, J.M. Priego, A.M. Marques**, Effect of pH on the biosorption of nickel and other heavy metals by *Pseudomonas fluorescens* 4F39, *J. Ind. Microbiol. Biotl.*, 24(2000) 146-51.
- [129] **K.K. Panaday, G. Prasad, V.N. Singh**, Fly ash-china clay for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Indian J. Chem.*, 23(1984) 514-519.
- [130] **M. B. McBride, P.R. Bloom**, Adsorption of aluminium by a smectite : II. An Al^{+3} Ca^{+2} exchange model. *Soil Science Society of America Journal*, 41(1977) 1073-1077.
- [131] **T. Viraraghavan, A. Kapoor**, Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. *Applied Clay Science*, 9 (1994), 31-49.
- [132] **M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen**, Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne: *Posidoniaoceanica* (L.), *Journal of Water Science*, 21(2008) 441-449.
- [133] **A. Sari, M. Tuzen**, Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramiumvirgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 30(2008) 349–355.
- [134] **M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas**, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *J. Hazard. Mater.*, 141(2007) 77–85.
- [135] **M. Do an, M.H. Karao lu, M. Alkan**, Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite, *J. Hazard. Mater.*, 165(2009) 1142-1151.
- [136] **D. Park, Y.S. Yun, J.M. Park**. Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics. *Process Biochem.*, 40(2005) 2559-2565.
- [137] **C. Quintelas, T. Tavares**, Removal of chromium(VI) and cadmium(II) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon, *Biotechnology Letters*, 23(2001)1349–1353.
- [138] **A.M. Ben Hamissa, F. Brouers, B. Mahjoub, M. Seffen**, Adsorption of textile dyes using *Agave americana* (L.) fibres: Equilibrium and Kinetics Modelling, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 25 (5) (2007) 311–325.
- [139] **Z. Belala, M. Jeguirim, M. Belhachemi, F. Addoun, G. Trouve**, Biosorption of basic dye from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination* 271 (2011) 80–87.
- [140] **N. Ertugay, Y.K. Bayhan**, Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricusbisporus*, *J. Hazard. Mater.*, 54(2008) 432–439.
- [141] **F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing**, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and application, Academic Press (1999).

- [142] **M. Khalfaoui, S. Knani, M.A. Hachicha, A. Ben Lamine**, New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263(2003) 350–356.
- [143] **C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson**, A General treatment and classification of the solute adsorption isotherm theoretical, *Colloid Interface Science*, 47(1974) 755–765.
- [144] **O. Hamdaoui, E. Naffrerechoux**, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols on to granular activated carbon. Part I. two parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *J. Hazard. Mater.*, 147(2007) 381-394.
- [145] **G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa**, Sorption isotherms : A Review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22(2007) 249-275.
- [146] **R. Lyva-ramos, L. Fuentes-Rubio, R.M. Guerrero-coronado, J. M. Barron**, Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 62(1995), 64-67.
- [147] **F. Amegrissi, M. Talbi, M. El Kouali, L. Dahbi, T. Ainane, I. Maghri**, Kinetic study of the adsorption of ethylene on shoots of corn blue, *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (4) (2012) 744-753.
- [148] **J. Toth**, Isotherms equations for monolayer adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces, *Fundamentals of adsorption*, A. L. Mayers, G. Belfort, United engineering trustees, 1984, 657-665.
- [149] **A.R. Khan, R. Atallah, A. Al-Haddad**, Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures, *J. Colloid Interface Sci.*, 194 (1997) 154–165
- [150] **W.D. Harkins, E.J. Jura**, The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and the existence of two condensed phases in films on solids. *J. Chem. Phys.*, 12(1944): 112-113.
- [151] **Y. Ho, G. McKay**, Kinetic model for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety Environmental Protection*, 76 (1998) 183-191.
- [152] **Y. Ho, G. McKay**, Pseudo-second order Model for sorption process. *Process Safety environmental Protection*, 34(1999) 451- 465.
- [153] **A. Ozcan, A.S. Ozcan**, Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *J. Hazard. Mater.*, 125(2005) 252-259.
- [154] **N. Wakao, T. Funazkri**, Effect of fluid dispersion coefficients on particle to fluid mass transfer coefficient in packed beds: Correlation of Sherwood Numbers, *Chemical Engineering Science*, 33(1978) 1375-1384.
- [155] **H. Spahn, E.U. Schlunder**, The scale up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests. Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests. *Chemical Engineering Science*, 30(1975) 529-537.

- [156] **W.J. Weber, J.C. Morris**, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J. Sanit, Eng, Div, Amer, Soc, Civ, Eng.*, 89(1963) 31-63.
- [157] **Y.S. Ho, D.A.J. Wase, C.F. Forster**, Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, *Environ. Technol.*, 17 (1996) 71–77.
- [158] **C. Menoret**, Traitement d'effluents concentrés par cultures fixées sur gravier ou pouzzolane. Thèse de Doctorat. Université de Montpellier II. (2001).
- [159] **M. Meziane**, Production en continu de l'acide lactique et du diacétyle par *Lactococcus lactis* immobilisée sur pouzzolane dans un bioréacteur à lit fixe», *Memoire de Magistère, Université Hassiba Ben Bouali, Chlef*, (2008).
- [160] **K. Kadirvelu, Selvi, K., S. Pattabhi**, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresource Technology*, 80(2001) 87-89.
- [161] **D. Baize**, Guide des analyses en pédologie, choix, expression, présentation, Editions Quae, Amazon France, (2000).
- [162] **A. Djafer, S. Kouadri Moustefai, A. Iddou, B. Si Ali**, Study of bimacid dye removal from aqueous solution: A comparative study between adsorption on pozzolana, bentonite, and biosorption on immobilized anaerobic sulfate-reducer cells, In press, doi: 10.1080/19443994.2013.833866.
- [163] **O. Bouras**, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat de L'université de Limoges, (2003).
- [164] **A. Shakoori, M. Makhdoom, R. Haq**, Hexavalent chromium reduction by dichromate-resistant gram-positive bacterium isolated from effluents of tanneries. *Appl. Microbiol. Biotech.* 53(2000)348–351.
- [165] **O. Ajouyed, C. Hurel, N. Marmier**, Evaluation of the adsorption of hexavalent chromium on Kaolinite and Illite, *Journal of Environmental Protection*, 2(2011) 1347-1352.
- [166] **C. Belouadi**, Traitement anaérobie d'une eau résiduaire synthétique simulant les effluents d'une fabrique de pâte thermodynamique ». Thèse pour l'obtention du grade de Maître Es Sciences Appliquées (MCA). L'université du Québec (1989).
- [167] **A. Iddou, M.S. Ouali**, Etude de l'élimination de Cr(VI) par une boue biologique après épandage, *Water Qual. Res. J.*, 40(2005) 184–190.
- [168] **A.F. Micaela, M.C. Edgardo, C.B. Nora, E.Z. Noemi**, Hexavalent chromium removal using aerobic activated sludge batch systems added with powdered activated carbon, *Water SA*, 33 (2007)239-244.
- [169] **K. Vijayaraghavan, Y.S. Yun**, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnol Advances*, 26(2008) 266–291.
- [170] **Y.T. Wang, H. Shen**, Bacterial reduction of hexavalent chromium, *Journal of Industrial Microbiology*, 14(1995)159-163.
- [171] **C.E. Turick, C.E. Camp, W.A. Apel**, Reduction of Cr(VI) to Cr(III) in a packed-bed bioreactor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 63(1997) 871-877.

- [172] **M.E. Losi, C. Amrhein, W.T. Frankenberger**, Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil, *Environmental Toxicity and Chemistry*, 15(1995) 727-735.
- [173] **D. Mohan, J. Pittman**, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials* (2006) 762–811.
- [174] **P. Gilbert, D.G. Allison, A.J. McBain**, Biofilms in vitro and in vivo: do singular mechanisms imply cross-resistance, *J. Appl. Microbiol.*, 92(2002), S98-S110.
- [175] **Y. Doleyres, I. Fliss, C. Lacroix**, Increased stress tolerance of *Bifidobacterium longum* and *Lactobacillus lactis* produced during continuous mixed-strain immobilized-cell fermentation. *J. Appl. Bacteriol.*, 97(2004) 527-539.
- [176] **V.K. Gupta, A. Rastogi, A. Nayak**, Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342,(2010)135–141.
- [177] **H.C. Flemming, J. Wingender**, Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPS). Part II: Technical aspects, *Water Science and Technology*, 43(2001)9-16.
- [178] **Y. Liu, J.H. Tay**, The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge. *Water Research*, 36 (2002) 1653-1665.
- [179] **M.J. Vieira, L.F. Melo**, Effect of clay particles on the behaviour of biofilms formed by *Pseudomonas fluorescens*, *Water Sci. Technol.*, 32 (1995) 45–52.
- [180] **J. R. Haas**, Effects of cultivation conditions on acid-base titration properties of *Shewanella putrefaciens*. *Chemical Geology*, 209(2004) 67–81.
- [181] **V. Guine, J. Martins, B. Causse, A. Durand, J. Gaudet, L. Spadini**, Effect of cultivation and experimental conditions on the surface reactivity of the metal resistant bacteria *Cupriavidus metallidurans* CH34 to protons, cadmium and zinc. *Chemical Geology* 236(2007) 266-280.
- [182] **C. Daughney, J. Fein, N. Yee**, A comparison of the thermodynamics of metal adsorption onto two common bacteria, *Chemical Geology*, 144(1998)., p. 161–176.
- [183] **W. Murray, L. Vandenberg**, Effect of support material on the development of microbial fixed films converting acetic acid to methane. *Journal of Applied Bacteriology*. 51(1981), 257-265.
- [184] **V. Singh, A.K. Sharma, D.N. Tripathi, R. Sanghi**, Poly(methyl-methacrylate) grafted chitosan: An efficient adsorbent for anionic Azo dyes, *J. Hazard. Mater.*, 161 (2009) 955–966.
- [185] **E. Kulczycki, F.G. Ferris, D. Fortin**, Impact of cell wall structure on the behaviour of bacterial cells as sorbents of cadmium and lead, *Geomicrobiol. J.*, 19 (2002) 553–565.
- [186] **S. Kumar, M. Zafar, J.K. Prajapati, S. Kumar, S. Kannepalli**, Modeling studies on simultaneous adsorption of phenol and resorcinol onto granular activated carbon from simulated aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 185 (2011) 287–294.

- [187] **A. Mahwish, H.N. Bhatti**, Mechanistic and kinetic evaluation of biosorption of reactive Azo dyes by free, immobilized and chemically treated *Citrus sinensis* waste biomass, *Ecological Engineering*, 36(2010) 1660-1665.
- [188] **S.T. Akar, A.S. Ozcan, T. Akar, A. Ozcan, Z. Kaynak**, Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste, *Desalination* 249 (2009) 757–761.
- [189] **F.C. Wu, R.L. Tseng, S.C. Huang, R.S. Juang**, Characteristics of pseudo-second order kinetics model for liquid-phase adsorption: A mini review. *Chemical Engineering Journal*, 151(2009) 1-9.
- [190] **S.J. Allen, Q. Gan, R. Matthews, P.A. Johnson**, Kinetic modelling of the adsorption of basic dyes by kudzu, *J. Colloid Interface Sci.*, 286 (2005) 101–109.
- [191] **A.L. Ahmad, C.Y. Chan, A. AbdShukor, M.D. Mashitah**, Adsorption kinetic and thermodynamics of β -carotene on silicate-based adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 148(2009) 378-384.
- [192] **R. Aravindhnan, J. Raghavarao, B. Unnair**, Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa pectiniformis*, *J. Hazard. Mat.* 142 (2007) 68–76
- [193] **Y. Yang, D. Jin, G. Wang, S. Wang, X. Jia, Y. Zhao**, Competitive biosorption of Acid Blue 25 and Acid Red 337 onto unmodified and CDAB-modified biomass of *Aspergillus oryzae*, *Bioresour. Technol.*, 16 (2011) 7429–7436.
- [194] **V.M. Patel, S. Suresh**, Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by *Aspergillus foetidus*, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 51–58.
- [195] **L.D. Fiorentin, D.E.G. Trigueros, A.N. Modenes, F.R. Quinones, N.C. Pereira, S.T.D. Barros, O.A.A. Santos**, Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 68–77.
- [196] **T.V.N. Padmesh, K. Vijayaraghavan, G. Sekaran, M. Velan**, Application of *Azolla rostrata* on biosorption of acid red 88, acid green 3, acid orange 7 and acid blue 15 from synthetic solutions, *Chem. Eng. J.* 122 (2006) 55–63.
- [197] **M.S. Krieger, F. Pillar, J.A. Ostrander**, Effect of temperature and moisture on the degradation and sorption of florasulam and 5-hydroxyflorasulam in soil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 48(2000), 4757-4766.
- [198] **N. Tewari, P. Vasudevan, B.K. Guha**, Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*. *Biochem. Eng. J.*, 23(2005)185–92.
- [199] **G. Crini, P.M. Badot**, Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature, *Prog. Polym. Sci.*, 33 (2008) 399–447.
- [200] **E. Fourest, B. Velosky**, Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae, *Biochemistry and Biotechnology*, 67(1997) 215-226,

- [201]Z. Aksu, S. Sen, C. Agatay, F. Gonen, Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopusarrhizus*: determination of column capacity, J. Hazard. Mater, 143 (2007) 362–371.
- [202]D.C.K. Ko, J.F. Porter, G. McKay, Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char, Chem. Eng. Sci.,55 (2000)5819 – 29.
- [203]K.Y. Show, J.H. Tay, Influence of support media on biomass growth and retention in anaerobic filters. Water Research, 33(1999), 1471-1481.
- [204]C. Quintelas, B. Fernandes, J. Castro, H. Figueiredo, T. Tavares, Biosorption of Cr(VI) by three different bacterial species supported on granular activated carbon. A comparative study, J. Hazard. Mater., 153 (2008) 799–809.
- [205]M. Horsfall, J., F. Ogban, E.E. Akporhonor, Sorption of chromium(VI) from aqueous solution by cassava (*Manihotsculenta* CRANZ) waste biomass, Chem. Biodivers, 3 (2006) 161–173.
- [206]T.V.N. Padmesh, K. Vijayaraghavan, G. Sekaran, M. Velan, Biosorption of Acid Blue 15 using fresh water macro alga *Azollafiliculoides*: batch and column studies, Dyes Pigm., 71(2006)77–82.
- [207]J. Hatira, A. Gallali, Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management, Tunis (EPCOWM'2002) 168-171.
- [208]K. S. Low, C. K. Lee, K. K. Tan, Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots. Bioresource Technology, 52(1995)79-83.
- [209]G.S. Bohart, E.Q. Adams, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, J. Am. Chem. Soc. 42 (1920) 523–544.
- [210]V.A.E. King, R.R. Zall, Ethanol fermentation of whey using polyacrylamide and Kappa-Carrageenan entrapped yeasts. Department of FoodScience, J. Gen. App. Microbiol., 29(1983), 379-393.

ANNEXE

DENOMBREMENT DES GERMES TOTAUX

Les germes Totaux représentent la totalité des bactéries, levures ou moisissures capables de former des colonies dénombrables, se développant dans ou sur le milieu de culture dans les conditions spécifiées par la présente norme nationale (NA 1207).

- **Principe**

Ensemencement en profondeur d'un milieu de culture défini, coulé dans deux boîtes de Pétri, avec une quantité déterminée de l'échantillon pour essai si le produit à examiner est liquide, ou avec une quantité déterminée de suspension mère dans le cas d'autres produits. Préparation d'autres paires de boîtes de Pétri, dans les mêmes conditions, à partir de dilutions décimales de l'échantillon pour essai ou de la suspension mère. Incubation en aérobiose d'un jeu de boîtes à 22°C pendant 72 h et un autre jeu de boîtes à 37 °C pendant 48h.

- **Milieu de culture**

Les produits chimiques utilisés doivent être de qualité analytique reconnue. Le milieu de culture utilisé pour le dénombrement des germes totaux est le milieu Plat Count Agar (PCA).

Tableau 1 : Composition du milieu PCA

Composants	Quantité
Digestat enzymatique de caséine	5 g
Extrait de levure déshydratée	2,50 g
Glucose anhydre(C ₆ H ₁₂ O ₆)	20 g
Agar	9 à 18g
Eau Distillée	q.s.p. 1000 mL

- **Préparation**

- Dissoudre par ordre les composants suivants : l'extrait de levure, le digestat enzymatique de caséine, le glucose anhydre et l'Agar, dans l'eau distillée.
- Repartir le milieu dans des flacons de 250ml
- Stériliser les flacons dans l'autoclave à 121°C pendant 15 minutes.
- Ajuster le pH après stérilisation à 7,2.

- **Ensemencement et incubation**

À l'aide d'une pipette stérile, transférer dans chaque jeu de boîte 1mL et 0.1 mL de l'échantillon à analyser. Ensuite, couler dans chaque boîte Pétri environ 12 à 15 mL de gélose fondue. Mélanger soigneusement les boîtes Pétri en faisant des mouvements circulaires en huit pendant 2 à 3 min. Laisser les boîtes Pétri se solidifier et puis les incuber à 37°C pendant 48 à 72h.

- **Comptage des colonies**

Après incubation, les colonies formées sont comptés par un compteur colonies.

DENOMBREMENT DES LEVURES ET MOISSURES

Les levures et moisissures ce sont des micro-organismes qui forment des colonies à 25 °C dans un milieu sélectif selon la Norme nationale (N.A 00.99.61).

- **Principe**

Le principe de la méthode consiste à ensemer une quantité, bien définie de l'échantillon à analyser, en surface dans un milieu de culture sélectif (OGA) coulé préalablement dans deux boîtes Pétri.

- **Milieu de culture**

Les produits chimiques utilisés doivent être de qualité analytique reconnue .Le milieu de culture utilisé pour le dénombrement des levures et des moisissures est le milieu Agar à l'Oxytétracycline au Glycose et à levure (OGA).

Tableau 2 : Composition du milieu OGA

Composants	Quantité
Extrait de levure déshydrater	5,0 g
Glucose	20 g
Agar-Agar	20 g
Eau	q.s.p. 1000 ml

- **Préparation**

- Dissoudre les composants dans l'eau distillée, en portant à l'ébullition.
- Repartir le milieu dans des flacons de 250mL.
- Stériliser les flacons dans l'autoclave à 121°C pendant 15 minutes.
- Après stérilisation, ajuster le pH à 6,6.

- **Préparation des boîtes de milieu pour le dénombrement**

Couler dans des boîtes Pétri stériles 15 à 20mL de gélose fondue. Après solidification de la gélose, étaler à l'aide d'une pipette pasteur 0,1 mL de l'échantillon sur toute la surface de la gélose.

- **Incubation**

Incuber les boîtesensemencées dans une étuve réglée à 22°C durant 4 à 5 jours.

- **Interprétation**

Après 5 jours d'incubation, on retient seulement les boîtes contenant moins de 150 colonies. Le nombre de levures et moisissures par millilitre est égal à :

$$\frac{\sum C}{(n_1 + 0.1n_2)d}$$

C : est la somme des colonies sur toutes les boîtes comptées

n_1 : est le nombre de boîtes comptées à la première dilution

n_2 : est le nombre de boîtes comptées à la seconde dilution

d : est la dilution à partir de laquelle les premiers dénombrement sont obtenus.



Levures

DETERMINATION DES COLIFORMES

• Principe

Le principe consiste à ensemencer une quantité déterminée de l'échantillon à analyser dans des tubes à essai de type Durham qui contient des clochettes.

Les tubes sont incubés à une température de 37°C durant 24 heures et 48 heures. A la fin on retient seulement les tubes positifs pour le dénombrement et la détermination du nombre le plus probable (NPP).

• Milieu de culture

Le milieu culture utilisé pour la détermination des coliformes est conforme aux « standards methods for the examination of water and wastewater (1975) et de l'ISO (1975) et aux normes DIN 10172 et aux normes algérienne 1998 ((N.A, 10.96.66)).

Le milieu sélectif utilisé est le Bouillon lactose au vert brillant et à la bile 2 % (BLBVB)

Tableau 3 : Composition du milieu (BLBVB)

Composants	Milieu simple concentration (quantité)	Milieu double concentration(quantité)
Peptone	10 g	20 g
Lactose	10 g	20 g
Bile de bœuf déshydraté	20 g	40 g
Vert brillant spécifique	0,0133 g	0,026 g
Eau distillée	q.s.p. 1000 ml	q.s.p. 1000 ml

• Préparation de milieu

- Dissoudre les composants dans l'eau distillée et porter le mélange à l'ébullition.
- Repartir le bouillon à simple et à double concentration dans des tubes à essai à raison de 10mL dans chaque tube.
- Ajuster le pH à 7,2.
- Stériliser les flacons dans l'autoclave à 121°C pendant 15 minutes.

- **Mode opératoire**

On transvase un volume de 1mL de l'échantillon à analyser dans un tube à essai qui contient 9mL d'eau distillé stérile ; on répète l'opération de la même façon jusqu'à la dilution désiré (dans notre cas est de l'ordre de 3).

- **Ensemencement**

A l'aide d'une pipete stérile, on met trois volumes de 1mL et de 0.1mL, de chaque dilution, dans des tubes contenant 10 mL de milieu sélectif (simple et double concentré). Les tubes sont incubés à 37°C durant 48heures.

- **Interprétation**

Après incubation, on examine les tubes, en tenant compte seulement les tubes positifs.

Ces derniers sont considérés comme positifs s'il y a :

- Production du gaz (au moins 1/10) du volume de la cloche de Durham,
- Changement du couleur vert au jaune,
- Présence de trouble.

Le NPP est calculé en retenant trois dilutions consécutives d'après la table de MAC GRADY.



Les Coliformes

5. Dénombrement Anaérobie sulfito-reducteur (SR) totaux

• Principe

Pour le dénombrement des spores on détruit tout d'abord la forme végétative dans un bain maré à 80 °C pendant 10 minutes. Ensuite, on ensemence un volume de l'échantillon à analyser en profondeur dans un milieu glosé sélectif.

• Milieu de culture

La présente méthode est conforme aux dispositions de norme ISO 6649 Viande Foie sulfité (milieu de base).

Tableau 6 : Composition du milieu (VF)

Composants	Quantité
Viande de bœuf paré, dégraissée et hache	200 g
Foie de bœuf paré et haché	55,55 g
Acide chlorhydrique concentré (d = 1,19)	08,33 g
Pepsine titre 500	0,55 g
Eau distillée	q.s.p. 1000mL

• Préparation de milieu

- Dissoudre dans l'eau distillée les composants et on porte le mélange à l'ébullition.
- Après l'ébullition, le milieu est filtré sur un papier filtre (wathman 0,45µm).
- Le filtrat est recueilli dans des flacons de 250 ml.
- Stériliser les flacons durant 15 minutes à une température de 121°C.
- Après stérilisation, ajuster le pH à 7.2.

Avant l'emploi du milieu gélosé on ajoute dans chaque flacon 2,5mL de la solution de sulfite de sodium et de fer ammoniacal pour avoir le Milieu complet V.F sulfité à 1,25%.

- **Mode opératoire**

A l'aide d'une pipette stérile on transfère 20ml et 1 ml de l'échantillon à analyser dans deux tubes à essai de dimension (18x1,8 cm). Le milieu gélosé (VF) est coulé dans chaque tube. Après solidification, les tubes sont bouchonnés par du coton cardés et incubés dans l'étuve à 46°C durant 72 heures.

- **Interprétation**

Après incubation, les clostridium sulfite-réducteur apparaissent sous formes de grosses colonies noires. Le nombre de colonies positif est multiplié par l'ordre de dilution afin de trouver le nombre exact.



Anaérobie sulfite-réducteur

Table de Mac Grady

Nombres de tubes positifs au niveau des trois dilutions successives retenues			Coefficient NPP
1 ^{er}	2 ^{ème}	3 ^{ème}	
0	0	0	<0,3
0	0	1	0,3
0	1	0	0,3
0	2	0	0,6
1	0	0	0,4
1	0	1	0,7
1	1	0	0,7
1	1	1	1,1
1	2	0	1,1
1	2	1	1,5
1	3	0	1,6
2	0	0	0,9
2	0	1	1,4
2	1	0	1,5
2	1	1	2,0
2	2	0	2,1
2	2	1	3,0
2	3	0	3,0
3	0	0	2,0
3	0	1	4,0
3	0	2	4,0
3	1	0	4,0
3	1	1	7,0
3	1	2	11,5
3	2	0	9,0
3	2	1	15,0
3	2	2	21,0
3	2	3	30,0
3	3	0	25,0
3	3	1	45,0
3	3	2	110,0
3	3	3	140,0

	
pouzzolane avant l'immobilisation	pouzzolane avec biofilm
	
Pouzzolane avec biofilm après filtration	pouzzolane avec biofilm après séchage



Photos des échantillons de l'eau après traitement par biosorption par cellules immobilisées en régime discontinu.