

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de Technologies

Département de Chimie Industrielle



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention

Du Diplôme Master II en Chimie Industrielle

Option : PTEPE

**Immobilisation d'une biomasse morte
Streptomyces rimosus « *Mycelium
oxytetracycline* » par l'alginate de sodium.**

Application à la décoloration des eaux

Réalisé par :

Mme. TAIB SOLIMANE Meriem

Dirigé par :

Dr. Mouloud LAZHAR

Blida, Octobre 2013.

Dédicaces

Je rends un grand hommage à travers ce modeste travail, en signe de respect et de reconnaissance envers :

Ma mère;

Mon marie Mohamed

Mes enfants : Zakaria, Fahia et Nouh

Mon père

Ma belle mère

Je le dédie également à



Mes frères et mes sœurs

Mes amies: Bassi Souad, Rima, Asma, Fayza, Fatima, Abdnour et Abderhaman, Zahia et Lakrid.

Remerciement






Avant tout, je remercie DIEU qui a illuminé mon chemin et qui m'a armé de courage pour achever mes études.


 *Et « quiconque ne remercie pas les gens, ne remercie pas Dieu »* 

Je remercie fortement mon promoteur : M LAZHAR Mouloud de m'avoir orienté par ses conseils judicieux et pour son aide précieux dans le but de mener à bien ce travail.


Mes remerciements vont également à :

  *Tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.* 

Je tiens à remercier aussi :

 *Les membres de jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail*

 *Tahar le technicien de laboratoire*

 *Tous ceux qui ont contribué de près ou de loin dans l'élaboration de mon mémoire.*



ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة لاختبارات الامتصاص الحيوي من المرمر الأخضر في وسط مائي على حبات متبلورة على أساس خليط من الكتلة الحيوية المتسلسلة الميتة المتفرعة والجينات الصوديوم (BMI). وأجريت دراسة الحركية وتحديد التحارر الامتصاص الحيوي ومفاعل دفعة لتقييم تأثير وقت الاتصال، وتركيز الابتدائي الصبغة، ودرجة الحموضة ونسبة الكتلة (biomasse_alginate) على قدرة الامتصاص الطبيعي من الصبغة. النتائج التجريبية اثبتت أن ترتفع وقت الاتصال المقدر ب 6 ساعات يعتبر كافيا للتوصل إلى توازن الزائف sorbant sorbat وكفاءة إزالة ما يقارب من 75٪ من الكرات (BMI)، وعلاوة على ذلك، تظهر النتيجة أيضا أن الحد الأقصى للقدرة الامتصاص الحيوي يمكن أن تصل في حالة التشغيل بالشروط المثلى، نسبة الكتلة 0.33 (biomasse_alginate)، ودرجة الحموضة ما بين 5 و 8، والتركيز الابتدائي للصبغة في حده الأقصى، والنتيجة تبين أن البيانات الحركية التجريبية هي موصوفة جيدا مع نماذج الزائفة و النظام الثاني و التسرب ما داخل الحبيبات، تظهر التحارر التجريبية بوضوح أن التوازن الامتصاص الحيوي يمكن أن تكون ممثلة من قبل نموذج فروندليتش. كلمات البحث: الامتصاص الحيوي، صبغ، حركية، متساوي الحرارة، والكتلة الحيوية والمتسلسلة.

Résumé

L'objectif principal de cette étude concerne les tests de biosorption du vert malachite en milieu aqueux sur des billes gélifiées à base de mélanges de biomasse morte *Streptomyces rimosus* « oxytetracycline » et d'alginate de sodium (BMI).

Une étude cinétique et la détermination des isothermes de biosorption en réacteur discontinu sont ainsi réalisées pour évaluer l'effet du temps de contact, concentration initiale du colorant, pH et du rapport massique (biomasse/alginate) sur la capacité de biosorption de ce colorant.

Les résultats expérimentaux montrent qu'un temps de contact de 6 heures est suffisant pour atteindre un pseudo équilibre sorbant-sorbant et un rendement d'élimination d'environ de 75 % par les billes (BMI). De plus, les résultats montrent également que les capacités maximales de biosorption peuvent atteindre, dans des conditions opératoires optimales, rapport massique (biomasse/alginate) égale à 0,33, pH compris entre 5 et 8 et concentration initiale du colorant la plus élevée. Globalement, les résultats montrent que les données des cinétiques expérimentales sont bien décrites avec les modèles de pseudo- deuxième ordre et diffusion intraparticulaire. Les isothermes expérimentales montrent clairement que l'équilibre de biosorption peut être représenté par le modèle de Freundlich.

Mots clé: Biosorption, colorants, Modèles cinétique, Modèles isothermes, biomasses et *Streptomyces*.

Abstract

The main objective of this study concerns the biosorption tests of malachite green (MG) on gel beads based on mixtures of died biomass *Streptomyces rimosus* « oxytetracycline » and sodium alginate (BMI).

Batch kinetics and isotherm studies were carried out to evaluate the effect of contact times, initial concentration, pH and ratio (biomass/alginate) on biosorption capacity of the gel beads (BMI). Experimental results show that a contact time of 6 hours is sufficient to achieve a state of pseudo-equilibrium sorbent-sorbate and 75 % of maximum color removal. The maximum biosorption capacities at optimum experimental conditions may reach, ratio (biomass/alginate) equal to 0, 33, pH between 5 and 8 and high initial concentration of colorant. In addition, the overall results show that experimental data kinetic are well described with the models of pseudo-second order and intraparticle diffusion. The experimental data show also that the biosorption equilibrium was well represented by Freundlich isotherm model.

Keywords: Biosorption, deyes, biomass and *Streptomyces*, isotherm model, kinetic isotherm.

Liste des figures et tableaux

Figure I.1:	Structure de la paroi des cellules gram-positives.....	5
Figure I.2:	Structure de la paroi des cellules gram-négatives.....	6
Figure I.3	De gauche à droite : <i>Macrocystis pyrifera</i> (a), <i>Laminaria hyperborea</i> (b) et <i>Laminaria digitaria</i> (c).....	9
Figure I.4:	a) monomères mannuronique (M) et guluronique (G) ; b) polyguluronique GG et polymannuronique MM; c) exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate.....	10
Figure I.5:	Mécanisme de gélification des alginates: le modèle “boîtes à œufs”.....	12
Figure I.6:	Schéma de principe de l’immobilisation des particules solides.....	12
Figure II.1:	Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes d’alginate gélifiées	20
Figure II.2:	Spectre d’absorption dans le visible du vert Malachite	23
Figure II.3:	Courbe d’étalonnage du vert Malachite à $\lambda_{max} = 620\text{nm}$	23
Figure III.1:	Photographies numérique des billes gélifiées humides (A) : BMI ; (B) : AC.....	30
Figure III.2:	Photographies optiques des billes gélifiées humides (A) : BMI ; (B) : AC	31
Figure III.3:	Photographie optiques d’une bille gélifiée humide (BMI) montrant la mesure du diamètre.....	32
Figure III.4:	Spectre IRTF des différentes sorbants (a): AC ; (b): BMI ; (c): BM	34
Figure III.5:	Effet du rapport massique sur la capacité d’adsorption du vert malachite à pH = 6,0, T = 25°C, $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ et $m_{billes} = 5 \text{ g}$, $d_b = 2,4 \text{ mm}$	35
Figure III.6:	Evolution de la quantité d’élimination du vert malachite sur billes gélifiées (BMI) en fonction du pH. $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, T = 25 °C, $d_b = 2,4 \text{ mm}$, $r = 0,33$	37
Figure III.7:	Cinétiques de biosorption du vert Malachite sur les billes (BMI et AC) et biomasse en poudre (BM-P) en fonction du temps à pH = 6,0 ; $m_{billes} = 5 \text{ g}$; $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ et T = 22°C.....	38
Figure III.8 :	Cinétiques de biosorption du vert Malachite sur les billes (BMI) pour différentes concentrations initiales en fonction du temps pH = 6,0 ; $m_{billes} = 5 \text{ g}$ et T = 22°C.....	39
Figure III.9:	Modélisation de la cinétique de la biosorption du vert Malachite sur les billes (BMI) à différentes concentrations initiales par emploi du modèle Pseudo-ordre 2.....	40

Figure III.10:	Application du modèle de diffusion intra-particulaire dans la biosorption du vert malachite colorants sur les billes (AC, BMI) et la poudre BM-P.....	43
Figure III.11:	Isothermes de biosorption du vert malachite sur les billes (BMI, CA) et la biomasse en poudre (BMP) à pH = 6,0 ; $m_{\text{Billes}} = 5 \text{ g}$ et $T = 25 \text{ °C}$ et $r = 0,33$	44
Tableau I.1:	Capacité de sorption de quelques métaux lourds et colorants par différentes biomasses en poudre et immobilisée dans l'alginate	14
Tableau II.1:	Propriétés des colorants utilisés	22
Tableau II.2:	Conditions expérimentales utilisées dans la Cinétiques d'élimination Du vert Malachite	24
Tableau II.3:	Conditions opératoires utilisées pour l'influence du pH.....	25
Tableau II.4:	Conditions expérimentales utilisées dans la cinétique d'élimination du vert Malachite.....	26
Tableau II.5:	Conditions opératoires utilisées pour l'influence de la concentration initiale.....	26
Tableau II.6:	Conditions expérimentales utilisées l'établissement des isothermes.....	28
Tableau III.1:	Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées	31
Tableau III.2:	Constantes cinétiques de biosorption du vert malachite sur différentes biosorbants pour le modèle du pseudo-deuxième ordre.....	41
Tableau III.3:	Coefficients effectifs de diffusion du colorant en fonction de la concentration initiale du colorant.....	42
Tableau III.4:	Constantes cinétiques de biosorption du vert Malachite sur Différentes sorbants pour le modèle du pseudo-deuxième ordre.....	45

Table de matières

Résumés	
Remerciements	
Table des matières	
Liste des illustrations, graphiques et tableaux	
Introduction.....	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
I.1. Généralités sur la biosorption	4
I.1.1. Définition.....	4
I.1.2. Les biosorbants et leurs structures des parois.....	4
I.1.2.1. Les bactéries.....	4
I.1.2.2. Bactérie Gram+.....	4
a. <i>Bacilluse subtilise</i>	4
b. <i>Streptomycces rimosus</i>	5
I.1.2.3. Bactérie Gram-.....	5
c. <i>E. Coli</i>	5
d. <i>Zoogloea-ramigera</i>	6
I.1.2.4. Les algues.....	6
I.1.2.5. Les champignons	6
I.1.3. Biomasse sélectionnée.....	7
I.2. Mécanisme de biosorption	7
I.3. Alginate de sodium.....	8
I.3.1. Généralités	8
I.3.2. Composition chimique de l'alginate	10
I.3.3. Mécanisme de gélification.....	11
I.4. Immobilisation.....	12
I.5. Techniques de préparation de billes d'alginate.....	13
I.5.1. Préparation par extrusion... ..	13
I.5.2. Préparation en microémulsion.....	13
I.5.3. La gélification d'un aérosol.....	13

I.6. Les différentes études réalisées sur la biomasse morte dans le domaine de la biosorption des ions métalliques et colorants en solution aqueuse.....	14
I.7. Modélisation des cinétiques de la biosorption.....	14
I.7.1. Modèle de pseudo second ordre.....	14
I.7.2. Modèle de diffusion intraparticulaire.....	15
I.8. Modélisation des équilibres de biosorption.....	16
I.8.1. Le modèle de Freundlich.....	16
I.8.2. Modèle de Langmuir.....	16
 CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX.....	 18
II.1. Préparation des sorbants.....	19
II.1.1. Biomasse morte <i>Streptomyces rimosus</i> « oxytetracycline ».....	19
II.1.2. Protocole expérimentale de préparation des billes gélifiées à base de biomasse morte <i>Streptomyces rimosus</i> « oxytetracycline » et d'alginate de sodium	19
II.2. Méthodes et techniques de caractérisation.....	20
II.2.1. Observation en microscopie optique.....	20
II.2.2. Teneur en eau	20
II.2.3. Mesure de la Taille.....	21
II.2.4. Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier.....	21
II .3. Application à la décoloration des eaux en réacteur discontinu	21
II.3.1 Choix du colorant.....	21
II .3.2 Méthode de dosage	22
II.3.3. Influence du rapport massique sur la capacité de biosorption	24
II.3.4. Influence du pH.....	24
II .3.5. Etude cinétique.....	25
II .3.6. Influence de la concentration initiale du colorant.....	26
II .3.7. Etablissement des isothermes.....	27
 CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	 29
III.1. Résultats de la préparation des billes d'alginate gélifiées (BMI et AC).....	30
III.2. Caractérisation des billes gélifiées BMI et la biomasse en poudre (BM-P).....	31
III.2.1. Taille et teneur en eau	30

III.2. 2. Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	32
III. 3. Application à la décoloration des eaux en réacteur discontinu.....	34
III. 3.1. Effet du rapport massique (biomasse/alginate) sur la capacité de biosorption.....	34
III. 3.2. Effet de pH.....	36
III. 3.3. Cinétique de l'élimination du vert malachite	37
III. 3.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	40
III. 3.4.1. Modèle pseudo-d'ordre deux.....	40
III. 3.4.2. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	41
III.3.5. Isothermes d'adsorption.....	40
III. 3.6. Modélisation des isothermes.....	44
CONCLUSION.....	45
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

Introduction

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. En fait, les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement.

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la floculation-coagulation, l'ultrafiltration, oxydation avancée, l'adsorption sur charbon actif et les traitements biologiques. Cependant, l'utilisation de ces techniques reste limitée à cause du coût de traitement élevé ou des difficultés de gestion des boues qui en résultent.

Ainsi, la recherche de sorbants bon marché aussi performants que les charbons actifs commerciaux, constitue l'un des principaux thèmes ayant retenu l'attention des chercheurs. Parmi les matériaux étudiés figurent pour la plupart, des déchets d'origine aquatique et agroindustrielle tels que: les algues marines, les biomasses microbiennes, l'écorce de pin, le coton, la pulpe de betterave le noyau d'olive etc.... Les résultats de ces études et, bien d'autres encore, ont montré que les biosorbants pourraient constituer une alternative aux charbons actifs dans les processus de traitement des eaux à l'échelle industrielle.

Néanmoins, leur utilisation sous forme de poudre reste limitée par la mise en œuvre plus ou moins difficile au cours de la séparation solide/liquide. En effet, les petites particules se révèlent très difficiles à séparer de l'effluent traité une fois l'adsorption effectuée.

L'immobilisation des particules de la biomasse microbienne morte au sein des billes d'alginate permet de palier ces problèmes. Les billes pourraient ainsi être séparées facilement de l'effluent à traiter, diminuant les coûts d'extraction des polluants et la formation de déchets secondaires.

L'alginate est un co-polymère naturel extrait des algues brunes, biodégradable, non toxique et compatible qui a la capacité de former des billes lors de la gélification. L'alginate est largement utilisé dans le domaine de l'immobilisation en particulier dans l'élimination des polluants en solutions aqueuses.

Dans ce travail de mémoire, l'objectif est l'immobilisation d'une biomasse morte streptomycete rimousus oxytetracycline dans l'alginate de sodium sous forme de billes gélifiées et étudier leur efficacité vis-à-vis de l'élimination d'un colorant industrielle « Vert malachite » en réacteur discontinu.

Ce mémoire est composé de 3 chapitres.

Dans le chapitre 1, sont présentés un ensemble d'information scientifique relatif à une synthèse bibliographie sur l'alginate, les biomasses, les techniques d'immobilisations ainsi que les différents travaux publiés relatifs aux biomasses en poudre et à l'immobilisation de ses derniers et leurs applications dans le domaine de traitement des eaux usées. De même que des modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

Le chapitre 2, présente le protocole de préparation et caractérisation physique et chimique des billes gélifiées à base de biomasse et alginate. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation de la procédure expérimentale utilisée pour l'étude cinétique de l'élimination de verte malachite par les billes gélifiées,

Dans le chapitre 3, l'ensemble des résultats de ce travail est présenté en deux parties. La première est consacrée à la caractérisation des billes gélifiées préparées. La partie suivante concerne l'étude cinétique de l'élimination par les billes gélifiées, d'un colorant, le verte malachite, comme polluant modèle.

Enfin, une conclusion de l'étude est exposée.

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur la biosorption

I.1.1. Définition

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs [1]. La Biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses ou biosorbants pour les ions métalliques pour une épuration efficace des effluents industriels, à un coût économiquement acceptable [2].

I.1.2. Les biosorbants et leurs structures des parois

I.1.2.1. Les bactéries

Les biomasses bactériennes sont générées en quantités relativement importantes comme sous produits de l'industrie agro-alimentaire. Les bactéries sont classées en deux grandes catégories en fonction de leur comportement lors d'un protocole de coloration, dite coloration de Gram. On distingue ainsi les bactéries Gram⁺ et Gram⁻. Le résultat (+ ou -) de la coloration dépend de la nature et de l'agencement de polymère [2].

Les bactéries ont un rapport surface/volume élevé, ce qui est une caractéristique qui tend à augmenter leur capacité d'adsorption [3].

I.1.2.2. Bactérie Gram+

a. *Bacillese subtilise*

Elle possède une paroi cellulaire à caractère fortement ionique constituée d'un maillage de peptidoglycanes, emprisonné par une matrice amorphe d'acide téichoïque [4]. Les sites préférentiels de fixation des métaux sont les fonctions carboxyles et phosphates des peptidoglycanes et de l'acide téichoïque [3] (Figure I.1).

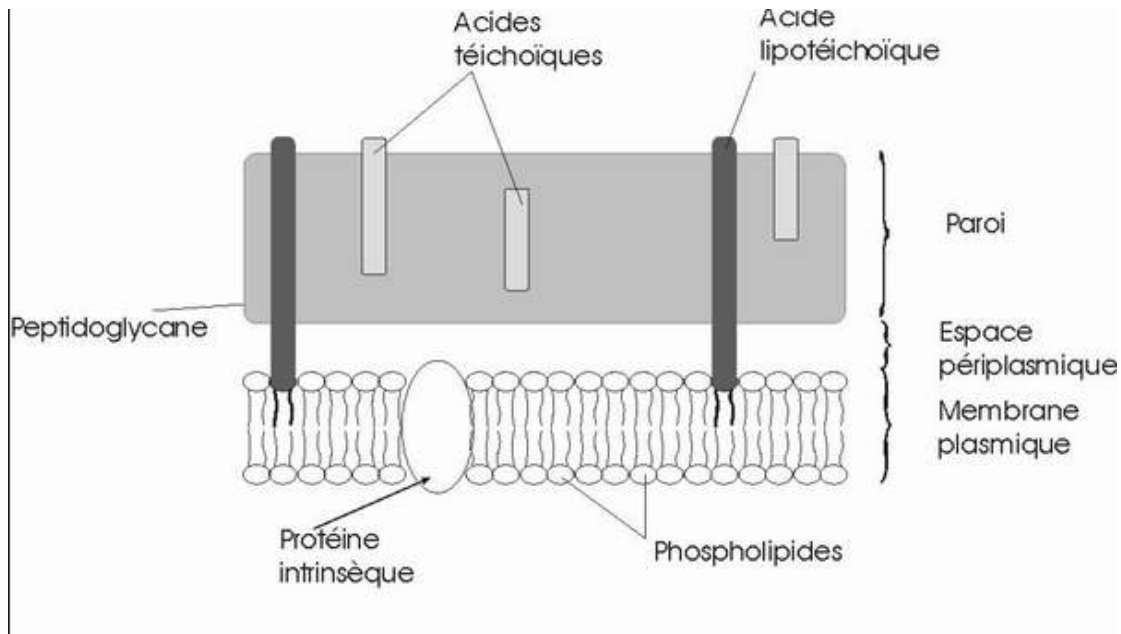


Figure I.1 : Structure de la paroi des cellules gram-positives

b. *Streptomyces rimosus*

Elle est constituée d'un polymère appelé peptidoglycane et d'acide téichoïque rencontré dans la nature et en particulier dans le sol.

Le procédé d'extraction de l'oxytétracycline (bactériostatique), à partir d'un bouillon fermenté, s'accompagne de la formation d'un bon nombre de sous-produits; la *Streptomyces rimosus* issue de la fermentation en constitue la majeure partie. Notons que le complexe d'antibiotique de Médéa en produit 4 à 5 tonnes par fermentation de 100 m³ de bouillon [5].

I.1.2.3. Bactérie Gram-

c. *E. Coli*

Présente une organisation plus complexe que celle des bactéries Gram positives. Elle présente deux membranes de nature lipidiques, membrane plasmique et membrane externe à base de protéines de phospholipides et de couche peptidoglycanes ; la partie hydrophile de la membrane externe semble être la cible privilégiée des cations métalliques [6].

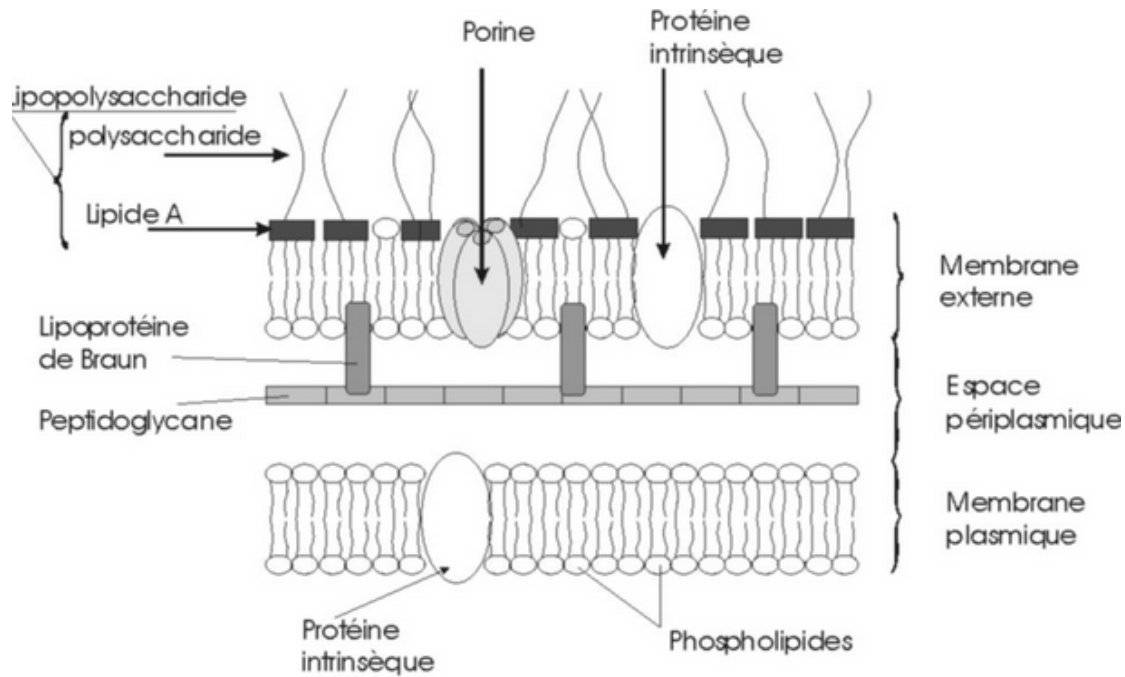


Figure I.2 : Structure de la paroi des cellules gram-négatives

d. Zoogloea-ramigera

Bactérie commune des boues activées des stations d'épuration, synthétise un polysaccharide (à base de galactose et glucose) extracellulaire anionique qui peut représenter jusqu'à 85% de la biomasse. Ce polymère possède un haut pouvoir adsorbant [7].

I.1.2.4. Les algues

Leur paroi est composée de fibres, emprisonnées dans une matrice amorphe. Les fibres sont constituées d'un polymère du glucose : la cellulose, la matrice est de composition variable suivant les espèces : acide alginique, galactose. Les principaux composants de cette structure sont riches en groupements carboxyle, hydroxyle, amine, phosphate et thiol [8].

I.1.2.5. Les champignons

L'architecture de la paroi est complexe car elle est composée de plusieurs couches mettant en jeu différents constituants tels que la chitine (polymère de N-acétyl glucosamine), chitosane forme déacétylée de chitine, d'autres glucides et de protéines permettant la rétention des cations métallique [9].

La richesse de ces composants en groupements fonctionnels (fonction carboxyle, amines) est l'un des atouts majeurs des champignons dans le domaine de la biosorption des métaux [10].

Parmi les champignons, on peut citer *Rhizopus arrhizus* qui contient 18% de protéines, 24% d'hexosamines (chitine et chitosane), 19% d'acide uronique, 13 % de sucre nature et 9% de phosphate [11].

I.1.3. Biomasse sélectionnée

Dans notre étude, nous avons sélectionné cette biomasse *Streptomyces rimosus* « Oytetracycline » afin de tester ces capacités sportives vis-à-vis d'un colorant (vert malachite) pour des raisons suivantes:

- Biomasse disponible en grande quantité et bon marché
- La paroi cellulaire rigide de ces bactéries gram-positives contiennent de nombreux radicaux négatifs qui servent de sites actifs.
- Les sites actifs présentent une affinité pour les cations métalliques.

I.2. Mécanisme de biosorption

Les mécanismes d'interaction entre les micro-organismes et les cations métalliques sont complexes. Nous pouvons distinguer trois types d'interactions en fonction des cellules microbiennes (mortes ou vivantes) [12].

-Accumulation à la surface des cellules : les interactions sont liées à des mécanismes physicochimiques d'adsorption, d'échange d'ions de complexation ou de précipitation. Elles dépendent directement des propriétés chimiques et physiques de la paroi cellulaire.

-Accumulation intracellulaire : celle-ci est fonction du métabolisme et de la physiologie cellulaire. On peut observer une précipitation intracellulaire des métaux sous forme, par exemple, de phosphates ou une complexation avec des enzymes spécifiques.

-Accumulation extracellulaire : elle est provoquée par des métabolites organiques ou minéraux excrétés par les micro-organismes, qui forment avec des ions métalliques des produits insolubles dans l'eau.

Si nous considérons la nature des interactions vis-à-vis de la nature des biosorbants, deux types d'interactions sont à distinguer [13].

-Une accumulation dépendante du métabolisme (biomasse vivantes) ou bioaccumulation.

-Une accumulation passive, indépendante du métabolisme et purement physico-chimique : on parle de biosorption.

Dans le cas des biomasses mortes, on aura affaire seulement aux interactions indépendantes du métabolisme. Ces interactions indépendantes du métabolisme reposent essentiellement sur les propriétés physico-chimiques et la composition de la paroi

microbienne sous le terme générique de biosorption. La fixation des cations sur des cellules microbiennes se déroule suivants deux étapes [5].

- La première est l'attraction des cations par les groupements fonctionnels (interactions électroniques).
- La deuxième est la fixation des cations par adsorption, complexation ou échange d'ions sur les sites, ou précipitation.

La biosorption résulte donc d'un ensemble complexe de mécanismes d'échange d'ion, de complexation, de précipitation et d'adsorption.

-L'échange d'ion : nécessite des fonctions chimiques ionisables telles que : carboxyle, hydroxyle et phosphate, qui permettent la fixation des cations sur les sites anioniques de la surface [9].

- La complexation : implique la formation d'au moins deux liaisons de coordination entre un cation métallique électro-attracteur (acide de Lewis), et un ligand riche en électrons (base de Lewis). Dans la paroi cellulaire des micro-organismes, la présence de telles fonctions favorisent la formation de liaisons de coordination [4].

- La précipitation : résulte d'une accumulation de métaux sur des parois microbiennes sous forme d'hydroxyde ou de carbonate, ce mécanisme présente en effet deux phases, dans la première phase se produit la chélation (interaction électrostatique) entre les cations et les groupements fonctionnels, en deuxième étape, ces complexes servent ensuite de sites de nucléation pour le dépôt d'autres cations, il se forme alors un précipité d'hydroxyde ou de carbonate métallique [1].

- L'adsorption : met principalement en jeu des forces de van der Waals [9].

I.3. Alginate de sodium

I.3.1. Généralités

L'alginate est un polysaccharide très abondant dans la nature, il a été découvert par E.C.Stanford, un pharmacien Britannique en 1881 dans l'algue brune *Laminaria digitata*. Sous la forme d'acide alginique, C'est un des constituants principaux de la paroi cellulaire et des espaces intracellulaires des algues brunes.

Au niveau industriel, il est essentiellement issu de certaines espèces d'algues brunes : *Macrocystis pyrifera* aux Etats-Unis, *Laminaria digitata*, *Laminaria hyperborea* ou encore

Ascophyllum nodosum en Europe (Figure I.3). L'alginate est le polysaccharide le plus abondant de ces organismes, constituant plus de 40% de leur poids sec.

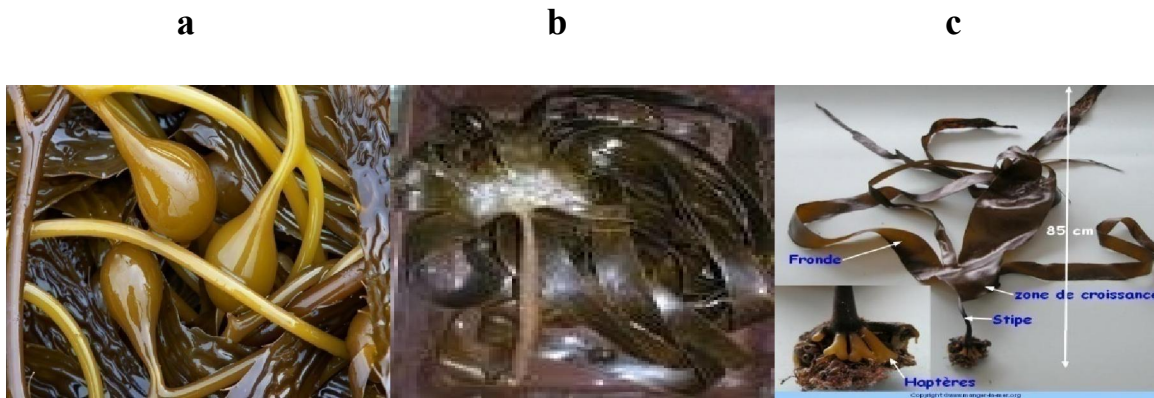


Figure I.3 : De gauche à droite : *Macrocyctis pyrifera* (a), *Laminaria hyperborea* (b) et *Laminaria digitaria* (c). (Illustrations : sites internet oceanlight, lebrusc, sb-roscoff).

Des bactéries telles que la bactérie aérobique fixatrice d'azote *Azotobacter vinelandii* et la bactérie pathogène opportuniste *Pseudomonas aeruginosa* produisent également de l'alginate. Cependant, seules les bactéries *A. vinelandii* produisent des alginates présentant des structures de type copolymères en blocs. Généralement, le prix de l'alginate issu des algues brunes est inférieur à celui d'origine bactérienne mais la production du premier est soumise aux conditions climatiques et à la pollution, c'est pourquoi la commercialisation d'alginate bactérien issu d'*A. vinelandii* se développe. Par ailleurs, certaines applications requièrent une parfaite maîtrise de la structure de la chaîne polymère, qui a été rendue possible par les récents progrès en génomique sur les bactéries *A. vinelandii*.

L'alginate de sodium est utilisé comme gélifiant ou viscosifiant dans un large domaine d'applications industrielles. L'alginate est également utilisé dans l'industrie agroalimentaire. Il est fréquemment employé pour l'encapsulation des cellules ou des enzymes.

I.3.2. Composition chimique de l'alginate

Les alginates sont des copolymères linéaires constitués d'un enchaînement de résidus d'acides β -D-mannuronique (M) et d'acides α -L-guluroniques (G), sont liées par des liaisons glycosidiques β (1-4) et α -(1-4).

Les motifs M et G sont organisés en blocs, formant ainsi des séquences répétitives donnant leurs propriétés aux chaînes d'alginate. Comme présenté sur la Figure I.4, ces blocs forment des régions homopolymériques de motifs M (appelés blocs M), de motifs G (appelés blocs G) ou des régions de structure alternée (blocs MG). Une hydrolyse partielle suivie d'un fractionnement peut permettre de séparer ces blocs [13].

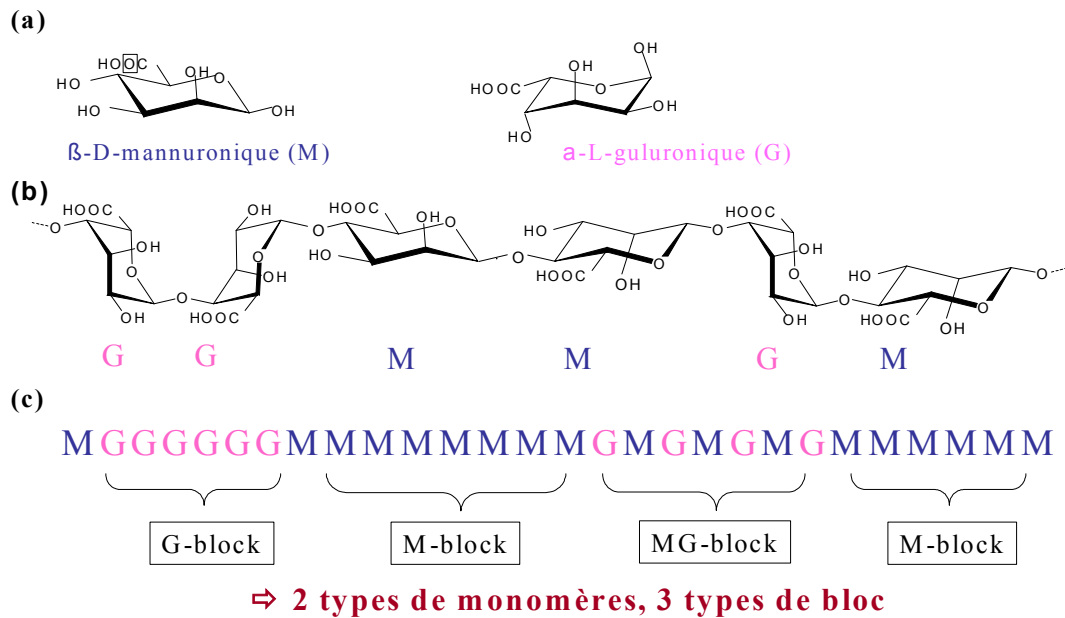


Figure I.4 : **a)** monomères mannuronique (M) et guluronique (G) ; **b)** poly-guluronique GG et polymannuronique MM; **c)** exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate (Draget et al. [14]).

- des blocs homopolymères de résidus d'acide mannuronique, notés –M-M-M-
- des blocs homopolymères de résidus d'acide guluronique, notés –G-G-G-
- des blocs de résidus d'acides mannuronique et guluronique, notés –M-G-M-G

I.3.3. Mécanisme de gélification

Les alginates ont la capacité de former des hydrogels en présence de cations divalents ou trivalents. Cette méthode de gélification, dite ionotropique, met en jeu des interactions entre les charges des cations et les fonctions carboxylate portées par les monomères mannuronate (M) ou guluronate (G) des chaînes d'alginate.

Les cations Ca^{2+} sont les plus employés [14] mais les cations divalents Ba^{2+} , Sr^{2+} [15], Co^{2+} et Cu^{2+} , [16] ou les cations trivalents Al^{3+} et Fe^{3+} sont aussi utilisés [17 et 18]. On peut noter que les cations Mg^{2+} ne permettent pas la formation d'un gel, le sel d'alginate de magnésium étant soluble dans l'eau.

Le mécanisme de gélification de l'alginate a fait l'objet d'une étude approfondie par différentes équipes. [19] ont utilisé des études de rhéologie et de diffusion des aux petits angles pour observer la géométrie adoptée par l'alginate lors de sa gélification l'interaction calcium/polysaccharide a été simulée à l'aide des modèles de dynamique moléculaire pour observer la conformation des chaînes de polysaccharide en présence et en l'absence de cations calcium [20 et 21].

Le mécanisme proposé consiste en une transition conformationnelle des chaînes d'alginate après addition des cations multivalents à un sel d'alginate de sodium, les chaînes passant de l'état d'hélices flexibles à un état ordonné où deux chaînes sont associées. L'association de ces deux chaînes se fait par un mécanisme coopératif : la fixation d'un cation dans un bloc GG facilite la capture d'un second cation au sein du même bloc entre les deux chaînes impliquées ; ce mécanisme mène à la formation de zones de jonction au niveau des blocs GG. Par la suite, la gélification se poursuit par une agrégation des zones de jonction en domaines étendus ce qui conduit à un assemblage géométrique tridimensionnel régulier appelé "boite à œufs" [22] ionoréversible et non thermoréversible (Figure I. 5).

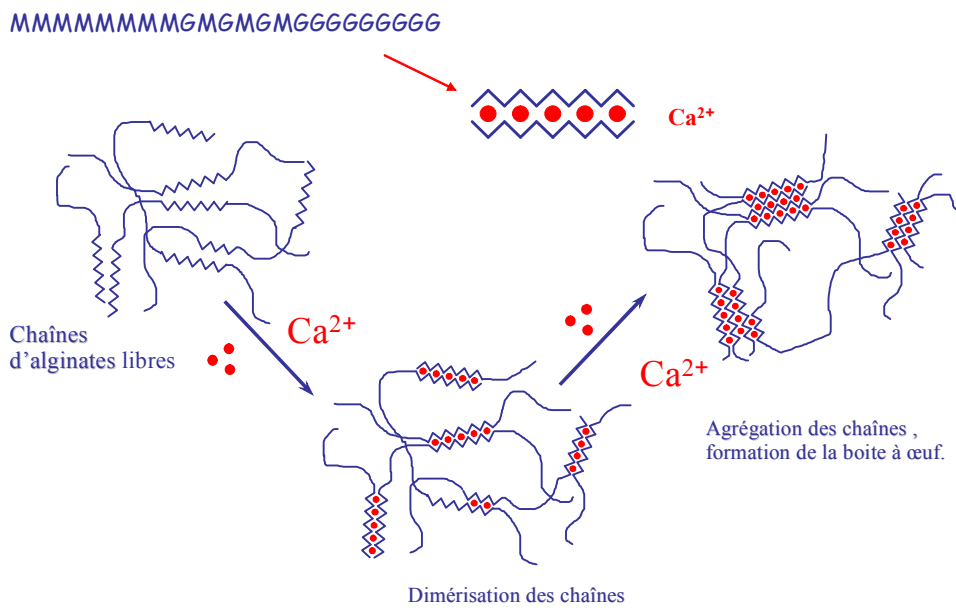


Figure I. 5 Mécanisme de gélification des alginates: le modèle “boîtes à oeufs”

Les gels d'alginate se présentent sous différentes formes. Selon le procédé utilisé, il est possible d'obtenir des billes de taille variable [23], des films d'épaisseur contrôlée [24] ou des fibres [25].

I.4. Immobilisation

L'encapsulation se définit comme étant une technologie qui vise à piéger un composé ou un système au sein d'un matériau dispersé en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structure et sa fonctionnalisation (Figure I.6). En développant cette technique l'homme n'a fait que reproduire la nature.

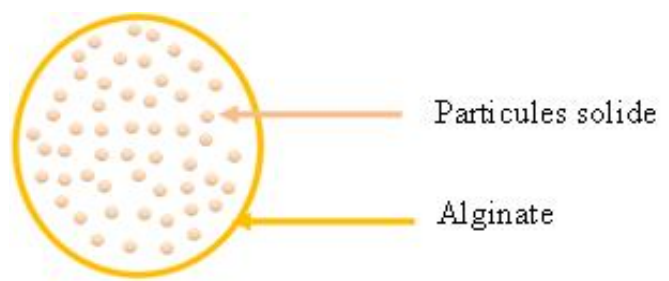


Figure I.6: schéma de principe de l'immobilisation des particules solides

I.5. Techniques de préparation de billes d'alginate

Différentes méthodes de préparation de billes d'alginate ont été décrites dans la littérature, les trois les plus couramment utilisées sont :

1. L'extrusion.
2. L'émulsification
3. La gélification d'un aérosol

I.5.1. Préparation par extrusion

Une solution de sel d'alginate est introduite goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution contenant le réticulant. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution.

Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation. [26 et 23].

I.5.2. Préparation en microémulsion

La dispersion par émulsification consiste à disperser une solution d'alginate de sodium dans une phase hydrophobe par agitation, généralement en présence de tensioactif, ce qui conduit à une émulsion d'eau dans l'huile. Les gouttes aqueuses dispersées contenant l'alginate de sodium sont ensuite gélifiées par l'ajout de chlorure de calcium et la gélification des gouttes de solution d'alginate est ensuite assurée par une réaction à l'interface des micelles.

Cette technique permet d'obtenir des billes de diamètre plus petit que par extrusion (50 à 100 μm) et est plus adaptée à la production industrielle à grande échelle. Cependant, la répartition en taille des capsules est moins homogène. Le problème majeur est que les billes ont tendance à s'effondrer [27].

I.5.3. La gélification d'un aérosol

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électrospray, les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille [28].

I.6. Les différentes études réalisées sur la biomasse morte dans le domaine de la biosorption des ions métalliques et colorants en solution aqueuse

Nous donnons dans ce qui suit un aperçu bibliographique des différents travaux effectués sur l'application des biomasses, essentiellement dans le domaine de traitement des eaux et le tableau I.1 suivant regroupe les capacités de sorption des métaux lourds et colorants sur différentes biomasses en poudre et immobilisées par l'alginate.

Tableau I.1 : Capacité de sorption de quelques métaux lourds et colorants par différentes biomasses en poudre et immobilisée dans l'alginate.

Biosorbants	Polluant	Q (mg/g)	pH	T (°C)	Réf.
Streptomyces rimosus en poudre	Bleu de méthylène	9,86	6	20	[34]
Streptomyces rimosus en poudre	Al	11,76	4	25	[35]
Streptomyces rimosus en poudre	Cd	30,4	5	25	[36]
Streptomyces rimosus en poudre	Zn	80	7,5	20	[37]
Dicranella varia	274	2000	3	30	[38]
Enteromorpha prolifera	Colorant rouge acide 274	244	2	30	[39]
Corynebacterium glutamicum	Réactive black 5		1	35	[40]
Pyrcantha coccinea modifiée	Colorant rouge acide 44	105,0	3	20	[41]
Filamentous green algal spirogyra	Colorant orange acide et rouge basique.	13,2	4	30	[42]
Corynebacterium glutamicum	Colorant jaune 2	178,5	1	25	[43]

I.7. Modélisation des cinétiques de la biosorption

I.7.1. Modèle de pseudo premier ordre

Connu sous le nom de modèle cinétique de pseudo premier ordre, l'équation de Lagergren s'écrit

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t})$$

Où

Q_e et Q_t (mg/g) représentent respectivement les quantités de polluant adsorbées à l'équilibre et à l'instant « t »

K_1 (temps⁻¹) représente la constante cinétique de la réaction chimique.

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption (généralement les 20 à 30 premières minutes), en calculant K_1 (temps⁻¹), qui représente la constante cinétique d'ordre 1.

I.7.1. Modèle de pseudo second ordre

Le modèle de **HO et Mckay [29]**, est un modèle cinétique de pseudo second ordre. il est défini par la relation suivante:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)}$$

Sa forme linéaire est:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2}$$

Q_e (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.

Q_t (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'instant t.

K_2 (L/mg.temps) : constante de vitesse

I.7.2. Modèle de diffusion intraparticulaire

L'analyse théorique de cette diffusion conduit à l'utilisation de relations mathématiques complexes, dépendant fortement de la forme de la particule.

Pour calculer les coefficients de diffusion intraparticulaires dans le cas des isothermes d'adsorption favorables en supposant le coefficient de diffusion superficiel constant on obtient l'équation cinétique suivante (Ruthven, [30]).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ D_s r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right\} = D_s \left\{ \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right\}$$

Dans le cas d'une solution inépuisable (ou système infini), l'équation simplifiée (10) peut s'intégrer pour donner la solution suivante, obtenue par (Crank :[31]).

$$\frac{q(t)}{q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_s m^2}{R_p^2} \cdot t\right)$$

q_0 représente la quantité maximale de soluté pouvant s'adsorber et R_p rayon de particule.

A long terme, c'est-à-dire lorsque $\frac{q_t}{q_0} \geq 0,7$ cette série converge vite et le premier terme

prédomine. De ce fait on obtient :

$$\frac{q(t)}{q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_s}{R_p^2} \cdot t\right)$$

A court terme, lorsque $\frac{q_t}{q_0} \leq 0,3$, la série converge lentement et on obtient ;

$$\frac{q(t)}{q_0} = \left(\frac{6}{R_p} \cdot \sqrt{\frac{D_s}{\pi}} \right) \cdot \sqrt{t}$$

I.8. Modélisation des équilibres de biosorption

I.8.1. Le modèle de Freundlich

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide [32]. Ces sites ainsi que leur densité obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Adsorption de nature physique en sites localisés,
- Interactions possibles entre les molécules adsorbées,
- Surface hétérogène.

La description mathématique de cette isotherme est décrite selon l'équation suivante:

$$Q_e = K C_e^{1/n}$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre du polluant (mg) par g d'adsorbat.

K_F : paramètre relatif à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$).

$1/n$: paramètre relatif à la distribution des énergies d'adsorption.

Le coefficient K donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que $1/n$ est relié à l'hétérogénéité de la surface. Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n$ ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$).

I.8.2. Modèle de Langmuir

Tout comme le modèle de Freundlich, il s'agit d'un modèle prédictif quantitatif. Il est basé sur l'équilibre thermodynamique qui est atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont équivalentes pour la fixation d'une couche monomoléculaire du soluté sur la surface de l'adsorbant [33].

Ce modèle repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes :

- Adsorption d'une seule molécule de soluté par site localisé,

- Adsorption de soluté en couche monomoléculaire,
- Energies d'adsorption équivalentes pour tous les sites,
- Absence d'interaction à la surface entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, le modèle se traduit par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot bC_e}{1 + bC_e}$$

où

Q_m : représente la capacité maximale d'adsorption de la monocouche ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

b : constante d'équilibre adsorption/désorption ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$).

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET
MATERIAUX

II.1. Préparation des sorbants

II.1.1. Biomasse morte *Streptomyces rimosus* « oxytetracycline »

La biomasse *Streptomyces rimosus* morte « oxytetracycline » a été fournie par SAIDAL (complexe d'antibiotiques de Medea). La biomasse *streptomyces rimosus* a été collectée après fermentation lors de la fabrication de l'antibiotique l'oxytetracycline. Cette biomasse morte la *Streptomyces rimosus* est utilisé après lavage et séchage à 50°C sous formes de particules de poudre comprise entre 50-100µm.

II.1.2. Protocole expérimentale de préparation des billes gélifiées à base de biomasse morte *Streptomyces rimosus* « oxytetracycline » et d'alginate de sodium.

Pour la préparation des billes gélifiées à base de biomasse morte - alginate, un gramme et demi (1.5 g) d'alginate de sodium est ajoutée à 100 ml d'eau distillée. Cette suspension est agitée jusqu'à ce qu'elle soit homogène, un demi gramme (0,5 g) de biomasse poudre sont alors ajoutés lentement dans la suspension qui est maintenue sous agitation rapide. Pour former les billes, le mélange biomasse - alginate est introduite goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de chlorure de calcium (0.1 mol/L) sous agitation magnétique faible (Figure.II.1). Après 24h de contact, les billes obtenues sous forme sphériques de diamètre 2,4 mm sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorure calcium (**Mouloud lezehari et al, 2010**).

Des billes témoins d'alginate de calcium ne contenant pas de biomasse (appelées **AC**) ont été synthétisées, elles aussi, en suivant le même protocole. Nous avons préparé les billes d'alginate contenant la biomasse morte - *Streptomyces rimosus* « oxytetracycline » immobilisée sont appelées **BMI** et sont alors dites gélifiées humides.



Figure.II.1: Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes d'alginate gélifiées.

II.2. Méthodes et techniques de caractérisation

II.2.1. Observation en microscopie optique

Les billes gélifiées sont positionnées sur une lame de verre puis observées directement avec une loupe à éclairage à lumière froide reliée au microscope optique de marque Leica ZOOM 2000. Les images sont capturées par une caméra vidéo numérique afin de vérifier le maintien de l'intégrité des microparticules de la biomasse dans le gel.

II.2.2 Teneur en eau

Des échantillons de billes de biomasse - alginates sont pesés et mis dans l'étuve à 105 °C jusqu'à l'obtention de masses constantes. La teneur en eau est calculée par la formule suivante:

$$E\% = (m_0 - m_f) \times \frac{100}{m_0}$$

Où,

m_0 : représente la masse initiale des billes humides en g.

m_f : représente la masse finale des billes séchées en g.

II.2.3. Mesure de la Taille

La mesure de la taille des billes (BMI) préparées a été mesurée à l'aide d'un microscope optique incorporé d'une caméra vidéo type Motic BA 200 en utilisant un logiciel d'analyse d'image (image J3).

II.2.4 Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

Les billes biomasse - alginates préparées ont été analysées spécifiquement par la spectroscopie IRTF afin de localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques de chaque matériau adsorbant de base.

Les analyses par IRTF ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF de marque (JASCO, série : FTIR-4100). Les échantillons ont été séchés à 105° C pendant 48 heures puis broyés finement et conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure (rapport KBr/billes séchées de 1-2 % en poids).

II .3. Application à la décoloration des eaux en réacteur discontinu

II.3.1 Choix du colorant

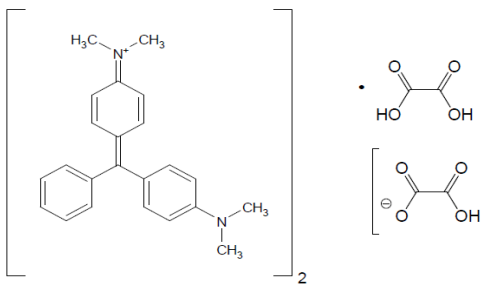
Pour évaluer l'efficacité de nos supports sorbants, sous formes de billes gélifiées à base de mélanges de biomasse morte et d'alginate dans la décoloration des eaux, le colorant (vert malachite) a été choisi comme molécule modèle.

Les études ont été réalisées, en régime discontinu. Le choix de cette molécule résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues de certaines industries textiles algériennes.

Les principales caractéristiques de ce colorant ainsi que sa formule semi développées sont regroupées dans le Tableau II.1 suivant :

Tableau II.1: Propriétés des colorants utilisés

Code	Structure moléculaire	λ_{\max}	M	S	pKa
------	-----------------------	------------------	---	---	-----

		(nm)	g.mol ⁻¹	g/L	
Vert Malachite (VM)		618	420	7	12,5

II .3.2 Méthode de dosage

Toutes les solutions de VM sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités obtenues. La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 0,1 g.L⁻¹, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH.

Le colorant est dosée par spectrophotomètre UV-visible (SHIMADZU-1700) à la longueur d'onde appropriée (λ_{max}). En effet, le traçage des spectres d'absorption entre 400 et 800 nm permet de déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption de verte malachite (618 nm) (Figure II.2).

Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leur prélèvement afin d'éviter toute dégradation éventuelle des colorants.

Nous avons établi la courbe d'étalonnage dans laquelle nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution en Vert Malachite (VM) (Figure II.3).

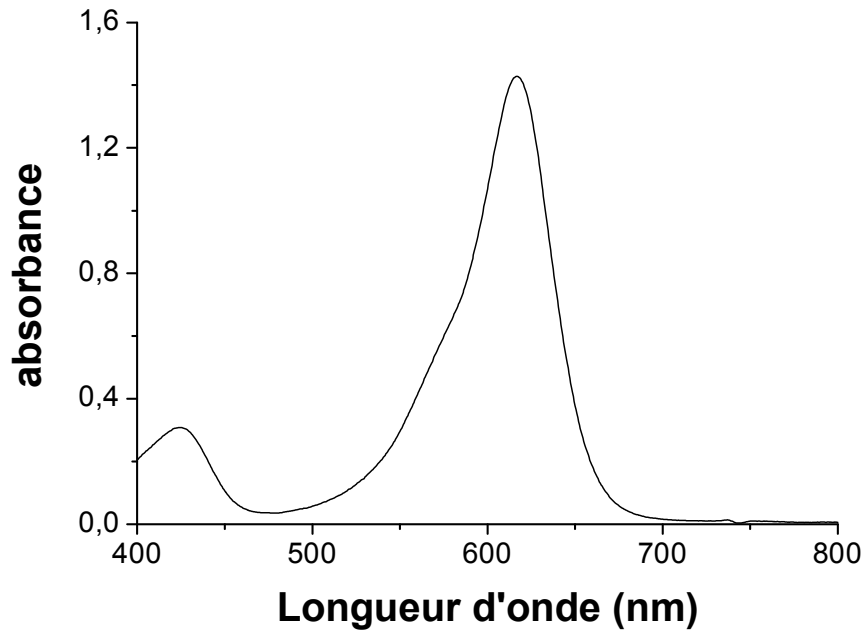


Figure II.2 : Spectre d'absorption dans le visible du vert Malachite

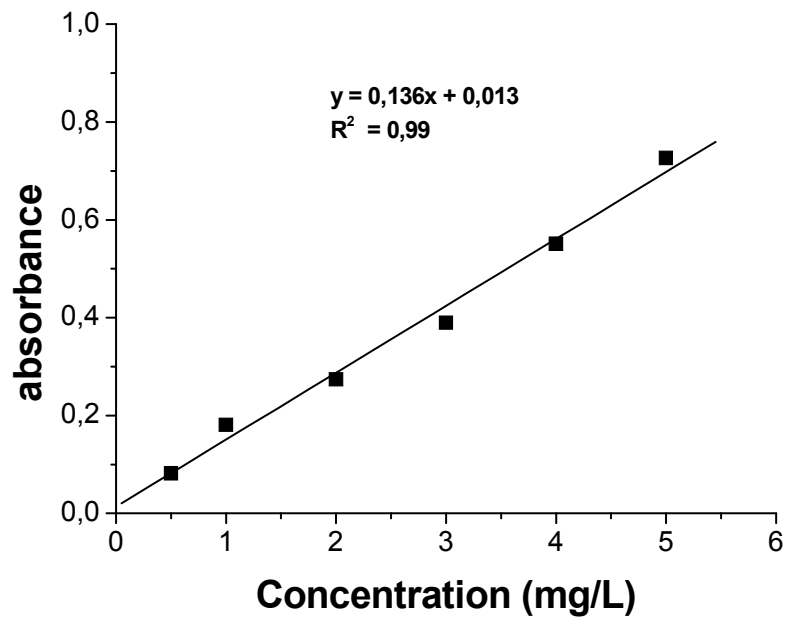


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage du vert Malachite à $\lambda_{max} = 620$ nm

II.3.3. Influence du rapport massique sur la capacité de biosorption

Dans cette partie, nous avons examiné l'effet du rapport massique (biomasse/alginate) sur la rétention du colorant.

Pour ce faire, des expériences de biosorption du vert malachite par les billes (BMI) sont réalisées en faisant varier le rapport massique allant de (0,0066 à 0,5333).

Toutes les conditions opératoires utilisées sont données dans le Tableau II.2 suivant :

Tableau II.2 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence du rapport réel.

Paramètres	Polluant
C_0	10 mg/L
T (°C)	25
pH	6
V (mL)	100
$m_{\text{billes humides}}$ (g)	5
d_B (mm)	2,4
rapport massique : $r = \text{biomasse/alginate}$	0,0066 à 0,5333

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes Q_e en fonction du rapport massique selon l'équation suivante:

$$Q_e = f(r)$$

Q_e : Quantité biosorbée à l'équilibre (mg/g)

r : rapport massique (biomasse/alginate)

II .3.4. Influence du pH

Dans un premier temps, les expériences d'adsorption du micropolluant est menée au pH d'auto équilibre des billes gélifiées (BMI). Dans un second temps, l'influence du pH de la solution sur la biosorption du soluté est réalisée en faisant varier le pH de 3 à 8. L'ajustement du pH est effectué goutte à goutte en ajoutant soit quelques gouttes de solutions d'acide chlorhydrique (0,1 mol/L) ou d'hydroxyde de sodium (0,1 mol/L).

Les conditions opératoires adoptées dans cette partie de notre étude sont données dans le Tableau II. 3 suivant :

Tableau II.3 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence du pH.

Paramètres	Polluant
C_0	10 mg/L
T°C	25
pH	[3 ; 8]
V (mL)	100
$m_{\text{billes humides}}$ (g)	5
Temps d'agitation (h)	24

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbe capacité de biosorption en fonction du pH selon la relation suivante:

$$Q_e = f(pH)$$

Q_e : Quantité biosorbée à l'équilibre (mg/g)

II .3.5. Etude cinétique

L'étude expérimentale de la cinétique d'élimination du colorant basique par les billes gélifiées à base de biomasse morte – alginate est déterminée en réacteur discontinu. Le principe expérimental de ce protocole consiste à préparer plusieurs flacons en verre de 250 mL fermés à bouchons, contenant tous des mêmes masses (m) de billes auxquelles sont ajoutés séparément des mêmes volumes de (V) de la solution polluante de concentration initiale fixe.

L'ensemble est placé sous agitation, à une température ambiante et à des agitations de 200 cpm, sur une table oscillante. Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 24 heures de contact. Après filtration, les solutions du colorant basique VM sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Visible (SHIMADZU-1700) à la longueur d'onde appropriée.

Les conditions expérimentales utilisées pour l'étude de la cinétique d'élimination du colorant sont regroupées dans le Tableau II.4 suivant :

Dans un but purement comparatif, une série d'échantillons d'une solution de vert malachite de concentration initiale (C_0) ont été préparés et mis en contact avec des mêmes quantités (m) de biomasse en poudre non immobilisée.

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps. Après filtration solide-liquide. Les filtrats sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV-Visible selon la méthode décrite précédemment.

Tableau II.4: Conditions expérimentales utilisées dans la cinétique d'élimination du vert Malachite

Paramètres	BMI
C_0 (mg/L)	10
Rapport massique $r = \text{biomasse} / \text{alginate}$)	0,5 / 1,5
pH	6
Température (°C)	25
Taille des billes (mm)	2,4
Masse des billes humide (g)	5
Volume des la solution (ml)	100
Masse de la biomasse en poudre (g)	0,08

La cinétique de bisorption du colorant considéré, est obtenue en traçant la courbe :

$$Q_t = f(t)$$

Q_t : Quantité de colorant à l'instant t par unité de masse de solide (en mg.g^{-1}).

II .3.6. Influence de la concentration initiale du colorant

La cinétique de biosorption du vert malachite sur les billes (BMI) est réalisée en faisant varier la concentration initiale C_0 , à pH d'auto équilibre et à température ambiante. Les conditions opératoires sont données dans le Tableau II.5 suivant :

Tableau II.5: Conditions opératoires utilisées pour l'influence de la concentration initiale.

Paramètres	BMI
C_0 (mg.L^{-1})	10, 25 et 50
pH	6
V (mL)	100
$m_{\text{billes humides}}$ (g)	5

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes Q_t en fonction du temps et de la concentration initiale selon l'équation suivante :

$$Q_t = f(t, C_0)$$

II .3.7. Etablissement des isothermes

Les tests expérimentaux de biosorption du colorant étudié ont été effectués sur les billes gélifiées (BMI et AC) ainsi que sur la poudre de biomasse non immobilisée. Le protocole adopté est le suivant :

Des masses de billes gélifiées (BMI et/ou AC) variant de 0,2 à 6 g sont mélangées avec des mêmes volumes de la solution de vert malachite ($V = 100 \text{ mL}$; $C_0 = 10 \text{ mg/L}$) dans des flacons couverts de papier d'aluminium et fermés à bouchons.

Ceux-ci sont placés sur un agitateur à oscillations horizontales fonctionnant avec une vitesse d'agitation 200 coups par minute pendant un temps de contact moyen de 24 heures. Ce dernier est jugé suffisant pour que l'équilibre sorbant-sorbat soit supposé déjà atteint.

Les filtrats des différentes solutions utilisées sont analysés dans les mêmes conditions par spectrophotométrie UV-Visible de type (SHIMADZU-1700) à la même longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$.

Afin de comparer avec la biomasse non immobilisée, une série d'échantillons de 100 mL d'une solution de colorant de concentration initiale 10 mg/L ont été préparés et mis en contact avec des quantités différentes de BMP en poudre allant 0,02 à 0,16 avec un pas de 0,02 g.

Après 24 heures de contact, les deux phases (solide-liquide) sont séparées par filtration. Les filtrats sont ensuite analysés dans les mêmes conditions citées précédemment.

Tableau II.6: Conditions expérimentales utilisées l'établissement des isothermes

Paramètres	BMI
C_0 (mg/L)	10
Rapport massique r = biomasse / alginate)	0,5 /1,5
pH	6
Température (°C)	25
Taille des billes (mm)	2,4
Masse des billes humide (g)	0,2-6
Volume des la solution (ml)	100
Masse de la biomasse en poudre (g)	0,02-0,16
Temps de contact (h)	24

Les isothermes de bisorption du colorant considéré, sont obtenue en traçant la courbe :

$$Q_e = f(C_e)$$

Q_e : Quantité de colorant biosorbé à l'équilibre par unité de masse de solide (en mg.g^{-1})

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre (mg.L^{-1})

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Résultats de la préparation des billes d'alginate gélifiées (BMI et AC)

L'examen de ces billes gélifiées humides préparées (Figure III.1) permet de tirer les conclusions suivantes :

- * elles sont toutes sphériques et de taille millimétriques.
- * elles sont de couleur noire (pour BMI) caractéristique de la biomasse immobilisée et transparente (pour AC).
- * Le bain de calcium reste toujours incolore. Dans les conditions expérimentales utilisées, nous n'observons pas de relargage des microparticules de la biomasse.

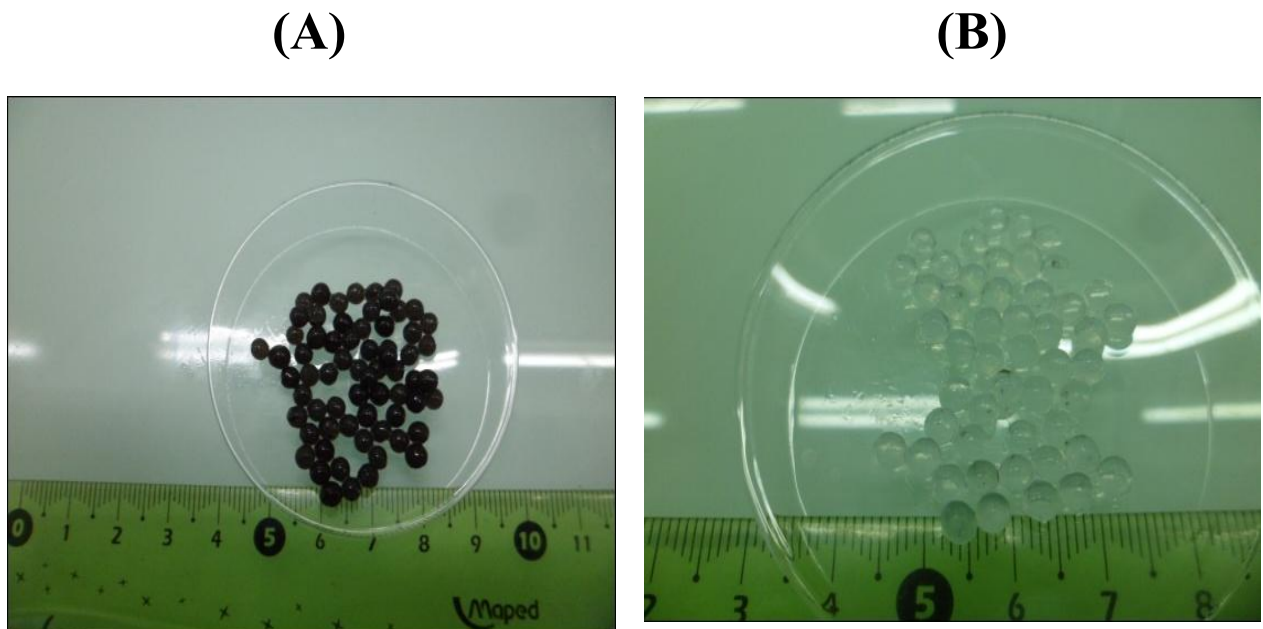


Figure III.1 : Photographies numériques des billes gélifiées humides
(A): BMI ; (B): (AC)

De façon globale, les billes gélifiées à base de biomasse morte (BMI) sont complètement différentes de celles préparées uniquement à base d'alginate de calcium (AC). En effet, elles révèlent des distributions uniformes et homogènes, indiquant, que l'immobilisation de ces particules de biomasse n'est pas localisée par endroit mais plutôt dans tout le volume de la sphère (Figure III.2.).

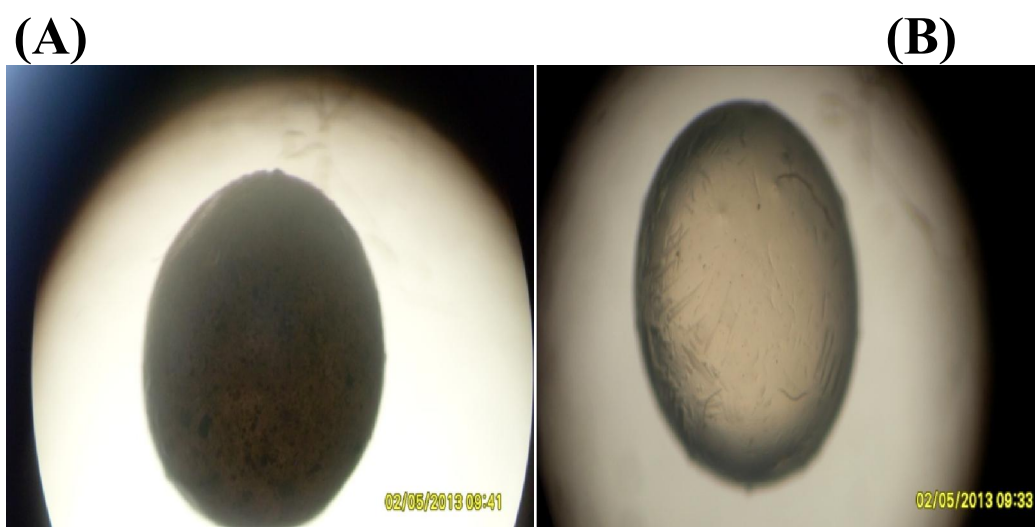


Figure III.2 : Photographie optiques des billes gélifiées humides.

(A): BMI ; (B):(AC)

III.2. Caractérisation des billes gélifiées BMI et la biomasse en poudre (BM-P)

III.2.1. Taille et teneur en eau

Le Tableau III.1 reporte les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées en termes de tailles et teneur en eau.

Tableau III.1. Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées.

Sorbants	d_b (mm)	E (%)
AC (1,5 %)	nd	96,00
BMI		
$r = (0,01/1,5)$	nd	95,28
$r = (0,05/1,5)$	nd	95,17
$r = (0,1/1,5)$	nd	95,15
$r = (0,3/1,5)$	nd	95,88
$r = (0,5/1,5)$	2,4	95,00
$r = (0,8/1,5)$	nd	91,00

d_b (mm): diamètre des billes ; E (%) : teneur en eau ; nd : non déterminé.

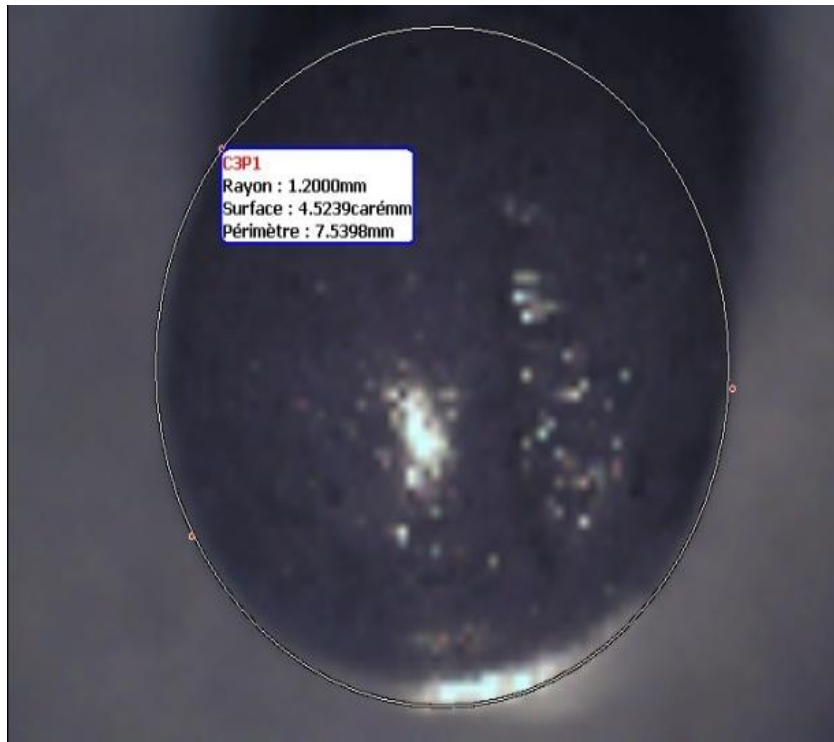


Figure III. 3: Photographie optiques d'une bille gélifiée humide (BMI) montrant la mesure du diamètre.

Les résultats montrent que la teneur en eau dans les billes gélifiées à base d'alginate sans biomasse est de l'ordre de 96 %. Celle-ci diminue avec la biomasse immobilisée, est environ de 95 % pour le rapport optimal ($r = (\text{biomasse}/\text{alginate}) = 0,5/1,5 = 0,33$) et de taille 2,4 mm (Figure III.3).

III.2. 2. Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des billes gélifiées de types (AC ; BMI) ainsi que la poudre BMP sont présentés sur la Figure III.4 ci-dessous.

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes:
* Bandes d'absorption relatives aux billes d'alginate de calcium (AC) (Figure III.4. a).

- La bande située vers 3385 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence des groupements OH.

- La bande observée à 1605 cm^{-1} est attribuée aux elongations de valence asymétrique de l'ion COO^- .

- La bande située aux environ 1410 cm^{-1} correspond aux élongations de valence symétrique de COO^- .

- Le pic situé aux alentours de 1030 cm^{-1} est attribué aux vibrations de valence de la liaison C-O dans les groupements C-OH.

* Bandes d'absorption de la biomasse en poudre (BM-P) (Figure III.4. c).

- Le pic intense situé aux environ 3200 et 3600 cm^{-1} , le biosorbant présente une bande large à 3420 cm^{-1} , elle correspond d'une part aux vibrations de valence des OH de constitution notamment ceux présent dans les molécules de NAG et NAM et d'autre part à celles des liaisons OH des molécules d'eau absorbée. Une autre vibration de valence de OH apparaît à 2736 cm^{-1} celles-ci correspondent aux groupements OH des acides carboxyliques qui constituent les différents acides aminés et les acides techoïques présent dans la paroi cellulaire.

- Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH_3 entre 1350 et 1470 cm^{-1} .

- Vibration de déformation de la liaison C-H dans le groupement CH_2 entre 1430 et 1470 cm^{-1} .

- Vibration de la double liaison C=O, une vibration de valence de C=O apparaît à 1640 cm^{-1} , elle correspond à la fonction amine NH_2 .

- Vibration de valence des liaisons N-H se définissent dans un domaine spectral 3300 à 3500 cm^{-1} .

- Vibration de valence des groupements phosphorés oxygénés apparaît à 1079 cm^{-1} correspond aux groupements phosphates présents dans les acides techoïques.

* Bandes d'absorption de la biomasse en poudre (BMI) (Figure III.4. b)

Les spectres IRTF correspondant aux billes d'alginate (BMI) (Figures III.4b) sont comparés avec celle de la biomasse en poudre non immobilisée et à l'alginate de calcium (Figures III.4a et III. 4c).

Les spectres infrarouges montrent une distribution de pics similaire après immobilisation. Les résultats de l'analyse spectroscopique suggèrent que les liaisons chimiques associées aux spectres sont restées globalement inchangées. Ceux-ci indiquent que la biomasse a été immobilisée avec succès dans les billes d'alginate.

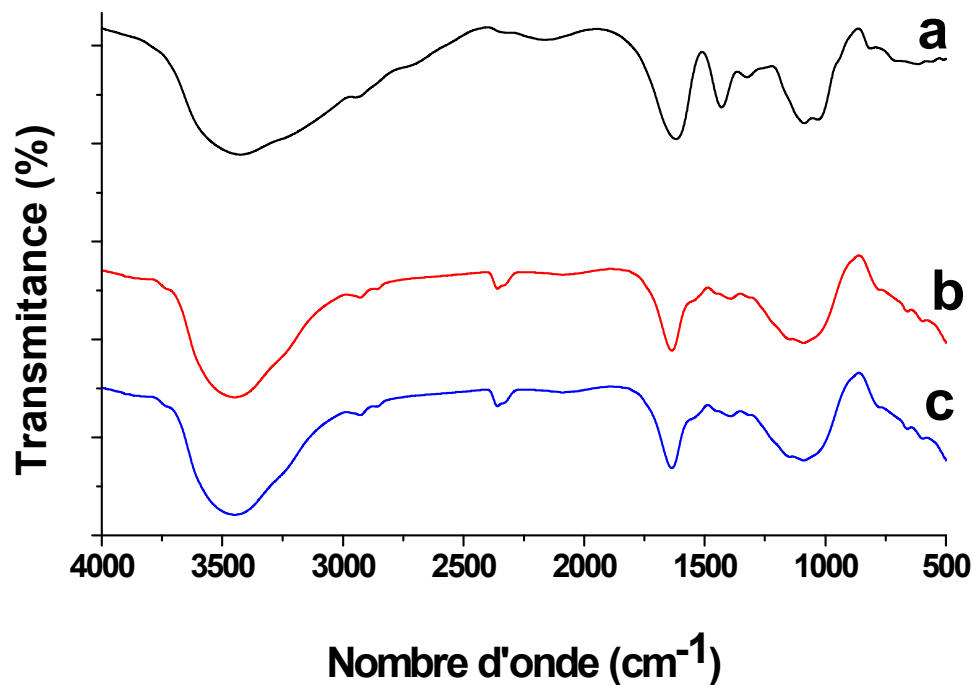


Figure III.4 : Spectre IRTF des différents sorbants

(a): AC ; (b): BMI ; (c): BMP

III. 3. Application à la décoloration des eaux en réacteur discontinu

III. 3.1. Effet du rapport massique (biomasse/alginate) sur la capacité de biosorption

Dans le but d'étudier l'effet du rapport massique (biomasse/alginate) sur la capacité de sorption du colorant (VM) et afin d'optimiser le rapport optimal, nous avons préparé des billes gélifiées contenant des quantités variables de biomasse en maintenant constante la quantité d'alginate (1,5 % (m/v)) dont le rapport massique varie de 0,0066 à 0,5333 pour les billes (BMI).

Sur la Figure III.5, nous représentons les variations des quantités biosorbées du vert malachite à l'équilibre par gramme de billes séchées en fonction du rapport massique (biomasse / alginate).

Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation en rapport massique entraînerait une amélioration de la capacité de biosorption du colorant à l'exception le rapport 0,533.

La Figure III.5 montre aussi clairement le rapport optimal ($r = \text{biomasse/alginate} = 0,333 = 0,5/1,5$) qui correspond à la valeur dans laquelle la quantité biosorbée est maximale. Dans nos expériences ultérieures, nous nous limiterons à utiliser uniquement les billes gélifiées préparées avec le rapport optimal de 0,333 pour les billes (BMI).

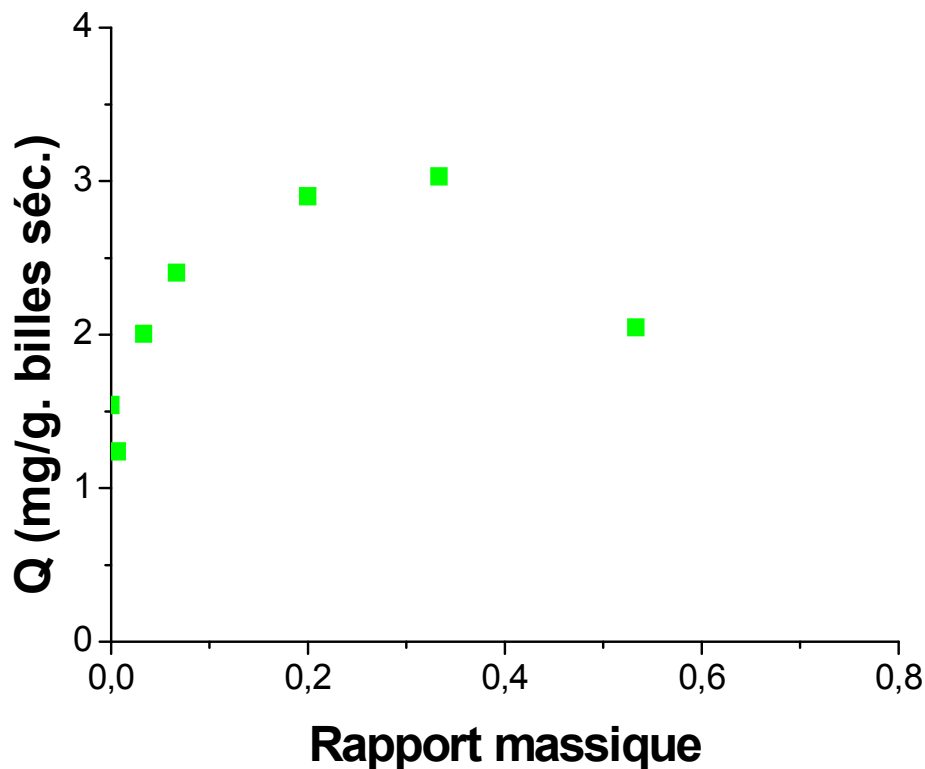


Figure III. 5 : Effet du rapport massique sur la capacité d'adsorption du vert malachite à $\text{pH} = 6,0$, $T = 25^\circ\text{C}$, $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ et $m_{\text{billes}} = 5 \text{ g}$, $d_b = 2,4 \text{ mm}$.

III. 3.2. Effet de pH

La Figure III.6 représente l'évolution de la quantité d'élimination du colorant sur des billes gélifiées (BMI) en fonction du pH du milieu. L'étude a été effectuée dans la gamme de pH allant de 3 à 8.

Les résultats montrent que les quantités du colorant biosorbé augmentent avec l'augmentation du pH. En effet, la capacité de biosorption des billes gélifiées (BMI) augmente de 2,62 à 3,29 mg/g lorsque le pH varie de 3 à 5, puis devienne constante (3,29 mg/g) dans un intervalle de pH compris entre 3 et 8.

D'autre part, les groupements carboxyliques de l'alginate sont protonés pour des pH inférieurs au pKa (pKa (alginate) = 4,2 Lagoa et al, 2007) et se chargent négativement pour des pH supérieur au pKa. De plus, la paroi cellulaire de cette biomasse contient en effet des groupements anioniques (COO^- , $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$,) qui présentent un pouvoir biosorbant élevé vis-à-vis des cations (chargés négativement).

Une diminution du pH ($\text{pH} < 5$) à travers l'ajout des cations H^+ dans le milieu entraînerait, à la fois, la neutralisation des charges négatives de la paroi cellulaire de la biomasse ainsi que la protonation des groupements carboxylates ($-\text{COO}^-$) de l'alginate. Dans de telles conditions, la biosorption des cations en colorants sera défavorisée à cause des forces répulsives.

En revanche, une augmentation du pH ($5 < \text{pH} < 8$) entraînerait une diminution des cations H^+ . Comme les charges de la paroi cellulaire de la biomasse sont nettement négatives et les groupements carboxylates sont déprotonés, ceci favoriserait davantage la biosorption de colorant à travers des interactions de types électrostatiques.

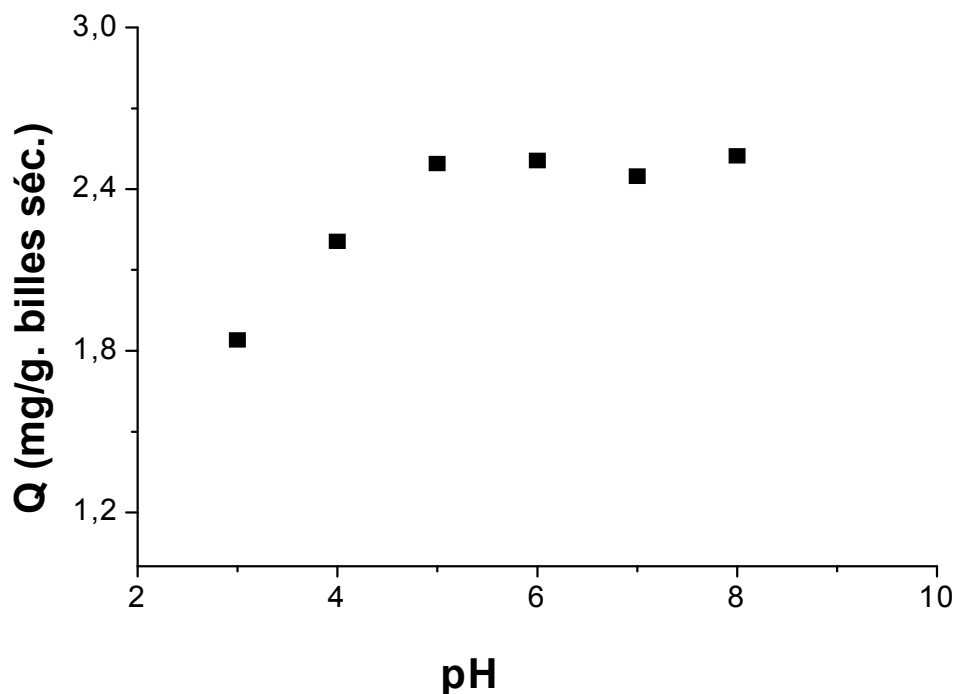


Figure III.6 : Evolution de la quantité d'élimination du vert malachite sur billes gélifiées (BMI) en fonction du pH. $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d_b = 2,4 \text{ mm}$, $r = 0,33$.

III. 3.3. Cinétique de l'élimination du vert malachite

Les courbes représentant les cinétiques de la biosorption du VM, obtenues sur les billes gélifiées CA et BMI ainsi que celles obtenues sur la biomasse en poudre de type BMP sont données sur la Figure III.7. Les courbes représentent la quantité du colorant biosorbée en fonction du temps pour une concentration initiale de 10 mg.L^{-1} .

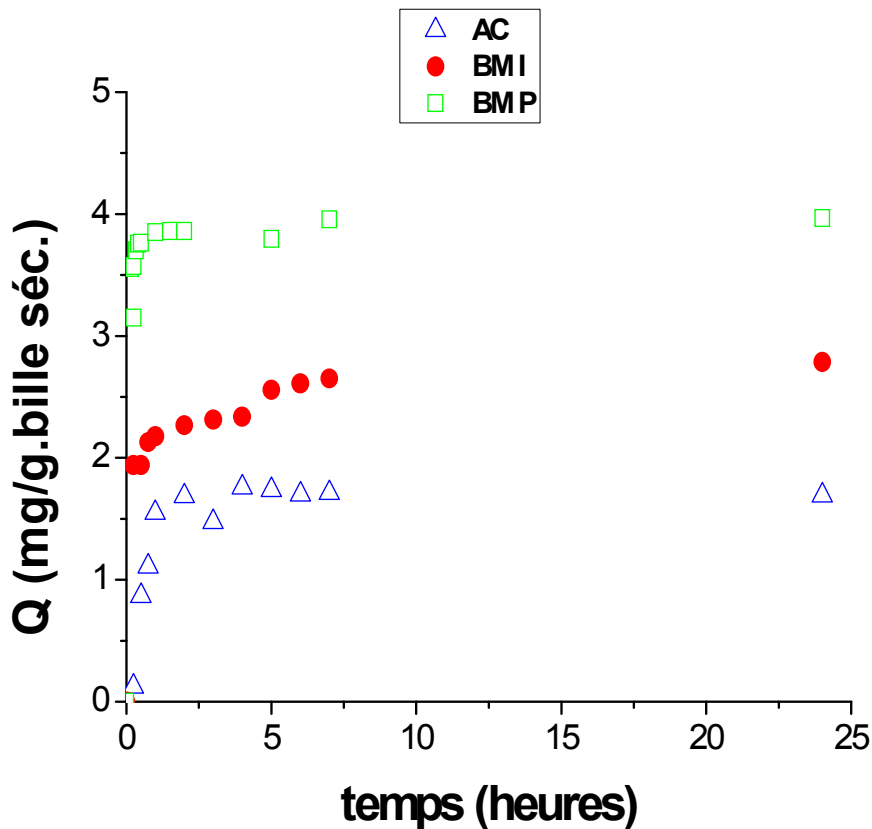


Figure III. 7: Cinétiques de biosorption du vert malachite sur les billes (BMI et AC) et biomasse en poudre (BM-P) en fonction du temps à $\text{pH} = 6,0$; $m_{\text{Billes}} = 5 \text{ g}$; $C_0 = 10 \text{ mg/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$ et $r = 0,33$.

Les résultats obtenus ont montré que :

L'allure des courbes met en évidence deux zones :

- ✓ La première partie des courbes révèle une biosorption rapide avec de rendements d'éliminations du colorant de 75 % atteints en 6 heures par les billes (BMI) et 33 % au bout de 2 heures sur les billes (CA) et dans les 30 premières minutes pour la biosorption sur la biomasse en poudre (BMP) avec le rendement d'élimination d'environ 96%.
- ✓ Dans la deuxième partie, les quantités biosorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre (Figures III.7).

Le processus de rétention est réellement influencé par la concentration initiale. La Figure III.8 présente l'évolution de la quantité de colorant biosorbée par les billes (BMI) en fonction du temps à différentes concentrations initiales C_0 .

L'examen de ces courbes montre globalement que l'augmentation de la concentration initiale engendre une élévation de la quantité biosorbée du polluant.

Les résultats montrent aussi que les taux de rétention déjà importants pour les faibles concentrations continuent à augmenter jusqu'à l'apparition de plateaux indiquant la saturation. Ainsi donc, le rendement d'élimination par les billes (BMI) est de l'ordre de 75 % pour une concentration de 10 mg/L au bout de 6 heures de contact. Il diminue à 65 % lorsque la concentration initiale est de 25 mg/L et à 60 % lorsqu'elle passe à 50 mg/L.

Ceci peut être expliqué par l'augmentation du transfert de masse dû au gradient de concentration entre la solution et les sites de sorption de la surface.

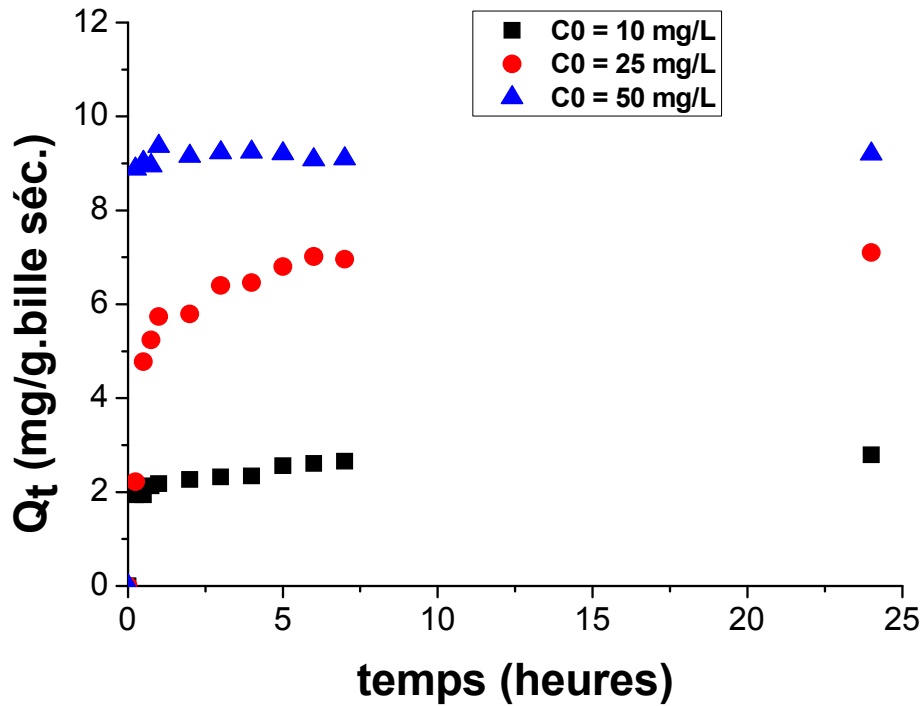


Figure III.8: Cinétiques de biosorption du vert malachite sur les billes (BMI) pour différentes concentrations initiales en fonction du temps à pH = 6,0 ; $m_{\text{Billes}} = 5$ g et $T = 25$ °C et $r = 0,33$.

III. 3.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption

III. 3.4.1. Modèle pseudo-d'ordre deux

La Figure III.9 présente les courbes $t/Q_t = f(t)$ qui illustrent les tracés de la linéarisation du modèle pseudo-ordre 2 en fonction de la concentration initiale.

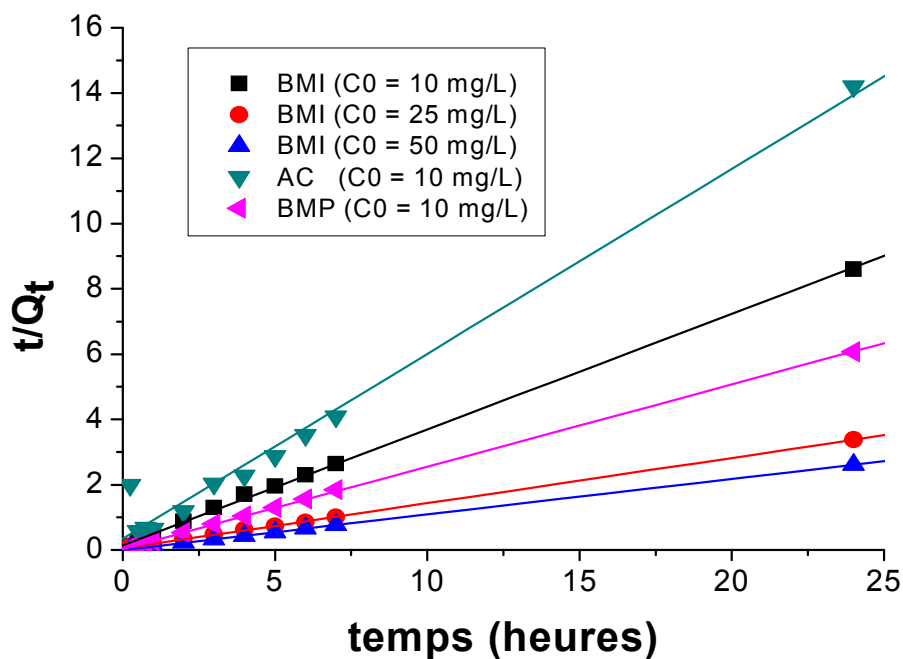


Figure III.9: Modélisation de la Cinétique de biosorption du vert malachite par les supports biosorbants à différentes concentrations initiales par emploi du modèle pseudo-ordre 2.

D'après ces linéarisations, le modèle de type pseudo-ordre 2 se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux. Les coefficients de corrélation des droites $t/Q_t = f(t)$ sont jugés très satisfaisant puisqu'ils sont proche de 1. Les valeurs des paramètres de k_2 calculés, à différentes concentrations initiales, à partir des pentes et d'ordonnées à l'origine sont regroupées dans le Tableau III.2 ci-après.

Tableaux III.2 : Constantes cinétiques de biosorption du vert malachite sur différentes biosorbants pour le modèle du pseudo-deuxième ordre.

Sorbants	C_0 (mg/l)	Pseudo-deuxième ordre	
		K_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$)	R^2
BMI	10	0,4420	0,99
	25	0,0567	0,97

	50	0,0205	0,98
BM-P	10	6,834	0,99
AC	10	0,409	0,99

Ce tableau montre que la cinétique sur la biomasse en poudre est plus rapide que celles obtenues sur les billes l'alginate. Il est à remarquer tout de même que la constante de vitesse diminue lorsque la concentration initiale du vert malachite augmente pour les billes (BMI).

III. 3.4.2. Modèle de diffusion intra-particulaire

Les données cinétiques expérimentales ont été analysées en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire comme l'illustre la Figure III.10 et décrit par l'équation suivante :

$$\frac{Q(t)}{Q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_s}{R_b^2} \cdot t\right) \quad \text{Pour } Q_t/Q_0 \geq 0,7$$

Les coefficients effectifs de diffusion ont été calculés en utilisant Microcal (TM) du logiciel d'origine (version 7.5, Microcal(TM) Origin software).

Les résultats montrent que le modèle intra-particulaire décrit d'une manière adéquate les données expérimentales avec un coefficient de corrélation jugé acceptable.

Les valeurs de coefficients effectifs de diffusion des billes gélifiées (BMI) en fonction de la concentration initiale du colorant ainsi que les billes (CA) et la poudre BMP pour une concentration de 10 mg/L sont reportées dans le Tableau III.3 suivant:

Tableau III.3 : Coefficients effectifs de diffusion du colorant en fonction de la concentration initiale du colorant.

Type de support biosorbant	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Coefficient de diffusion D. (cm ² .s ⁻¹)	R ²
BMI	10	1,308. 10 ⁻⁶	0,91
	25	1,573. 10 ⁻⁶	0,97
	50	3,660. 10 ⁻⁶	0,96

BMP	10	$0,350 \cdot 10^{-6}$	0,97
AC	10	$0,431 \cdot 10^{-6}$	0,94

Ce tableau montre clairement que l'immobilisation de la biomasse dans les billes d'alginate entraîne donc une augmentation du coefficient de diffusion.

De plus, ces résultats montrent une légère augmentation du coefficient de diffusion du vert malachite dans les billes gélifiées BMI pour les concentrations initiales en colorant élevées.

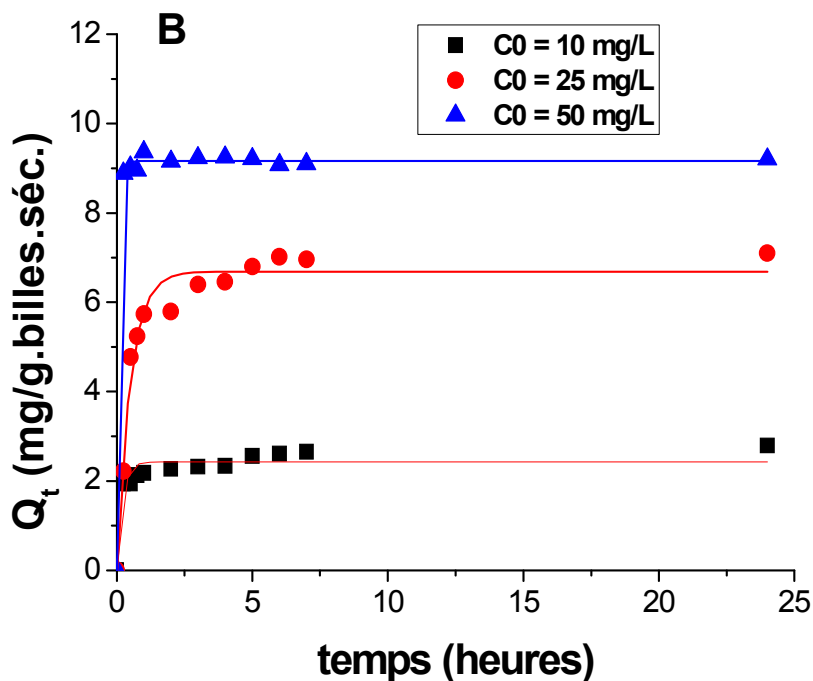
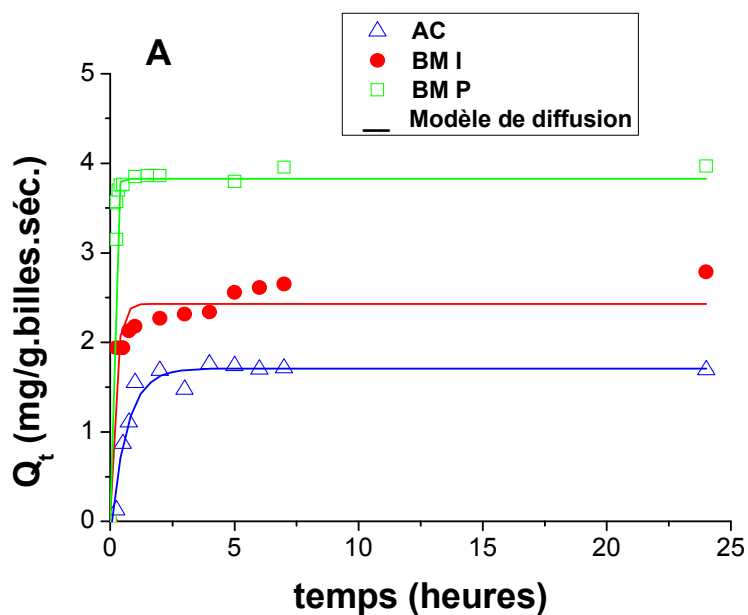


Figure III.10: Application du modèle de diffusion intra-particulaire dans la biosorption du vert malachite sur les billes (AC, BMI) et la poudre BM-P.

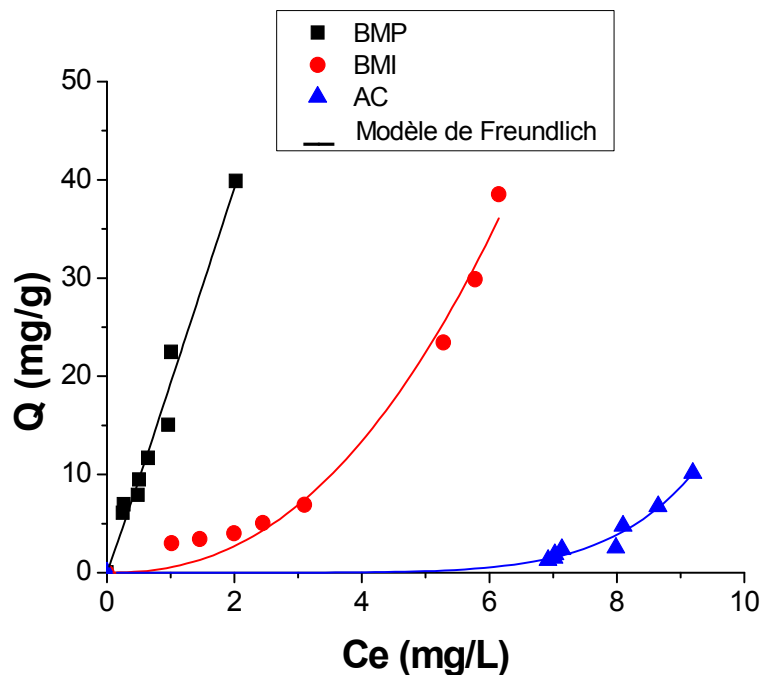
(A) : $C_0=10$ mg/L ; (B) : à différentes concentration

III.3.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du vert malachite sur les billes gélifiées (BMI et AC) ainsi que sur la biomasse en poudre non immobilisée (BMP) sont présentées sur la Figure III.11.

L'étude de ces isothermes montre clairement qu'elles s'approchent de l'isotherme de la classe L selon la classification de Gilles.

Dans les cas étudiés, ces courbes montrent que les quantités biosorbées augmentent continuellement avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre.



La Figure III.11 : Isothermes de biosorption du vert malachite sur les billes (BMI, CA) et la biomasse en poudre (BMP) à pH = 6,0 ; $m_{\text{Billes}} = 5$ g et $T = 25$ °C et $r = 0,33$

III. 3.6. Modélisation des isothermes

L'ajustement des isothermes modèles aux données expérimentales a été conduit par une régression non linéaire en utilisant Microcal (TM) Origin software (version 7.5).

Les résultats de l'application du modèle de Freundlich à l'ensemble des points expérimentaux sont représentés sur les Figures III.11. Le Tableau III.4 regroupe toutes les valeurs calculées des paramètres correspondants.

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que le modèle de Freundlich s'approche visiblement des résultats expérimentaux. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation R^2 du modèle de Freundlich sont très élevées et s'approchent de l'unité (1).

Ces valeurs confirment, d'une part la bonne corrélation de ces résultats avec les points expérimentaux et d'autre part, l'accord avec le fondement du modèle de Freundlich qui implique une hétérogénéité de surface avec la présence de sites relatifs aux alginates et à la biomasse.

Les valeurs des paramètres de Freundlich ($1/n > 1$) suggèrent que les liaisons de fixation du vert malachite sont fragiles et plutôt de type physique.

De plus, l'ordre de grandeur de la constante de Freundlich K qui représentent la capacité de biosorption obéit à la séquence suivante : $AC < BMI < BMP$.

Tableau III.4 : Paramètres caractéristiques du modèle de Freundlich appliqué aux isothermes de biosorption de vert malachite.

Type de support biosorbant	Freundlich		
	K $\text{mg}^{(1-1/n)}\text{L}^{1/n}(\text{g.bille.séc})^{-1}$	1/n (L. mg^{-1})	R^2
AC	$2,13 \cdot 10^{-6}$	6,92	0,96
BMP	19,27	1,02	0,96
BMI	0,548	2,30	0,98

Conclusion

L'étude bibliographique menée sur l'élimination des colorants dans les eaux a montré que la biosorption sur les biomasses morte en l'occurrence *Streptomysrimousus* «*Oxytetracycline* » semble être très efficaces. C'est dans ce contexte que notre travail a eu pour objectif l'étude de l'élimination du vert malachite sur la biomasse immobilisée par l'alginate de sodium. Afin de quantifier cette élimination, la biosorption sur la biomasse immobilisée, en poudre et l'alginate seul a été menée.

A travers les résultats expérimentaux obtenus, nous avançons les conclusions suivantes :

- La capacité de biosorption du vert malachite augment dans le même sens que la concentration initiale du colorant. Le maximum de biosorption n'est obtenu que lorsque le rapport massique (biomasse/alginate) atteint 0,33 et un pH compris entre 5 et 8.
- L'étude cinétique a montre qu'un temps de contact de 6 heures, 2 heures et 30 minutes sont suffisantes pour atteindre un pseudo d'équilibre sorbant- sorbat respectivement pour BMI, AC et BM-P.
- Le rendement d'élimination à l'équilibre est de l'ordre 75, 33 et 96 % par les billes BMI. AC et BM-P respectivement, pour une concentration initiale de 10 mg/L.
- Les cinétiques expérimentales en fonction de la concentration initiale sont bien décrites par les modèle pseudo ordre 2 et diffusion intraparticulaire.
- Les isothermes d'adsorption du colorant sont bien représentées par le modèle de Freundlich.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal. « Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent». *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 502–507.
- [2]. Diard P. « Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en oeuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant ». Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France, (1996).
- [3]. Mullen M.D, Wolf D.C, Ferris F.G Beveridge T.J Flemming C.A and Bailey G.W. « Bacterial sorption of heavy metals ». *Applied and environmental Microbiology*, 55 (1989) 3143-3149.
- [4]. Fourest E. « Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés ». Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France, 1993.
- [5]. Budries N, « Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne ». Thèse de Magister ENP Alger, (1997).
- [6]. Bibliane L. « production en masse du champignon filamenteux *Rhizopus arrhizus* et études des capacités de biosorption du Mycelium à l'égard du cadmium ». Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble 1, France, (1990).
- [7]. Norberg A.B and persson H. « Accumulation of heavy metal ions by zoogloea ramigera ». *Biotechnol .Bioeng* 23 (1984) 239-246.
- [8]. Brady D, Letebele B, Duncan J R and rose PD. « Bioaccumulation of heavy metals by *scenedesmus*, *Selenastrum* and *chlorella* algae ». *Water*,20 (1994) 213-218.
- [9]. Brierley C.L. « Biomediation of metal-contaminated surface and ground waters. *Geomicrobiol* ». *J*, 8 (1991) 201-223.
- [10]. Guibal E., Roulph Ch. « Fixation de l'uranium par un champignon filamenteux : Application au traitement d'effluents faiblement charges. *Journal Français d'Hydrologie* ». 21 (1990) 229-240.
- [11]. Fourest E. « Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés ». Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France, 1993.
- [12]. Brierley C.L. « Biomediation of metal-contaminated surface and ground waters. *Geomicrobiol* ». *J*, 8 (1991) 201-223.
- [13]. Haug, A., Larsen, B., Smidsrød,O. « A study on the constitution of alginic acid by partial hydrolysis ». *Acta Chem. Scand.* 20: 183-190 (1966).

- [14]. Draget, K. I., Gaserod, O., Aune, I., Andersen, P. O., Storbakken, B., Stokke, B. T., and Smidsrød, O. « Effects of molecular weight and elastic segment flexibility on syneresis in Ca-alginate gels ». *Food. Hydrocol.* 15, (2001), 485- 490.
- [15]. Morch, Å. A., Donati I., Strand B. L. and Skjåk-Bræk G. « Effect of Ca^{2+} , Ba^{2+} and Sr^{2+} on alginate microbeads ». *Biomacromolecules.* 7, (5), (2006), 1471-1480.
- [16]. Rodrigues J. R. et R. Lagoa. « Copper Ions Binding in Cu-Alginate Gelation ». *J. Carbohy. Chem.* 25, (2006), (2-3), 219-232.
- [17]. Kroll E., F. M. Winnik et R. F. Ziolo. « In situ preparation of nanocrystalline $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in iron(II) cross-linked alginate gels ». *Chem. Mat.* 8 (1996), (8), 1594.
- [18]. Zouboulis A. I. et I. A. Katsoyiannis. « Arsenic removal using iron oxide loaded alginate beads ». *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, (24), (2002), 6149- 6155.
- [19]. Stokke, B. T., Smidsrød, O., Zanetti, F., Strand, W., and Skjåk-Bræk, G. « Distribution of uronate residues in alginate chains in relation to alginate gelling properties. II: Enrichment of -D-mannuronic acid and depletion of -L-guluronic acid in sol fraction ». *Carbohy. poly.* 21, (1993), 39 – 46.
- [20]. Braccini I., R. P. Grasso et S. Perez . « Conformational and configurational features of acidic polysaccharides and their interactions with calcium ions: a molecular modeling investigation ». *Carbohy. Res.* 317, (1999), (1- 4), 119-130.
- [21]. Peric L., Pereira C. S., Perez S. et P. H. Hunenberger. *Molec. Sim.* 34, (4), (2008), 421-446.
- [22]. Ibanez J.P., Y. Umetsu. « Potential of protonated alginate beads for heavy metals Uptake ». *Hydrometallurgy.* 64, (2), (2002), 89-99.
- [23]. Fundueanu.G, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres, M. Rinaudo. « Physico- chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods ». *Biomaterials.* 20, (1999), 1427- 1435.
- [24]. Roger. S., D. Talbot et A. Bee. « [Preparation and effect of \$\text{Ca}^{2+}\$ on water solubility, particle release and swelling properties of magnetic alginate films](#) ». *J. Magn. Magnet. Mat.* 305, (1), (2006), 221-227.
- [25]. Størker Moe G. S.-B. O. S. H. I. *J. Appl. Poly.Sci.* 51, (10), (1994), 1771-1775.
- [26]. Velings N. M. et M. M. Mestdagh. P. « Physicochemical Properties of Alginate Gel Beads ». *Poly. Gels and Netw.* 3(3), (1995), 311-330.
- [27]. Serp, D., Cantana E., Heinzen C., Von Stockar U. and Marison I. W. « Characterization of an Encapsulation Device for the Production of Monodisperse Alginate Beads for Cell Immobilization ». *Biotechnol. Bioeng.* 70, (1), (2000), 41-53.
- [28]. Poncelet. D., Dreffier. C., Subra-Paternault. P., Vandamme. T. « Introduction aux techniques de microencapsulatio ». *Eddition Tec et Doc, Lavoisier, Paris.* pp 3-7 (2007).

- [29]. Ho Y.S., Mackay G. « Pseudo-second order model for sorption processes ». *Proc. Biochem.* (34), (1999), 451-465.
- [30]. Ruthven D. *Principle of adsorption and adsorption processes. John Wiley and Sons, NY* (1984).
- [31]. Crank, J. *The Mathematics of Diffusion.* Oxford, University Press, London. (1975).
- [32]. Freundlich .H, (1909), *Kapillarchemie.* Akademische verlagshesellschaft, Leipzig, Germany.
- [33]. Langmuir I., « the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum ». *J. American Chemical Society.*, 40, (1918), 1361-1403.
- [34]. Yeddou Nac`era*, Bensmaili Aicha. « Equilibrium and kinetic modelling of methylene blue biosorption by pretreated dead streptomyces rimosus: Effect of temperature ». *Chemical Engineering Journal.* 119 (2006) 121–125
- [35]. Amina Tassist, Hakim Lounici, Nadia Abdi, Nabil Mameri. « Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on aluminum biosorption by a mycelial biomass (*Streptomyces rimosus*)». *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 35–43
- [36]. Mameri, N, Boudries N, Addour L, Belhocine D, Lounici H, Grib H, Pauss A. « Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus* biomass. » *Water Res.* 1999;33:1347–54
- [37]. Selatnia A, Boukazoula A, Kechid N, Bakhti MZ, Chergui A, Kerchich ». *Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead Streptomyces rimosus biomass. Biochem » Eng J.* 2004b;19:127–35
- [38]. Gönü Akkaya, Ayla Ozer . « Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. » *Process Biochemistry* 40 (2005) 3559–3568.
- [39]. Ayla Ozer., Gonul Akkaya, Meral Turabik. « Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Enteromorpha prolifera* in a batch system. » *Journal of Hazardous Materials B126* (2005) 119 - 127.
- [40]. Vijayaraghavan. K, Yeung-Sang Yun. " Polysulfone-immobilized *Corynebacterium glutamicum*: A biosorbent for Reactive black 5 from aqueous solution in an up-flow packed column ". *J. Chem. Eng.* 145, (2008), 44- 49.
- [41]. Tamer Akar , Sema Celik, Sibel Tunali Akar. « Biosorption performance of surface modified biomass obtained from *Pyracantha coccinea* for the decolorization of dye contaminated solutions. » *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 466–472.
- [42]. A.R. Khataee, F. Vafaei, M. Jannatkah. « Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green alga *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. » *International Biodeterioration & Biodegradation* 83 (2013) 33e40.
- [43]. Won SW, Yun YS. « Biosorptive removal of Reactive Yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process. » *Dyes Pigm.* 2008, 76. 502–7.

[44]. Giles, O., H., P. D'silva et A. Easton. " A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm ". J. Coll. Inst. 47, (1974), p755.