



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 90-0402/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS

**ÉTUDE D'UN PROCÉDE BIOLOGIQUE INTEGRE POUR L'ELIMINATION
ET LA RECUPERATION DES METAUX EN SOLUTION AQUEUSE**

novembre 1991

Coopération Franco-Américaine RE.CO.R.D. (INSA de LYON) / HSMRC (NJIT)

R. GOURDON - LCPAE INSA de LYON

S. SOFER - NJIT

Les méthodes classiques actuellement utilisées pour le traitement des effluents aqueux contaminés par des métaux ne sont pas totalement satisfaisantes. La précipitation des hydroxydes ou des sulfures métalliques conduit à de bons résultats mais s'accompagne de la production de boues généralement volumineuses car très humides, et qui sédimentent souvent lentement. Les méthodes telles que l'électrolyse, l'osmose inverse, l'échange d'ions et l'évapo-concentration sont plus coûteuses à mettre en œuvre.

Il existe donc un marché potentiellement important pour des techniques alternatives à coûts réduits. De nombreuses recherches ont été effectuées dans les 15 dernières années pour développer des procédés basés sur l'affinité naturelle des parois ou membranes microbiennes pour les cations métalliques, ou sur l'activité métabolique de certaines espèces microbiennes particulières. La plupart des études publiées dans ce domaine ont porté sur des espèces microbiennes pures. Un certain nombre de brevets ont également été déposés. Les procédés développés sont souvent très similaires, à la fois dans leur conception et leur utilisation, à l'échange d'ions sur résines classiques, les microorganismes étant alors utilisés comme des "biosorbants".

La présente étude suit la même approche. Cependant, contrairement à la plupart des travaux scientifiques publiés, le biosorbant étudié ici est un déchet en lui-même. Il s'agit de boues aérobies de stations d'épuration urbaines, qui sont composées d'un mélange de microorganismes très divers utilisés vivants dans le procédé de biosorption.

L'affinité du biosorbant pour le plomb (II), le cadmium (II), le cuivre (II), le chrome (III) et le zinc (III) a été évaluée au laboratoire dans des conditions parfaitement contrôlées. Les boues ont été testées soit en suspension dans les solutions métalliques étudiées, soit sous forme immobilisée dans des billes d'alginate de calcium. Des pilotes de laboratoire ont ensuite été conçus et mis en œuvre pour optimiser le procédé de biosorption. Enfin, la récupération des métaux biosorbés par lavage acide a également été étudiée.

Des résultats très prometteurs ont été obtenus pour le Pb(II) et le Cu(II). Il a ainsi été démontré que les microorganismes des boues, utilisés en suspension dans la solution métallique, sont capables de concentrer Pb^{2+} et Cu^{2+} par des facteurs de plus de 100 000 fois par rapport à la solution. Les paramètres de biosorption suivant le modèle de Freundlich ont été calculés à différents pH pour tous les métaux étudiés. Ces paramètres peuvent être utilisés soit pour définir les conditions pratiques de mise en œuvre d'un traitement, soit pour prédire l'efficacité d'un traitement de biosorption dans des conditions données.

Des rendements d'épuration de 99,9% et plus ont été obtenus pour le plomb sur les pilotes de laboratoire, avec des concentrations résiduelles en Pb^{2+} proches ou même inférieures aux limites de potabilité. La désorption du plomb à partir des boues immobilisées à l'intérieur de billes d'alginate de calcium a pu être réalisée avec succès en utilisant des solutions d'acides nitrique ou chlorhydrique à concentrations relativement faibles.

Les mécanismes principaux de biosorption sont probablement l'échange d'ions et l'adsorption électrostatique sur des sites de fixation situés à la surface des cellules microbiennes. Dans le cas du Cd (II), il a été démontré que la participation métabolique au phénomène de biosorption est très limitée. Ceci est probablement le cas également pour les autres métaux. Cependant, les microorganismes conservent leur capacité de dégrader des polluants organiques éventuellement présents dans le milieu, puisqu'ils sont utilisés vivants et que les concentrations résiduelles en cations métalliques peuvent être en deçà des seuils de toxicité. Cette particularité est un avantage potentiel important du procédé étudié par rapport aux autres procédés de biosorption existants qui utilisent de la biomasse morte comme biosorbant.

SOMMAIRE

I- <u>INTRODUCTION</u>	p. 1
II- <u>CONTEXTE SCIENTIFIQUE</u>	p. 2
III- <u>OBJECTIFS ET ORGANISATION DE L'ETUDE</u>	p. 3
IV- <u>BIOSORPTION DE Cd(II), Pb(II), Cr(III), Cu(II) et Zn(II) SUR LES BOUES EN SUSPENSION</u>	p. 5
IV.1- Matériel et méthodes générales	p. 5
IV.1.1- Produits chimiques	p. 5
IV.1.2- Biosorbant	p. 5
IV.1.3- Méthodes analytiques	p. 6
IV.2- Cinétique de biosorption	p. 6
IV.2.1- Procédure expérimentale	p. 6
IV.2.2- Résultats et discussion	p. 7
IV.3- Approche des mécanismes de biosorption du cadmium	p. 9
IV.3.1- Procédure expérimentale	p. 9
a) Expériences de biosorption et effets de l'addition de nutriments	p. 9
b) Toxicité du cadmium pour les microorganismes	p. 10
c) Effet de l'inhibition métabolique sur la biosorption	p. 10
IV.3.2- Résultats et discussion	p. 10
a) Toxicité du cadmium pour les microorganismes	p. 10
b) Effets de l'inhibition métabolique sur la biosorption du cadmium	p. 12
c) Effet de l'addition de nutriments	p. 12
IV.4- Détermination des paramètres de biosorption	p. 13
IV.4.1- Procédure expérimentale	p. 13
IV.4.2- Résultats et discussion	p. 14
a) Isothermes de biosorption	p. 14
b) Modélisation de la biosorption par l'équation de Freundlich	p. 20

IV.4.3- Utilisation des modèles	p. 26
a) Comme modèle prédictif	p. 26
b) Pour le calcul d'un traitement	p. 27
c) Calculs des facteurs de concentration	p. 28
IV.4.4- Conclusions	p. 29
IV.5- Effet d'un agent chélatant modèle : l'ion ammonium	p. 32
IV.5.1- Matériel et méthodes	p. 32
IV.5.2- Résultats et discussion	p. 32
IV.6- Optimisation de la biosorption	p. 34
IV.6.1- Introduction	p. 34
IV.6.2- Matériels et méthodes	p. 36
IV.6.3- Résultats et discussion	p. 38
V- <u>BIOSORPTION DE Cd(II), Pb(II), Cr(III), Cu(II) et Zn(II)</u> <u>SUR LES BOUES IMMOBILISEES</u>	p. 41
V.1- Matériels et méthodes	p. 41
V.1.1- Immobilisation	p. 41
V.1.2- Expériences de biosorption	p. 42
V.2- Cinétique de biosorption sur biobilles	p. 43
V.2.1- Procédure expérimentale	p. 43
V.2.2- Résultats et discussion	p. 43
V.3- Détermination des paramètres de biosorption	p. 45
V.3.1- Procédure expérimentale	p. 45
V.3.2- Résultats et discussion	p. 45
V.4- Optimisation de la biosorption	p. 50
V.4.1- Matériels et méthodes	p. 50
V.4.2- Résultats et discussion	p. 50

VI- <u>PHASE DE CONCENTRATION : ETUDE DE FAISABILITE</u>	p. 52
VI.1- Matériels et méthodes	p. 52
VI.1.1- Préparation de la culture bactérienne	p. 52
VI.1.2- Préparation des biobilles contaminées en métaux	p. 53
VI.1.3- Expériences de biodégradation anaérobie	p. 53
VI.2- Principaux résultats et discussion	p. 54
VI.3- Conclusions	p. 56
VII- <u>PHASE DE DESORPTION : ETUDE DE FAISABILITE</u>	p. 57
VII.1- Matériels et méthodes	p. 57
VII.1.1- Préparation des biobilles chargées en métaux	p. 57
VII.1.2- Expériences de désorption	p. 57
VII.2- Résultats et discussion	p. 57
VII.3- Conclusions	p. 59
VIII- <u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	p. 61