

6/95

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT *Genie de l'Environnement*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Dépollution des eaux chargées en
métaux lourds par biosorption
sur une biomasse mycélienne.*

Proposé par :
M^r N. MAMERI

Etudié par :
Melle SOUAG, S

Dirigé par :
M^r N. MAMERI
Melle BOUDRIES, N

PROMOTION
Juin 1995

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT *Génie de l'Environnement*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Dépollution des eaux chargées en
métaux lourds par biosorption
sur une biomasse mycélienne.*

Proposé par :
M^r N. MAMERI

Etudié par :
M^{lle} SOUAG, S

Dirigé par :
M^r N. MAMERI
M^{lle} BOUDRIES, N

PROMOTION
Juin 1995

ولذلك

يمكن لهذا البحث في امكانية تطبيق تقنية حديثة لتطهير المياه الملوثة بأيون الزنك، المشكل المطروح متعلق بحركية وسعة ادمها من نوع من البسيات الأحادية الخلية «ستريبتومييس ريموسيس» .
مننظار في دراستنا هذه إلى تأثير عدة عوامل على سعة التثبيت مثل أبعاد الحبيبات ، تركيز الأيونات المعدنية ، سرعة التحريك ، pH ، تركيز المادة الحيوية .

ABSTRACT

The main object of our study is to show the possibilities to implemnt a process for purifying water containing zinc ions. The problem is deal with terms of kinetic , and capacity of adsorption of a mycelial Eubacterium: the Streptomyces Rimosus . The influence of different parameters: granules measurements, metallic ions concentrations, agitation speed, temperature, pH, biomasses concentrations, on the fixation capacity of the specie is studied.

RÉSUMÉ

L'objectif de notre étude est de valoriser une biomasse mycélienne par la mise en oeuvre d'un procédé d'épuration d'eau contenant des ions de zinc. Le problème est abordé entermes de cinétique et de capacité d'adsorption d'une Eubacterie mycélienne Streptomyces Rimosus. L'influence de divers paramètres comme la granulométrie, la concentration en ions métalliques, la vitesse d'agitation , la température, le pH, la concentration en biomasse, sur la capacité de fixation de l'espèce est étudiée

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
I. POLLUTION DES EAUX PAR LES MÉTAUX LOURDS	3
I.1 - Mode de pénétration du toxique dans l'organisme	4
I.2 - Pénétration des métaux dans les cellules	4
I.3 - Métaux lourds origines et toxicité	4
II - TRAITEMENTS DES EAUX CHARGÉES EN MÉTAUX LOURDS	10
II.1 - Méthodes classiques	10
II.2 - Nouvelles techniques de récupération des métaux lourds présents dans les effluents	15
III - ADSORPTION	20
III.1 - Généralités et définitions	20
III.2 - Types d'adsorption	22
III.3 - Les données de mesure d'adsorption	23
III.4 - Classification des isothermes	23
III.5 - Equations des différentes isothermes	26
III.6 - Cinétique d'adsorption	29
IV - LES BIOSORBANTS	32
IV.1 - Définition du mycélium	33
IV.2 - Les champignons filamenteux	33
IV.3 Eubactéries mycéliennes	34

PARTIE EXPERIEMNTALE

INTRODUCTION	38
I - PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	39
I.1 - Mode opératoire	39
I.2 - Méthode analytique	39
I.3 - Spectrometrie d'absorption atomique	40
II - DÉTERMINATION DU TEMPS OPTIMUM	42
III GRANULOMÉTRIE OPTIMALE	44
IV ISOTHERME D'ADSORPTION	47
V INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN BIOMASSE	53
VI INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION	57
VII INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE	60
VIII VARIATION DU PH AU COURS DU TEMPS	63
IX CONTROLE DU pH	66
CONCLUSION GÉNÉRALE	70
BIBLIOGRAPHIE	72
ANNEXES	74

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

*Partie
theorique*

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les métaux lourds sont largement dispersés dans l'environnement, ceci est dû à leur utilisation intensive dans l'industrie, ils peuvent contaminer les eaux de surfaces et les sédiments à cause de la multiplication préoccupante des effluents métallifères dans la nature.

Le développement industriel, avec les nombreux avantages qu'il a apporté à notre pays a aussi introduit plusieurs problèmes à savoir la pollution de l'environnement laquelle n'a pas pris l'importance qu'elle devait dans les projets d'industrialisation. En prenant seulement le cas de la pollution marine et , à titre indicatif, nous trouvons le cas alarmant des côtes Ghazaouet qui souffrent d'une importante pollution par les rejets de la raffinerie de zinc, riches en doses considérables de métaux lourds telque le plomb, le cadmium , le zinc et le mercure, sans aucun traitement préalable. En effet l'usine installée n'a pas été munie de toutes ses annexes entre autres la station d'épuration.

Les métaux lourds ont des effets extrêmement toxiques sur l'homme, la faune et la flore même à faibles concentrations.

Les méthodes physico-chimiques de traitement des métaux toxiques sont: la précipitation, l'échange d'ions, le traitement électrochimique, l'adsorption sur charbon actif et la cémentation. Certaines de ces méthodes peuvent engendrer des problèmes de

salinité, de traitements des boues et une valorisation difficile de ces métaux. Elles semblent parfois inefficaces ou très coûteuses à forte concentration en métaux. Ces méthodes ne permettent pas d'obtenir des effluents respectant les normes de plus en plus strictes à des coûts acceptables.

L'accroissement de l'extraction des minerais et l'accumulation des résidus dans l'environnement, a nécessité ces dernières années la mise en oeuvre d'autres méthodes moins coûteuses.

Les biomasses microbiologiques (champignons filamenteux, bactéries, levures, algues, ...etc) sont utilisées dans les industries de fermentation pour produire des métabolites comme les antibiotiques, les vitamines, ...etc. Des milliers de tonnes de résidus de fermentation produits chaque année contenant peu de polymères biodégradables (cellulose, chitine, glucanes, ...), ce qui leur attribue une mauvaise qualité pour qu'ils puissent être utilisés en agriculture. aujourd'hui la seule méthode d'élimination de ces ^{Co-produits} produits) reste l'incinération.

L'objectif de cette étude est de valoriser une biomasse mycélienne par la mise en oeuvre d'un procédé d'épuration d'eau contenant des ions de zinc. Le problème posé est abordé en termes de cinétique et de capacité d'adsorption de la biomasse 'Streptomyces Rimosus'. L'influence de divers paramètres tels que la granulométrie, concentration en ions métalliques, température, concentration de la biomasse et le pH sur la capacité de fixation de l'espèce est étudiée.

I.

POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS

L'eau occupe à la surface de la terre une place exceptionnelle, elle est de loin la plus importante de toutes les matières premières, elle joue dans notre vie quotidienne un rôle primordial, et sans elle il n'est pas de vie possible.

Le développement industriel crée un besoin important en métaux dont l'utilisation exagérée ou sans discernement des résidus toxiques dans l'environnement et qui persistent dans la chaîne alimentaire.

La pollution est donc une modification défavorable du milieu naturel qui apparait en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiations, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes.[1]

La majorité des métaux lourds dans l'eau sont considérés comme des poisons, c'est à dire des substances qui provoquent des altérations ou des perturbations des fonctions de l'organisme; conduisant à des effets nocifs dont le plus grave, de toute évidence est la mort de l'organisme en question.

I.1 - MODE DE PÉNÉTRATION DU TOXIQUE DANS L'ORGANISME:

Il existe trois voies d'absorption [1]:

- 1 - la voie respiratoire,
- 2 - la voie transtégumentaire, (par la peau)
- 3 - la voie trophique (digestive chez les animaux, radicalaire chez les plantes).

I.2 - PÉNÉTRATION DES MÉTAUX DANS LES CELLULES:

Un métal peut pénétrer à travers la membrane sous l'effet d'ions libres, sous forme de particules ou en solution lorsqu'il peut être combiné à des ligands naturels, tandis que son assimilation par les plantes se fait par liaison entre le métal et une molécule ionique.

Les métaux peuvent pénétrer à travers les membranes cellulaires en parasitant le système de transport actif du sodium et du calcium [2].

I.3 - MÉTAUX LOURDS: Origine et toxicité

I.3.1 - Le chrome:

a - Origine

Les principales sources de pollution des eaux par le chrome sont représentées par les rejets des ateliers de traitement de surface, de tannerie et de l'industrie textile, l'emploi de chrome en tant qu'inhibiteur de corrosion et comme pigment, les rejets de fabrication de congélateurs et de réfrigérateurs.

b - Effets biologiques du chrome:

Le chrome hexavalent avait un effet inhibiteur sur la

photosynthèse des algues.

Les bactéries résistent relativement bien au sel de chrome, l'ion chromate étant généralement plus toxique que l'ion chromique dans les conditions d'anaérobiose, alors que l'ion chromate dans les conditions d'aérobiose est plus toxique.

Les poissons sembleraient plus résistants que les autres espèces aquatiques au sel de chrome. Le sel hexavalent étant plus toxique pour les poissons que le chrome trivalent.

Pour la santé de l'homme, le plus important danger relié au chrome se trouve dans l'industrie où le chrome hexavalent a été responsable de dommages aux voies respiratoires (cancer des voies respiratoires) et à la peau. L'ingestion du chrome trivalent même en concentration élevée a peu d'effets sur l'appareil digestif de l'homme. Par contre, l'ingestion de composés de chrome hexavalent peut provoquer une importante irritation du tube gastro-intestinal [3].

I.3.2 - Le cuivre:

a - Origine:

Les sources de pollution des eaux par le cuivre sont:

- les bains de décapage et les bains de placage dans l'industrie du cuivre et ses alliages,
- L'industrie électrique.

b - Les effets biologiques du cuivre :

Une concentration de cuivre de 0.1 mg/l suffit à réduire la photosynthèse d'une algue géante de 50% en deux à cinq jours et de 70% en sept à neuf jours. Certains auteurs ont conclu que l'accumulation du cuivre dans les algues résulte d'une augmentation des ions cuivre Cu^{2+} liés à la membrane cellulaire entraînant une augmentation de la perméabilité de celle-ci, et

des doses extrêmement élevées pour être toxiques. On peut donc considérer le Nickel comme étant inoffensif lorsqu'il est absorbé oralement.

La toxicité du Nickel se manifeste plutôt lorsqu'il est administré par inhalation ou injection. Les principales lésions sont: une hémorragie et un œdème pulmonaire ainsi qu'une hémorragie cérébrale. La norme Européenne ~~pour~~ ^{pour} le Nickel dans l'eau de consommation est de 0.05mg/l.

1.3.4 - Le Cadmium et le Zinc:

a - Origine:

Les principales sources de contamination de l'eau par le zinc et le cadmium sont:

- les mines du zinc et du Plomb,
- les raffineries du zinc et de cadmium,
- les rejets industriels notamment les ateliers de galvanoplastie,
- les engrais phosphatés et insecticides.

b - Effets biologiques:

Chez les algues, la toxicité résultante de combinaisons cuivre, zinc et cadmium est semblable à la toxicité du zinc seul à concentration égale. Une combinaison à concentration égale de cuivre et du cadmium résulte en une croissance des algues plus importante que celle obtenue pour une concentration équivalente du cuivre, ce qui suggère que le cadmium inhibe la toxicité du cuivre [4].

Le zinc présente un effet toxique vis-à-vis des protozoaires et des bactéries. Pour une concentration de l'ordre de 1mg/l, le zinc a un effet de stimulation vis-à-vis, des

bactéries nitrifiantes, alors qu'il présente un effet d'inhibition pour une concentration de 10mg/l [4].

Le zinc est un élément nécessaire au métabolisme humain, il entre en effet dans la composition de nombreuses enzymes et dans l'insuline. Il présente un effet gênant en ce sens qu'il confère à l'eau un goût désagréable. Pour la plupart des poissons, la concentration létale se situe entre 0.001PPM et 10PPM.

I.3.5 - Le Plomb:

a - Origine:

Depuis une cinquantaine d'années, les concentrations de Plomb dans l'environnement ont considérablement augmenté, celles-ci peuvent atteindre plusieurs centaines de $\mu\text{g/l}$ dans les eaux de rivière des régions industrialisées. Ce rapide accroissement est dû aux activités humaines dont principalement la métallurgie du plomb, le brûlage du charbon, l'emploi de peinture.

b - Effets biologiques du Plomb:

La croissance de chlorelle (algue) serait inhibée pour une concentration en plomb ionique de 0.1 PPM.

Les micro-organismes sembleraient très résistants vis-à-vis du plomb. Pour des concentrations de plomb allant jusqu'à 20 PPM aucun effet n'est constaté sur les micro-organismes, leur croissance est totalement inhibée pour une concentration de 100 PPM.

Le plomb ne se présente pas comme un agent d'intoxication provoquant une mort rapide chez les poissons, mais il peut déterminer des troubles métaboliques importants capables de

mettre en danger de façon certaine la faune piscicole [5].

Le saturnisme: deux formes de saturnisme sont reconnues à l'heure actuelle, la forme la plus ~~connue~~ se manifeste par un dérèglement léger ou sérieux de l'appareil digestif, qui se traduit par la perte de l'appétit, la constipation, des coliques ou des crampes abdominales accompagnées de maux de tête, d'une faiblesse générale, de fatigue et de malaise.

Une deuxième forme, beaucoup moins fréquente aujourd'hui est le syndrome neuro-musculaire, caractérisé par la faiblesse et un certain degré d'atrophie des muscles extenseurs des avant-bras, ou par la paralysie de ces muscles.

Le plomb peut provoquer une altération directe des globules rouges, par sa fixation sur leur membrane.

La concentration maximale admissible de plomb dans l'eau d'alimentation a été fixée par l'OMS et par le service de la santé des états unis par 0.05mg/l.

. En conclusion à cette présentation, il est à rappeler que le problème est beaucoup plus complexe, car les différents organismes présentent une sensibilité très variable vis-à-vis des toxiques.

En passant d'une espèce à une autre, la sensibilité peut être 1000 fois plus élevée et ce par la même durée d'exposition.

Les normes et les valeurs limites tolérées peuvent parfois être subjectives, car il faut tenir compte de plusieurs autres facteurs entre autres les phénomènes de synergie dus à la présence simultanée de plusieurs ions métalliques dans les eaux résiduaires.

II TRAITEMENT DES EAUX CHARGÉES EN MÉTAUX LOURDS

II.1 - MÉTHODES CLASSIQUES:

L'utilisation des métaux pour le besoin du développement industriel entraîne un accroissement de la dissémination des résidus toxiques dans l'eau. Il en résulte un danger important pour les micro-organismes vivants du fait de l'accumulation des métaux lourds dans la chaîne alimentaire.

Différentes méthodes sont employées pour éliminer, de façon générale, les micro-polluants minéraux des eaux résiduaires; les méthodes les plus courantes comprennent la neutralisation, la précipitation, l'échange d'ions, l'électrolyse, l'adsorption sur charbon actif ou tout autre matériau adsorbant et la cémentation.

II.1.1 - La neutralisation:

Ce terme, d'après Degremont, concerne les traitements destinés à ramener une eau acide ou basique à un pH voisin de 7. Par suite de la très forte action toxique exercée par les eaux polluées en métaux lourds, il est généralement prescrit de les neutraliser à un pH d'environ 7.5 à 8.5 avant de les rejeter dans l'émissaire [6].

La neutralisation des eaux résiduaires contenant des métaux provoque toujours la précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes si les métaux ne sont pas présents à l'état d'ions

complexes, dans ce dernier cas, il faut avant neutralisation détruire les complexes métalliques, ce qui peut se faire par oxydation ou réduction [6].

Dans la neutralisation des eaux résiduaires de décaperies, par exemple, les acides sont le plus souvent neutralisé au moyen de chaux vive (sous forme de lait de chaux), les hydroxydes métalliques précipités sont séparés par décantation, et le liquide surnageant est rejeté dans l'émissaire ou les égouts urbains. Lors de la neutralisation par addition de chaux en poudre, on amène le pH à une valeur de 8.0 à 8.5 en même temps l'eau résiduaire est aérée [7].

II.1.2 - Précipitation:

On entend par précipitation chimique, la formation par action de réactifs appropriés de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une eau en application de la loi de BERTHOLLET ou celle de l'oxydo-réduction [8].

La précipitation est utilisée pour éliminer les métaux lourds sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux ou de carbonate de soude jusqu'au pH de solubilité minimum [9].

La précipitation à la chaux est la méthode la plus couramment employée, car elle donne généralement de bons résultats pour l'élimination des composés métalliques (plus économique) [4].

* Quelques applications de la précipitation:

- L'arsenic peut être éliminé par précipitation sous forme de sulfures par addition de sulfure de sodium ou d'acide

sulfhydrique à pH 6.7. On peut atteindre une teneur résiduelle de 0.05mg/l [8].

- Le zinc peut être éliminé par précipitation sous forme d'hydroxyde, le milieu est alcalinisé par addition de soude ou de chaux.

- Le nickel en solution contenant des sulfates est précipité également bien par la soude et le lait de chaux, mais moins bien ~~par~~ le carbonate de soude, la zone de précipitation se situe entre pH 7.8 et 9.5 [7].

En pratique, une précipitation par la chaux conduira, après décantation et filtration, à une teneur résiduelle de 0.15mg/l [9].

- Le chrome est précipité au mieux par le lait de chaux, si l'on emploie le carbonate de soude, il se forme des complexes carbonates facilement solubles ou colloïdaux [7].

- Le cadmium n'est précipité par la soude et le lait de chaux, qu'à partir d'un pH de 9.1 à 9.2, la précipitation est toute fois totale à un pH=10. En solution renfermant des sulfates, il y a précipitation d'un sulfate basique en présence de cadmium seul. On effectue la précipitation de préférence avec une solution de carbonate de soude, auquel cas la zone de précipitation du carbonate de cadmium formé se situe entre pH 7 à 7.5 [7].

- Le plomb est généralement précipité sous forme de carbonate ($PbCO_3$) ou d'hydroxyde ($Pb(OH)_2$). En général, le plomb en concentration supérieure à 100mg/l peut être précipité au moyen de soude ou de chaux.

II.1.3 - Echange d'ions:

On utilise les échangeurs d'ions pour résoudre le problème des eaux résiduaires chargées en métaux lourds.

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles comportant dans leurs structures moléculaires des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter, sans modification apparente de leur aspect physique, et sans altération ou solubilisation, les ions positifs ou négatifs fixés sur ces radicaux contre des ions de même signe se trouvant en solution dans le liquide à leur contact [8].

L'échange d'ions peut être appliqué comme traitement final ou comme un procédé de récupération. C'est un procédé relativement coûteux mais généralement efficace quant à l'élimination des éléments métalliques de l'eau. De plus par ce procédé il est possible de récupérer les métaux retenus sur les résines, ce qui présente un avantage économique non négligeable [4].

* Quelques applications:

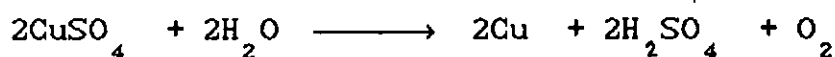
- Industrie du chromage et du nickelage

Dans le chromage électrolytique, on emploie des solutions d'acides chromiques qui s'appauvrissent en chrome mais aussi se chargent des ions provenant de la dissolution des métaux présents. Leur régénération se fait par des résines cationiques qui éliminent totalement l'aluminium, le fer ou le chrome trivalent.

Dans le cas du nickelage, le métal est sous forme de cations, les anions étant des chlorures ou sulfates et la récupération se fait à partir des eaux de lavage sur colonne cationique [10].

II.1.4 - Électrolyse:

La récupération du cuivre métal par électrolyse est notamment appliquée au traitement des bains de décapage qui sont suffisamment concentrés pour ne pas nécessiter une étape préalable de préconcentration. Le traitement est assuré par une série de cellules électrolytiques comportant chacune une anode en plomb ou en alliage de plomb-antimoine et une cathode en alliage cuivre-étain. La réaction globale d'électrolyse peut s'écrire:



Le cuivre métal est récupéré au niveau des cathodes sur lesquelles il se dépose, et l'acide produit est recyclé vers les sections de décapage [3].

L'électrolyse peut être appliquée à la récupération du nickel, néanmoins l'efficacité du traitement est relativement faible, ne permettant pas dans les meilleurs des cas la récupération de seulement 65 à 70% du nickel présents dans les effluents traités [3].

II.1.5 - Adsorption:

Une autre technique d'élimination et de récupération des éléments minéraux dans les eaux est l'adsorption. Divers adsorbants peuvent être employés dont le plus connu assurément

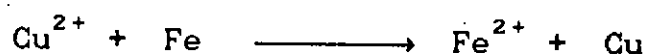
est le charbon actif. Cependant le charbon actif en poudre des doses habituellement utilisées ($20\text{mg}/\text{m}^3$) n'ont que peu d'efficacité pour l'élimination des métaux lourds [4].

II.1.6 - Cémentation ou déplacement chimique:

Cette méthode de traitement exploite les réactions de déplacement chimique qui s'opèrent lorsqu'une solution contenant des ions métalliques entre en contact avec un métal plus actif. Les ions en solution sont réduits sous leur forme métallique qui se dépose, en même temps que le métal le plus actif passe en solution sous forme ionique [3].

Cette méthode est principalement employée pour éliminer et récupérer le cuivre présent dans les eaux résiduaires. Le métal réducteur le plus couramment utilisé étant le fer. Les effluents contenant du cuivre en solution sont dirigés vers une série de réacteurs contenant de la grenaille de fer.

Le cuivre est précipité sous sa forme métallique en même temps que le fer passe en solution suivant la réaction:



Les méthodes de cémentation sont très simples du point de vue installation et surveillance, mais présentent toute fois l'inconvénient de produire des eaux résiduaires très riches en fer [6].

II.2 - NOUVELLES TECHNIQUES DE RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX LOURDS PRÉSENTS DANS LES EFFLUENTS:

Les méthodes citées précédemment de récupération des

métaux dissous dans l'eau s'avèrent coûteuses et surtout peu performantes lorsqu'on a à faire à des solutions relativement peu concentrées (de l'ordre de 100mg/l)

L'utilisation de matériaux 'biosorbants' permet d'envisager la récupération de métaux de manière plus efficace et économique.

II.2.1 - Pièges à métaux:

Il existe des quantités importantes de matériaux biologiques encombrants, peu ou mal valorisés, qui sont capables d'adsorber naturellement les métaux dissous dans les effluents.

Il s'agit des résidus de fermentation industrielle, constitués principalement de boues de mycelium de divers champignons filamenteux (ainsi que des bactéries et des levures) cultivés en fermenteurs pour produire des enzymes, des antibiotiques ou des acides organiques.

Les propriétés d'adsorption sont liées à la composition des parois de ces moisissures, formées de longues chaînes de polysaccharides (chitine, chitosane, glycane polyuronides, mannanes, cellulose, ...). Ceux-ci portent de nombreux groupements anioniques, véritables pièges à cations métalliques, même lorsque ces champignons sont morts, donc insensibles à la toxicité des polluants [11].

La biomasse fongique peut adsorber de 15 à 40mg de nickel par gramme de matière sèche. Ainsi 1Kg de poudre de champignons *Mucor*, ou *Rhizopus* peut à pH stabilisé à 7 épurer totalement 5000 litres d'eau contenant 10mg/l de zinc.

Ces matériaux pouvant être ^{recupérés} (régénérés) s'avèrent selectifs, performants et plus économiques que les matériaux classiques, puisque ce sont des sous-produits déjà valorisés par d'autres industries.

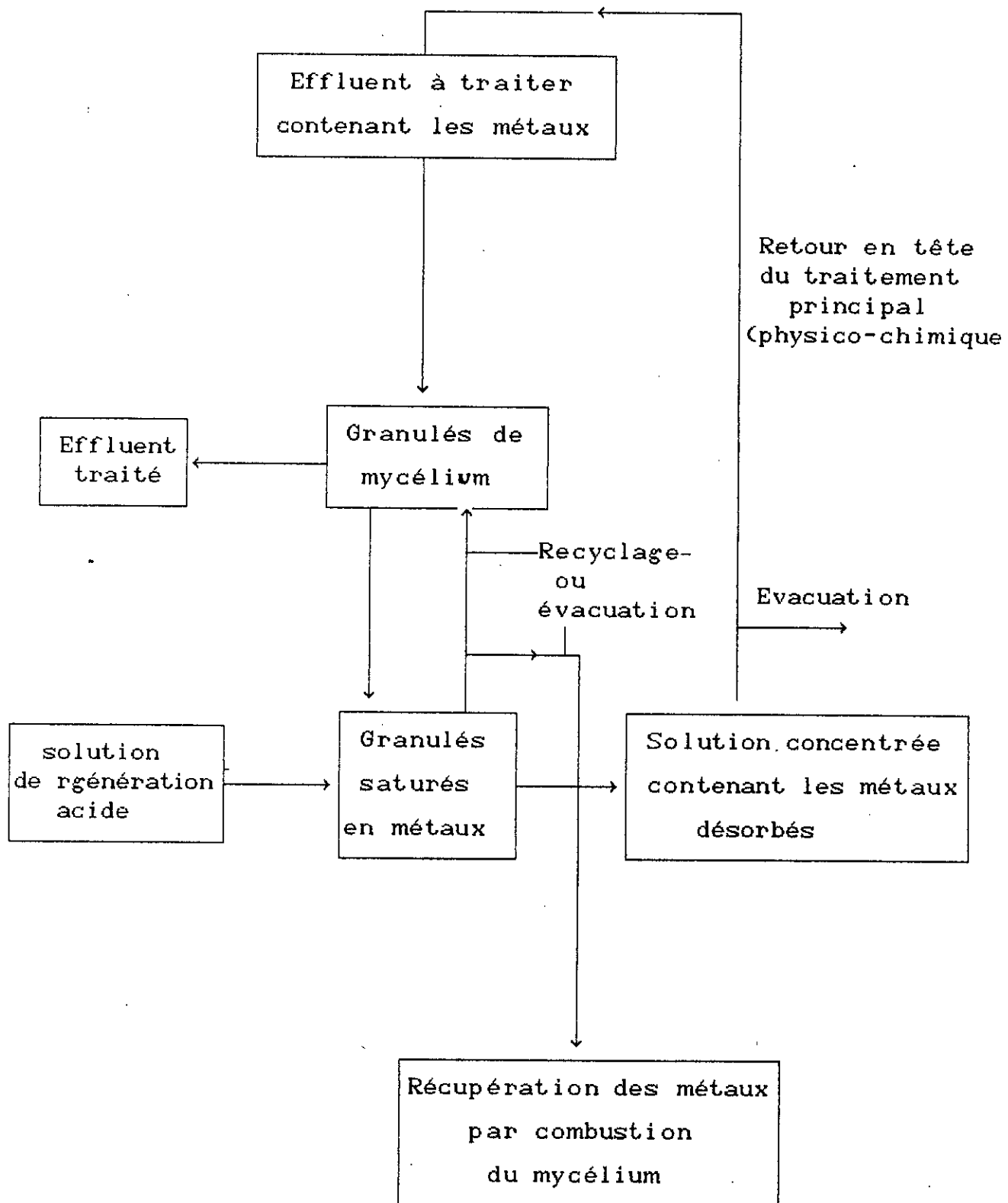
II.2.2 - Schéma du fonctionnement du procédé "Mycélium":[12]

L'originalité consiste à utiliser des granulés du mycélium obtenu par séchage et granulation d'un mycélium inactivé dans un réacteur à lit fluidisé offrant une grande surface de contact entre le mycélium et l'effluent liquide à traiter. Lorsque ces granulés sont saturés en métaux, ceux-ci peuvent être désorbés à l'aide d'une solution de régénération, ce qui permet de concentrer les métaux dans un volume réduit. Cette opération est réalisée lorsqu'on souhaite utiliser les granulés du mycélium plusieurs fois. Par contre lorsqu'il s'agit de métaux de coût élevé, ceux-ci peuvent être récupérés en détruisant le mycélium, qui dans ce cas n'est pas régénéré (voir schéma de fonctionnement).

II.2.3 - Intérêt technique et économique de cette solution par rapport aux procédés classiques:

Dans le cas d'utilisation avec régénération du mycélium, l'intérêt économique par rapport aux résines échangeuses d'ions dépend essentiellement de la durée d'utilisation possible des granulés de mycélium. Des essais sur effluents industriels ont montré qu'après 15 cycles d'adsorption-désorption successifs, les granulés avaient conservé leur capacité d'adsorption initiale [12].

Shéma de fonctionnement du procédé



Dans le cas où l'adsorbant doit être détruit après saturation (cas des métaux nobles applicables également à certains éléments radioactifs) la rentabilité économique du procédé est plus élevée que celui des résines échangeuses d'ions. De plus l'incinération du mycélium usagé ne pose pas de problèmes particuliers, ce qui n'est pas le cas pour les résines.

II.2.4 - Domaine d'application:

Le procédé peut être utilisé pour traiter des rejets contenant des métaux lourds sous forme soluble (zinc, cadmium, plomb, cuivre, argent, brome, mercure, ...) à la concentration comprise entre 0.1 et 100mg/l dans l'industrie métallurgique, chimique ou minière ou des radio-éléments (application dans le domaine nucléaire).

III ADSORPTION

III.1 - GÉNÉRALITÉS ET DÉFINITIONS:

L'adsorption est une séparation fondamentale du domaine de la chimie physique où interviennent de façon caractéristique la structure des corps d'une part et les processus énergétiques d'autre part. -

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentrations à l'interface de deux phases non miscibles [13].

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contigues: gaz/ liquide, gaz/ solide, liquide/ liquide, liquide/ solide, solide/ solide et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ses phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges [13].

Les molécules ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumises à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de forces attractives. L'élimination d'un corps polluant présent dans un mélange pourra se faire par passage de ce mélange à travers un milieu solide poreux induisant un réseau de forces qui retiennent de façon spécifique le corps à éliminer sans en transformer la nature. Le champ est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situées au voisinage immédiat de l'interface et provoque ainsi leur fixation sur la surface du solide.

L'adsorption par un solide peut être donc définie comme étant le phénomène de concentration d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide [14]. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant ou simplement adsorbant, le composé liquide ou gazeux qui subit l'adsorption est appelé adsorbant. Dans ce cas le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface externe du solide ainsi que la surface interne engendrée par les fissures, les cavernes, les pores, ...etc.

L'adsorption a lieu car à la surface d'un solide les atomes ou les molécules qui le constituent ont des liaisons incomplètes avec le reste du solide, ces liaisons non compensées tendent alors à se saturer avec les molécules du liquide en les adsorbant lorsque le solide est introduit dans le liquide.

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du matériau adsorbant à laquelle le composé organique ou minéral a tendance à se lier.

L'énergie de liaison est matérialisée par une chaleur d'adsorption propre au système considéré.

Parmi les nombreuses applications de l'adsorption, on peut citer :

- la séparation des mélanges,
- épuration des contaminants de l'air et l'eau,
- décoloration,
- désodorisation de l'air.

III.2 - TYPES D'ADSORPTIONS:

Suivant la grandeur des énergies mises en jeu le problème d'adsorption présentera les caractéristiques qui permettront de le classer soit dans la catégorie de l'adsorption physique, soit dans celle de l'adsorption chimique [15].

III.2.1 - Adsorption physique:

L'adsorption physique constitue un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelques kilocalories par mole: il consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et cela est favorisé en conséquence par un abaissement de la température. Cette adsorption n'est pas spécifique, en ce sens qu'elle est peu influencée par la nature de la surface, elle est multimoléculaire par nature, puisqu' une deuxième, puis une troisième, ...etc couches adsorbées peuvent recouvrir la première couche [15]. Les forces impliquées sont des forces de VAN DER WALLS qui ne sont pas sélectives pouvant s'exercer sur n'importe quelle substance.

III.2.2 - Adsorption chimique:

L'adsorption chimique met en jeu des énergies, en général, de l'ordre de 10Kcal/mole, elle se traduit par la formation de liens chimiques entre les atomes superficiels et les atomes ou molécules adsorbés, et elle est en général favorisée par un accroissement de température; cette adsorption est spécifique puisqu'elle dépend de la nature des liens chimiques que les atomes en présence peuvent contracter. Au cours de l'adsorption chimique, la surface se garnit au maximum de recouvrement d'une

couche monomoléculaire d'adsorbant. La chimisorption implique des liaisons chimiques similaires à celles se produisant lors d'une réaction chimique, et implique un transfert d'électrons entre le solide (adsorbant) et le liquide [16].

III.3 - LES DONNÉES DE MESURE D'ADSORPTION

Définition:

Les isothermes d'adsorption sont des courbes pour lesquelles on trace la quantité d'adsorbant retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbant [17]. *(à l'équilibre)*,

L'adsorption en phase liquide est beaucoup moins complète que celle des gaz ou des vapeurs du fait de sa complexité, vu les nombreux facteurs qui peuvent intervenir rendant ce phénomène difficile à interpréter.

Pour décrire ce phénomène les relations mathématiques utilisées sont celles établies pour l'adsorption des gaz en remplaçant la pression du gaz par la concentration du soluté.

III.4 - CLASSIFICATION DES ISOTHERMES:

L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par différents chercheurs a permis en 1940 à BRUNUVER, DEMING et TELLER de proposer cinq types d'isothermes (figures 1 à 5)

III.4.1 - Isotherme de type I:

L'interprétation classique de cet isotherme est qu'il est relatif à une adsorption pour une couche

monomoléculaire complète. Cet isotherme se rencontre aussi bien en physisorption qu'en chimisorption.

Cet isotherme comprend trois parties: une partie linéaire où la quantité adsorbée est proportionnelle à la quantité d'adsorbant, une deuxième partie où la pente mesurant la dérivée de la quantité adsorbée à la concentration, enfin une pente horizontale où la quantité adsorbée ne varie plus avec la concentration.

III.4.2 - Isotherme du type II:

Cette isotherme la plus fréquemment rencontrée quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores (diamètre $> 500 \text{ \AA}$ environ).

Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, la polycouche pouvant alors se produire au fur et à mesure que la concentration de l'adsorbant augmente, le nombre de couches pouvant alors être très important.

III.4.3 - Isotherme du type III:

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

Généralement, les isothermes de type I, II, et III sont réversibles, la désorption suit la même courbe que l'adsorption.

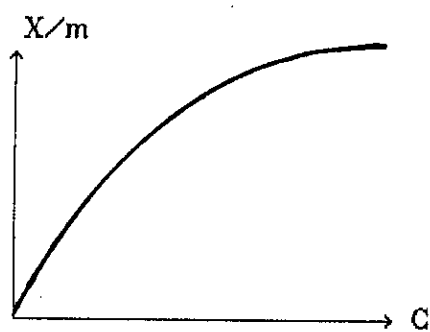


Figure 1 - Isotherme type I

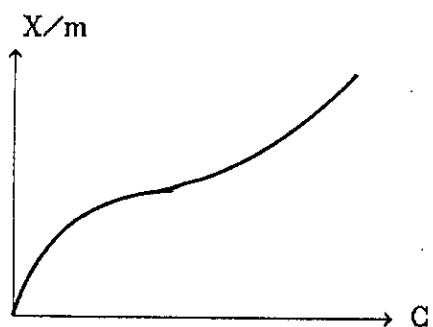


Figure 2 - Isotherme type II

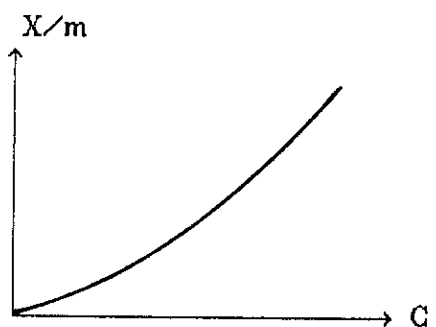


Figure 3- Isotherme type III

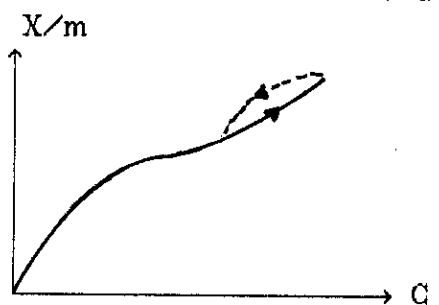


Figure 4 - Isotherme type IV

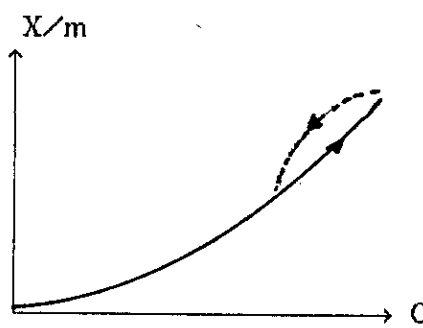


Figure 5 - Isotherme type V

III.4.4 - Isotherme de type IV :

La pente croit à des concentrations relativement élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis comme pour l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

III.4.5 - Isotherme de type V:

Cet isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme III, c'est à dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée.

III.5 - ÉQUATIONS DES DIFFÉRENTS ISOTHERMES:

III.5.1 - Adsorption en monocouche:

Cette adsorption est caractérisée par la formation d'une couche monomoléculaire d'adsorbé sur le solide. L'isotherme d'adsorption est régie par les différentes lois suivantes:

a - Équation de FREUNDLICH

L'équation d'équilibre est donnée par la formule empirique suivante:

$$X/m = KC^n$$

Où X: Quantité de soluté adsorbé,

m: masse d'adsorbant,

C: concentration du soluté qui reste en solution à l'état d'équilibre,

K, n sont des constantes expérimentales dépendant de la température et de la nature couple adsorbant/ adsorbé.

Théoriquement, en portant $\log X/m$ en fonction de $\log C$, on devait obtenir une droite de pente n et d'ordonnée $\log K$

$$\log X/m = \log K + n \log C$$

b - Équation de LANGMUIR

La théorie de LANGMUIR repose sur deux hypothèses importantes:

- La surface de l'adsorbant comportant un nombre déterminé de sites d'adsorption [15];
- les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles, c'est à dire que la solidité du lien d'une molécule donnée, n'est conditionnée que par la nature du centre et ne dépend pas de la présence ou de l'absence de molécules sur les centres voisins.

L'équation empirique donnée par LANGMUIR est donnée par la formule suivante:

$$X/m = X_m \frac{b C}{1 + b C}$$

telque : X/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant,

X_m : capacité ultime,

C : concentration de la matière dissoute à l'équilibre,

b : constante d'adsorption.

l'expression peut être écrite comme:

$$\frac{C}{X/m} = \frac{1}{X_m b} + \frac{C}{X_m}$$

Si on trace X/m en fonction de C , on trouve une droite de pente $1/X_m$ et d'ordonnée $\frac{1}{X_m b}$

* Cas spécial de l'équation de LANGMUIR

i - pour des faibles concentrations C $bC \ll 1$

$$X/m = X_m \cdot bC$$

L'équation de LANGMUIR est assimilable à la loi de HENRY

ii - Pour des concentrations élevées

$$X/m = X_m \frac{bC}{bC} = X_m$$

iii - Pour des concentrations intermédiaires

$$X/m = X_m b C^{1/n}$$

Cette dernière est relativement équivalente à l'équation de FREUNDLICH.

II.5.2 - Adsorption en multicouches

Isotherme de B.E.T (BRUNAUER, EMMETT et TELLER)

Les hypothèses suivantes sont admises [17]

- pas d'interactions entre molécules adsorbées;
- la chaleur d'adsorption entre la première couche est différente des suivantes;
- tout point sur la surface d'un solide a la même affinité pour le liquide.

$$X = \frac{X_m A C}{(C_s - C)(1 + (A-1)C/C_s)}$$

X: quantité de soluté adsorbée,

X_m : capacité ultime,

A: constante,

C: concentration de la matière dissoute à l'équilibre,

C_s : concentration de la matière dissoute à l'état de saturation.

III.6 - Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est classé parmi les réactions équilibrées, la cinétique d'adsorption et de désorption obéissent alors aux lois du processus d'ordre 1 [18].

Hypothèses:

Pour déterminer l'équation cinétique, il est important de considérer certaines hypothèses à savoir:

- la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration C et à la fraction libre $1-\theta$ avec θ la fraction de sites occupés par l'adsorbant.
- la vitesse de désorption est proportionnelle à θ .

Soit v la vitesse du phénomène

on a donc: $\vec{v} = KC(1-\theta) - K\theta$

telsque:

\vec{K} constante de vitesse d'adsorption,
 $\overset{\leftarrow}{K}$ constante de vitesse de désorption.

soit

\bar{C}_m : la concentration de l'adsorbant nécessaire pour couvrir tous les sites d'adsorption;

\bar{C} : la concentration adsorbée à l'instant t .

on a:

$$\theta = \frac{\bar{C}}{\bar{C}_m}$$

d'où

$$v = KC (\bar{C}_m - \bar{C}) - K' \bar{C}$$

avec

$$K = \frac{\vec{K}}{\bar{C}_m} \quad \text{et} \quad K' = \frac{\overset{\leftarrow}{K}}{\bar{C}_m}$$

Comme la vitesse spécifique est donnée par:

$$v = - \frac{1}{m} \frac{dN}{dt}$$

m: masse d'adsorbant,

N: nombre de molécules.

$$dN = V.dC$$

V: volume de l'adsorbant.

$$- \frac{V}{m} \frac{dc}{dt} = KC (\bar{C}_m - \bar{C}) - K' \bar{C}$$

$$\text{or } \bar{C} = C_0 - C$$

avec C_0 : concentration initiale de la solution

$$- \frac{V}{m} \frac{dc}{dt} = KC (\bar{C}_m - C_0 + C) - K' (C_0 - C)$$

à l'équilibre $V=0$ et $C=C_e$

ce qui permet de calculer K'

$$K' = \frac{KC_e (\bar{C}_m - C_0 + C_e)}{C_0 - C_e}$$

la vitesse devient

$$- \frac{V}{m} \frac{dc}{dt} = K(C - C_e)(C+a)$$

avec

$$a = \frac{C_o (\bar{C}_m - C_o + C_e)}{C_o - C_e}$$

après intégration de l'équation on obtient:

$$\log \frac{C - C_o}{C + a} = -(C+a) \frac{Km}{v} t + \log \frac{C_o - C_o}{C_o + a}$$

IV. LES BIOSORBANTS

Les métaux lourds dont les effets toxiques sur le milieu naturel sont connus, ils sont présents à des concentrations variables dans les effluents de certains établissements industriels, les traitements existants qui consistent à élever le pH de l'effluent pour faire précipiter les métaux sous formes d'hydroxydes ne permettent pas d'atteindre les concentrations admises par les nouvelles réglementations sur les rejets (annexe 1), lesquelles deviennent de plus en plus sévères, des traitements de finition sont donc nécessaires, classiquement ils mettent en oeuvre des procédés en échange d'ions sur résines dont l'exploitation est coûteuse en raison du prix élevé des résines.

Cependant des travaux réalisés par des laboratoires de recherches [12] ont montré que les métaux lourds peuvent être piégés par de la biomasse sélectionnée. En effet les parois de nombreux micro-organismes morts ou vivants tels que les bactéries, les levures, les champignons filamenteux (mycélium), les algues constituent des capteurs efficaces pour des cations métalliques en solution aqueuse.

Il a été montré que la souche bactérienne *Pseudomonas Putida* peut adsorber de 90 à 97% de cadmium de concentration 10mg/l [19].

IV.1 - DÉFINITION DU MYCÉLIUM

La partie filamenteuse des champignons est baptisée par les spécialistes "mycélium", C'est elle qui forme la partie végétative des champignons quelqu'en soit l'espèce, c'est elle qui différencie le champignon des autres organismes.

Le mycélium est un élément fondamental constitutif des champignons supérieurs formé par l'ensemble des hyphes en filaments mycéliens et représente la partie végétative du thalle des champignons [larousse agricole].

Il se présente sous la forme d'un petit tube lorsqu'on le regarde au microscope, tube cloisonné chez certaines espèces, non cloisonné chez d'autres [20].

IV.2 - LES CHAMPIGNONS FILAMENTEUX

Les champignons filamenteux cultivés en fermenteur pour la production de composés organiques, les antibiotiques et certaines vitamines présentent des propriétés d'adsorption particulièrement intéressantes vis-à-vis des métaux, car leurs parois cellulaires contiennent une forte proportion d'une substance chitine et/ou chitosane ainsi que des groupements anioniques qui présentent un pouvoir adsorbant vis à vis de la plupart des cations métalliques.

- Dans un système batch, le rhizopus *Arrhizus* peut adsorber le zinc, sans contrôle du pH jusqu'à 16mg/g; pour *Mucor miehei* 4.5mg/g; *Penicillium Chrysogenum* 3mg/g [21].

IV.2.1 - Composition chimique de la paroi des champignons

La plupart des champignons possèdent dans leurs parois des bêta 1-3 et bêta 1-6 glucanes (R-glucanes), ils produisent aussi des polysaccharides b-1-4 N acétylglucosamine, les polyuronides, mannose, galactose, xylose, glucose, acide glucuroniques, cellulose .

IV.3 - EUBACTÉRIES MYCELIENNES

Elles forment le groupe important des actinomycètes. Les actinomycètes comme les champignons produisent un mycélium, mais se sont généralement des organismes unicellulaires de dimensions semblables à celles des bactéries. Quelques membres du groupe sont étroitement apparentés aux bactéries gram+, d'autres à des champignons [22].

Parmi les actinomycètes le genre streptomyces est très répandu dans le sol, air, aliment et eau, environ 90 à 95% des souches isolées du sol sont des streptomyces. L'organisation des streptomyces se rapproche le plus de celle des champignons, de même que l'aspect morphologique de leurs colonies, ils forment un vrai mycélium mais ils se reproduisent à l'aide de cellules spécialisées immobiles [23].

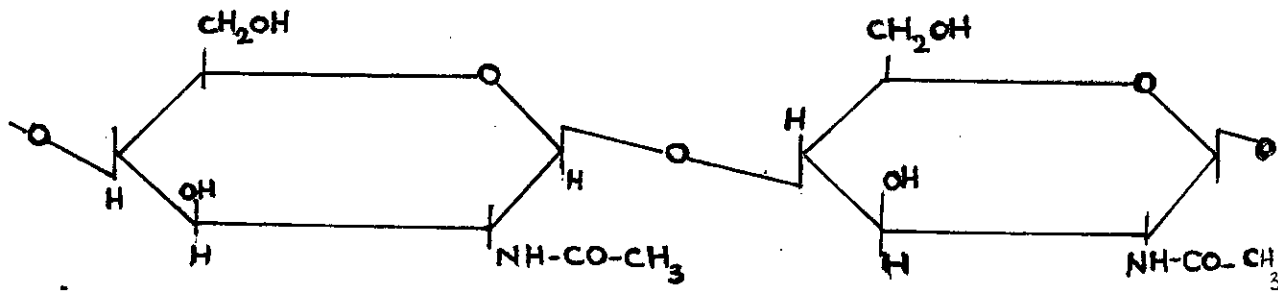
Leur intérêt n'a fait que grandir depuis que WAKSMANN en 1944 a montré qu'une espèce streptomyces griseus synthétisait un antibiotique actif la Streptomycine, les streptomyces représentent 95% des actinomycetes reproductrices d'antibiotiques [24].

IV.3.2 - Composition chimique de la paroi

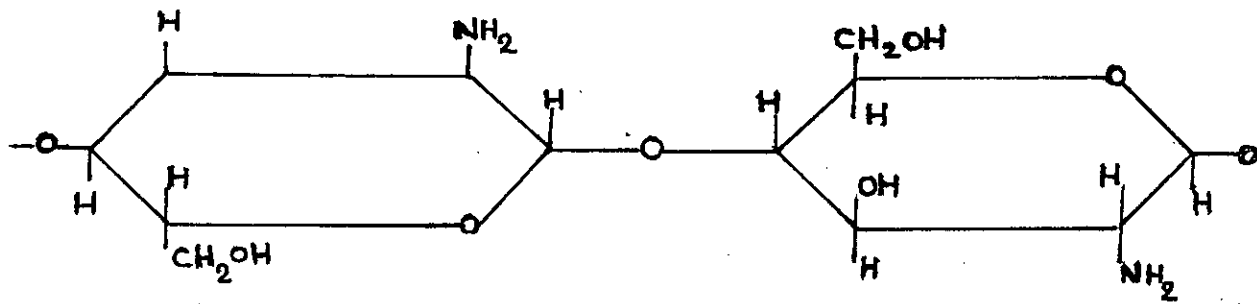
La cellule Eubactérienne est entourée d'une paroi dont l'épaisseur et la structure fine varient quelque peu chez les espèces.

La paroi des bactéries gram⁺ contient la substance mucocomplexe qui est un hétéropolymère composé de deux différentes classes chimiques de sous-unités de sucres aminés (acétylglucosamines et acide acetylmuramique) et d'acides aminés telsque: l'acide glutamique, l'alanine, la glycine et soit l'acide diamino, pimélique D A.P soit la lysine [25].

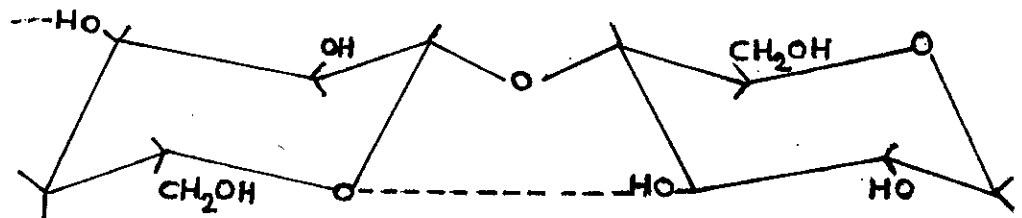
Le biosorbant utilisé dans notre étude (streptomyces rimosus), appartient à la famille des Eubactéries mycéliennes et a été utilisé pour la production de l'oxytétracycline (A.T.B) par le complexe d'antibiotiques de MEDEA.



Structure de b-1-4 N acétylglucosamine 'chitine'



Structure de b-1-4 N glucosamine 'chitosane'



Structure chimique d'une molécule
de cellulose $(C_6H_{12}O_6)_n$

Partie
experimentale

SYMBOLES UTILISÉS

V: Volume de la solution métallique de $ZnCl_2$ (ml)

T: Température ($^{\circ}C$)

ω : vitesse d'agitation (t.p.m) tours par mi nute

pHi: pH initial avant contact (biomasse/adsorbat)

C_i : Concentration initiale en Zn (mg/l)

m_{myc} : masse de biosorbant (mg)

X/m: Quantité de métal fixée par gramme de biomasse (mg/g)

C_e : Concentration résiduelle en Zn (mg/l)

Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

K_d : Constante de dissociation du métal (~~mg~~) (mg/l)

ϕ : Rendement d'élimination.

INTRODUCTION

L'objectif de ce travail, consiste à étudier la cinétique et la capacité d'adsorption, en fonction des paramètres physico-chimiques, des solutions métalliques contenant le zinc, en utilisant un biosorbant à structure mycélienne et cela dans un système fonctionnant en batch.

Le biosorbant est une biomasse de 'streptomyces griseus' appartenant au genre des actinomycètes (de la famille des Eubactéries mycéliennes). Cette biomasse, largement utilisée en Algérie pour la production de l'oxytétracycline, nous a été fournie par le complexe des antibiotiques de Médea.

Le biosorbant a subi un traitement préliminaire qui consiste en un lavage avec de l'eau distillée, suivi d'un séchage à l'étuve à 50°C pendant deux jours. Il subit après un broyage mécanique et enfin un tamisage pour l'obtention de poudres de granulométries comprises entre 22 et 710 μ m.

Notre travail consiste en première étape à optimiser les paramètres opératoires suivants:

- a - le temps optimum d'adsorption,
- b - la granulométrie optimale,
- c - la concentration en biomasse,
- d - la température,
- e - la vitesse d'agitation,
- f - le pH.

I.

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

I.1 - Mode opératoire:

Durant toutes les expériences, l'adsorption est réalisée dans des bechers, dans lesquels on introduit un certain volume V d'une solution métallique $ZnCl_2$ en contact d'une masse m_{myc} du biosorbant (*Streptomyces rimosus*).

L'agitation est assurée en continu par des agitateurs rotatifs de vitesse ω (t.p.m). L'adsorption est toute fois réalisée dans des conditions connues de température et de pH. La détermination de la cinétique d'adsorption se fait par l'évaluation de la concentration résiduelle des métaux à intervalles de temps réguliers, tandis que la dynamique d'adsorption est déterminée par la mesure de la concentration résiduelle des métaux à l'équilibre, c'est à dire après un certain temps de contact (biomasse/solution métallique), qu'on va déterminer. Pour cela 3ml de la solution sont filtrés à travers un filtre Watmann de $0.45\mu m$ de porosité, dilués puis analysés.

I.2 - MÉTHODE ANALYTIQUE

Les concentrations en métal sont déterminés à partir de la courbe d'étalonnage (voir annexe 2), les densités optiques sont données par un spectrometre d'absorption atomique de type PYE UNICAM SP19, à la longueur d'onde caractéristique pour le zinc de 213.8nm. Les échantillons à analyser sont dilués si la

concentration en Zn^{2+} dépasse 20mg/l, en effet la gamme de concentrations de cet analyseur est de 0 à 20mg/l. Ensuite les échantillons sont acidifiés avec quelques gouttes d'acide nitrique HNO_3 à 50% , et enfin dosés par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

1.3 - SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

La méthode d'analyse par absorption atomique est conçue pour déterminer les teneurs assez faibles, parfois même des traces en éléments contenues dans différentes substances. Le principe de l'absorption atomiques est fondé sur la capacité que possèdent les atomes neutres d'un élément à absorber les radiations qu'ils sont capables d'émettre.

Autrement dit, si on envoie un faisceau parallèle de lumière monochromatique traversant une flamme dans laquelle on introduit l'élément à étudier sous forme de fines gouttelettes pulvérisées, une partie du flux énergétique incident est alors absorbé par la vapeur atomique produite par la flamme, cette fraction d'énergie absorbée est proportionnelle à la densité optique selon une loi semblable à celle de Lambert-Beer [29].

$$D.o = \log I_0/I = K.C.L$$

où D.O : densité optique,

I_0 : intensité du flux incident,

I : intensité du flux émergent,

K : coefficient d'extinction spécifique ou molaire,

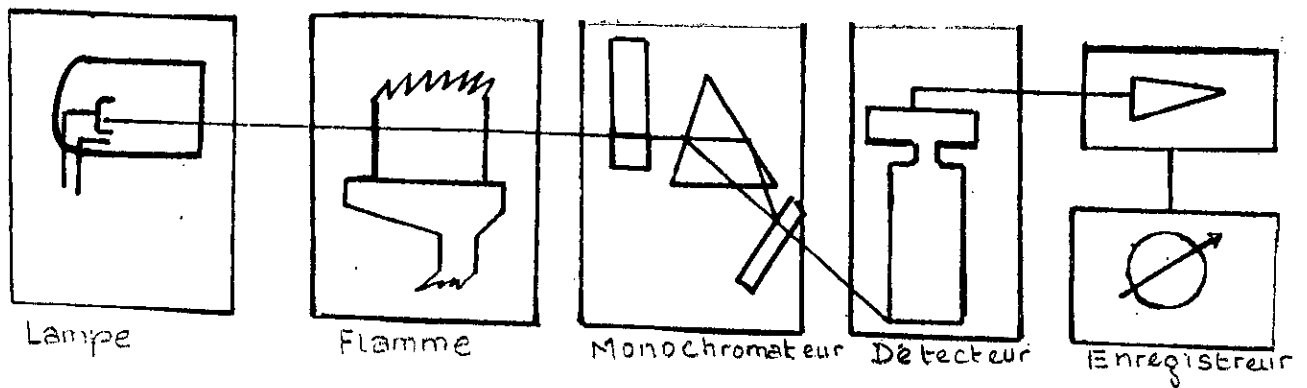
C : concentration des atomes dans la flamme à l'état fondamental.

L'appareillage pour la SAA comprend entre autres (voir

schéma):

- a - un système d'émission,
- b - un dispositif brûleur-atomiseur,
- c - un monochromateur (réseau),
- d - un détecteur (photomultiplicateur).

Schéma du principe d'absorption atomique



II. DÉTERMINATION DU TEMPS OPTIMUM

Par définition, le temps optimum est le temps nécessaire pour la saturation de tous les sites d'adsorption.

L'étude est faite avec des poudres de granulométries comprises entre 22 et 710 μ m. des prélèvements à intervalles réguliers ont été effectués. Ils ont subi ensuite une filtration à l'aide d'un papier filtre et ont été dosée par spectrométrie d'absorption atomique. Les échantillons à analyser sont acidifiés avec quelques gouttes d'acide nitrique HNO₃ 0.5M avant d'être analysé par SAA.

Les conditions opératoires sont les suivantes:

- * V = 500ml de ZnCl₂,
- * m_{myc} = 1.5 gr,
- * T = 20°C,
- * ω = 250 t.p.m,
- * C_i = 100mg/l,
- * pH_i = 6.5.

En portant la quantité de Zn retenue par gramme de biosorbant en fonction du temps (figure 1), on a déterminé la cinétique d'adsorption du zinc sur notre biosorbant et on a aussi déterminé un temps optimum de l'ordre de 240 minutes. Au delà de ce temps optimum, nous observons un palier indiquant la limite de l'adsorption. On prendra donc 4 heures comme temps optimum pour nos prochaines expériences.

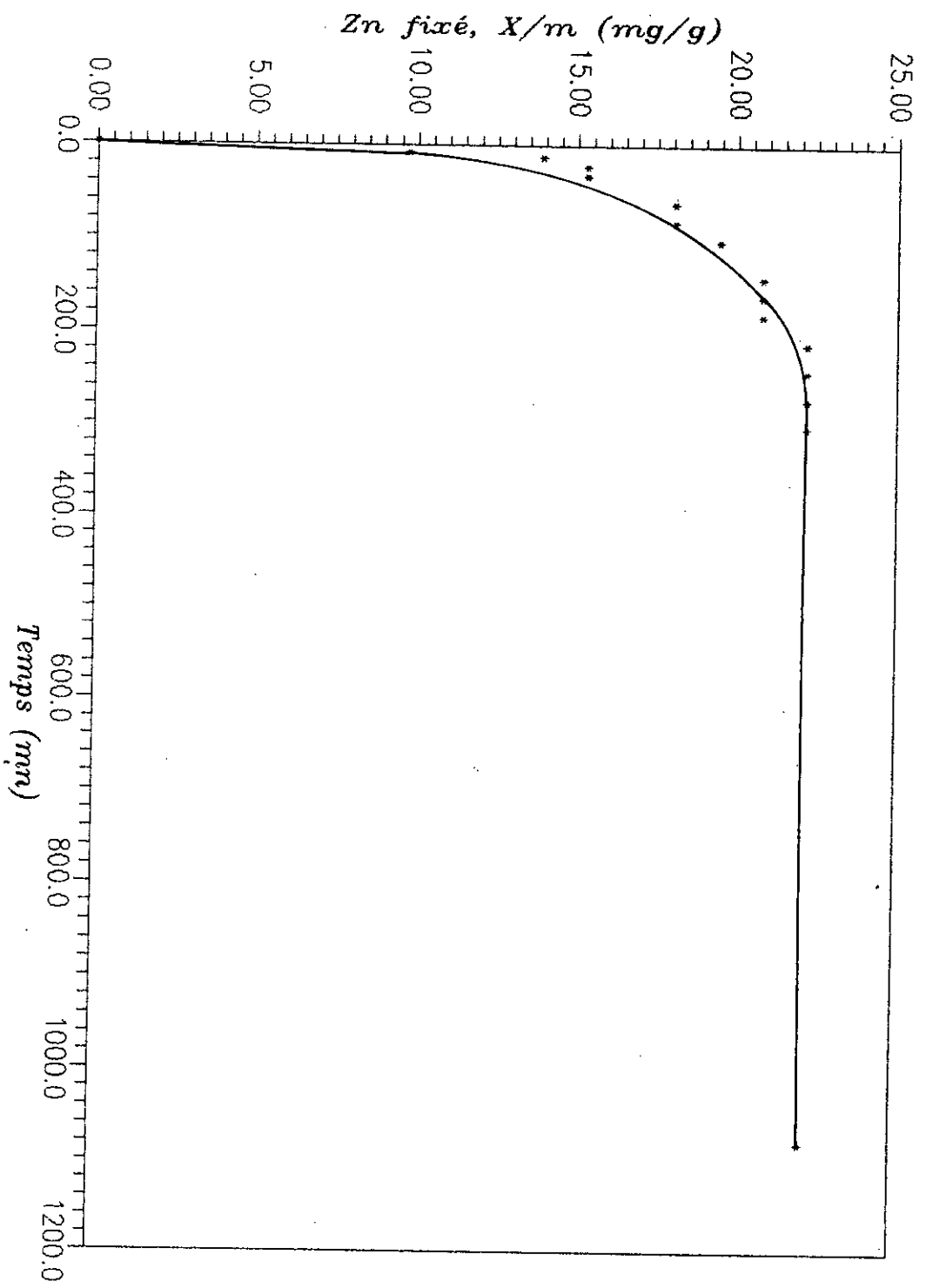


Figure 1 - Evolution de la capacité d'adsorption au cours du temps

III. GRANULOMETRIE OPTIMALE

La détermination de la granulométrie optimale a été réalisée par le biais de l'étude de la cinétique de l'adsorption pour des poudres de granulométries différentes. Pour se faire trois gammes de granulométries ont été testées 22-140 μ m, 140-250 μ m, et 250-355 μ m, dans les conditions opératoires suivantes:

- * $V = 500\text{ml ZnCl}_2$,
- * $m_{\text{myc}} = 1.5\text{grs}$,
- * $C_i = 100\text{mg/l de Zn}^+$.

On trace les courbes donnant la quantité du zinc retenue en fonction du temps pour chaque granulométrie (figure 2).

A partir des courbes de cinétique d'adsorption obtenues pour les trois granulométries, on voit bien qu'une meilleure adsorption est obtenue avec la poudre de granulométrie 140-250 μ m.

La poudre la plus fine ne présente pas une meilleure cinétique, car il y a formation des flocons du fait de la finesse de cette poudre, ce qui diminue la surface spécifique.

En général, la cinétique d'adsorption est inversement proportionnelle à la granulométrie [27].

La granulométrie optimale 140-250 μ m va être utilisée pour optimiser les autres paramètres (vitesse d'agitation, pH et

température).

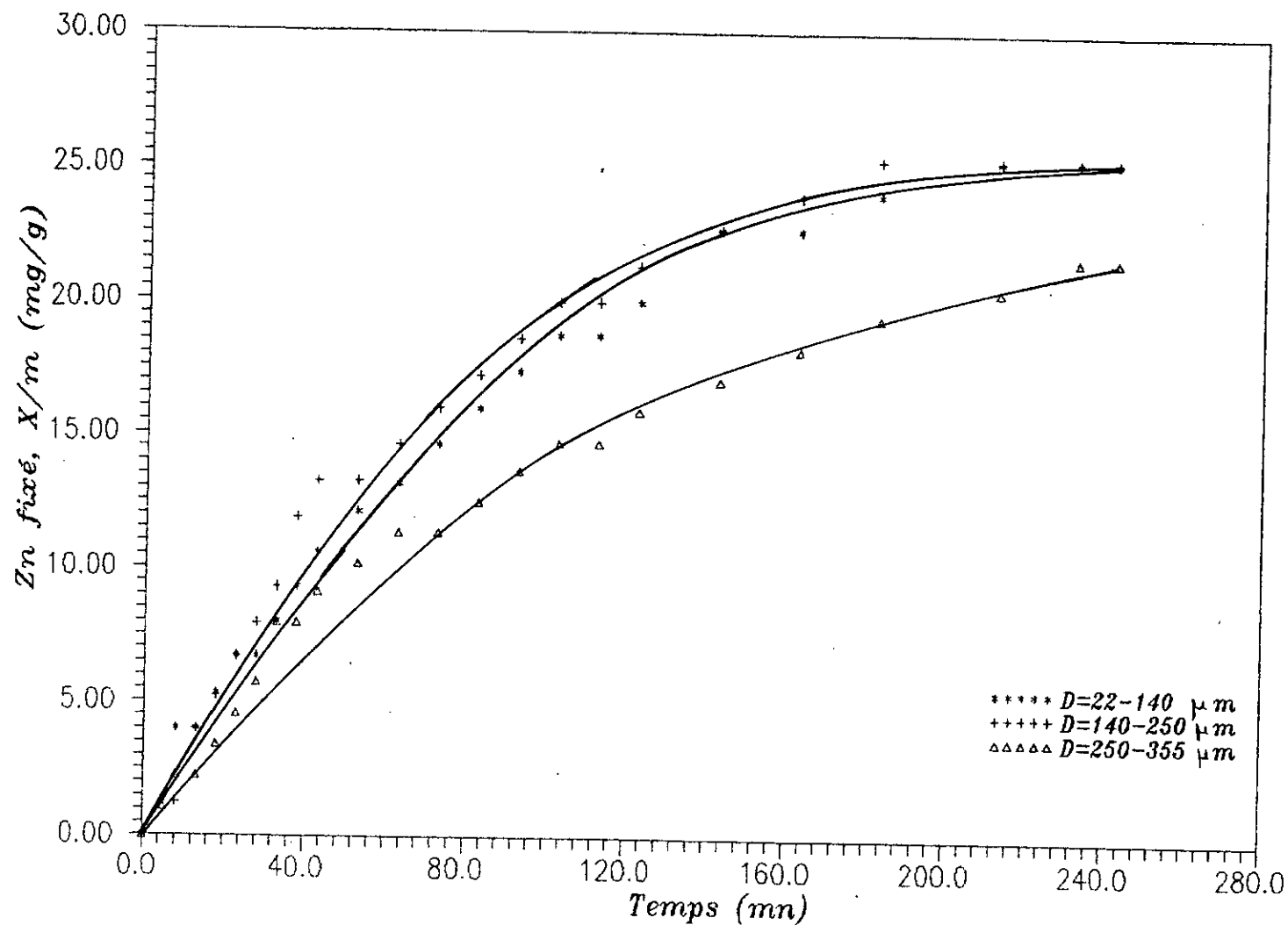


Figure 2 - Variation de la capacite d'adsorption en fonction du temps suivant la granulométrie du biosorbant

IV. ISOTHERME D'ADSORPTION

Pour caractériser le modèle d'adsorption, on réalise l'adsorption avec des solutions métalliques des différentes concentrations initiales et à l'équilibre on mesure la concentration résiduelle et cela aux conditions opératoires suivantes:

- * $V = 100 \text{ ml ZnCl}_2$,
- * $m_{\text{myc}} = 300 \text{ mg}$,
- * $\text{pH}_i = 5.8$,
- * $\phi = 140\mu\text{m} - 250\mu\text{m}$,
- * $T = 28^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 3. La courbe obtenue présente une allure (logarithmique), on pourra dire que la biosorption de Zn^{2+} sur les streptomyces rimosus suit l'isotherme de LANGMUIR qui traduit une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites.

Les principales hypothèses sur lesquelles ce modèle est basé sont [28] :

- 1- les ions métalliques sont adsorbés (chimiquement) à un nombre fixe sur un site défini;
- 2- chaque site peut recevoir un cation métallique;
- 3- tous les sites sont énergiquement équivalents;
- 4- pas d'interactions entre les ions métalliques adsorbés sur des sites voisins.

La courbe donnant la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale est représentée par la figure 4. Ces résultats montrent que l'accumulation du métal Zn^{2+} sur les *Streptomyces Rimosus* obéit à un mécanisme d'équilibre chimique de saturation. Ainsi l'adsorption augmente quand la concentration initiale augmente tant que les sites d'adsorption ne sont pas encore saturés.

L'équation caractéristique de ce modèle est donnée par la formule empirique suivante [19]:

$$X/m = \frac{b \cdot Q_m \cdot C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

avec

X/m : concentration du métal adsorbée sur la biomasse à l'équilibre mg/g,

Q_m : constante représentant la capacité maximale d'adsorption dépendante des conditions expérimentales (mg/g),

C_e : concentration du métal à l'équilibre (mg/l),

b : constante d'équilibre caractéristique du biosorbant, elle indique aussi l'affinité de l'ion métallique Zn^{2+} pour le biosorbant,

$1/b = K_d$: constante de dissociation du métal correspondant à la mi-saturation des sites de biosorbant.

L'équation (1) devient:

$$X/m = \frac{Q_m \cdot C_e}{K_d + C_e} \quad (2)$$

on peut effectuer la transformation linéaire de l'équation de LANGMUIR, on aura ainsi :

$$C_e / X/m = \frac{K_d}{Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

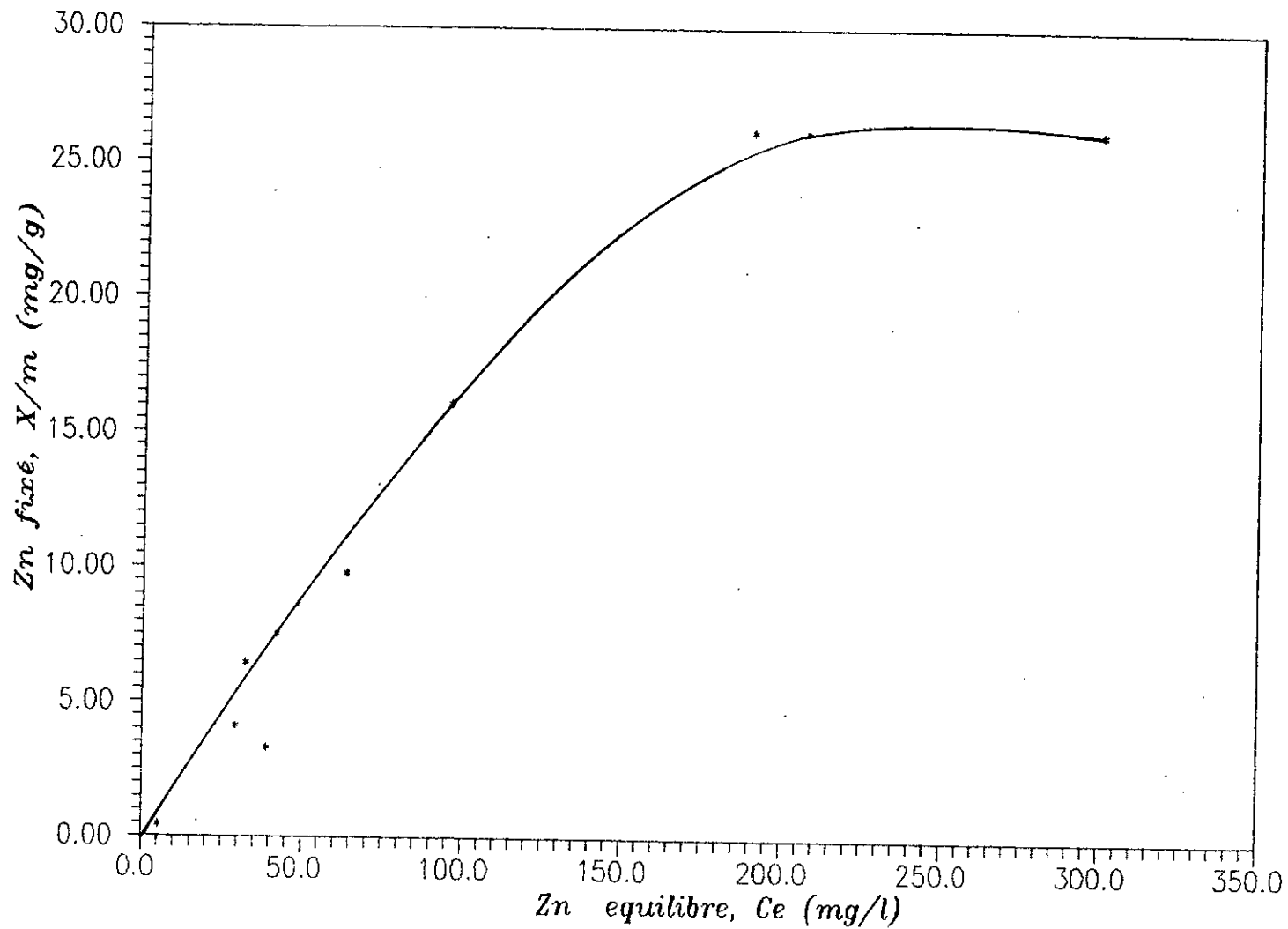


Figure 3 - Isotherme d'adsorption du Zn par le biosorbant

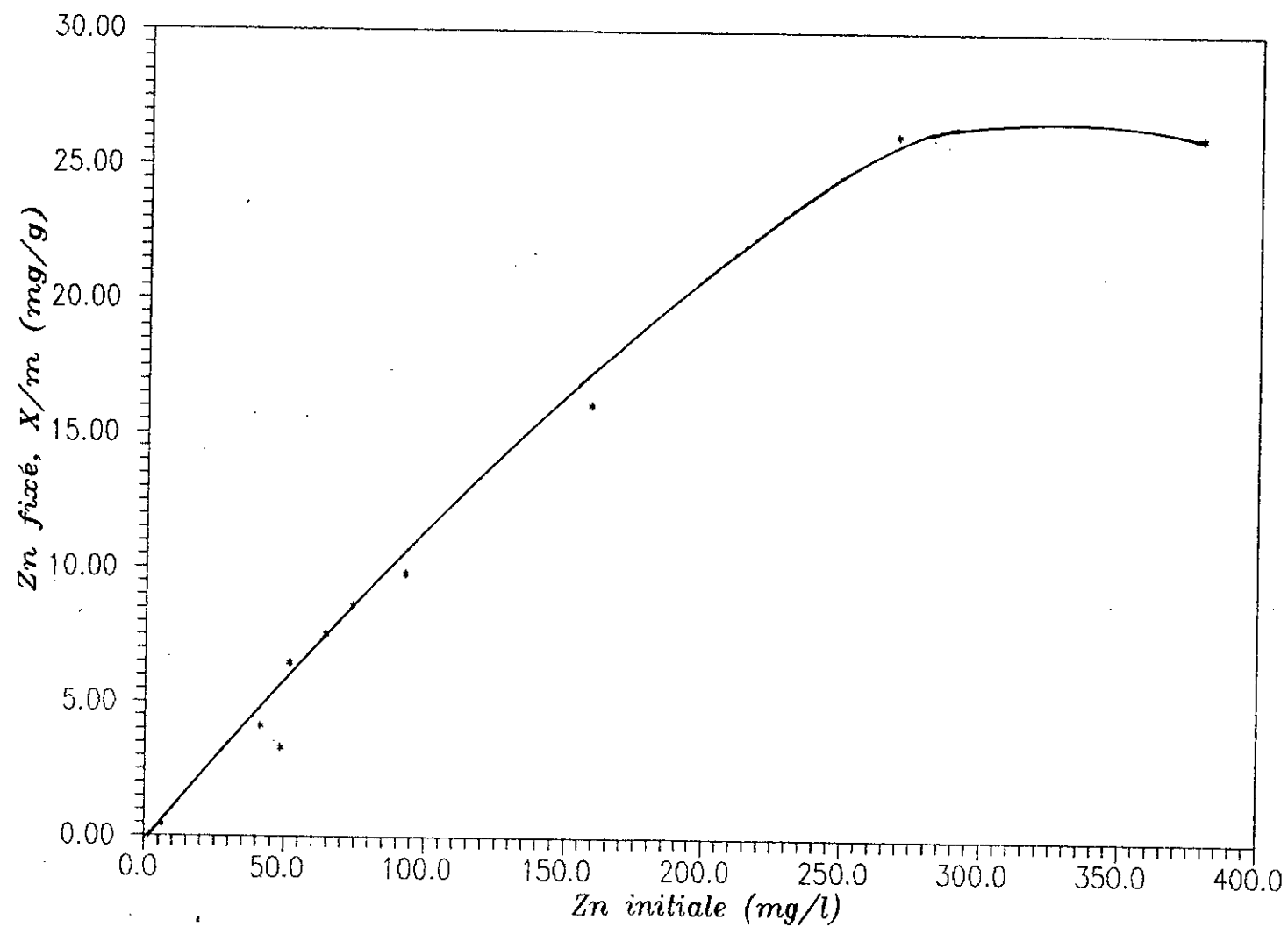


Figure 4 - Influence de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption

En portant sur un graphe $C_e/X/m$ en fonction de C_e (figure 5), on a d'une part confirmé que l'adsorption du zinc sur notre biosorbant s'effectue conformément à la relation de LAGMUIR et d'autre part déterminé la capacité maximale d'adsorption Q_m et la constante de dissociation K_d .

$$Q_m = 0.41 \text{ mmole/gr ou } 27\text{mg de Zn}^{2+} / \text{gramme de biosorbant}$$

$$K_d = 1.45 \text{ mM.}$$

D'autres auteurs ont étudié l'adsorption de l'ion Zn^{2+} sur des champignons filamenteux [21]. Les valeurs de Q_m obtenues sont comme suit:

* *Rhizopus Arhizus* (champignons filamenteux)

$$Q_m = 0.24 \text{ mmole de Zn/gr ou } 16\text{mg/g}$$

* *Mucor miehei*

$$Q_m = 0.07 \text{ mmole de Zn/gr ou } 4.5 \text{ mg/g}$$

* *Penicillium chrysogenum*

$$Q_m = 0.05 \text{ mmole de Zn/gr ou } 3\text{mg/g.}$$

Pour les trois champignons filamenteux étudiés, leurs capacités maximales d'adsorption est de loin inférieure à celle obtenue dans notre cas avec des *Streptomyces Rimosus* qui présentent une capacité maximale d'adsorption de l'ordre de $Q_m = 0.41 \text{ mmole/gr}$ (ou $27\text{mg de Zn}^{2+}/\text{gr}$).

Signalons toute fois que des performances légèrement inférieures à celle obtenue lors de ces travaux ont été obtenues par une autre équipe de chercheurs [19] opérant avec la souche bactérienne *Pseudomonas Putida* n'ayant pas une structure

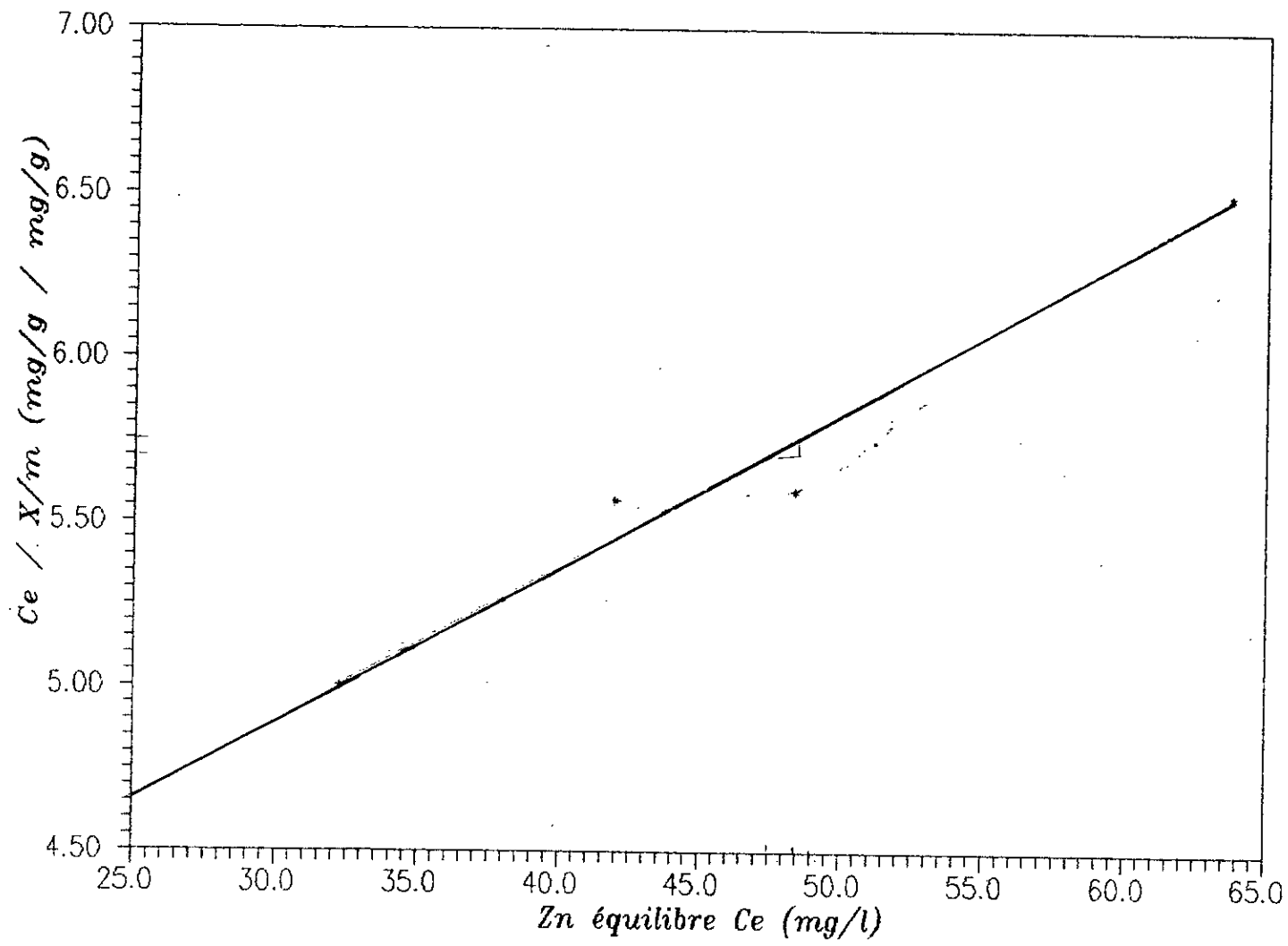


Figure 5 - Transformé lineaire de l'isotherme de Langmuir

mycélienne. Dans ce dernier, une valeur de $Q_m \approx 24\text{mg/g}$ a été obtenue lors de l'adsorption du cadmium

V.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN BIOMASSE

On a étudié l'influence de la concentration du biosorbant sur la capacité d'adsorption pour trois différentes concentrations initiales de Zn et cela aux conditions opératoires suivantes:

- * $V = 100\text{ml}$ de ZnCl_2 ,
- * $\omega = 240$ t.p.m,
- * $\text{pH}_i = 5.9$,
- * $T = 23$ °C,

On a déduit la masse du zinc fixée par gramme du biosorbant (X/m) en fonction de la concentration en biosorbant (figure 6)

Les résultats déjà obtenus confirment que la capacité maximale du biosorbant est de l'ordre de 27mg/g de mycélium. Dans notre cas, on a opéré à des concentrations relativement faibles qui ne permettent pas de fournir au biosorbant la capacité maximale préalablement citée. D'où la décroissance de X/m en fonction de l'augmentation de la concentration du mycélium, mais toute fois, on constate l'augmentation de X/m avec la concentration initiale du zinc.

On a pu tracer la courbe donnant X/m en fonction du rapport concentration initiale / concentration en biomasse

(figure 7),

on voit bien que la réduction de la concentration de la biomasse à une concentration en métal donnée augmente le rapport métal/biosorbant et augmente ainsi la quantité de métal retenue (~~retenue~~) par gramme du biosorbant tant que ce dernier n'est pas encore saturé et confirme ainsi notre précédente interprétation.

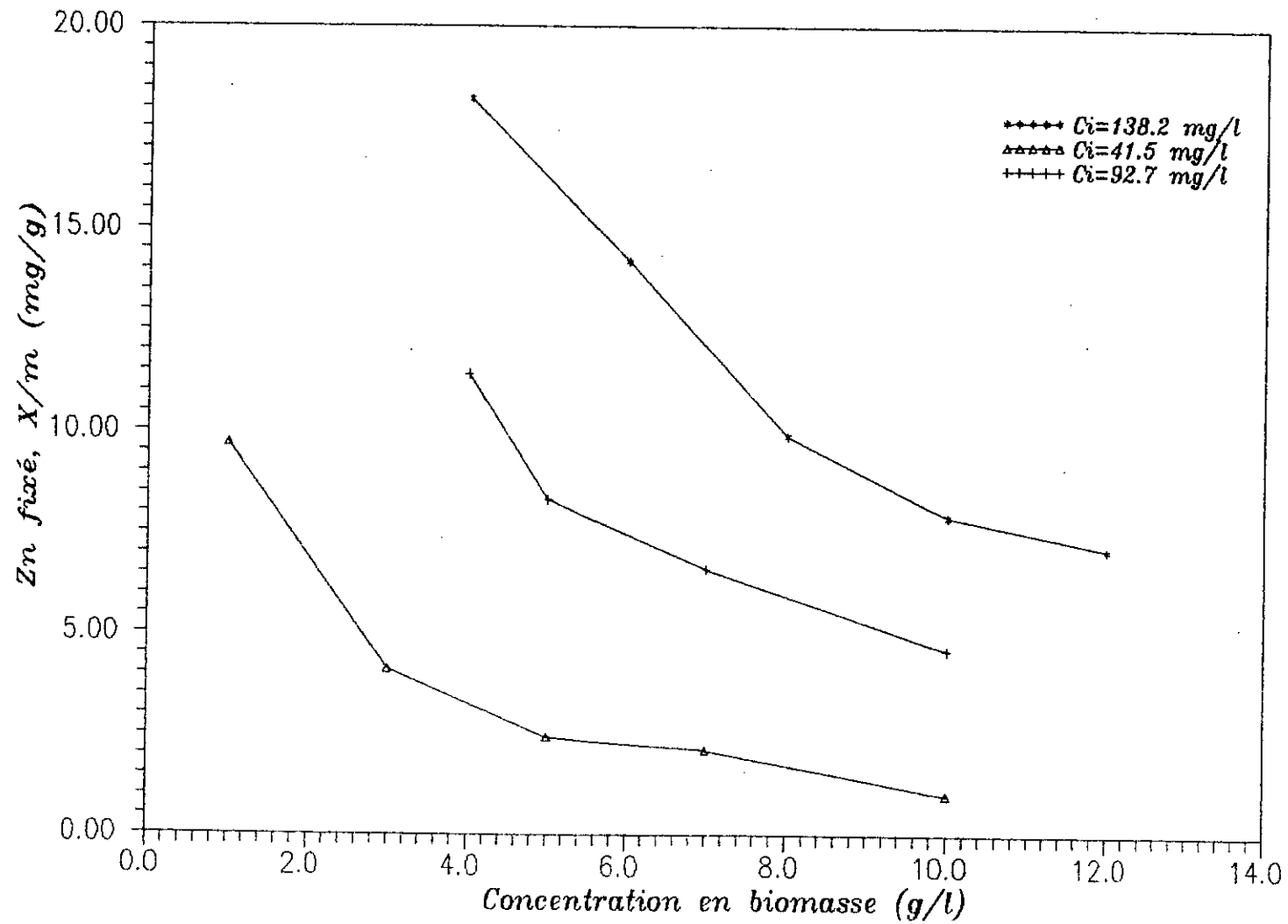


Figure 6 - Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration de biomasse

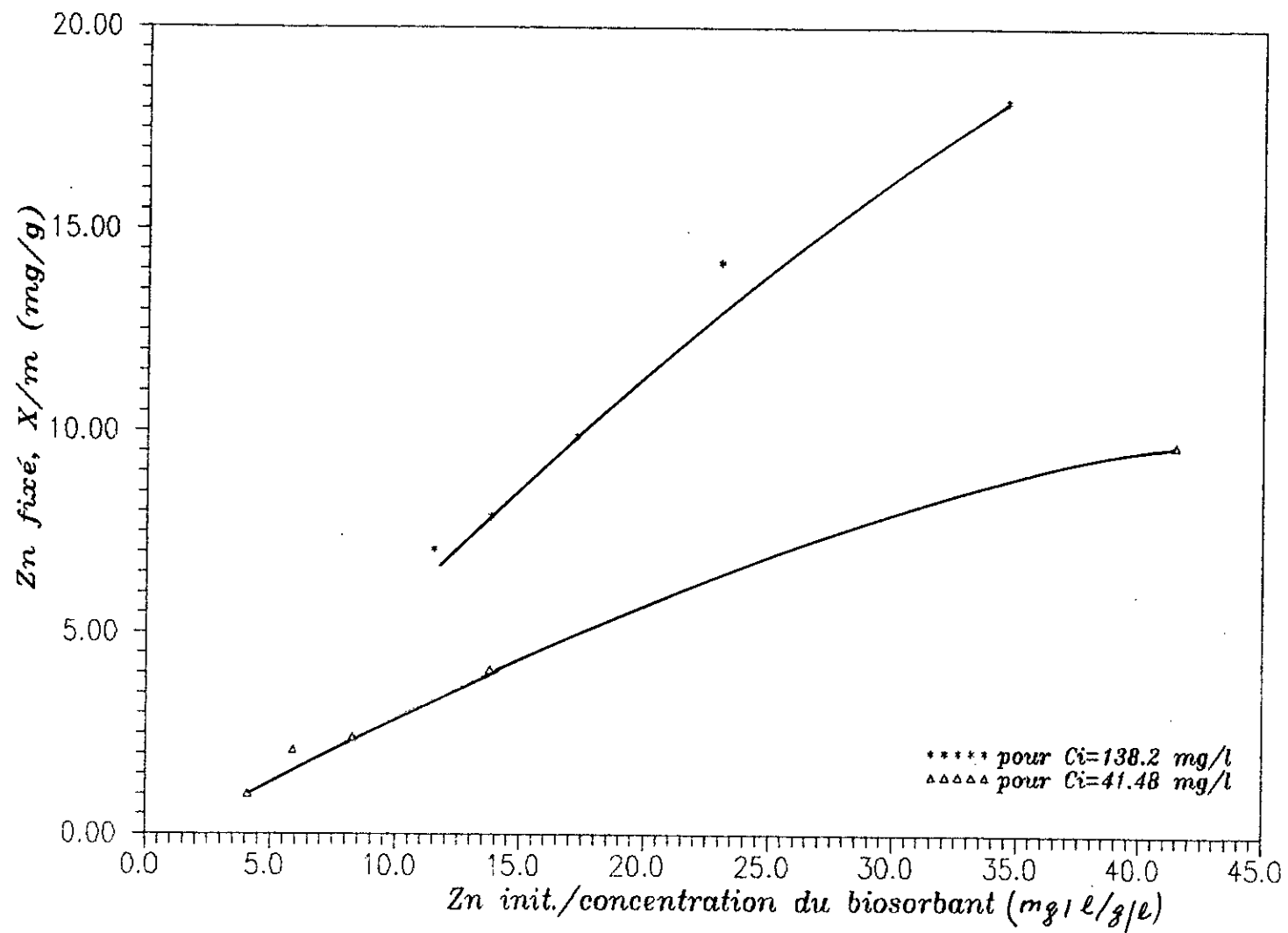


Figure 7 - Influence du rapport concentration initiale / concentration de biomasse

IV. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION

On étudie le traitement d'une solution métallique de concentration initiale en zinc $C_i = 93.55\text{mg/l}$ par biosorption en faisant varier la vitesse d'agitation ω .

Les conditions opératoires sont les suivantes:

- * $V = 100\text{ml}$ de ZnCl_2 ,
- * $m_{\text{myc}} = 300 \text{ mgr}$,
- * $T = 23^\circ\text{C}$,
- * $C_i = 93.55\text{mg/l}$,
- * $\text{pH}_i = 5.9$.

La variation de X/m en fonction de ω est représentée en figure 8

D'après les résultats obtenus, on voit bien que la capacité d'adsorption 23.7mg/g est obtenue avec une vitesse d'agitation ~~optimal~~ de 250 t.p.m. On conclut donc que la vitesse d'agitation optimale est de 250 t.p.m.

Pour des vitesses au dessous de 250 t.p.m on avait remarqué que les poudres adsorbantes se déposaient à la base du becher, ce qui diminue la surface spécifique, ce qui explique la faible quantité de métal fixée.

Audessus de cette valeur, on avait observé qu'il y'avait des

pertes de la poudre adsorbante par libération de gouttelettes de la solution qui se déposent sur la paroi du becher, ce qui a diminué la quantité de métal fixée par gramme de biomasse.

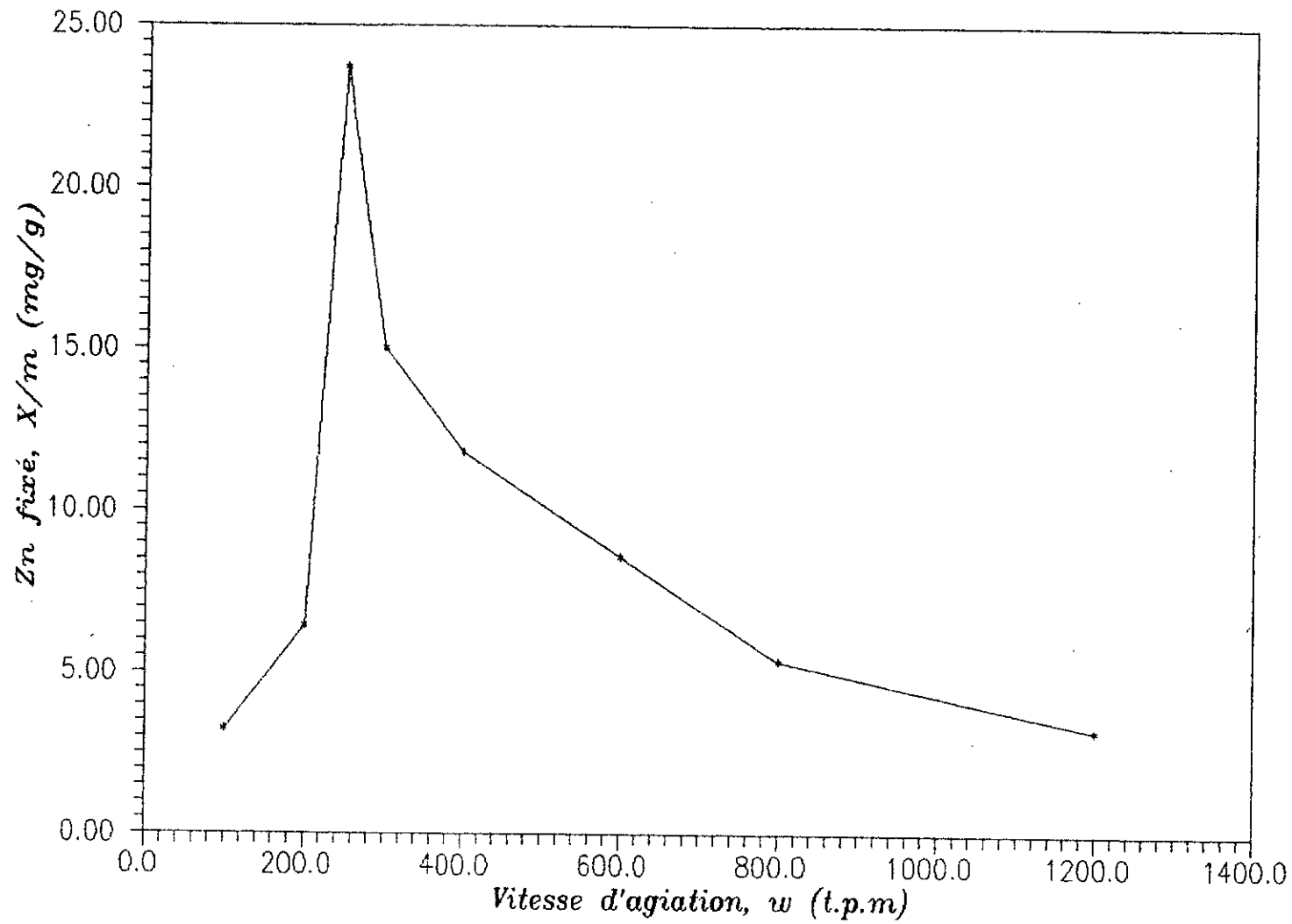


Figure 8 - Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation

VII. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Lors de l'étude de ce paramètre, on fixe la température à une certaine valeur durant toute l'expérience à l'aide d'un régulateur thermostat.

Les conditions opératoires sont les suivantes:

- * $V = 100$ ml,
- * $m_{myc} = 300$ mgr,
- * $\omega = 250$ t.p.m,
- * $C_i = 112.2$ mg/l,
- * $pH_i = 5.8$.

La figure 9 représente la quantité de Zn fixée X/m en fonction de la température. On voit bien que la quantité maximale retenue a été obtenue à une température de 20 °C, elle est de l'ordre de 26.7 mg/g. Par contre l'augmentation de la température provoque une diminution considérable de la quantité de métal fixée par gramme de biomasse.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que les processus d'adsorption sont dans la majorité des cas des processus exothermiques [16], c'est à dire que l'énergie libre propre au système est inférieure à 0.

A partir de la deuxième loi de la thermodynamique

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

avec ΔG : énergie libre,

ΔH : enthalpie ou chaleur d'adsorption,

ΔS : entropie = $S_L - S_{ad}$ (entropie du liquide - entropie de la couche adsorbée)

Or ΔS est toujours supérieure à 0.

donc $\Delta H < 0$ ce qui veut dire qu'au cours de l'adsorption, le système perd de la chaleur, donc toute augmentation de la température provoque un déplacement inverse de l'équilibre de l'adsorption, donc on a bien désorption.

Donc la biosorption du zinc par les *Streptomyces fimosus* est favorisée par les basses températures.

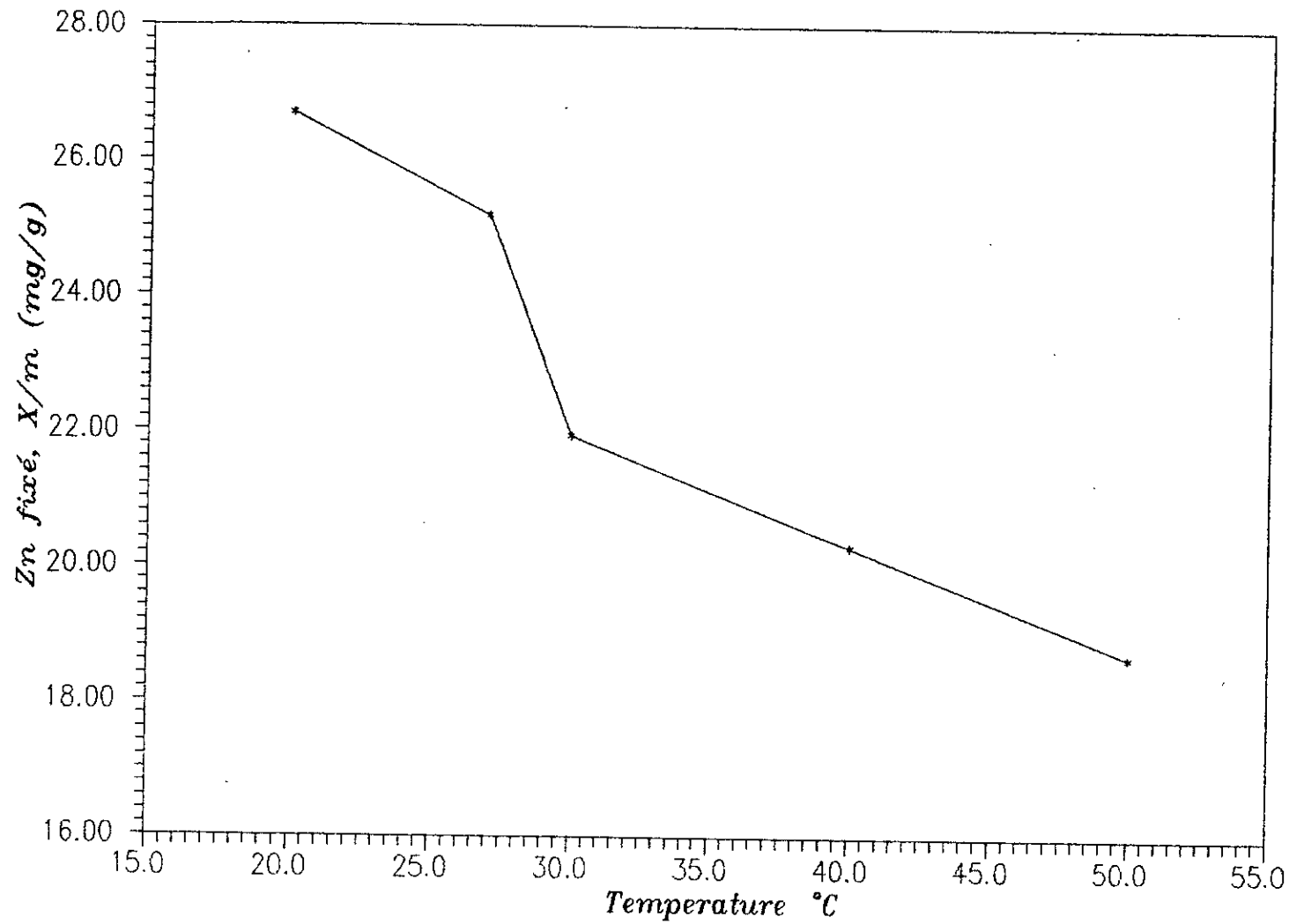


Figure 9 - Influence de la temperature sur la capacite d'adsorption du biosorbant vis a vis du zinc

VIII.

VARIATION DU PH AU COURS DU TEMPS

On s'est intéressé à la détermination de l'évolution du pH au cours de l'adsorption du zinc par la biomasse mycélienne dans les conditions opératoires suivantes:

- * $V = 500$ ml,
- * $\omega = 300$ t.p.m,
- * $C_i = 119$ mg/l
- * $pH_i = 6.1$,
- * $T = 23.2$ °C

On porte l'évolution du pH ainsi que celle de la capacité d'adsorption au cours du temps.

D'après nos résultats, on voit bien qu'au cours de la biosorption le pH diminue de 6.1 jusqu'à 3.5 à 3.3, tandis que la quantité de métal fixée augmente jusqu'à 24.73mg de Zn/g.

Dans les deux premières minutes de contact le pH diminue de 6.1 à 4.1, cela peut s'expliquer par le fait que le biosorbant libère certains protons contenus dans ces groupements anioniques de sa paroi cellulaire, les protons libérés sont remplacés par

les cations Zn^{2+} existant en solution et cela suivant la cinétique d'adsorption qui paraît ainsi l'étape la plus lente comme le montre la figure 10

Pour valider notre interprétation de l'évolution du pH, on a mis en contact une eau distillée et le biosorbant (figure 10). On a constaté la même chute du pH dans les premières minutes indiquant une libération des protons et cela sans la présence des ions Zn^{2+} , cela confirme notre précédente interprétation.

Ces résultats illustrent bien le rôle actif du biosorbant au cours de la fixation du zinc, la paroi cellulaire du biosorbant se comporte comme un échangeur d'ions inerte [19], qui permute ses protons avec les cations métalliques Zn^{2+}

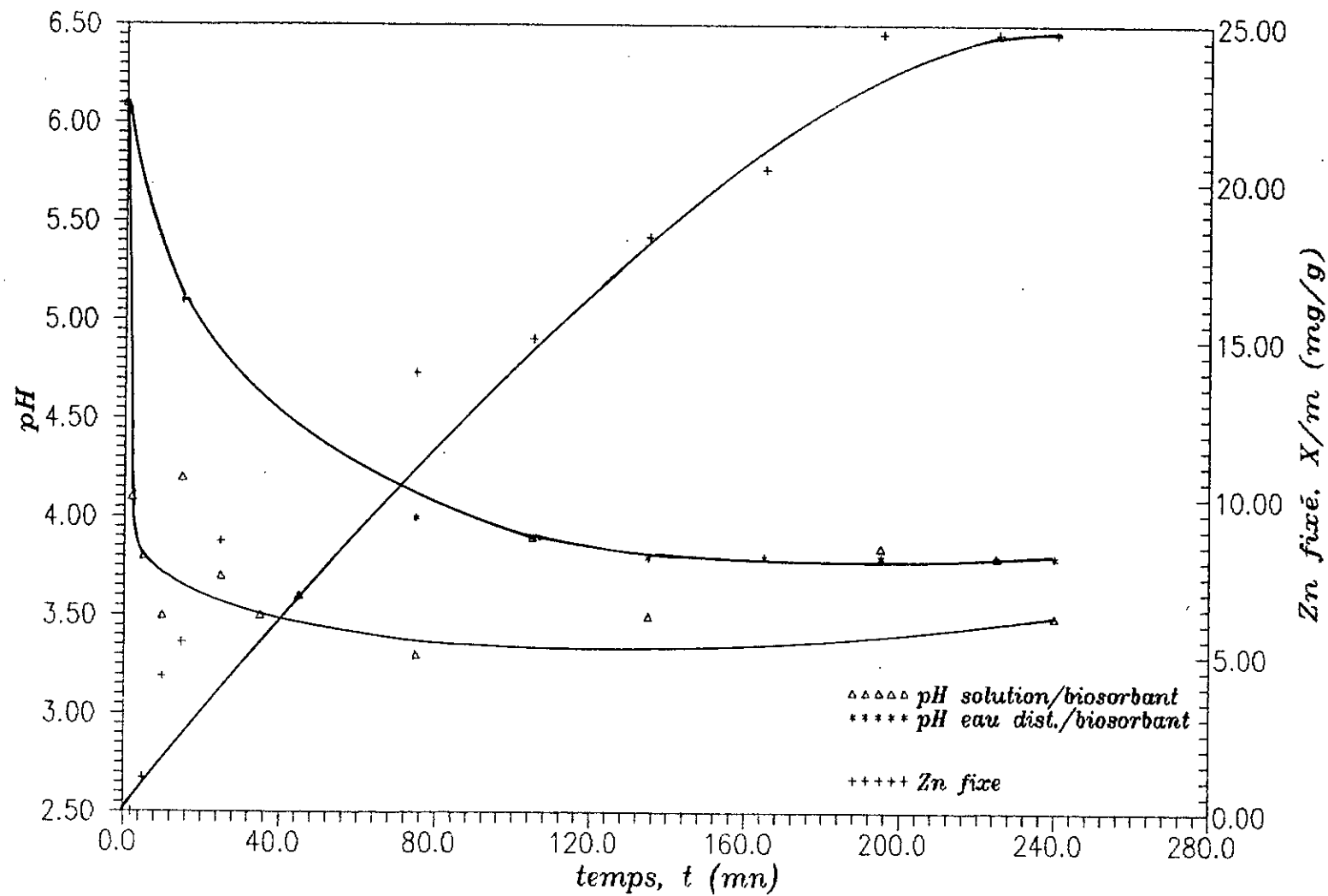


Figure 10 - Évolution du pH et de la capacité d'adsorption en fonction du temps

IX. CONTROLE DU PH

L'adsorption est réalisée par stabilisation du pH.
La régulation du pH est faite par une pompe doseuse péristaltique 30/PPV/220/1 qui ajoute NaOH, l'augmentation du pH au dessus de la consigne est corrigé manuellement par ajout de quelques gouttes d'HCl.

Les conditions opératoires lors de l'étude de ce paramètre sont les suivants:

$$[\text{NaOH}] = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{HCl}] = 0.1 \text{ M}$$

$$V = 200 \text{ ml,}$$

$$m_{\text{myc}} = 600 \text{ mg,}$$

$$T = 24 \text{ }^\circ\text{C,}$$

$$\text{pH}_i = 6.2,$$

$$\omega = 350 \text{ t.p.m,}$$

$$C_i = 106.45 \text{ mg/l}$$

On porte la capacité d'adsorption en fonction du pH (figure 11) et on calcule le rendement φ d'élimination de Zn pour chaque valeur du pH (tableau 1)

$$\varphi = \frac{C_i - C_e}{C_i}$$

C_i concentration initiale de Zn^{2+}

C_e concentration de Zn^{2+} à l'équilibre.

Tableau 1 : Rendement d'élimination en fonction du pH

pH	3	4	5	6	6.5	7	7.5
ϕ %	0	27.3	36.4	57.6	66.7	81.8	91

Après contact de la biomasse avec la solution métallique, on a observé qu'à partir de pH égal 4, il y a eu une chute rapide du pH au cours des premières secondes.

A pH 3 il n'y avait pas de changement de pH indiquant que l'adsorption du métal n'a eu lieu qu'à partir de pH égal à 4.

La capacité d'adsorption augmente considérablement avec l'augmentation du pH de 4 à 7.5, en opérant à des pH contrôlés, jusqu'à atteindre une valeur maximale de 32.3 mg de Zn/g avec un rendement d'élimination de 91%.

A pH = 8 on a observé des phénomènes de précipitations chimiques du zinc sous forme d'hydroxyde. Ces phénomènes ne font pas partie de l'adsorption proprement dite, d'où, on doit impérativement opérer à des pH inférieurs à cette valeur.

Donc le pH est un facteur essentiel à prendre en compte dans les mécanismes de fixation des métaux, il agit à la fois sur la spéciation du métal en solution, sur le comportement chimique de la paroi cellulaire et donc indirectement sur le mécanisme de fixation.

Le pH intervient sur l'état d'ionisation du biosorbant et donc sur le nombre de groupements fonctionnels disponibles pour la fixation. En effet, ces groupements peuvent se trouver sous forme protonnée, déprotonnée ou neutre selon les conditions du pH.

Les conditions d'acidité (pH 3-4) entraînent une protonation des groupements fonctionnels limitant ainsi la fixation, cas du pH 4, en la rendant parfois impossible, cas du pH 3. Au contraire pour des valeurs de pH plus élevées, comprises dans le domaine de pH 4 à 7.5, ces groupements sont déprotonnés et disponibles pour la fixation des cations métalliques.

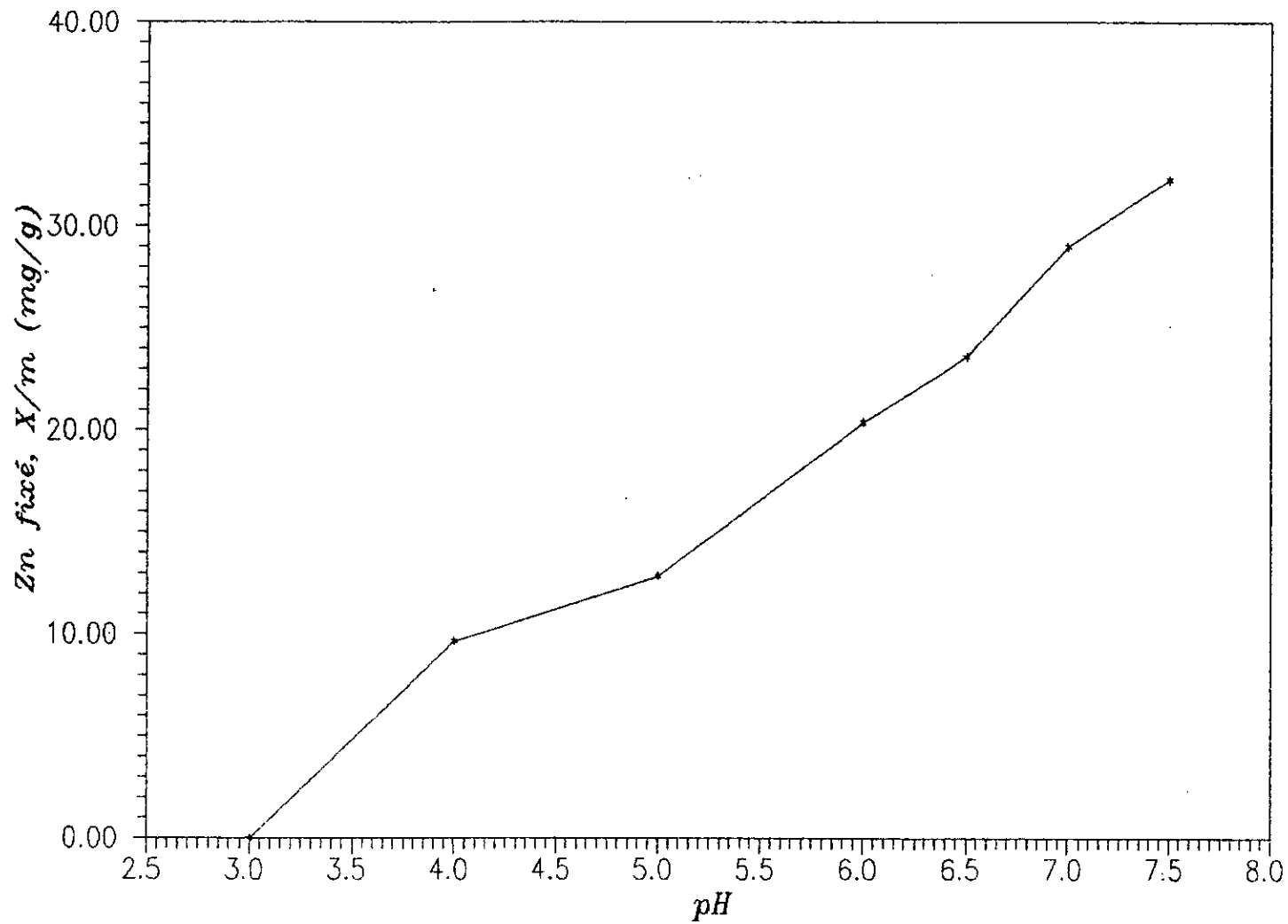
En opérant à des pH moins acides $4 \leq \text{pH} \leq 7.5$, les protons H^+ des sites actifs seront remplacés par les cations Na^+ provenant de NaOH ajouté. Cette procédure de mise en forme monovalente qui s'avère plus susceptible de se faire substituer par des ions zinc, ce cas est connu lors de l'échange d'ions pour la fixation d'ions métalliques par des résines carboxyliques RCOOH qu'on met d'abord sous forme monovalente



et



D'une manière générale, on dit que la disponibilité des sites actifs vis à vis des cations métalliques est alors dépendante du pH.



*Figure 11 - Variation de la capacite d'adsorption
en fonction du PH*

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but de notre étude était d'évaluer la capacité d'une biomasse mycélienne morte à adsorber des ions métalliques de zinc contenus dans une solution et cela dans un système fonctionnant en batch.

Les paramètres de cette biosorption ont été optimisés en vue de la mise en œuvre du procédé en mode continu.

La rétention des métaux a lieu après un établissement d'un équilibre chimique de saturation suivi d'une adsorption physique suivant le modèle monocouche de Langmuir.

L'équation de Langmuir utilisée lors de la modélisation de l'adsorption du métal sur le biosorbant, nous a permis de déterminer la capacité maximale d'adsorption Q_m qui est de l'ordre de 27 mg de Zn/g (0.41 mmole/g).

Il a été montré, d'une part que la capacité d'adsorption augmente considérablement suivant la croissance du pH et atteint une valeur de 32.2 mg de Zn/gr à pH 7.5 avec un rendement de 91%. D'autre part une meilleure adsorption a été obtenue avec des températures ambiantes (20 °C à 27 °C) par rapport à celle obtenues aux températures plus élevées.

Cette étude a été faite avec une biomasse mycélienne qui

n'asubiaucun traitement, suite auxrésultatsobtenusnous envisageons de la traiter par NaOH ou par un traitement approprié pour régénérer d'autres sites actifs, afin d'augmenter la capacité d'adsorption des ions métalliques.

Ce procédé qui utilise une biomasse mycélienne dénaturée présente deux importants avantages: d'une part l'épuration des eaux chargées en zinc, avec des meilleurs rendements, d'autre part la valorisation de la biomasse mycélienne de *Streptomyces Rimosus*. Ce procédé peut avoir un grand intérêt du fait de la très grande variété des biomasses mycéliennes rejetées chaque année, et de leurs coûts relativement bas.

La technologie utilisant les biomasses ne doit pas nécessairement remplacer des traitements existants, mais elle peut les compléter dans les processus multidisciplinaires.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - F. RAMADE ; Ecotoxicologie, ed. MASSON 1979.
- [2] - L. BEKKOUCHE; traitement des eaux résiduaires de l'unité Anabib; PFE, ENP 1987.
- [3] - L. LEVESQUE; Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles; rapport n°6 le Cu, Cr, Ni AFEE 1979.
- [4] - L. LEVESQUE; Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles; rapport n°4 le Zn, Cd AFEE 1978.
- [5] - L. LEVESQUE; Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles; rapport n°3 le Pb, Sb, AFEE 1976.
- [6] - R. WEINER; Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux; ed. Eyrolles 1975.
- [7] - F. MEINCK; N. STOOF; H.KHULSHUTTER; Les eaux résiduaires industrielles et urbaines; ed. techniques et documentation 1982.
- [8] - DEGREMONT; Memento technique de l'eau; Degrement 1978.
- [9] - ^{ECKENFELDER} (E.CKELENDER) Gestion des eaux usées industrielles et urbaines; ed technique et documentation 1982.
- [10] - L. SAVIDAN; Les résines échangeuses d'ions ed DUNOD 1965
- [11] - J.C. ROUX; E. FOUREST; N. MILANDE; Le champignon prise le métal; Biofutur 1993.
- [12] - N. MILANDE; Recupération des métaux dans les effluents industriels ; Bertin Mai 1994.
- [13] - L. ROBERTS, Operations unitaires: Adsorption; technique de l'ingenieur.
- [14] - MELIKECHI; Etude de la fixation du Pb dissous sur charbon actif PFE ENP 1984.
- [15] - J. FRIPIAT; J. CHASSIDAN, A. JELLI; Chimie physique des

- phénomènes de surface ; Masson et Cie 1971.
- [16] - C. E. CHITOUR; physico-chimie des surfaces OPU 1992.
- [17] - MOUSSAOUI; Cours de chimie physique ; ENP 1992.
- [18] - L. LAOUFI; Contribution à l'étude de l'adsorption de Cu^{2+} sur charbon actif PFE ENP 1986.
- [19] - G. SAUTEL; C. ROULPH; P. LECLERC. Biofixation du cadmium par la bactérie *Pseudo monas Putida*; Récentes recherches en génie des procédés; Lavoisier 1991.
- [20] - M. LOQUIN; Les champignons; prése universitaire française PUF 1979.
- [21] - E. FOUREST; C. CANAL; J. C. ROUX; Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*R arrhizus*, *M michef*; *P chrysogenum*); FEMS Microbiology reviews 1994.
- [22] - S. A. WAKSMANN; Antagonismes microbiens et substances antibiotiques; ed. SEDES Paris 1948 .
- [23] - L. LECLERC; D. TIZARD; Microbiologie générale; ed. Doin editeurs 1983.
- [24] - D. DANSOU; Screcting et selection de souches d'actynomycetales productrices d'antifongiques à partir de ~~des~~ milieux naturels; PFE INA 1987.
- [25] - STANIER; M. DOUDOROFF;; Microbiologie générale; ed Masson et Cie 1966.
- [26] - BELAOUCHI; Etude des interferences des elements moyells sur les métaux lourds; PFE ENP 1989.
- [27] - J.C. ROUX; B. LHOMME; J. NEYTON; G. LENON; C. ROBILLON; Biosorption of heavy metal from pluted waters by mycelial dead biomasses of a filamentous fungus *Rhizopus Arrhizus*; the 5th European congress of biotechnology Copenhagen July 13 1990.
- [28] - R. M. RUTHVEN. Principles of adsorption and adsorption processes. J. WILEY and sons (1984)

Annexes

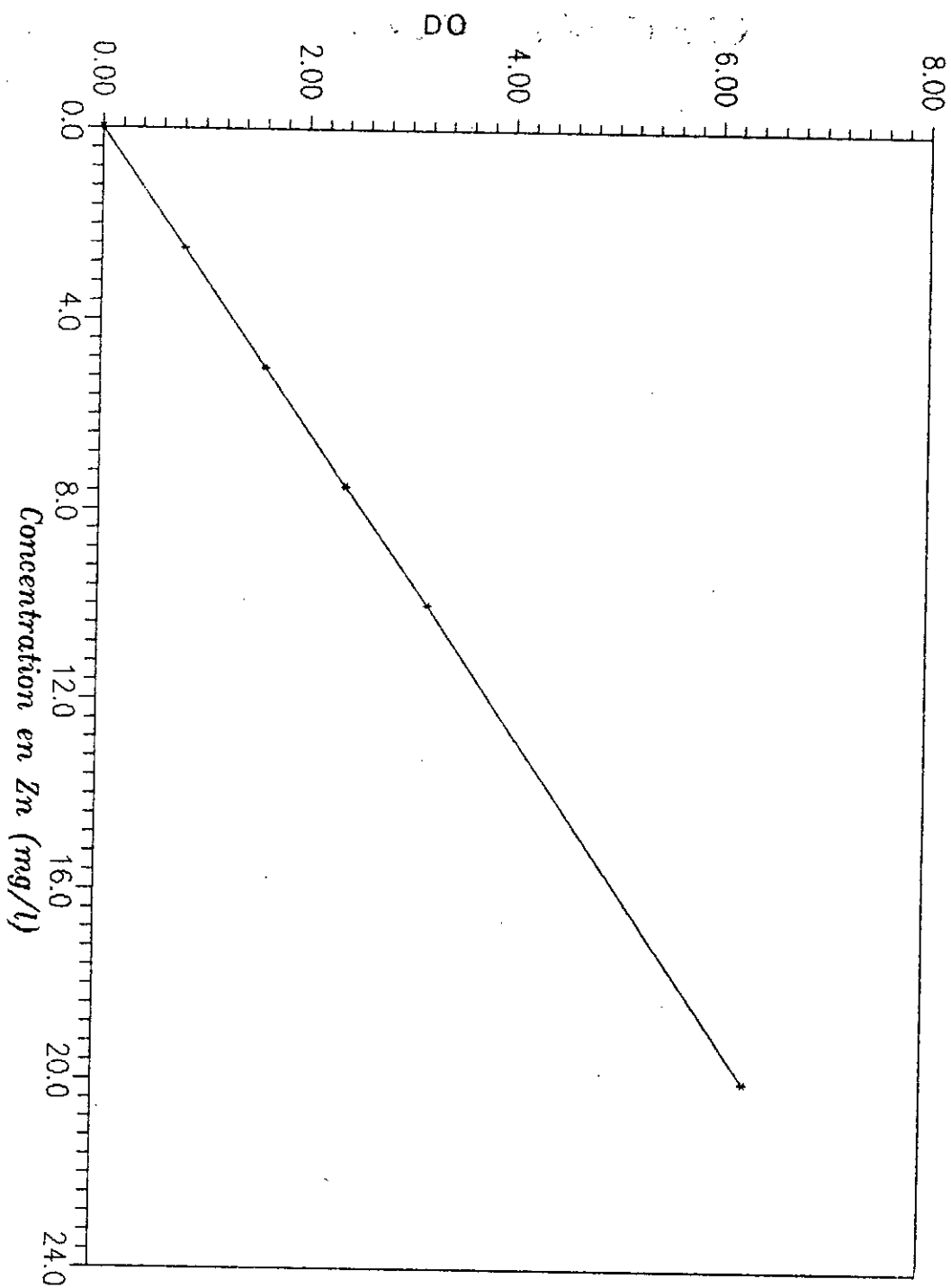
ANNEXE 1
JOURNAL OFFICIEL DE LA RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE

N° 46
du 14 Juillet 1993

Valeurs limites maximales des paramètres des rejets des installations de déversement industriels.

Cyanures	CN	0.1 mg/l
Aluminium	Al	5.0 mg/l
Cadmium	Cd	0.2 mg/l
Chrome III	³⁺ Cr	3.0 mg/l
Chrome VI	⁶⁺ Cr	0.1 mg/l
Fer	Fe	5.0 mg/l
Manganèse	Mn	1.0 mg/l
Mercure	Hg	0.01mg/l
Nickel	Ni	5.0 mg/l
Plomb	Pb	1.0 mg/l
Cuivre	Cu	3.0 mg/l
Zinc	Zn	5.0 mg/l

ANNEXE 2



Courbe d'etalonnage

ERRATUM

<u>Page</u>	<u>Erreur</u>	<u>Corrigé</u>
20, 48	Concentration	concentration
21	phse	phase
26	Cet isotheme	Cette isotherme
29	Ceratines	Certaines
32	ceratins	Certains
39	expriences	expériences
51	LAGMUIR	LANGMUIR
63	Cellualire	Cellulaire
67	amximale	maximale
67	Précipittations	précipitation
65	adorption	adsorption
68	nbre	nombre