



الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

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

Mémoire de Magister
Présenté par :
TASSIST AMINA

Génie de l'environnement
Option biotechnologie

THEME

**VALORISATION D'UNE BIOMASSE MYCELIENNE
DANS LE TRAITEMENT DES EAUX CHARGÉES
EN METAUX LOURDS**

Proposé et Dirigé par :

Dr. D. Mameri
Dr. H. Lounici

Président : Pr. N. Mameri
Promoteurs : Dr. H. Lounici
Dr. D. Mameri
Examineurs : Pr. M. Bellal
Mme N. Abdi
Dr. A. Mecheri

Septembre 2003

REMERCIEMENT

Je tiens tout d'abord à exprimer au Dr. H. Lounici et Dr. D. Mameri sous la direction desquels ce travail a été mené, ma profonde gratitude pour leur précieux conseils qu'ils n'ont cessé de me prodiguer et l'intérêt constant qu'ils ont porté à mon travail.

Je tiens à remercier le Pr. N. Mameri pour m'avoir accueilli parmi l'équipe de son laboratoire des biotechnologies.

Mes remerciements vont également au Pr. Bellaï, Mme N. Abdi et Dr A. Mecheri qui ont aimablement accepté d'examiner mon travail.

A tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce travail: Mlle Nassima Kalache et M^R Hamid et Mohamed Nabi, qu'il trouvent dans ces quelques lignes le témoignage de ma reconnaissance et ma gratitude.

Enfin, que tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, tant du primaire, du secondaire que du supérieure, trouvent ici l'expression de mon éternelle reconnaissance.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents
A ma complice et unique sœur Amel
A mes frères Sid Ahmed et Hichem
A mon adorable petit ange Haïthem
A Faïza et Zoubida
A tout mes amis du département
et
de la cité universitaire El Alia .

Amina

Liste des Symboles

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

C_e : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

C_0 : Concentration initiale de la solution à $t=0$ (mg/l).

C_s : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'état de saturation de l'adsorbât (mg/l).

m : Masse du biosorbant (g).

X/m : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

Q_m : Capacité d'adsorption ultime (mg/g).

b : La constante d'équilibre de Langmuir caractéristique de l'adsorbant, elle indique également l'affinité de l'adsorbât pour l'adsorbant.

T : Température absolue ($^{\circ}C$).

K_d : Constante de dissociation de l'adsorbât égale à $1/b$.

K, n : Constantes expérimentales de Freundlich qui dépend respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

X : Quantité de soluté adsorbée (mg).

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

e : Porosité

d_{app} : Densité apparente

d_r : Densité réelle (g/cm^3).

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

ρ_m : Masse volumique du méthanol (g/cm^3)

m_{th} : masse théorique

X_d : capacité de désorption en mg/g

T_r : taux de régénération en %

R : le rendement Faradique

W : Vitesse d'agitation (rpm).

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....
CHAPITRE I : <i>Métaux lourds, propriétés, toxicologie</i>
I1. DEFINITION DES METAUX LOURDS :.....
I2. SOURCES DE POLLUTION PAR METAUX LOURDS :.....
I3. LA TOXICITE DES METAUX LOURDS :.....
I3.1. Notion du toxique.....
I3.2. Modes de pénétration du toxique dans l'organisme.....
I3.3. Caractéristiques communes :.....
I3.4. Facteurs modulant la toxicité :.....
a. Niveau et durée de l'exposition :.....
b. Formes chimiques :.....
c. Facteurs physiologiques :.....
I3.5. Effets toxiques généraux :.....
a. Cancérogénicité :.....
b. Action sur le système immunitaire :.....
c. Action sur le système nerveux :.....
d. Action sur le rein :.....
e. Atteinte respiratoire :.....
f. Atteinte cardiovasculaire :.....
g. Atteinte digestive :.....
I4. ALUMINIUM :.....
I4.1. Définition :.....
I4.2. Caractéristiques physico-chimiques :.....
I4.3. Origine et apport alimentaire :.....
I4.4. Toxicocinétique :.....
I4.5. Toxicité :.....
I5. CUIVRE :.....
I5.1. Définition :.....
I5.2. Caractéristiques physico-chimiques :.....
I5.3. Origine et apport alimentaire :.....
I5.4. Toxicocinétique :.....
a. Absorption :.....
b. Transport :.....
c. Excrétion :.....
I5.5. Toxicité :.....
I6. ZINC :.....
I6.1. Définition :.....
I6.2. Caractéristiques physico-chimiques :.....
I6.3. Origine et apport alimentaire :.....
I6.4. Toxicocinétique :.....
a. Absorption :.....
b. Répartition :.....

c. Elimination :
L6.5. Toxicité :
CHAPITRE II : Traitement des rejets industriels liquides :
II.1. ORIGINE DE LA POLLUTION DE L'EAU PAR LES METAUX LOURDS :
II.1.1. Aluminium:
II.1.2. Cuivre :
II.1.3. Zinc:
II.2. ETAT DE POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS EN ALGERIE :
II.3. TRAITEMENT DES REJETS CHARGES EN METAUX LOURDS :
II.3.1. Les méthodes chimiques :
a. Traitement par neutralisation :
b. Traitement par précipitation :
c. Traitement par oxydoréduction :
II.3.2. Les méthodes électrochimiques :
a. Electrolyse :
b. Electrodialyse :
c. L'électrocoagulation - floculation :
II.3.3. Les traitements membranaires :
a. Traitement par osmose inverse :
b. Electrodialyse :
II.3.4. Les traitements physico-chimiques :
a. Traitement par échange d'ions :
b. La sorption :
b.1. L'adsorption :
b.2. La biosorption :
II.4. NORMES DE REJET DES METAUX LOURDS :
CHAPITRE III : Généralités sur les streptomycetes
III.1. HISTORIQUE ET EVOLUTION DE LA TAXONOMIE :
III.2. CARACTERES MORPHOLOGIQUES :
III.3. ECOLOGIE ET CYCLE DE DEVELOPPEMENT :
III.4. IMPORTANCE DANS LE DOMAINE INDUSTRIEL :
III.5. LES CONSTITUANTS DU BIOSORBANT :
III.5.1. Paroi cellulaire des bactéries à gram positif :
III.5.2. Peptidoglycane :
III.5.3. Acides teichoïques :
III.5.4. Les polysaccharides :
III.5.5. La membrane plasmique :
a. Lipides membranaires :
b. Protéines membranaires :
III.5.6. Contenus cellulaires : les acides nucléiques
CHAPITRE IV : Adsorption
IV.1. DEFINITION :
IV.2. ORIGINE ET TYPE DU PHENOMENE D'ADSORPTION:
IV.2.1. Origine du phénomène (forces d'adsorption) :
IV.2.2. Types d'adsorption :
a. Adsorption physique :

b. Adsorption chimique :.....	35
IV.3. FACTEURS INFLUENCANT LE PHENOMENE D'ADSORPTION :.....	35
IV.3.1. Nature de l'adsorbant :.....	35
IV.3.2. Type d'adsorbant :.....	36
IV.3.3. Nature de l'adsorbât :.....	36
IV.3.4. Nature du milieu dont le produit devra être adsorbé :.....	36
IV.3.5. La température :.....	36
IV.4. MODES DE MISE EN ŒUVRE DE L'ADSORPTION :.....	36
IV.4.1. Adsorption statique :.....	36
IV.4.2. Adsorption dynamique :.....	36
IV.5. LES DONNEES DE MESURE DE L'ADSORPTION :.....	36
IV.5.1. Classification des isothermes :.....	37
IV.5.2. Equations des différentes isothermes d'adsorption :.....	41
IV.6. CINETIQUE D'ADSORPTION :.....	41
IV.7. APPLICATION DE L'ADSORPTION :.....	41
IV.8. DESORPTION :.....	42
CHAPITRE V : Matériels et méthodes.....	42
V.1. MATERIELS :.....	42
V.1.1. Matériel biologique :.....	42
V.1.2. Matériels non biologiques :.....	42
a. Solutions et produits utilisés :.....	42
b. Petit matériel :.....	44
c. Appareillage :.....	44
V.2. METHODES :.....	44
V.2.1. Préparation du biosorbant :.....	44
a. Prétraitement physique :.....	44
b. Prétraitement chimique :.....	46
V.2.2. Caractéristiques structurales :.....	46
a. Spectroscopie infrarouge :.....	46
b. Surface spécifique :.....	46
□ La technique d'adsorption du bleu de méthylène :.....	47
□ Indice d'iode :.....	47
□ BET :.....	48
V.2.3. Caractérisation physico-chimique du biosorbant :.....	48
a. Caractéristiques particulières du biosorbant :.....	51
b. pH du biosorbant :.....	51
c. Détermination de la matière organique et de la matière minérale :.....	51
V.2.4. Essais de biosorption :.....	55
V.2.5. Essai de régénération – électrodéposition :.....	60
V.2.6. Analyse des échantillons :.....	62
CHAPITRE VI : Résultats et discussions.....	62
VI.1. PREPARATION DU BIOSORBANT :.....	62
VI.1.1. Prétraitement physique :.....	63
VI.1.2. Prétraitement chimique :.....	65
VI.2. BILAN DU PRETRAITEMENT :.....	66
VI.3. CARACTERISATION STRUCTURALE :.....	66
VI.3.1. Analyse du spectre infrarouge :.....	68

VL3.2. Calcul de la surface spécifique :	68
a. la technique d'adsorption du bleu de méthylène :	69
b. L'Indice d'iode :	69
c. B.E.T :	72
VL4. CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DU BIOSORBANT :	72
VL4.1. Les caractéristiques particulières du biosorbant :	73
VL4.2. Evolution du pH de la biomasse traitée et non traitée :	73
VL4.3. Détermination de la matière organique et de la matière minérale :	74
VL5. ESSAIS DE BIOSORPTION :	74
VL5.1. Le choix de la biomasse :	74
□ Etude de la solubilité des ions Al (III) en fonction du pH :	74
□ Préparation d'un témoin chimique :	74
□ Préparation d'un témoin eau distillée :	75
□ Essai de désorption :	75
VL5.2. Influence de la granulométrie :	76
VL5.3. Influence de la teneur en biomasse :	77
VL5.4. Influence de l'agitation :	78
VL5.5. Influence de la température :	79
VL5.6. Influence du pH :	80
a. Aluminium :	82
b. Cuivre / Zinc :	85
VL5.7. Influence de la concentration initiale :	85
a. Aluminium :	86
b. Cuivre / Zinc :	88
c. Discussion :	90
VL5.8. Mécanisme d'adsorption :	94
VL6. ESSAIS DE REGENERATION – ELECTRODEPOSITION :	94
VL6.1. Essai de faisabilité :	96
VL6.2. Essais d'optimisation :	96
a. Optimisation de la nature chimique du désorbant :	98
b. Optimisation du pH du désorbant :	100
c. Optimisation de l'intensité du courant :	101
d. Bilan	103
CONCLUSION :	
ANNEXES	
BIBLIOGRAPHIE	

INTRODUCTION

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.

L'histoire du développement industriel s'est construite en partenariat avec l'eau, toute technique industrielle est liée à l'utilisation de cette dernière. L'eau réunit un ensemble exceptionnel de propriétés physico-chimiques, elle peut devenir solvant, fluide thermique ou simplement liquide facile à manipuler. Ces propriétés expliquent pourquoi l'eau est impliquée dans toutes les grandes activités industrielles; les usines utilisent l'eau de manière répétée au cours des stades successifs de la chaîne de fabrication. Pour la plupart des techniques et opérations de fabrication, l'eau entre en contact avec des matières premières minérales ou organiques. Elle les dissout partiellement, voire totalement ou les entraîne à l'état de suspensions colloïdales [1].

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

L'histoire des métaux lourds paraît étroitement liée à la civilisation. L'or, l'argent, le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie. Sans métaux lourds, il n'y aurait pas eu de distribution d'eau potable à Rome par les canalisations en plomb. Ni peintures, car les peintures anciennes ont résisté au temps grâce aux métaux incorporés aux pigments (le "jaune de Naples", à base de plomb, le "vermillon de mercure"...), ni vitraux, ni miroirs, étamés d'un amalgame d'étain et de mercure... L'homme a utilisé les métaux lourds et continue à les utiliser. Parfois avec excès, souvent avec inconscience; ou pire, en toute conscience. Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire car ils sont aussi des toxiques puissants [2].

L'utilisation des métaux dans le domaine industriel entraîne un accroissement de la dissémination des résidus toxiques dans l'environnement, il en résulte un danger important pour les organismes vivants du fait de l'accumulation des métaux lourds dans la chaîne alimentaire [2].

La récupération des métaux lourds dissouts dans l'eau s'avère peu performante voire onéreuse avec les techniques physico-chimiques classiques: précipitation, neutralisation, échange d'ion. L'accroissement de l'extraction des minerais et l'accumulation des résidus dans l'environnement a nécessité, ces dernières années, la mise en œuvre d'autres méthodes moins coûteuses.

Il existe des quantités importantes de matériaux biologiques encombrants, peu ou mal valorisés, qui sont capables d'adsorber des métaux dissouts dans les effluents. Il s'agit des résidus de fermentation industrielle constitués principalement de boues de mycélium cultivées pour produire des enzymes, des antibiotiques... [3]

Le premier objectif de notre travail est de valoriser un sous produit de l'industrie pharmaceutique qui est une biomasse mycélienne : *Streptomyces rimosus*. Le problème posé est abordé en terme d'influence de divers paramètres comme : la granulométrie des poudres, la concentration des solutions métalliques et le pH sur la cinétique et la capacité de fixation de la souche étudiée vis à vis de trois métaux : Aluminium, Cuivre et Zinc.

Ces propriétés d'adsorption sont essentiellement liées à la composition de leurs parois qui constituent des capteurs efficaces pour des cations en solution aqueuse, notamment les métaux lourds. Cette fixation est totalement passive dans le cas de microorganismes morts. Elle est possible grâce aux radicaux chargés négativement, présents au niveau de la cellule [4, 5].

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

La solution la plus pertinente consiste à la désorption de la biomasse, et à la récupération des métaux à des fins industrielles : les métaux concentrés au niveau de la biomasse constituent une grande perte, surtout avec l'épuisement des gisements de métaux dans le monde, et particulièrement en Algérie. La biomasse régénérée rejoint un nouveau cycle d'adsorption : le fait qu'elle soit un déchet cela n'explique pas son gaspillage, surtout lorsqu'elle subit des traitements avant utilisation.

Notre deuxième objectif constitue donc à régénérer la biomasse chargée en cuivre, le couplage de la désorption à une opération d'électrolyse permet la récupération des cations métalliques désorbés sous forme d'un dépôt cathodique. La performance du procédé dépend de plusieurs paramètres : le choix du désorbant, des électrodes, pH et intensité du courant. L'optimisation de ces paramètres doit trouver un équilibre entre l'accessibilité technique, l'impératif économique, et le respect de l'environnement.

GENERALITES

ET

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I

Métaux Lourds Propriétés, Toxicologie

I.1. DEFINITION DES METAUX LOURDS :

On regroupe généralement sous le nom de métaux lourds, appelés métaux pesants dans certaines publications anciennes, les éléments métalliques naturels, métaux, ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une densité élevée supérieur à 5g/cm^3 .

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

Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques regroupent sous cette appellation les éléments à l'état de traces dans l'environnement (0.1% de la lithosphère), définition souvent employée par les géologues [2].

I.2. SOURCES DE POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS :

Les métaux lourds sont naturellement présents dans la croûte terrestre. Des phénomènes naturels (érosion, volcanisme...) les disséminent dans tous les milieux. Des processus géologiques comme le dégazage relarguent 25000 à 125000 tonnes de mercure par an [6]. Les sources d'origine artificielle, de loin les plus importantes émettrices des métaux lourds dans la biosphère, sont les industries d'extraction minières, les fonderies ... Elles génèrent des relargages importants dans les effluents et l'atmosphère. Il existe aussi d'autres sources telles que les industries de transformation (métallurgie, galvanoplastie, tannerie,...).

Le secteur agricole utilise aussi des milliers de tonnes de métaux lourds chaque année comme impuretés dans les fertilisants phosphatés, composants des pesticides et surtout comme des micronutriments indispensables aux plantes [7].

I.3. LA TOXICITE DES METAUX LOURDS :

I.3.1. Notion du toxique :

Un toxique est tout facteur chimique ou biologique créant une source de pollution potentielle néfaste pour le développement normal des organismes vivants [1].

La toxicité peut être directement perceptible par la mort, l'apparition de malformations, de tumeurs, de difficultés de reproduction, la disparition de certaines espèces animales ou végétales, voir la perte des facultés de concentration et de réflexions ou la survenance de stress chez l'homme. Ces effets peuvent être décelés au niveau cellulaire par une dégénérescence des membranes, sur l'organisme entier, par une difficulté de se mouvoir ou sur l'espèce par une diminution du nombre d'individus et enfin sur tout le système écologique par un déséquilibre provoqué par la disparition de groupes vivants [1].

I.3.2. Modes de pénétration du toxique dans l'organisme :

Il existe en toxicologie 3 voies de contamination [8, 9]

- La voie respiratoire : contamination par la pollution atmosphérique.
- La voie trans-tégumentaire : par les tissus.
- La voie trophique : radicalaire chez les plantes, digestive chez les animaux.

Dans le cas des métaux lourds, la voie de contamination peut être respiratoire ou trophique. Dans notre cas, on s'intéresse surtout à la contamination par la voie trophique et spécialement celle apportée par l'eau.

I.3.3. Caractéristiques communes :

Pour être dangereux, les métaux lourds requièrent trois caractères indispensables [1, 9] :

- La toxicité ;
- La bioaccumulation : les organismes vivants constituent une chaîne alimentaire présentant des teneurs en polluants croissantes selon leur place dans la chaîne alimentaire (facteurs de concentration pouvant atteindre plusieurs dizaines de milliers)
- La rémanence (persistance) chimique et métabolique afin qu'ils ne soient pas détruits ni rejetés par l'organisme.

Les enzymes constituent le site d'action intracellulaire des métaux lourds. Leur effet majeur est l'inhibition de l'activité enzymatique. Cet effet résulte [6] :

- d'une interaction entre le métal et un groupe thiol de l'enzyme,
- d'un déplacement d'un cofacteur métallique essentiel à l'activité de l'enzyme,
- d'une inhibition de la synthèse de l'enzyme .

Dans la cellule, les métaux lourds se lient à différentes enzymes dont les activités sont vitales (enzymes de la chaîne respiratoire, enzymes protéolytiques des lysosomes). L'inhibition de ces enzymes entraîne des dommages cellulaires importants [6].

Dans certains cas, les dépôts du métal dans le noyau stimule la synthèse de l'ADN, de l'ARN, et des protéines entraînant la formation d'adénocarcinomes [6] .

I.3.4. Facteurs modulant la toxicité :

a. Niveau et durée de l'exposition :

Les effets des métaux sont liés au niveau et à la durée de l'exposition. En général, plus le niveau est élevé et la durée est longue, plus importants seront les effets toxiques. Les changements de dose et de durée d'exposition peuvent modifier la nature des effets toxiques [6]

Pour l'homme et les espèces animales cette toxicité peut être :

- **Aiguë** : due à l'absorption d'une dose généralement élevée d'une substance chimique entraînant un effet létal ou sub-létal.
- **Chronique** : due à une exposition à des doses faibles mais répétées pendant un temps plus au moins long provoquant des troubles à apparition progressive [9] .

b. Formes chimiques :

La forme chimique du métal détermine ses caractéristiques physicochimiques et donc l'organe cible sur lequel se manifeste sa toxicité . Un exemple remarquable est fourni par le mercure : les formes inorganiques sont essentiellement des toxiques rénaux, tandis que le méthylmercure et l'éthylmercure sont plus toxiques pour le système nerveux, car il sont lipophiles et passent facilement à travers la barrière hémato- encéphalique [6] .

L'équilibre de solubilité est influencé lorsque le pH tend vers de très faibles valeurs, c'est le cas de la solubilité de l'aluminium. Dans les cours d'eaux, on observe avec la diminution du pH une augmentation de la concentration en Al(III) dissouts, qui a un effet toxique sur divers organismes en particulier les poissons [10]. En 1998, l'analyse d'échantillons d'eau prélevés du réservoir de Sainte- Marguerite 2 (Québec) a montré que l'aluminium a atteint des concentrations préoccupantes pour la vie aquatique. Cette augmentation était accompagnée par une diminution du pH de l'eau [11]. Des pluies acides ont provoqué une diminution du pH au niveau des lacs en Scandinavie, au Canada et aux Alpes induisant une libération de l'aluminium dans le milieu (présent à l'état naturel dans les sédiments). L'augmentation de la concentration de l'aluminium dans l'eau a stérilisé ces lacs en tuant tous les poissons et les micro- organismes [12].

c. Facteurs physiologiques :

La sensibilité des animaux aux des métaux lourds semble être reliée à leur âge, les populations jeunes et âgées sont les plus touchées [6]. D'une manière générale, il semble que la toxicité accrue de certaines substances chez les personnes âgées provient surtout du fait que l'élimination rénale et hépatique deviennent moins efficaces avec l'âge [13] .

I.3.5 Effets toxiques généraux :

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

a. Cancérogénicité : De nombreux métaux comme l'arsenic sont considérés comme cancérogènes, d'autre comme le cadmium sont des cancérogènes probables [6]. Lors d'autopsies faites sur des défunts morts du cancer, on a pu trouver une quantité trop élevée de mercure au cœur des tumeurs.

Le traitement par injection de DMPS (un chélateur créé en URSS pour soigner les mineurs intoxiqués par les métaux lourds lors de la catastrophe de Tchernobyl) a fait disparaître des tumeurs multiples, mammaires et au niveau du bassin au bout de quatre mois. Toutes ces observations démontrent l'implication des métaux lourds comme cofacteurs de développement des tumeurs [14] .

b. Action sur le système immunitaire : L'exposition à certains métaux peut entraîner une inhibition des fonctions immunitaires et des réactions d'hypersensibilité. Ils peuvent augmenter le pouvoir infectieux de certains virus, bactéries et champignons ; c'est le cas des viroses occasionnées par le zinc chez les poissons [15], les herpès et les candidoses occasionnées par le mercure chez l'homme [14].

c. Action sur le système nerveux : Le système nerveux est une cible fréquente des métaux lourds. En règle générale, tous les métaux sont neurotoxiques, cependant la neurotoxicité est conditionnée par la forme hydrophobe du métal [6]. Pour le système nerveux central, les métaux lourds peuvent engendrer les symptômes suivants : irritabilité, peur, nervosité, inquiétude, instabilité émotionnelle, perte de confiance, timidité (symptômes principaux chez les adolescents), indécision, perte de la mémoire immédiate, insomnies, et dépression [14]. Selon la relation dose-réponse, les symptômes neurologiques varient du fourmillement, tremblement des mains, et rétrécissement du champ visuel jusqu'aux troubles de coordination (ataxie), surdité, convulsions et coma; dans ce dernier cas, des atteintes importantes des neurones sont enregistrées : dégénérescence des axones, des cellules de Schwann, suivie d'une démyélinisation [6].

Un lien a été établi entre le mercure, l'aluminium et la maladie d'Alzheimer ; l'autopsie révèle que les personnes décédées de cette maladie présentent quatre fois plus de dépôts de mercure et deux fois plus de dépôts d'aluminium dans leurs cerveaux que dans ceux des sujets normaux. [14] .

d. Action sur le rein : Le rein en tant que principal organe d'élimination, est aussi fréquemment un organe cible. Dans ce cas la néphrotoxicité est conditionnée par la forme hydrophile du métal. Le métal affecte surtout les cellules des tubes proximaux, provoquant l'excrétion urinaire de protéines de faible poids moléculaire, d'acides aminés et de glucose [6].

e. Atteinte respiratoires : Les poumons en tant que porte d'entrée pour les vapeurs du métal, sont les principaux organes cibles lors de l'exposition professionnelle. L'atteinte peut aller d'une irritation et une inflammation des voies respiratoires jusqu'aux atteintes alvéolaires et les carcinomes [6].

f. Atteinte cardiovasculaire : caractérisée par une arythmie due aux dépôt des métaux lourds dans les nerfs qui commandent l'activité cardiaque ; ainsi que des problèmes de pression qui, généralement, disparaissent après six mois de traitement par le DMPS (Chélateur) [14] .

g. Atteinte digestives : Ces effets se manifestent lors des toxicités aiguës. Après ingestion, les métaux lourds provoquent des crampes abdominales, des vomissements, diarrhées sanglantes avec ulcérations et nécroses du tractus gastro- intestinal. Une intoxication massive peut engendrer dans certain cas (cas du Bore) une déshydratation et un état de coma convulsif [9].

En plus de ces effets généraux, nous pouvons citer:

- les atteintes hépatiques occasionnées par l'arsenic et le cuivre ; avec jaunisse comme premier signe clinique suivie ensuite de cirrhose et d'ascite [6]
- les atteintes osseuses (ostéomalacie) due aux cadmium, aluminium ; caractérisées par des pseudo-fractures multiples au niveau du tibia, des omoplates et du bassin. Ces atteintes sont dues à un déséquilibre de la balance calcique et phosphorique dans l'organisme [15].
- les atteintes hématopoïétiques provoquées essentiellement par le plomb, dues à une inhibition de la machinerie enzymatique responsable de la synthèse de l'hème, constituant essentiel de l'hémoglobine [6] .
- les effets mutagène et tératogène probablement engendrés par le Cadmium [15].

Une étude réalisée sur les renards de la ville révèle que ces derniers sont en mesure de concentrer les métaux lourds (Cd, Pb, Cu, Zn) et que ces animaux conviennent pour mettre en évidence ces substances avant que des intoxications chroniques n'apparaissent dans la population humaine [16].

La contamination des plantes par les métaux lourds provient de l'eau d'irrigation. Le pH du sol est un facteur déterminant de la phytotoxicité. En effet, plus le sol est acide plus l'absorption est importante. Une fois absorbés, les ions métalliques se concentrent surtout au niveau des feuilles entraînant une mortalité des jeunes plants. Les légumes contaminés constituent un apport constant en métaux lourds dans l'alimentation humaine, entraînant l'apparition de toxicités chroniques [17, 18]. En augmentant le pH du sol, un chaulage suffit pour atténuer la toxicité de certains ions métalliques (Cu, Zn, Al, Mn), mais ne l'élimine pas complètement [18]. Pour résoudre ce problème, une phytoremédiation peut être utilisée pour extraire biologiquement les métaux du sol. Cette méthode consiste à l'usage de certaines espèces végétales (*Thlaspi caerulescens*, *Brassica juncea*) capables de se développer dans les sols pollués en absorbant l'excès en métaux [17, 19].

Sur le plan écologique, les métaux lourds peuvent provoquer (à certaines concentrations) une réduction considérable de la microflore des cours d'eaux (bactéries et protozoaires).

A fortes concentrations, les ions métalliques (Cd, Cr, Ni, Cu, Zn) réduisent la croissance de certaines algues unicellulaires (*Chlorella sorokiniana*, *Chlorella vulgaris*, *Selenastrum capricornutum*). La concentration qui occasionne 50 % de réduction de la croissance varie selon le métal et selon l'espèce [15].

Dans un système combiné de plusieurs métaux, la toxicité résultante varie selon la combinaison et selon la concentration des métaux constitutifs du système. Nous pouvons avoir : une additivité, un synergisme ou un antagonisme. A fortes concentration, le zinc inhibe la toxicité du Cadmium et Cuivre pour l'algue marine *Phaeosactylum trinitum*. Cet effet antagoniste est expliqué soit par l'interaction compétitive des ions métalliques à la surface cellulaire, ou par l'incapacité du cadmium à remplacer le zinc dans certaines enzymes, lorsque ce dernier se trouve à des concentrations élevées [20].

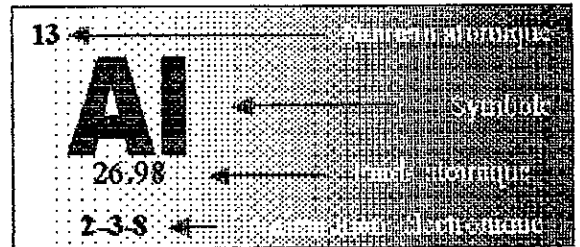
Vis à vis des organismes aquatiques, la toxicité des éléments métalliques est influencée par plusieurs facteurs : la forme du métal dans l'eau, l'anion associé, les effets antagonistes ou synergiques des autres cations, le pH, la dureté de l'eau, la température, la concentration en oxygène dissout et en gaz carbonique, le temps d'exposition et enfin l'organisme exposé lui-même et son stade de développement.

Les principaux organismes aquatiques ciblés par les métaux lourds sont les huîtres les escargots et les poissons. La toxicité affecte la vie, le comportement de l'espèce, ainsi que sa reproduction. Elle touche à des degrés différents tous les stades du développement : l'adulte, la larve et l'œuf (Embryon) [15].

I.4. ALUMINIUM :

I.4.1. Définition :

L'aluminium occupe une place importante parmi les métaux non ferreux, il appartient au groupe IIIA de la classification périodique.



Son nom dérive du latin *alumen*, qui signifie amer. Il lui a été attribué à cause du goût amer de la pierre d'alun utilisée dans l'antiquité comme agent hémostatique et agent de purification des eaux, lors de la teinture de la laine et lors du tannage [21].

Longtemps considéré comme précieux et rare, cet élément et en fait l'un des 8 éléments les plus abondants dans la croûte terrestre, il représente environ 8 % de celle-ci [22] se situant en 3^{ème} position après l'Oxygène et le Silicium [23]. Dans la nature l'aluminium n'existe pas à l'état natif, en tant que métal mais sous forme d'oxyde d'aluminium (corindon: Al_2O_3 , Bauxite : $AlO_x(OH)_{3-2x}$ $0 < x < 1$) ou d'aluminosilicate, formant un certain nombre de minéraux tels que : l'argile, le granite, le feldspath, le mica... [24].

I.4.2. Caractéristiques physico-chimiques :

L'aluminium est un métal de couleur blanc argenté, malléable et de faible densité, il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. L'affinité de l'aluminium pour l'oxygène est telle qu'il est rapidement recouvert d'une couche protectrice d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) qui lui confère une grande résistance à la corrosion [22, 23].

La spéciation chimique de l'aluminium dans l'eau est d'un intérêt particulier car elle détermine sa mobilité, sa biodisponibilité et sa toxicité. Le pH est l'un des facteurs qui déterminent la forme de l'aluminium dans l'eau. Dans l'eau brute contenant de faibles concentrations de composés organiques dissous, tels les acides humiques et fulviques, la courbe d'évolution de l'aluminium dissout en fonction du pH ressemble à une parabole avec un minimum de solubilité très prononcée se situant approximativement au pH 6.5. [25]. La solubilité de l'aluminium augmente à des pH moins élevés en raison de la formation de $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_2^+$, $Al(H_2O)_6^{3+}$ -souvent abrégés en Al^{3+} et parfois appelés aluminium libre. Le $Al(OH)_3$ solide est l'espèce prédominante à des pH se situant entre 5.22 et 8.8, alors qu'à des pH supérieurs à 9, l'espèce prédominante est le $Al(OH)_4^-$ et AlO_2^- , qui est soluble [26, 27] (Fig. 1).

Sa dimension relativement faible explique sa réactivité et son affinité importante vis à vis des groupements phosphoryles, carboxyliques et hydroxyles avec lesquels il forme des complexes peu solubles. Dans les systèmes biologiques l'aluminium est en compétition avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} [28].

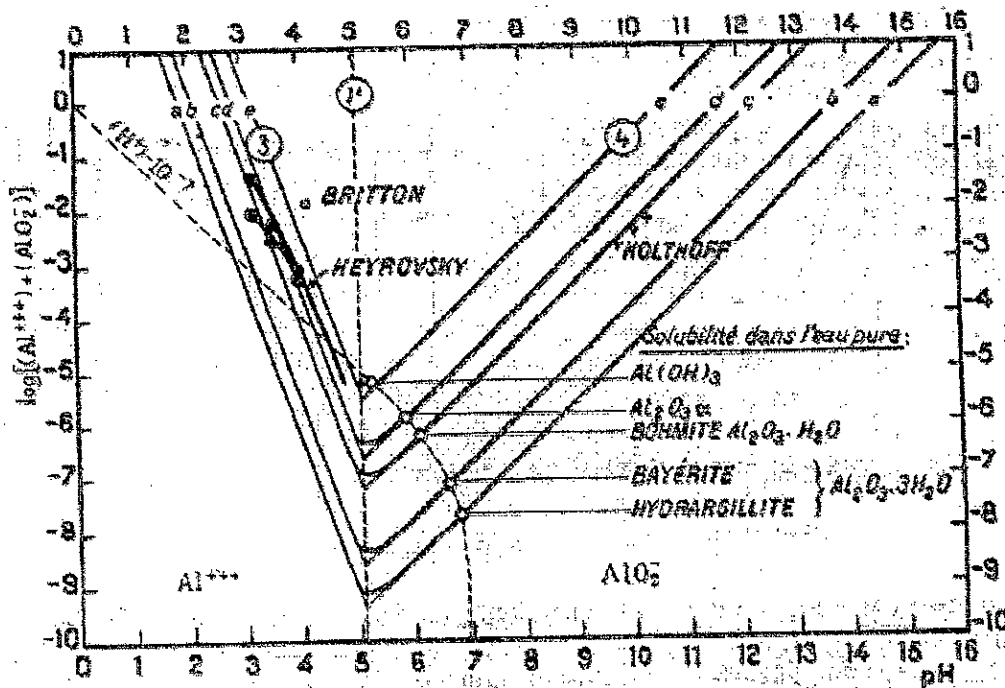


Figure 1 : Influence du pH sur la solubilité de Al_2O_3 et de ses hydrates [27].

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de l'aluminium [22, 29]

Propriétés	Valeurs
Numéro atomique	13
Masse atomique	26,98154
Etat d'oxydation	III
T° d'ébullition (°K)	2740
T° de fusion (°K)	933,45
Densité à 300°K	2,7
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Structure cristalline	cubique à faces centrées

I.4.3. Origine et apport alimentaire :

Pour la population générale, les principales sources d'aluminium sont d'origine alimentaire, l'homme ingère 5 à 20 mg d'aluminium quotidiennement [30] soit par les aliments lorsqu'il est utilisé en tant qu'additif (dans les fromages, produits en poudre sèche et les biscuits), en tant que boisson (thé), ou en tant qu'emballage pouvant contaminer des aliments acides, soit par l'eau de boisson renfermant des teneurs élevées en cet élément, le plus souvent à cause des sels d'aluminium ajoutés comme agent clarifiant dans la purification des eaux [31, 32]. En médecine, des dérivés d'aluminium sont utilisés dans des préparations d'antiacides (hydroxyde d'Aluminium), d'antidiarrhéiques, en tant qu'adjuvants de vaccins et fixateur des phosphates dans les cas d'insuffisances rénales prolongée [22, 33].

I.4.4. Toxicocinétique :

L'absorption digestive de l'aluminium est faible, elle est augmentée par la consommation d'aliments acides (agrumes, acide citrique) et diminuée par la présence de phosphate et silice en formant des complexes même à pH faible. Dans le plasma, il est lié à 80 % aux protéines sériques, principalement l'albumine et la transferrine. Le reste est lié au citrate. L'Aluminium ne semble pas être un oligo-élément essentiel. Son excrétion est principalement rénale. Dans les conditions normales, le rein est capable d'éliminer la totalité de l'aluminium absorbé [30, 31]. Cependant, chez les individus atteints d'une dysfonction rénale ou lorsque l'exposition est prolongée, le tissu osseux constitue le principal site de déposition de l'aluminium absorbé mais il peut également se stocker dans le foie, la rate, le rein, le cerveau, les muscles, la moelle osseuse, les glandes thyroïdes et parathyroïdes [23, 29]. A côté de l'élimination urinaire, il existerait une excrétion biliaire, qui joue un rôle non négligeable dans l'élimination d'une surcharge aluminique [31].

I.4.5. Toxicité :

L'aluminium est un élément très réactif vis à vis de groupements chimiques dont les fonctions sont vitales pour la cellule. Sa liaison de plus, est extrêmement stable et difficile à déplacer. Sa petite taille, la stabilité de sa liaison avec les ligands, sa compétition au niveau des sites actifs avec des éléments tels que le Mg^{2+} , le Ca^{2+} , le Zn^{2+} , et le Fe^{2+} , le rend potentiellement toxique pour la cellule [28].

A l'échelle cellulaire, l'excès d'aluminium soluble dans le cytoplasme pénètre dans les lysosomes et y précipite sous forme d'un phosphate d'Aluminium insoluble du fait de la présence des phosphatases acides. Néanmoins, la cellule rénale ayant concentré cet élément peut aisément s'en débarrasser en libérant les précipités dans la lumière du néphron qui peuvent s'éliminer avec le flux urinaire. Cependant lorsque ce même phénomène a lieu dans d'autres cellules dont la situation anatomique ne permet pas l'excrétion, il peut être alors nocif, car l'aluminium peut s'accumuler progressivement jusqu'à formation de dépôt volumineux incompatibles avec le bon fonctionnement, voire la survie de ces cellules. Lorsqu'en plus la variété cellulaire concernée ne se renouvelle pas ou très peu, cas des cellules cérébrales et cardiaques, il peut s'ensuivre une destruction de l'organe correspondant [21].

De nombreuses études ont montré que des teneurs en aluminium supérieures à 110 µg/l dans l'eau de boisson peuvent avoir un rôle dans l'apparition de la maladie d'Alzheimer chez des sujets âgés [31]. L'usage de la desferroxamine, chélateur de l'aluminium ralentit la progression de la démence chez ces patients [28]. L'aluminium est aussi accusé dans deux maladies neuro-dégénératives sévères : la sclérose latérale amyotrophique et la maladie de parkinson [34]. Chez les insuffisants rénaux soumis de façon chronique à la dialyse rénale et absorbant des gels d'alumine, l'intoxication aluminique conduit à 3 pathologies [31, 30]:

- **L'encéphalopathie** : Caractérisée par des troubles neurologiques (troubles du langage, détérioration intellectuelle, crises convulsives, perturbations psychologiques).
- **L'ostéomalacie** : Elle s'exprime par des douleurs osseuses et des fractures spontanées dues à des décalcifications. Cette ostéomalacie résiste au traitement par la vitamine D.
- **L'anémie** : Due à une inhibition de la synthèse de l'hémoglobine en entrant en compétition avec le fer pour sa liaison à la transferrine. Il est intéressant de signaler qu'une supplémentation correcte en fer, sans réduction des apports d'aluminium, ne corrige pas l'anémie .

Une dose de 88 mg/l de $AlCl_3$ peut entraîner la mort de quelques poissons au bout d'un temps d'action plus ou moins long ; avec 132 mg/l d' $AlCl_3$ la plupart des poissons périssaient au bout de quelques heures. Dans une eau douce, l'aluminium exerce une action toxique à la concentration de 0,1 mg/l au bout d'une semaine. D'autres auteurs indiquent comme limite de toxicité des concentrations comprises entre 0,5 et 10 mg/l d'aluminium [7].

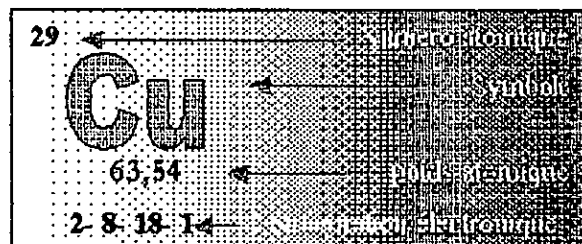
Chez les végétaux, l'action toxique de l'aluminium sur les germes de citrouille, de maïs, d'haricots, de riz et de blé a été observée dans des sols acides provoquant ainsi une baisse de l'absorption de l'acide phosphorique. Chez l'orge et le millet, les effets nuisibles apparaissent à une concentration de 1mg /l induisant une intoxication des racines.

Chez les végétaux aquatiques, la présence de 0,005 à 0,01 % de sel d'aluminium provoque un affaiblissement et des troubles de l'assimilation. Le maïs cultivé en milieu aqueux avec des doses croissantes d'aluminium de 10^{-10} à 100 mg/l, a été affecté tant dans sa croissance que dans son rendement. A des valeurs de pH inférieur à 6,5, le sulfate d'aluminium produit un effet de ralentissement sur les processus d'autoépuration dans les cours d'eau. Le seuil de toxicité, pour les algues du genre *Senedesmus*, est de l'ordre de 1,5 mg/l. L'action toxique de l'ion d'aluminium sur *Daphnia magna* commence à se manifester vers 136 mg/l [7].

I.5. Cuivre :

I.5.1. Définition

Le cuivre ou Cuprum en Grec est un métal très anciennement connu (9000 ans avant J.- C.), peu abondant dans l'écorce terrestre (environ 0,068 %).



Le cuivre existe à l'état natif (métallique) ou sous forme d'oxyde Cu_2O (Cuprite), de carbonates $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (malachite), de sulfure Cu_2S (Chalcosine) et surtout de chalcopryrite CuFeS_2 . [24]

Dans la nature, il est répandu dans les roches basaltiques et dans les schistes ; les granites sont très pauvres en cet élément [31].

I.5.2. Caractéristiques physico-chimiques :

Le cuivre est un métal de couleur naturelle rose saumon, mais il apparaît souvent rouge par suite de son oxydation superficielle. Il se cristallise dans le système cubique à faces centrées. C'est un métal ductile, malléable possédant une excellente conductivité électrique. [24]

Le cuivre appartient au groupe IB de la classification périodique des éléments. Il présente deux degrés d'oxydation possibles Cu (II) et Cu (I). Il existe également une forme instable du cuivre (III). En solution aqueuse le cuivre se trouve surtout sous la forme Cu(II), selon le pH, la température, la présence de bicarbonate et de sulfure et la possibilité de former des ligands avec des espèces organiques comme les acides humiques, fulviques et aminés, certains polypeptides et détergents [35]. Certains sels de cuivres (II), notamment le chlorure, le nitrate et le sulfate ; sont solubles à un pH faible, dans des conditions oxydantes.

En solution aqueuse, lorsque la solution devient basique (pH 9), on constate une précipitation d'oxyde cuivrique CuO et d'hydroxyde cuivrique $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ces composés se dissolvent progressivement en donnant l'ion HCuO_2^- et CuO_2^{2-} en solution fortement basique (pH supérieur à 9) [27]. Les principales propriétés physico-chimiques sont indiquées dans le tableau 2 :

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du Cuivre [36]

Propriétés	Valeurs
Numéro atomique	29
Masse atomique	63,54
Etat d'oxydation	II et I
T° d'ébullition (°K)	2000-2310
T° de fusion (°K)	1083
Densité à 1200 °K	8.3168
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
Structure cristalline	cubique à faces centrées

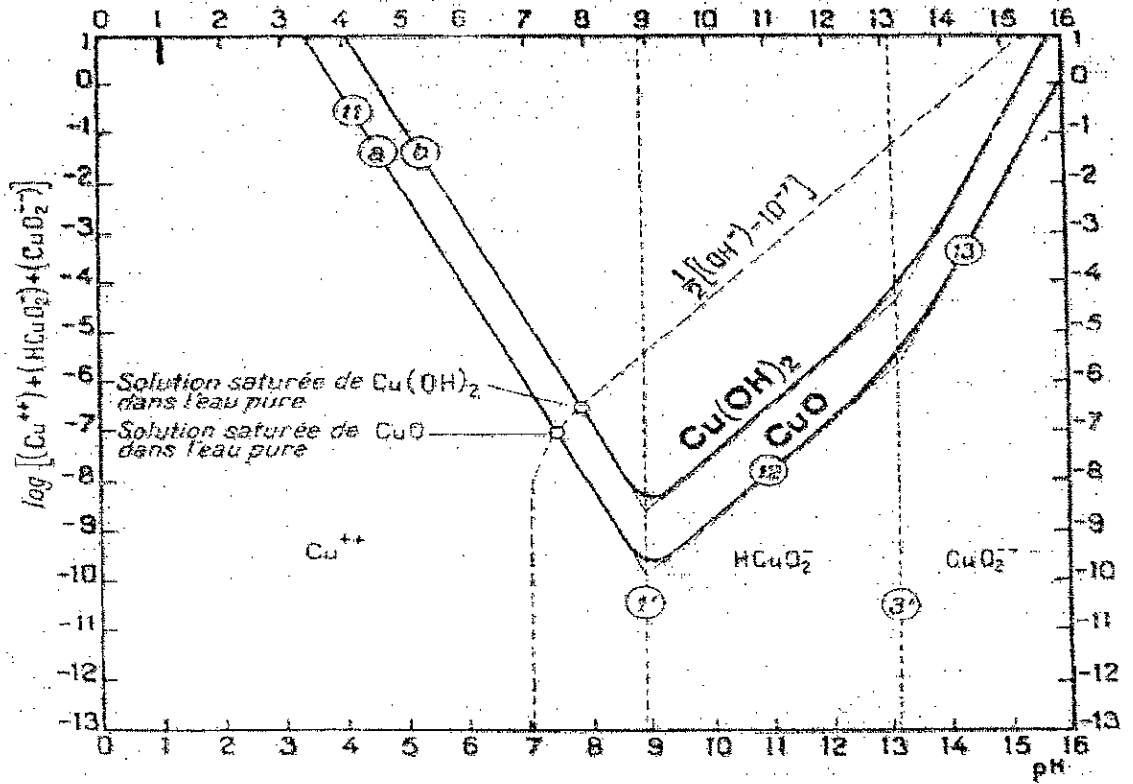


Figure 2 : Influence du pH sur la solubilité de CuO et de $Cu(OH)_2$ [27]

I.5.3. Origine et apport alimentaire :

Le cuivre est un élément essentiel de l'alimentation des mammifères. Il est un cofacteur important d'un grand nombre de protéines enzymatiques (la dopamine- β - hydroxylase, histaminase, lysyl oxydase, tyrosinase, superoxyde dismutase, cytochrome oxydase et céruloplasmine). Son rôle biologique est du à la solidité des chélates qu'il forme avec les substances biologiques actives et à ses propriétés catalytiques oxydo- réductrices qui sont dues à son changement de valence Cu^+/Cu^{2+} . Il intervient surtout dans les oxydations terminales visant à la fixation d'oxygène moléculaire sur certains composés[31].

Les concentrations du cuivre dans les divers produits alimentaires sont variables, Certains aliments comme les mollusques (huîtres), les abats, les noix, les haricots secs, la vigne séchée et les fruits à noyau ainsi que le cacao sont particulièrement riches en cuivre. La teneur en cuivre de ces aliments peut varier de 20 et 400 $\mu g/Kg$. [37]. La source de cuivre la plus importante est l'eau de boisson. L'eau distribuée contient considérablement plus de cuivre que l'eau provenant de la source originale à cause de la dissolution de la tuyauterie en cuivre. Les eaux douces de faible pH et conductivité sont plus corrosifs que les eaux dures [38].

Vu son rôle biologique, la carence en cuivre peut provoquer divers maladies (Anémie, perturbations cardio - vasculaires...), mais lorsque sa concentration devient élevée, des effet toxiques apparaissent ; il sont dus à la sur- expression des cupro- enzymes ou à l'inhibition des autres métalloprotéines (effet de compétition).

I.5.4. Toxicocinétique : [31]

a. Absorption : se fait au niveau de l'estomac et l'intestin grêle. Son passage dans la circulation se fait grâce à des protéines vectrices : *les métallothionéines*. Le cadmium, le zinc et le molybdène inhibent l'absorption du cuivre.

b. Transport : le cuivre est véhiculé dans la circulation par l'albumine et les amino-acides (histidine, Thréonine). Il est incorporé au niveau des hépatocytes grâce à des récepteurs spécifique à l'Albumine.

Dans les hépatocytes :

- 50% du cuivre incorporé est lié aux métallothionéines.
- 20% se lie à la chromatine et un polypeptide intra- mitochondrial ;
- 20% est excrété par voie biliaire ;
- 10% est lié irréversiblement aux métallo-enzymes : cytochrome oxydase et céruloplasmine qui est relarguée dans le plasma.

Le cuivre quitte le foie lié à la céruloplasmine (90%-95% du cuivre plasmatique), le reste est lié à l'Albumine et les aminoacides.

c. Excrétion : Elle est majoritairement biliaire, le reste se fait à travers la salive, les sécrétions gastriques et pancréatiques et finalement la sécrétion urinaire (4%) sous forme liée aux Aminoacides.

I.5.5. Toxicité :

Le foie joue un rôle important dans le métabolisme du cuivre, il est le lieu de stockage de distribution et d'élimination. Un risque d'atteinte cirrhotique a été rapporté lorsque l'exposition au cuivre (eau contaminée contenant plus de 1mg/l) s'effectue dans les premiers mois de la vie [23]. La surcharge hépatique en cuivre est assez classique dans les atteintes hépatiques (411µg/g), elle est d'abord lysosomiale jusqu'à la rupture du lysosome entraînant une nécrose hépatique.

Bien que la plus grande partie du cuivre soit éliminée par voie biliaire, une surcharge en cuivre entraîne une fuite rénale augmentée de la forme ultrafiltrable, ce qui provoque une nécrose des cellules rénales avec une surcharge du noyau et rupture des lysosomes [31].

L'hypertension est la manifestation la plus commune de l'hypercuprémie: La race noire est plus sensible, car la mélanine possède la propriété de fixer les métaux lourds. Les femmes pré-éclampsiques présentent une augmentation du cuivre placentaire [31].

En excès, le cuivre provoque un syndrome schizophrénique et des troubles psychosomatiques. L'insomnie des adultes et le sommeil léger des personnes âgées sont probablement induites par des hypercuprémies. Cette insomnie est corrigée par la supplémentation en zinc, Manganèse et Vitamine- C [31].

Sur le plan activité enzymatique, une concentration élevée en cuivre provoque une dégradation accrue d'un neuro-transmetteur: l'Histamine par sur-induction de l'Histaminase et la Céruloplasmine (Cupro- Enzymes) [31].

Les sujets atteints d'une maladie génétique, syndrome de Wilson, sont d'avantage menacés par les effets toxiques d'une ingestion chronique de doses élevées (>5mg/j). Ce syndrome se traduit par un trouble du métabolisme du cuivre caractérisé par :

- un abaissement du cuivre et la céruloplasmine plasmatique.
- une diminution de l'élimination biliaire avec une augmentation du cuivre urinaire.
- Une accumulation du cuivre principalement dans le foie. Ce qui entraîne des troubles multiples : hépatiques, nerveux, rénaux et oculaires (anneau cornéen) [31].

La norme européenne concernant le cuivre dans les eaux de boisson est de 0,05 mg/l. La norme américaine est de 1 mg/l. Cette teneur en cuivre dans l'eau de consommation est réglementée non pas pour des raisons de toxicité mais parce que sa présence pour des concentrations qui dépassent 1 mg/l confère à l'eau un goût amer qui le rend pratiquement inconsommable [7, 39].

Chez les animaux, la toxicité se déroule en deux phases :

- Le cuivre s'accumule plus ou moins lentement dans le foie jusqu'à apparition d'une crise hémolytique.
- La deuxième phase est caractérisée par la libération brutale du cuivre hépatique dans le sang avec apparition d'hémolyse intense, la plus part des animaux meurent peu de temps après un état d'ictère [31] ; Le mouton est le plus sensible, alors que le rat est l'espèce la plus résistante [40].

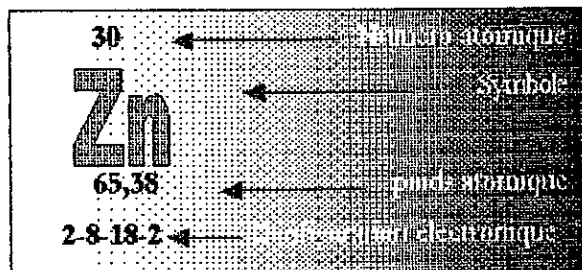
Une concentration de cuivre de 0,1 mg/l suffit à réduire la photosynthèse d'une algue géante de 50% en deux à cinq jours et de 70% en sept à neuf jours. L'accumulation du cuivre dans les algues résulte d'une augmentation des ions cuivre Cu^{2+} liés à la membrane cellulaire, entraînant une augmentation de la perméabilité de celle-ci, et en conséquence une sortie excessive de potassium K^+ [39].

Le cuivre apparaît toxique vis-à-vis des micro-organismes. Des concentrations de cuivre aussi petites que 0,1 à 0,5 mg/l sont toxiques pour les bactéries [8, 39].

I.6. Zinc:

I.6.1. Définition :

Le zinc est un élément abondant qui constitue 0,004% de la croûte terrestre. La forme minérale la plus commune est la sphalérite (ZnS), qui est souvent associée aux sulfures de certains autres éléments



tels que le plomb, le cuivre, le cadmium et le fer. Le zinc se rencontre aussi sous forme de calamine (Zn CO₃) dans les sédiments carbonatés ; les autres formes du zinc sont habituellement des produits d'oxydation de la sphalérite [41, 42] .

I.6.2. Caractéristiques physico-chimiques :

Le zinc fait partie du groupe IIB. C'est un métal blanc bleuâtre, un peu moins dense que le fer. Il est ductile et malléable entre 100 et 150°C et devient cassant au dessus de 200°C ainsi qu'au dessous de 5°C. A température ordinaire, l'air et l'humidité altèrent peu le zinc. Grâce à la présence simultanée de l'oxygène, du gaz carbonique et de la vapeur d'eau, le zinc se recouvre d'une mince couche d'hydrocarbonate qui protège le reste du métal [36] .

En solution aqueuse, le zinc a tendance à former des complexes covalents avec les molécules d'eaux pour donner des ions tétrahydratés. Lorsque la solution devient basique, on constate une précipitation de l'hydroxyde de zinc (ZnOH₂) ; en solution fortement basique, ce composé se dissout en donnant l'ion zincate qui peut exister sous forme ZnO₂⁻ ou HZnO₂ [15, 27].

Les principales propriétés physico-chimiques sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du zinc [15]

Propriétés	Valeurs
Numéro atomique	30
Masse atomique	65,38
Etat d'oxydation	II
T° d'ébullition(°C)	907
T° de fusion (°C)	419
Densité (90°C)	7,14
Configuration électronique	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ²

I.6.3. Origine et apport alimentaire :

Le zinc est un élément essentiel pour tous les organismes vivants. Il constitue un cofacteur pour plusieurs métalloenzymes des voies métaboliques majeures, incluant la synthèse et la dégradation des carbohydrates, lipides, protéines et acides nucléiques. Près de 200 enzymes sont zinc-dépendantes (fructose 1.6-diphosphatase, carboxypeptidase) [43] .

La dose quotidienne de zinc varie selon l'âge et le sexe : elle est estimée de 2mg/j pour les bébés, de 3 à 7 mg/j pour les enfants jusqu'à l'âge de 12 ans, de 8 à 9mg/j à partir de 13 ans et de 12-15mg/j pour l'Adulte. Les besoins en Zinc augmente avec la variation de l'état physiologique (grossesse et allaitement) [44] .

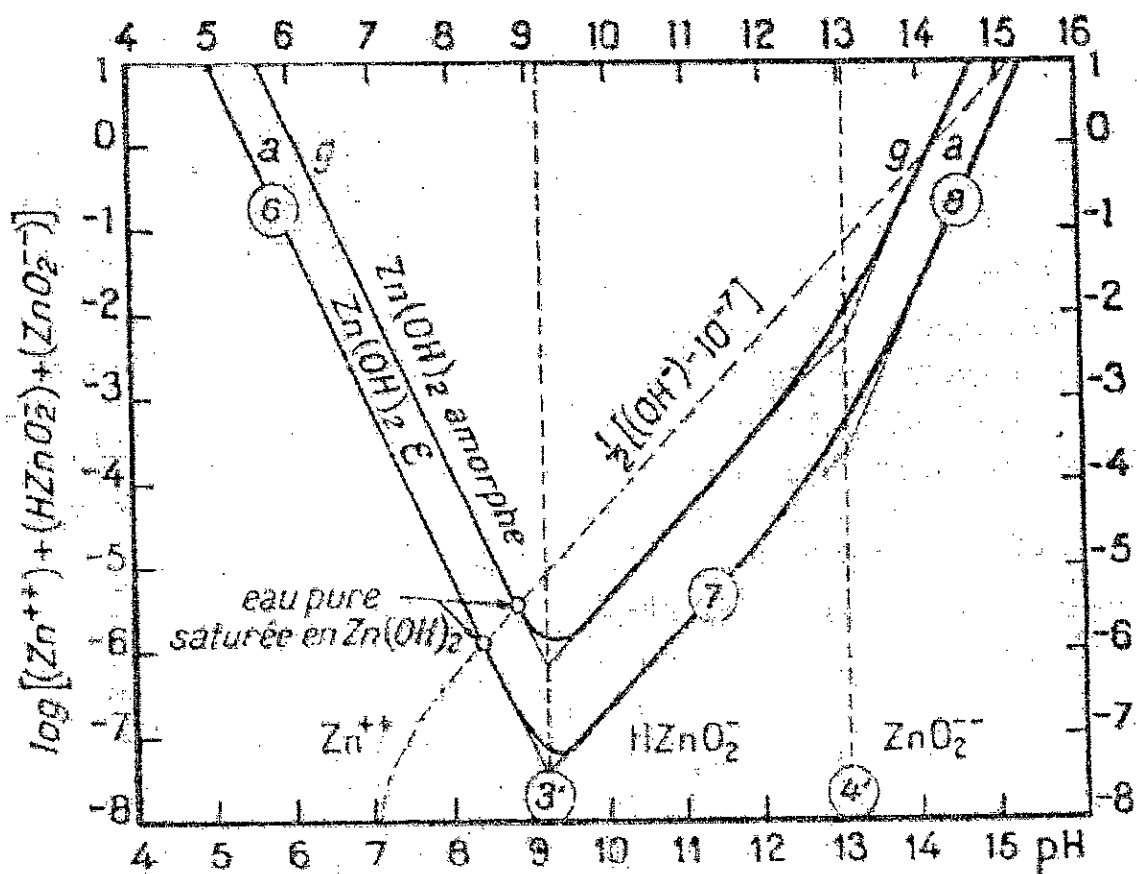


Figure 3 : Influence du pH sur la solubilité des hydroxydes de zinc [27]

Les aliments constituent la source la plus importante de Zinc. Les eaux de surface renferment rarement des concentrations de Zinc supérieures à 0.1 mg/l, alors que l'eau du robinet peut renfermer une teneur beaucoup plus grande à cause de l'utilisation du zinc en plomberie. L'eau contenant des concentrations de zinc supérieures à 5.0 mg/l prend un goût indésirable à cause de son astringence et peut devenir opalescent et former une pellicule grasseuse après ébullition. L'objectif de qualité esthétique pour le zinc dans l'eau potable recommandé par l'OMS est donc $\leq 5.0 \text{ mg/l}$ [44].

I.6.4. Toxicocinétique : [44, 45]

a. Absorption : Le zinc est absorbé dans l'intestin grêle par un mécanisme à médiation par un vecteur : l'absorption augmente avec l'apport alimentaire jusqu'à un taux maximal indiquant la saturation de tous les vecteurs (moyenne de 33%) ; elle est diminuée par l'ingestion des phytates, calcium, Fer, Etain (en concentration élevée) et Cuivre (en concentration élevée).

b. Répartition : Arrivé à l'appareil circulatoire 80 à 90 % du zinc sanguin se lie à l'anhydrase carboniques des érythrocytes, le reste se lie à l'Albumine, l'Alpha-2-globine et les Acides aminés libres. Une faible portion existe sous forme ionique. La forme liée à l'Albumine assure son transport jusqu'au foie. Les autres tissus ayant une forte teneur en Zinc sont les os, les reins, le pancréas, la rétine et la prostate (liée aux phosphatase acides).

c. Elimination : Elle est :

- soit digestive : cette voie concerne le Zinc non absorbé, le zinc endogène sécrété dans le tube digestif, et le zinc issu de la desquamation des cellules muqueuses.
- soit urinaires (forme libre et liée aux Acides aminés)
- soit à travers la peau via la sueur (0.5mg/l).

I.6.5. Toxicité :

Contrairement à l'exposition professionnelle, aucune toxicité n'a été signalée pour le zinc d'origine alimentaire (aliments et eau), ceci est probablement dû sa faible absorption. Cependant, des effets tératogènes ont été signalés chez les moutons, ainsi qu'une rupture du métabolisme du cholestérol chez l'homme a été signalée lors de l'exposition chronique ; ces deux manifestations sont dues aux effets nocifs de forte concentration de zinc sur le métabolisme du cuivre. On a signalé que les réactions immunitaires seraient altérées chez l'homme par l'absorption de trop grandes quantités de zinc [44].

Parmi tous les organismes aquatiques, les poissons sont les plus sensibles au zinc. : des études ont montré que le zinc peut affecter leur reproduction, leur rythme natatoire et respiratoire (augmentation due à des lésions au niveau des branchies). Sur le plan immunitaire le zinc peut augmenter le pouvoir infectieux viral vis-à-vis des poissons ainsi qu'une diminution des globules blancs. Les poissons intoxiqués présentent une accumulation du zinc au niveau des organes surtout le foie et les reins [15].

Le zinc présente un effet toxique vis-à-vis des protozoaires et des bactéries : une concentration de 62.5 mg/l diminue de 50% la DBO₅ des cours d'eau. Il se produit un ralentissement des processus biologiques dans l'eau, se traduisant par une diminution de la respiration aérobie et une forte perturbation de l'assimilation de l'azote. L'appareil chlorophyllien des végétaux est détérioré et la croissance des algues est affectée [15, 8].

CHAPITRE II

Traitements des Rejets Industriels Liquides

L'industrie a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves pour trois raisons : pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau, qui permet de refroidir les installations, et pour les possibilités de rejets des effluents industriels.

Pendant des dizaines d'années, les fleuves ont hérité des rejets d'eaux résiduaires industriels, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières.

Les poussières produites par les minerais occasionnent en périodes de pluies des envasements nuisibles des cours d'eau, surtout lorsque le pH de l'eau est acide (pluies acides).

Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles (leur toxicité se développe par bioaccumulation). D'ailleurs, de petites quantités mesurées en microgrammes, par litre sont souvent compensées par un effet volume, compte tenu de l'importance des débits d'eaux résiduaires rejetées.

L'industrie est responsable de la quasi totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau. La nécessité de réduire ces rejets n'est plus discutée [2].

II.1 ORIGINE DE LA POLLUTION DE L'EAU PAR LES METAUX LOURDS :

II.1.1 Aluminium :

La production mondiale d'aluminium est de 28 millions de tonnes par an [10]. Le volume des eaux résiduaires provenant des industries d'extraction et de préparation de l'alumine à partir de la bauxite peut arriver jusqu'à 2000 m³ par jour selon la nature et l'importance des diverses usines, elles contiennent plus de 460 mg/l de substances minérales non dissoutes principalement oxyde d'aluminium, jusqu'à plus de 180 mg/l de soude et jusqu'à 80 mg/l de composés d'aluminium [7].

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

■ les industries métallurgiques de transformation de l'aluminium : fabrication d'alliage léger pour l'aéronautique, l'automobile, navires à grandes vitesses, la construction mécanique (moteurs de véhicules), matériaux de construction (fenêtres et portes) et conducteurs haute tension. Il sert à la fabrication de conteneur, d'ustensiles ménagers, de boîtes de conserves et d'emballage [30, 46, 47].

■ Les industries chimiques comme catalyseur, pigment, agent de tannage des peaux et mordantage des tissus. Il entre en composition d'abrasifs (émeri, corindon), d'encre, de ciment et d'explosif. [46], [30].

■ En industrie pharmaceutique, des dérivés d'aluminium (hydroxyde d'aluminium, phosphate d'alumine colloïdal) sont utilisés dans des préparations antidiarrhéiques et antiacides [23].

II.1.2 Cuivre :

Les eaux de surface peuvent contenir des composés de cuivre provenant d'eaux résiduaires des usines de galvanisation, d'unités de décapage et de placage, des industries électriques, des installations minières et de traitement de minerais, ainsi que des usines pour la fabrication de soie à cuivre [39].

II.1.3 Zinc :

Les composés de zinc entrent dans les eaux de surface par les eaux résiduaires, provenant des installations de galvanisation, de décapage, de traitement du zinc, les mines du zinc et du plomb, les raffineries du Zinc et du Cadmium, les engrais phosphatés et insecticides [15].

II.2 ETAT DE POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS EN ALGERIE [48] :

L'Algérie est aujourd'hui confrontée à de sérieux problèmes de pollution industrielle. Le parc industriel national est ancien et fréquemment polluant. En outre, le processus d'industrialisation s'est effectué dans des conditions ne tenant pas compte des impératifs écologiques.

On estime que les entreprises industrielles génèrent annuellement plus de 220 millions de m³ d'eau usée, en majorité déversée dans les enceintes portuaires. Le port d'Alger seul reçoit 53 % des charges polluantes ; suivi par les ports d'Oran (13 %) et d'Annaba (9 %), ces ports connaissent les pics les plus élevés des rejets chargés en métaux lourds. Des statistiques récentes montrent qu'en Algérie 5 ports dépassent les normes pour le mercure, 2 pour le plomb, 4 pour le cuivre, 4 pour le zinc et 1 pour le chrome.

Les cas d'industries générant ce genre de pollution sont nombreux : unité d'électrolyse de Zinc de Ghazaouet, industrie papetière de Mostaganem et Baba Ali, tanneries de Djelfa et Jijel, textile Draâ Ben Khedda, sidérurgie d'Annaba..., tandis que les capacités d'épuration des effluents industriels représentent environ 20 millions de m³/an, soit quelques 10 % du volume d'eau résiduaire .

II.3 TRAITEMENT DES REJETS CHARGES EN METAUX LOURDS

La pollution des eaux par les métaux lourds suscite une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Pour cela, il existe plusieurs méthodes classiques ou au stade expérimental qui réduisent de manière efficace les métaux lourds.

II.3.1 Les méthodes chimiques :

a. Traitement par neutralisation :

Il a pour but de ramener le pH d'une eau résiduaire acide ou basique à un pH d'environ 7,5 ou 8,5, ne présentant pas de danger dans les processus biologiques et provoquant la précipitation des métaux lourds sous forme d'hydroxydes très peu solubles ou en sels basiques permettant ainsi de les éliminer par précipitation. La neutralisation se fait par addition d'alcalis tel que : la chaux, soude caustique ou carbonate de sodium [49, 50].

La neutralisation des eaux usées industrielles s'avère généralement assez onéreuse, tant par les produits utilisés, que par les dispositifs assez élaborés nécessaires à la régulation, et par les risques de corrosion du matériel en contact avec les eaux et le produit de neutralisation [51].

b. Traitement par précipitation :

C'est une méthode très largement utilisée pour éliminer les composés solubles, le plus souvent minéraux contenus dans les rejets, en l'occurrence : les sels, les phosphates à l'origine de l'eutrophisation et les métaux lourds. Elle consiste à ajouter à l'eau résiduaire des agents précipitants tels que les sels de fer trivalents et les sels d'aluminium, avec ou

sans addition de chaux pour la correction du pH de manière à ce que le produit présente une solubilité aussi faible que possible et puisse de cette façon être séparé de l'eau sous forme précipitée [49, 52].

c. Traitement par oxydoréduction:

C'est une opération par laquelle on ajoute à l'eau contenant une substance à caractère oxydant ou réducteur une quantité suffisante soit d'un réducteur ou d'un oxydant de manière à réaliser un échange d'ions complet entre les deux constituants [52].

L'addition d'un métal réducteur (exemple le Fer) provoque la réduction des ions en solution (tel que Cu²⁺) sous forme métallique qui se dépose au même temps que le métal réducteur passe en solution sous forme ionique(Fe²⁺). Cette méthode est très simple du point de vue installation et surveillance, mais toutefois présente l'inconvénient de produire des eaux résiduaires très riches en fer [51].

II. 3.2 Les méthodes électrochimiques :

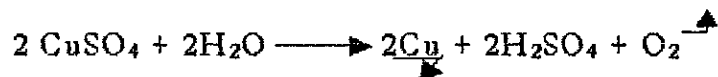
Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation améliorent de loin les performances des méthodes classiques :

a. Electrolyse :

Consiste à soumettre un liquide riche en ions à un champ électrique grâce à deux électrodes entre lesquelles on applique une différence de potentiel continue, les cations se déplacent vers l'électrode négative (cathode) tandis que les anions se dirigent vers l'électrode positive (anode) [53].

L'électro- obtention ou électrolyse d'une solution d'un sel métallique permet de récupérer à la cathode le métal à extraire, et dans les cas les plus favorables, de régénérer le réactif d'attaque à l'anode [54].

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



L'électrolyse peut être appliquée à la récupération du nickel, néanmoins l'efficacité du traitement est faible, permettant dans les meilleurs des cas la récupération de seulement de 65 à 70% du nickel présent dans les effluents traités [39].

b. Electrodialyse :

Permet d'extraire les ions contenus dans une solution par migration, sous l'influence d'un champ électrique à travers deux membranes l'une négative ; perméable uniquement aux cations et l'autre positive, perméable aux anions seulement [50, 53]. En disposant alternativement des membranes perméables aux anions et aux cations, on crée une série de compartiment à faibles et à fortes concentrations en sels. Cette technique n'élimine pas la pollution ; elle consiste à une concentration de l'effluent réduisant ainsi le volume de

l'eau résiduaire à traiter. Le traitement des membranes après colmatage augmente le coût de cette méthode [55].

c. L'électrocoagulation - floculation :

L'action du champ électrique a pour effet de mettre en mouvement les particules colloïdales chargées. Contrairement à ce qui se passe par agitation mécanique, ce sont les particules les plus petites et les plus chargées qui sont mises en mouvement [56].

II.3.3 Les traitements membranaires

a. Traitement par osmose inverse :

Consiste à appliquer à une solution concentrée une pression mécanique supérieure à la pression osmotique afin d'inverser le sens normal du flux à travers la membrane semi-perméable, ainsi de l'eau pure va passer dans le compartiment de la solution la moins concentrée, ce procédé est appliqué pour le traitement des effluents pollués par des ions métalliques [7, 50].

b. Electrodialyse :

Méthode déjà expliquée dans la partie « méthodes électrochimiques »

II.3.4 Les traitements physico-chimiques :

a. Traitement par échange d'ions :

Basé sur l'emploi de résines granulaires insolubles, présentant des radicaux soit à fonction acide R-H (échangeurs de cations), soit à fonction basique R-OH (échangeurs de d'anions), susceptibles d'échanger leurs ions H^+ ou OH^- contre des ions de même signe contenus dans l'eau à traiter. Ces échangeurs d'ions ne réalisent donc pas l'élimination ou la destruction des éléments toxiques mais ne font que les extraire et à partir d'une solution fortement diluée les amène à une forme infiniment plus concentrée. La capacité d'adsorption est toutefois limitée mais les échangeurs d'ions peuvent être régénérés. Le procédé donne des résultats d'autant meilleur que la teneur en impuretés dissoutes est plus faible, cependant il faut se méfier des ions polluants tels que le fer ou l'aluminium qui peuvent précipiter dans le filtre ou encore des matières colloïdales et en suspensions [49, 52, 57, 58]

b. La sorption :

b.1 L'adsorption : Elle est définie comme étant la propriété que possèdent certains matériaux de fixer à leur surface des molécules extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés. Le charbon actif reste de loin le plus utilisé dans le domaine du traitement des eaux grâce à sa surface développée. Elle est appliquée dans l'élimination de nombreux polluants et micropolluants tels que les phénols, les pesticides, les détergents et les métaux lourds ainsi que pour l'amélioration de la qualité organoleptique de l'eau en éliminant les matières organiques responsables du goût, des odeurs et des couleurs [57].

b.2 La biosorption : La biosorption se base sur la propriété que possèdent certains biomatériaux (bactéries, algues, champignons, végétaux...) à capter des ions métalliques (Pb, Zn, Cu...) et des radionucléides (uranium, thorium...) à leurs surfaces. La fixation de ces ions aux groupements chimiques fonctionnels des constituants de la paroi cellulaire aboutit à la formation de complexes organométalliques insolubles [59].

La biosorption est donc une méthode prometteuse pour l'élimination d'ions métalliques toxiques à partir des eaux usées, c'est un processus [60] :

- Rapide, ressemblant quelque part à l'adsorption et dans certains cas à l'échange d'ions.
- Peu coûteux vu qu'il ne dépend pas de la viabilité de la biomasse donc utilise des biomatériaux rejetés par les diverses industries.
- Capable de traiter de larges effluents métallifères contenant de faibles concentrations en polluants.
- Réversible donc possibilité de régénération après désorption.

Au contraire les méthodes physico-chimiques classiques de traitement des métaux toxiques peuvent engendrer dans certains cas des problèmes de salinité, de traitement des boues et une valorisation difficile de ces métaux. Comme elles semblent parfois être inefficaces ou très coûteuses, surtout à forte concentration en métaux [61].

Les résultats actuellement disponibles confirment l'intérêt technique et économique de la biosorption par rapport aux procédés classiques. Cette technologie peut à long terme remplacer ces processus conventionnels ou les compléter afin d'améliorer leur rendement [61].

De plus, l'utilisation des biomasses mortes offre certains avantages par rapport à celle des biomasses vivantes [59, 62] :

- Une culture délicate et coûteuse n'est pas nécessaire.
- La dose du toxique en contact avec la biomasse n'est pas limitée.
- Le temps de réaction est court du fait de l'absence d'un quelconque métabolisme écartant tous les procédés actifs d'accumulation.
- Les cellules mortes peuvent être régénérées après désorption d'où un aspect plus économique.
- La capacité d'adsorption est meilleure.

Selon Sautel (1991), le cadmium Cd^{2+} a plus d'affinité vis à vis des bactéries tuées au formol que des bactéries vivantes. La capacité d'adsorption passe de 12,5 mg/g dans le cas des bactéries vivantes à 23,8 mg/g dans le cas des bactéries mortes [4] .

II.4 NORMES DE REJET DES METAUX LOURDS :

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

Généralement tout effluent traité, indépendamment de son niveau d'épuration, doit avoir une température inférieure à 30°C (inférieure à 25°C pour un débit supérieure à 10l/s) et un pH compris entre 5,5 et 8,5. Il ne doit pas entraîner la destruction de la faune aquatique à 50 m en aval du point de rejet [53] .

Nous résumons dans le tableau suivant les normes de rejet des eaux résiduaires de l'activité du traitement de surface dans quelques pays industrialisés et en Algérie.

Tableau 4 : Teneurs limites des éléments à caractère toxique des rejets dans l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et l'Algérie [1, 63].

Paramètres de pollution	Concentration maximale (en mg/l)						
	France	Allemagne	Angleterre	Suisse	USA	Japon	Algérie
Aluminium	5,0			10			5,0
Cadmium	0,2	3,0	0,2 à 2,0	0,2	1,2	0,1	0,2
Chrome VI	0,1	0,5		0,1		0,5	0,1
Chrome III	3,0			2,0			3,0
Cuivre	2,0	1,0	0,5 - 5,0	0,1	4,5	3,0	3,0
Fer	5,0	2,0	5,0	1,0			5,0
Nickel	5,0	3,0	0,5 - 2,0	2,0	4,1	3,0	5,0
Plomb	1,0		0,5 - 2,0	1,0	0,6	1,0	1,0
Zinc				2,0	4,2	5,0	5,0

CHAPITRE III

Généralités sur les Streptomyces

III. 1. HISTORIQUE ET EVOLUTION DE LA TAXONOMIE [64] :

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

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

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

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

Mais les résultats les plus spectaculaires furent ceux obtenus après l'analyse des constituants cellulaires en acides aminés, en sucres et en acides mycoliques. Ces critères chimiques ont apporté beaucoup de changements et de clarté dans la systématique des Actinomycètes. Cette clarté fut encore accentuée par les travaux de certains auteurs sur la taxonomie numérique.

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

La souche étudiée est donc classée comme suit :

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

III.2. CARACTERES MORPHOLOGIQUES :

S. rimosus fait partie des Eubactéries mycéliennes : Actinomycètes, dont certains caractères les rapprochent des champignons en particulier une structure végétative de type mycélienne et un cycle de développement très apparenté [65].

En dépit de ces caractères voisins de ceux des champignons, les actinomycètes sont des bactéries avec une structure interne procaryote. Ils sont aussi sensibles aux bactériophages, sensibles aux antibiotiques antibactériens et résistants aux antibiotiques antifongiques. La dimension de leur cellule est celle des bactéries et non des champignons [65].

La morphologie joue un rôle majeur dans la distinction du genre *Streptomyces* des autres Actinomycètes sporulants et dans la caractérisation de ses espèces. Ce genre est formé d'hyphes végétatifs de 0,5 à 2,0 μm de diamètre produisant un mycélium extrêmement ramifié, rarement fragmenté et ne formant pas de structures particulières telles que : sclérotés, sporanges... [66].

A maturité, le mycélium aérien produit des chaînes de trois à plusieurs spores immobiles de type arthrospores d'environ 1,5 μm de diamètre, organe essentiel de la reproduction. Les arthrospores se forment par la septation et la désarticulation d'éléments des hyphes préexistants à l'intérieur d'une fine gaine fibreuse [66].

La capacité de survie des spores de Streptomycètes semble être plus grande que celles des hyphes. Les spores possèdent habituellement une paroi plus épaisse que celle des hyphes et sont plus hydrophobes par la présence de la gaine externe qui enveloppe la paroi des spores [66].

Les spores de Streptomycètes ont une surface chargée négativement exceptée à des niveaux de pH bas, un métabolisme endogène relativement faible et sont généralement plus résistantes à la chaleur que les hyphes correspondants [66].

Les caractères particuliers de l'espèce *S. rimosus* sont la formation de chaînes de spores spiralées à 57 % , quelques fois droites à flexueuses à 14 % et en forme de crochets ou de boucles plus ou moins enroulées et sans verticilles. La surface des spores est lisse, leur couleur est blanche ou jaune, l'envers est jaune-marron. Il n'y a pas production de pigments diffusibles, ni de mélanine. Le mycélium aérien est de couleur blanc-gris [66, 67]. Leur teneur en GC% varie de 69 à 78 %, ils sont ainsi classés parmi les bactéries Gram positives à haut GC % [66].

III.3. ECOLOGIE ET CYCLE DE DEVELOPPEMENT :

Les Streptomycètes sont largement distribués. Ils constituent une partie importante de la microflore tellurique [68]. La plupart sont des saprophytes stricts, d'autre parasitent les plantes ou les animaux. Leur rôle dans les environnements naturels reste peu connu, bien que leur nombre dans ces milieux soit élevé. Sols, fourrage et composts semblent être les réservoirs primaires des Streptomycètes. Ainsi, lorsque des substrats organiques, tels que des fragments de racines et d'hyphes d'algues mortes, sont disponibles, ils sont rapidement colonisés par le mycélium produisant des spores dès que les nutriments s'épuisent [66].

La production *in vitro* d'enzymes et la capacité de dégradation des Streptomycètes sont mieux connues, mais leur rôle écologique reste à élucider. Ils sont habituellement considérés comme étant les plus actives à plusieurs stades avancés de la décomposition de plantes ou d'autres matériaux jouant un rôle important dans l'épuisement de composés relativement complexes et de polymères résistants. Diverses souches dégradent : parois cellulaires du phloème, lignocellulose de l'herbe, bois tendre et bois dure. Ils peuvent également décomposer d'autres polymères naturels tels que la chitine, l'hémicellulose, la kératine, la pectine et le matériel des parois cellulaires algales, ils ont été impliqués dans la dégradation des herbicides, du plastique, de tannins poly phénoliques et des acides humiques [66].

Les Streptomycètes sont largement distribués dans les habitats aquatiques. Ils sont facilement isolés des eaux douces et spécialement des sédiments des rivières et des lacs, mais la possibilité qu'ils soient entraînés par le lessivage des sols avoisinants n'est pas à écarter [66].

Dans les retenus, où les eaux destinées à l'alimentation sont stockées pour être purifiées, la production de certaines substances à fortes odeur et goût de terre ou de moisi a été attribué aux Streptomycètes. La géosamine, la mucidone et le 2 méthyl-isobornéol, composés volatils associés à l'altération de la qualité organoleptique des eaux de consommation ont été isolés des cultures de *Streptomyces*. Il apparaît vraisemblablement que ces composés ne sont pas produits par les spores mais résultent d'un métabolisme secondaire subséquent à la croissance du mycélium. Le pouvoir de ces substances à générer des odeurs est très important vu que des concentrations infimes de l'ordre du dixième de ppb peuvent être décelées. Les poissons qui vivent dans un milieu imprégné, même faiblement de ces substances, peuvent les accumuler dans leur chair ; ils deviennent alors impropres à la consommation. Le charbon actif à une concentration d'environ 10 mg/l, est très efficace pour réduire ces goût et odeur terreuses [66, 69].

Le pouvoir pathogène expérimental des Streptomycètes ne se manifeste que rarement et est généralement nul [70].

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

croissance sur le substrat, le mycélium se développe verticalement. Le mycélium aérien produit des spores, probablement par suite de l'épuisement des éléments nutritifs [66, 71].

III.4. IMPORTANCE DANS LE DOMAINE INDUSTRIEL :

Les Streptomycètes ont un rôle très important dans le secteur pharmaceutique. De nombreux isolats produisent des substances intéressantes telles que les antibiotiques mais aussi des agents antifongiques, antiviraux, antiparasitaires, antitumoraux, insecticides et herbicides, des enzymes d'intérêt industriel (cellulases), des inhibiteurs d'enzymes et des immunomodulateurs [65].

Parmi ces substances, les antibiotiques sont ceux qui ont suscité le plus grand intérêt, environ 65 % des antibiotiques produits par des microorganismes le sont par des actinomycètes. Le plus grand nombre d'antibiotiques est produit par le genre *Streptomyces* (streptomycine, tétracycline, kanamycine, etc...), 50 à 70% des souches telluriques de *Streptomyces* sont capables de sécréter des antibiotiques[64].

III.5. LES CONSTITUANTS DU BIOSORBANT :

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

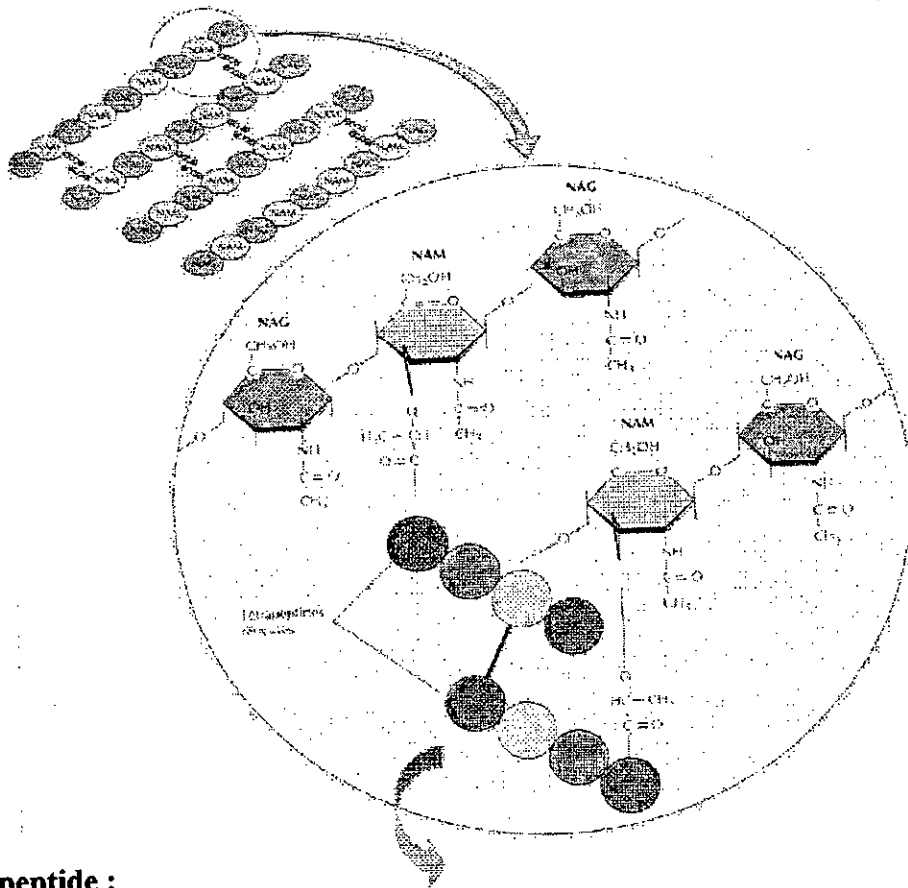
III.5.1. Paroi cellulaire des bactéries à gram positif :

La paroi apparaît être une sorte de réseau fibrillaire de structure discontinu. La paroi des bactéries Gram positives est en général la plus épaisse avec 15 à 100 nm et d'aspect plus homogène, elle représente 20 % du poids sec de la cellule bactérienne [65, 72].

III. 5.2. Peptidoglycane :

La paroi des bactéries Gram positives est majoritairement constituée par un hétéropolymère de polysaccharides associés à des peptides. Ce polymère complexe formé par l'assemblage d'une à deux centaines de millions de molécules dénommées : mucopeptide, ou encore peptidoglycane [72].

Il s'agit d'un glycosaminopeptide comportant une molécule de N-acétylglucosamine et une molécule d'acide N-acétylmuramique, reliées entre elles par une liaison β -glycosidique. L'acide muramique est en outre associé à une courte chaîne peptidique de quatre acides aminés appelée : tétrapeptide et formée de deux alanines, un acide glutamique et une lysine ou un acide diaminopimélique [72] (Fig. 4).



Tétra peptide :

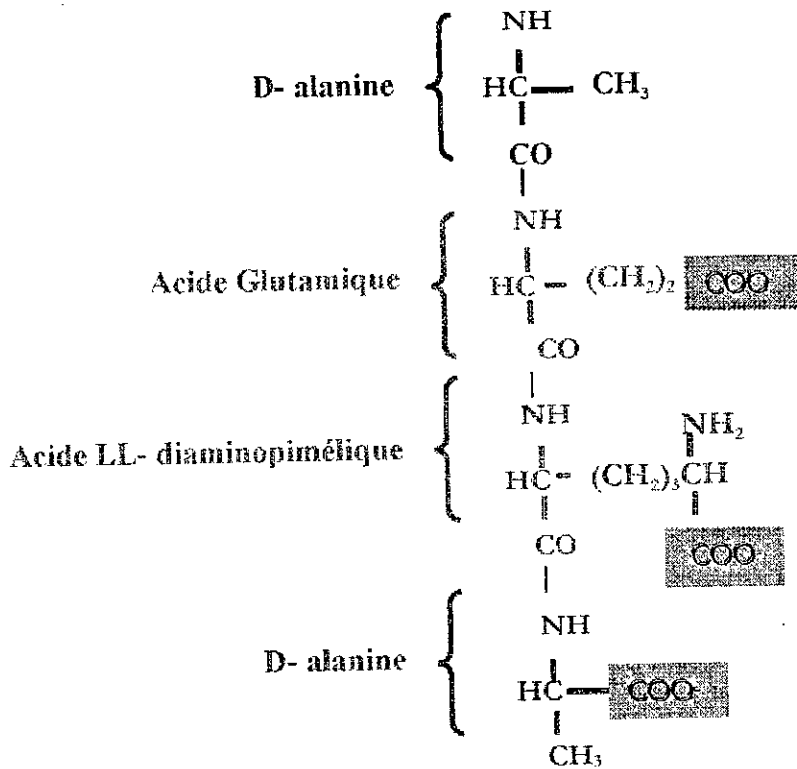


Figure 4 : Structure du peptidoglycane de Streptomyces rimosus [71]

Pour *S. rimosus* la paroi est de type I C soit avec l'acide diaminopimélique sous la forme isomère LL, présence de glycine et absence de lysine et des sucres caractéristiques (Arabinose, Galactose, Xylose, Madurose et Rhamnose). Quant au peptidoglycane, il est de type A3γ soit un acide aminé basique en position trois du tétrapeptide : l'acide LL - diaminopimélique et comme premier acide aminé la L - alanine [66, 73].

III.5.3. Acides teichoïques :

Les acides teichoïques représentent le deuxième composant essentiel de la paroi des bactéries Gram positives seulement. Ils constituent jusque 50 % du poids sec de la paroi et 10 % du poids sec de la cellule. Ce sont des polymères constitués d'unités glycérolphosphate liées en 1,3 ou 1,2 ou d'unités ribitolphosphate liées en 1,5 ou encore d'unités plus complexes dans lesquelles le glycérol ou le ribitolphosphate se lient à des sucres comme le glucose, le galactose ou la N-acétylglucosamine. Ils contiennent souvent de grandes quantités de D-alanine attachées au glycérol en position 2 ou 3 ou ribitol en position 3 ou 4 [65] (Fig. 5).

La localisation exacte des acides teichoïques au niveau des enveloppes est mal connue, il semblerait cependant qu'ils soient unis à la D-alanine terminale du peptidoglycane. Les acides lipoteichoïques membranaires sont unis, par des liaisons covalentes, aux glycolipides membranaires et paraissent concentrés dans les mésosomes. Finalement les acides teichoïques constituent le lien principal entre la membrane cytoplasmique et le peptidoglycane qu'ils traversent pour émerger à la surface externe. Ils pourraient contribuer à régulariser le passage des ions à travers la membrane car leur production paraît augmentée en milieux hypersalés ou trop acide. Toute fois, leur implication dans la fixation des cations n'est pas à négliger [65, 72].

III.5.4. Les polysaccharides :

Dans les parois des bactéries Gram positives ont été décelés des sucres non aminés divers typiques aux différents genres bactériens. Dans le cas de *Streptomyces*, la paroi est de type I ne contenant aucun sucre caractéristique [72].

III.5.5. La membrane plasmique : (Fig. 6)

C'est une mince membrane située immédiatement sous la paroi, son épaisseur, calculée d'après les micrographies électroniques de coupes ultra fines, est de l'ordre de 7,5 nm. C'est une bicouche phospholipidique contenant des protéines membranaires plus ou moins enfouies [67].

La plupart des membranes plasmiques sont constituées d'environ 50 % de lipides et 50% de protéines, la portion glucidique des glycolipides et des glycoprotéines comptant pour quelque 5 à 10 % de la masse d'une membrane. Comme les protéines sont des molécules beaucoup plus volumineuses que les lipides, ce pourcentage correspond à environ à une molécule de protéine pour 50 à 100 molécules de lipides [74].

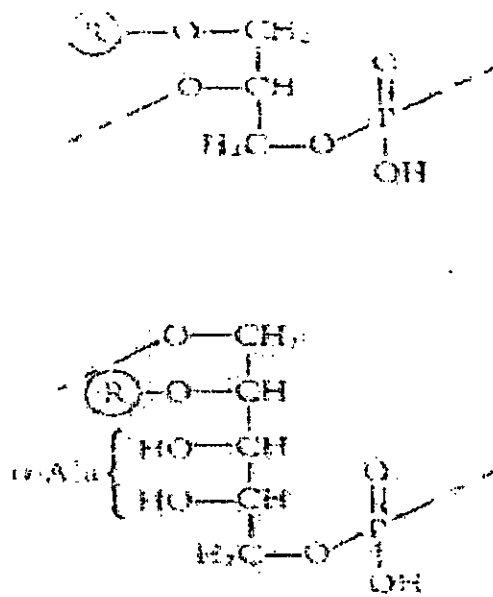


Figure 5 : Structure des acides teichoïques [71]

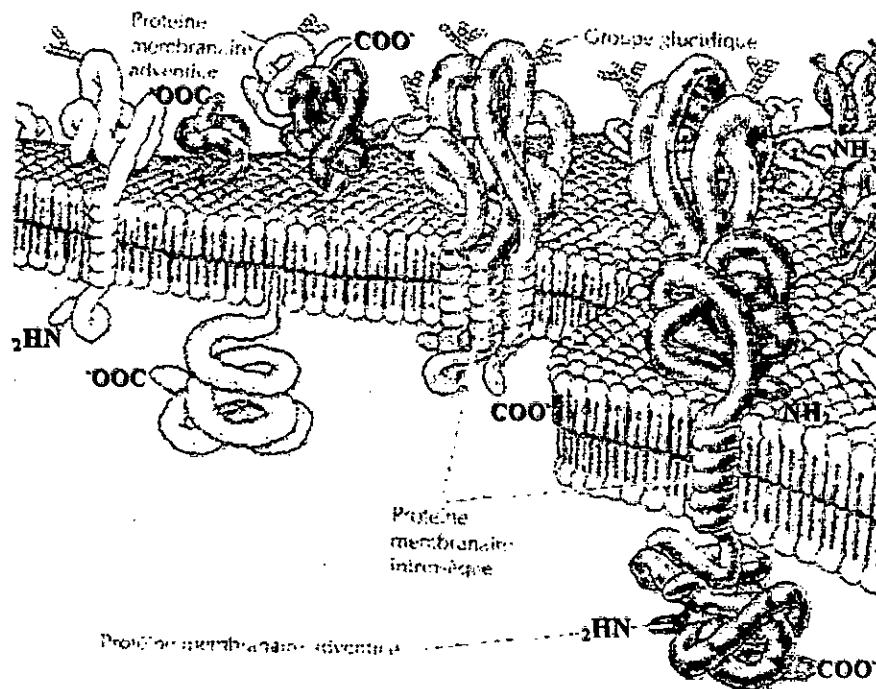


Figure 6 : Schéma de la membrane plasmique selon le modèle de la mosaïque fluide (Singer et Nicolson, 1972) [74]

a. Lipides membranaires :

Les phospholipides comportent deux acides gras greffés, par leur extrémité carboxylique, à un groupe polaire. Dans le cas des glycérophospholipides les deux acides gras sont attachés à des atomes de carbone du glycérol ; le troisième atome de carbone est lié à un groupe phosphate, souvent lui-même substitué par un autre petit groupe polaire comme l'inositol, l'éthanolamine ou le glycérol ; pour former du phosphatidylinositol, de la phosphatidyléthanolamine et du phosphatidylglycérol. Ces phospholipides sont répartis de façon asymétrique dans les deux moitiés de la bicouche membranaire. Les têtes polaires du phosphatidylinositol et du diphosphatidylglycérol sont chargées négativement à pH neutre, de sorte que leur prééminence dans le feuillet interne résulte en une charge négative nette de la surface cytosolique de la membrane plasmique [74] (Fig.7).

Le genre *Streptomyces* possède un modèle complexe de lipides polaires de type II contenant du diphosphatidylglycérol, de la phosphatidyl-éthanolamine, du phosphatidylinositol et du phosphatidylinositol mannosides [66].

b. Protéines membranaires : Les autres composants majeurs d'une membrane sont les protéines. On classe ces protéines en deux catégories, selon la nature de leur association avec la bicouche : les protéines membranaires intrinsèques sont enfouies directement au sein de la bicouche, les protéines membranaires adventices ne sont pas noyées dans la bicouche lipidique, mais sont arrimées indirectement à la membrane par des interactions avec les protéines intrinsèques. Beaucoup de ces protéines transmembranaires traversent la membrane de part en part en émergeant à chaque face de la membrane. Donc leurs extrémités COO⁻ et NH₃⁺ sont exposées d'un côté ou de l'autre ou des deux en même temps selon l'emplacement des protéines [74].

III.5.6. Contenus cellulaire : Les Acides nucléiques

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

Ces bases sont liées à des sucres (le 2^d-désoxyribose dans l'ADN, le ribose dans l'ARN), pour former un nucléoside ; une nucléotide contient en plus au moins un groupe phosphorylé greffé au carbone 5' du sucre nucléosidique. Insistons sur le fait qu'une chaîne polynucléotidique a un sens puisqu'un bout se termine par un groupe phosphate 5' chargé et l'autre par un groupe hydroxyle 3' [74] (Fig.8).

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

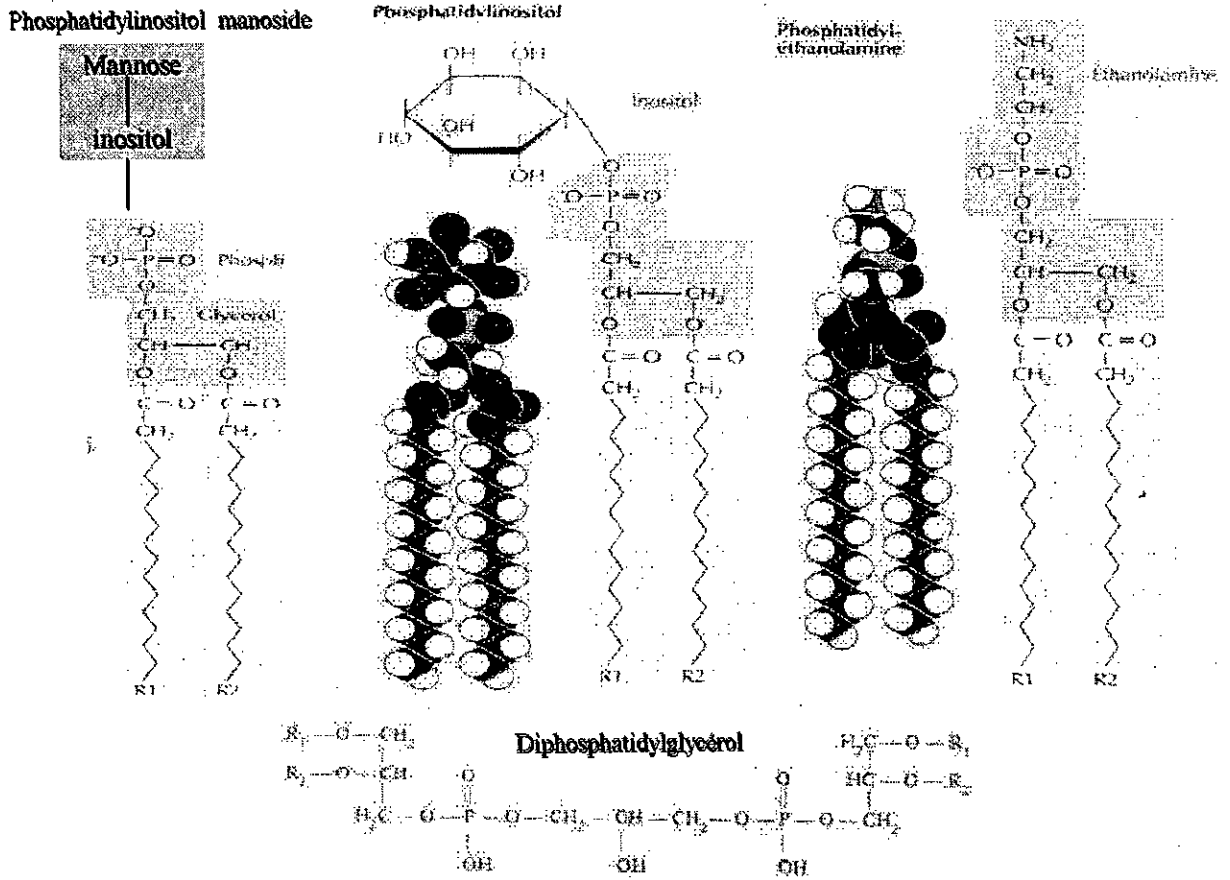


Figure 7 : structure des phospholipides caractéristiques des Streptomycètes [74]

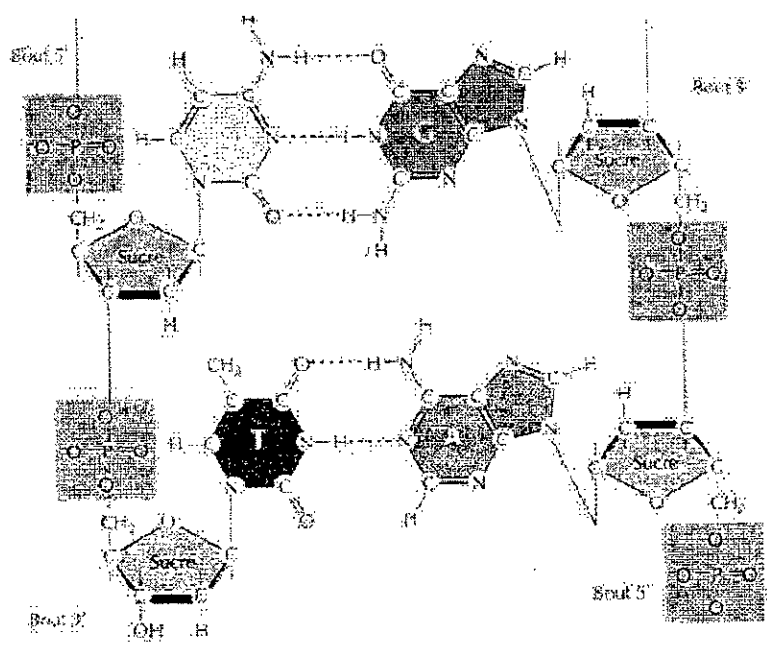


Figure 8 : structure des acides nucléiques [74]

CHAPITRE IV

Adsorption

IV.1. DEFINITIONS :

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ce paragraphe les plus usuelles :

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide [75].
- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide/solide) ou (gaz/sol) on parlera donc de couples (adsorbants/adsorbât) [76].
- L'adsorption est un phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption qui est un phénomène de profondeur [76]. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface externe géométrique et de la surface interne, engendré par les fissures, cavernes ou capillaires [76].
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve et est concentrée à l'interphase [77].

IV.2. ORIGINE ET TYPE DU PHENOMENE D'ADSORPTION :

IV.2.1. Origine du phénomène (forces d'adsorption) :

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 attractifs ; ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques Å°), mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situées au voisinage immédiat de l'interface.

Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface. Ce phénomène est appelé adsorption [78].

IV.2.2. Types d'adsorption :

Suivant la grandeur des énergies mises en jeu le problème d'adsorption présentera les caractéristiques qui permettront de le classer soit dans la catégorie de l'adsorption physique ou physisorption soit dans celle de l'adsorption chimique ou chimisorption [79].

a. Adsorption physique :

L'adsorption physique constitue un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelques Kilocalories par mole (de 1 à 10 Kcal/mol) : il consiste essentiellement dans la condensation de molécules dans le pore du solide et cela est favorisé en conséquence par un abaissement de la température. Cette adsorption n'est pas spécifique, en ce sens qu'elle est peu influencée par la nature de la surface, elle est multimoléculaire par nature, puisqu'une deuxième, puis une troisième, ... etc. couches adsorbées peuvent recouvrir la première couche [79].

Ce type d'adsorption concerne les molécules peu ou pas polaires elle se caractérise par une réversibilité rapide puisque le fluide est non seulement adsorbé rapidement par le solide, mais il est désorbé aisément. Les forces impliquées sont des forces faibles de type Van der Waals [78, 80].

b. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique met en jeu des énergies, en général supérieur à 10 Kcal/mol, elle se traduit par la formation de liens chimiques entre les atomes superficiels et les atomes ou molécules adsorbés, et elle est en général favorisée par un accroissement de températures ; cette adsorption est spécifique puisqu'elle dépend de la nature des liens chimiques des atomes en contact. Au cours de l'adsorption chimique, la surface se garnie au maximum de recouvrement d'une couche mono moléculaire de l'adsorbât. [79, 80]

En outre l'adsorption chimique se caractérise par une réaction chimique qui est généralement irréversible ; la désorption est plus difficile [78].

Les différences entre la physisorption et la chimisorption sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Les différences entre la physisorption et la chimisorption [78, 80].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 Kcal/mol	Supérieur à 10 Kcal/mole
Liaison	Physique de Van der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouches

IV.3. FACTEURS INFLUENÇANT LES PHENOMENES D'ADSORPTION :

Les phénomènes d'adsorption dépendent essentiellement des facteurs suivants :

IV.3.1. Nature de l'adsorbant :

En règle générale, les solides polaires tels que l'alumine et le silicate adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires, les solides non polaires, tels que le charbon, adsorbent de préférence des substances non polaires [7, 76].

IV.3.2.Type d'adsorbant : [55, 76]

Le type d'adsorbant est caractérisé par :

- Le volume total des pores.
- La distribution de la grandeur des pores.
- La surface développée: du matériau.

IV.3.3. Nature de l'adsorbât :

Il est caractérisé par :

■ Sa polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire [7, 76];

■ Son poids moléculaire [55];

■ Sa taille moléculaire [55].

IV.3.4. Nature du milieu dont le produit devra être adsorbé :

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante [75].

IV.3.5. La température :

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les adsorptions sont dans leurs grandes majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid. La physiosorption est toujours exothermique, la chimiosorption est usuellement exothermique, Cependant, il est possible de rencontrer des processus de chimiosorption endothermiques [80].

IV.4. MODES DE MISE EN ŒUVRE DE L'ADSORPTION :**IV.4.1. Adsorption statique : [55, 60, 76].**

Lorsqu'on met en contact un fluide avec un adsorbant, on remarque une diminution de la concentration du composé adsorbé dans le mélange jusqu'à l'équilibre. Cette diminution peut être suffisamment importante pour qu'un simple contact dans une cuve avec agitation soit utilisé pour obtenir une purification du produit qu'on désire purifier. L'équilibre d'adsorption d'un mélange liquide est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. On admet que se sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption

Cette vitesse globale est régie par :

■ Les conditions de transfert de matière liées à la turbulence.

■ La concentration et la taille du soluté adsorbable.

■ La surface offerte qui est liée à la quantité d'adsorbant et à sa surface spécifique.

■ Les conditions expérimentales : pH, température, forces ioniques.

IV.4.2. Adsorption dynamique : [60, 81].

En condition dynamique l'adsorbât percole en continu à travers un lit d'adsorbant contenu soit dans un filtre industriel, soit dans les mini colonnes de laboratoire. Le lit adsorbant est saturé graduellement à partir de l'entrée de vers la sortie. En plus des paramètres liés à l'adsorbât (taille, concentration...) ou aux conditions du milieu (pH, Température ...), l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbât dépend d'autres paramètres tels que la vitesse de percolation et la taille des particules adsorbantes...

IV.5.LES DONNEES DE MESURE DE L'ADSORPTION :

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

IV.5.1.Classification des isothermes :

L'examen d'un grand nombre des résultats publiés des différents chercheurs a permis en 1940 à Brunnauer, Emmett et Teller [78, 80] de proposer cinq types d'isothermes qui sont représentés sur la figure 9

a. Isotherme de type I :

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

Les isothermes des autres types impliquent la formation de couches polymoléculaires. L'adsorption de la première couche peut-être physique ou chimique, mais les suivantes sont adsorbées physiquement [78].

b. Isotherme de type II :

Rencontrée très fréquemment. Elle s'obtient sur des solides non poreux ou à macropores supérieurs à 500°A. Les couches polymoléculaires n'apparaissent que lorsque la surface est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire [80].

c. Isotherme de type III :

Assez rare ; indique la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption, et avant que la surface ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. Un tel comportement suggère que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses [78].

d. Isotherme de type IV :

Cette isotherme, s'observe dans le cas des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000 A°. Par augmentation de la pression, il y'a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers. La poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Il arrive un moment où les épaisseurs sur les lèvres des pores se rejoignent pour former un ménisque nécessaire à une plus facile adsorption dans les pores [80].

e. Isotherme de type V :

Cette isotherme, est similaire à l'isotherme du type III aux faibles pressions c'est à dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. C'est une isotherme très rare, caractéristique du solide poreux, ayant des diamètres de pore de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de Type IV [80].

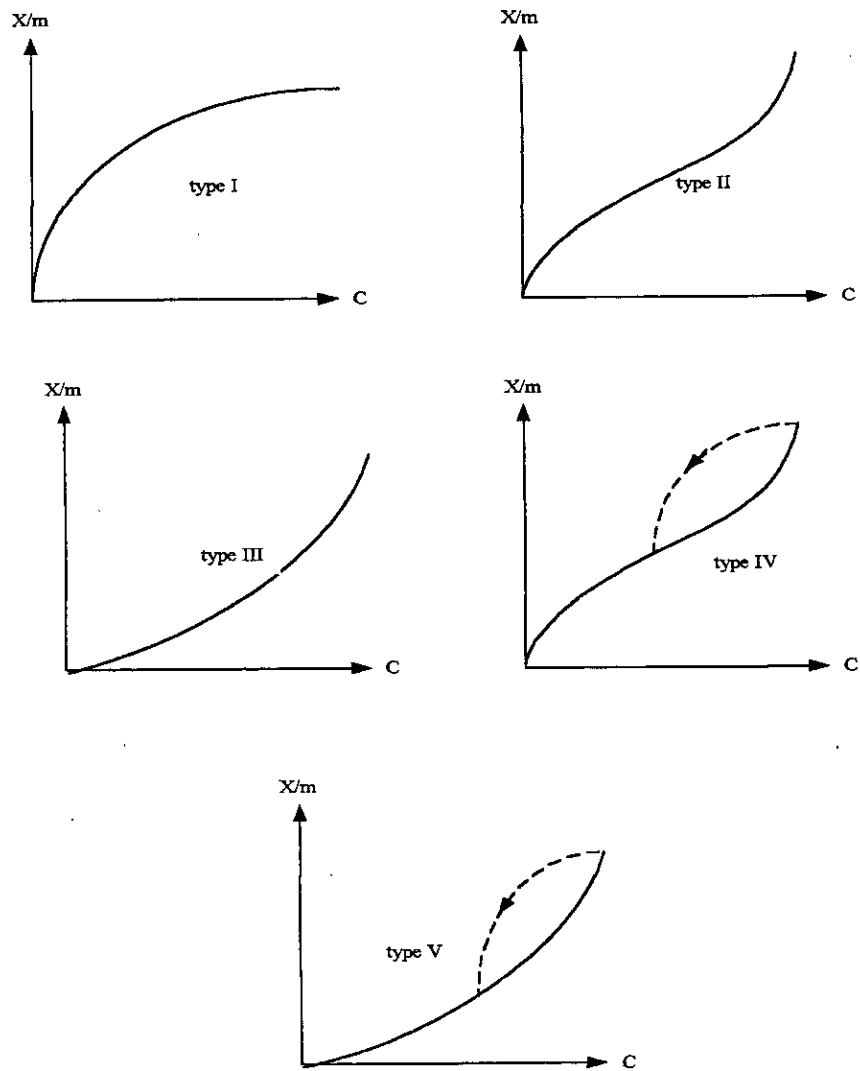


Figure 9 : Les isothermes d'adsorption de I à V [80]

IV.5.2. Equations des différentes isothermes d'adsorption :

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbât/adsorbant, les modèles théoriques et empiriques ont été développés décrivant la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante, il s'agit d'isotherme d'adsorption [80].

a. Adsorption en monocouche [81]:

Les isothermes de type I, décrivent une adsorption monomoléculaire. Ce type d'isothermes est généralement décrit par les modèles de Langmuir et de Freundlich.

■ Isotherme de Langmuir [81] :

L'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivante :

$$x/m = Q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (1)$$

x/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

Q_m : capacité d'adsorption ultime (mg/g)

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

b : la constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant ; elle indique également l'affinité de l'adsorbât pour l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (Q_m) et la constante de Langmuir $K_d = 1/b$ (K_d indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbât), cette linéarisation est donnée par la relation suivante :

$$1/x/m = 1/(Q_m b C_e) + 1/Q_m \quad (2)$$

Si on trace $C_e/(x/m)$ en fonction de C_e on trouve une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée $1/Q_m.b$.

■ Isotherme de Freundlich [81]:

L'isotherme est décrite par l'équation empirique suivante :

$$x/m = K C_e^{1/n} \quad (3)$$

Où K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque température et qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Log}(x/m) = \text{log} K + 1/n \text{Log} C_e \quad (4)$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$, et d'ordonnée à l'origine $\text{Log} K$. En général, n est compris entre 0,8 et 2, et est proportionnel à la force de l'adsorption.

Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour lesquelles il est recommandé.

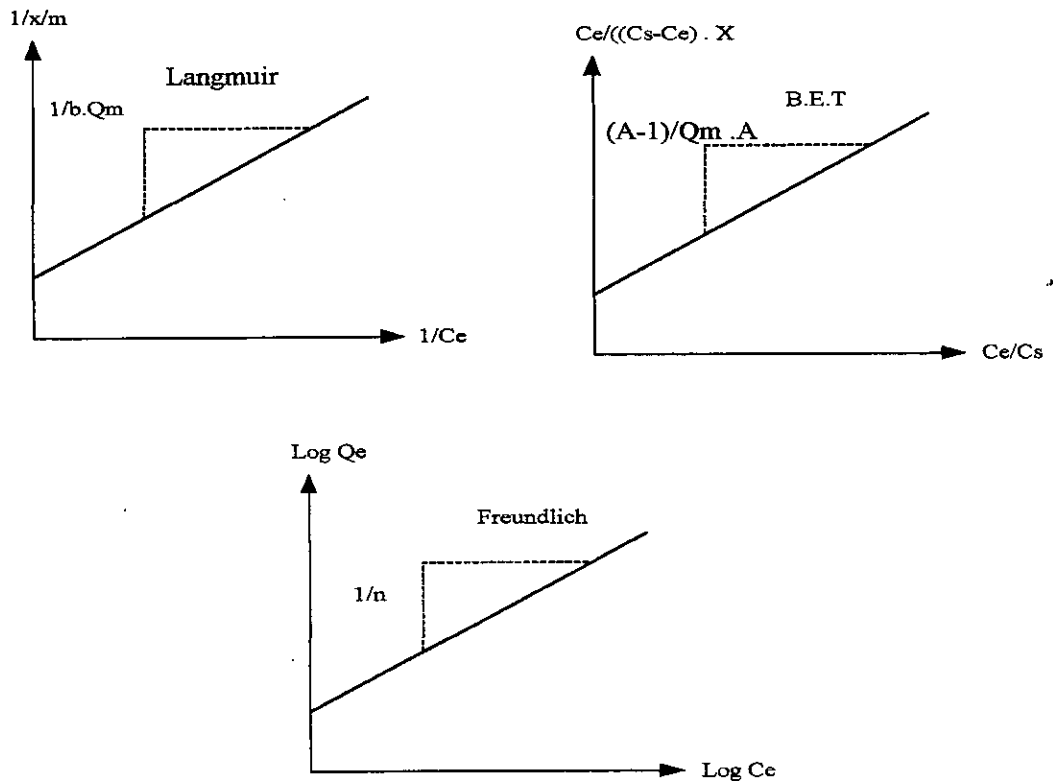


Figure 10 : Evolution graphique des constantes des différents modèles.

b. Adsorption en multicouche :

Le modèle le plus utilisé en pratique pour la description de ce type d'adsorption est le modèle de B-E-T.

■ **B-E-T [81]:**

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$X = Q_m A C_e / (C_s - C_e) [1 + (A - 1) C_e / C_s] \quad (5)$$

X : Quantité de soluté adsorbée (mg).

C_e : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

C_s : Concentration du soluté dans en phase liquide à la saturation de l'adsorbât (mg/l).

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

X_m : quantité du soluté adsorbé ultime (mg)

IV.6. APPLICATIONS DE L'ADSORPTION [76] :

L'adsorption offre à l'industrie toute une gamme de possibilités des solutions éprouvées pour résoudre les problèmes spécifiques à chaque type d'industrie.

En pratique elle est utilisée dans les cas suivants :

- Séchage
- Traitement des huiles
- Traitement des gaz
- Industrie textile
- Décoloration
- Traitement des eaux

IV.8. DESORPTION :

Lorsque l'adsorbant est saturé, il devient inefficace et doit être régénéré après une opération de désorption qui peut se faire par élévation de température, élévation de la pression ou par élution en faisant passer une solution désorbante. En générale la dernière méthode est la plus utilisée. Dans le cas des biosorbants il est préconisé d'utiliser une solution de régénération acide telle que l'acide chlorhydrique HCl .

Le choix de la solution de désorption, doit être porté sur la solution qui permet de recueillir le plus concentrée possible en ions, tout en permettant de sauvegarder les propriétés de l'adsorbant.

CHAPITRE V

Matériels et Méthodes

PARTIE
EXPERIMENTALE

V.1. MATÉRIELS :

V.1.1. Matériel biologique :

Le biosorbant utilisé dans la présente étude : *Streptomyces rimosus* nous parvient de l'unité de production d'antibiotiques du complexe SAIDAL de Médéa où il sert à produire l'oxytétracycline en bouillon fermenté (pH de la phase finale est de 6.5 ; Température de 27°C) .

Afin d'extraire cette molécule endocellulaire, les bactéries subissent un traitement chimique à l'acide sulfurique à 35% jusqu'à pH 2,3, à une température de 22 à 23°C, ce qui aboutit à la lyse cellulaire, l'antibiotique se retrouve ainsi à l'extérieur de la cellule. Le tout passe sur un filtre rotatif sous vide afin de séparer le mycélium du bouillon de fermentation, puis il est rincé à l'eau pour extraire les résidus d'antibiotique restants. L'emploi du décalite (sable de filtration) facilite cette étape, permettant ainsi la rétention du mycélium et des macromolécules. Le prélèvement de ces derniers se fait à la sortie des fermenteurs juste avant leur incinération.

Nous avons récupéré une quantité de biomasse rejetée au mois de mars 2002. Elle est sous forme de grands blocs stratifiés, tendres, humides, de couleur marron gris et d'aspect terreux avec une odeur caractéristique (Fig.11).

V.1.2. Matériels non biologiques :

a. Solutions et produits utilisés :

- ☒ Solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 0.1N préparé à partir de cristaux de NaOH type : *Chemisova international, S.A.* (98% pur)
- ☒ Sulfate d'aluminium 18- Hydrate ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$) de Panreac
- ☒ Acide nitrique HNO_3 de Merck (98% pur).
- ☒ Sulfate de zinc 7-Hydraté ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), type Riedel-Dehaen (99,5% pur)
- ☒ Sulfate de cuivre 5-Hydraté ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), type Riedel-Dehaen (99% pur)
- ☒ Pastilles d'analyse d'aluminium, cuivre et zinc fournies par Palintest® et Lovibond
- ☒ Acide sulfurique (H_2SO_4), type Merck (37% pur).
- ☒ Acide chlorhydrique (Hcl), type Merck (37% pur).
- ☒ Méthanol type Merck
- ☒ Chloroforme type Merck
- ☒ Réactif de Cornall pour dosage des protéines par méthode de Biuret.
- ☒ Bleu de méthylène
- ☒ Thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2SO_4$) .
- ☒ Iode (I_2)
- ☒ Iodure de potassium .
- ☒ Nitrate d'ammonium

b. Petit matériel :

- ☒ Tamis de différents diamètres :800, 560, 250, 140 μm conformément à la norme ISO R 565 fabriqué par : *Laboratory test sieve, ENDECOTTS LTD, London ENGLAND*
- ☒ Micropipettes de 1000 et 100 μl type : FORTUNA
- ☒ Thermomètre type : Assistent N°3200/ 250°C
- ☒ Dessiccateur en verre.
- ☒ Mortier en verre

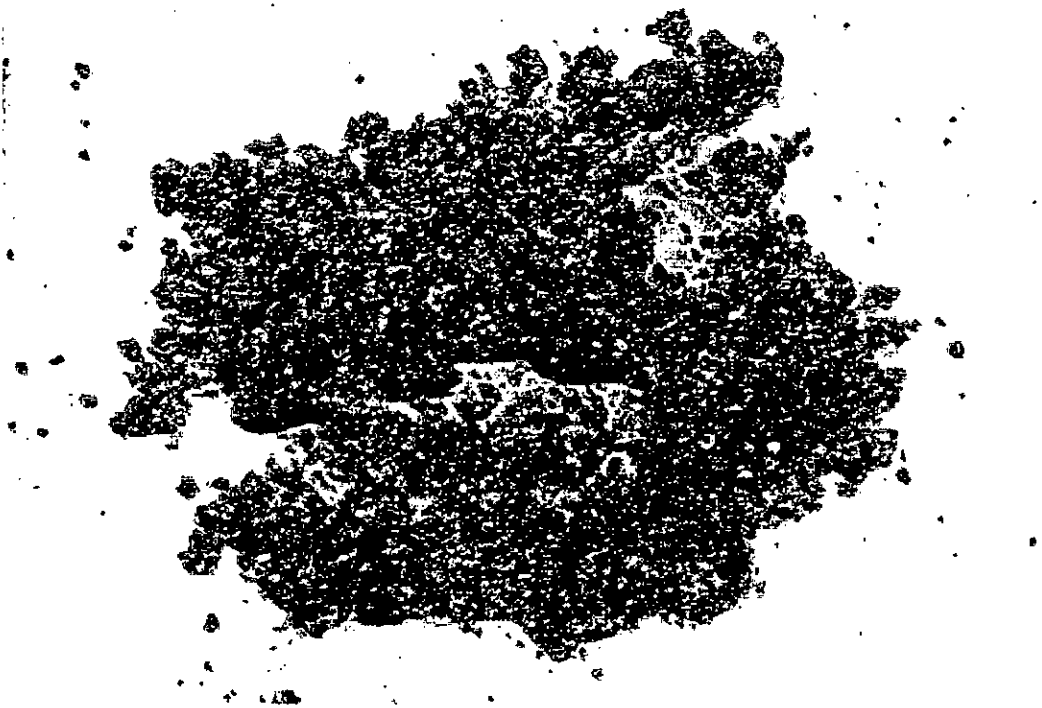


Figure 11 : Biomasse à l'état brute

c. Appareillage :

- Etuve type : MEMMERT 40050- IP20
- Balance électronique : Sartorius BP 121S, précision 10^{-4} g
- Spectrophotomètre type : SHIMADZU UV mini 1240
- pH mètre de type : CRISON BASIC 20 et
- Conductimètre type Phywe
- Broyeur électrique domestique type Moulinex
- Four type : Volta MC-18 PROLABO
- Agitateurs à plaques type : JANKE et KUNKEL IKA-WERK
- Potentiostat type P FUNTAINE MC 3030C
- Multimètres type ALDA DT 830 BUZ

V.2. METHODES :

V.2.1. Préparation du biosorbant :

a. Prétraitement physique :

Les feuillets de biomasse sont séparés, étalés dans de grands plateaux et laissés à l'air libre. Une fois sec, plusieurs lavages sont effectués à raison de un (01) volume de biomasse pour deux (02) volumes d'eau.

Après un séchage à l'air libre pendant 24 heures puis à l'étuve à 50°C pendant 24 heures, succède le broyage mécanique et le tamisage. Les gammes de granulométrie de travail sont les suivantes :]0 - 140] μm ,]140-250] μm ,]250-560] μm et]560 - 800] μm . Ces différentes gammes sont représentées sur les figures : 12, 13, 14 et 15.

b. Prétraitement chimique :

Il consiste à mettre en contact la biomasse sèche avec une solution de NaOH à 0,1N dans un rapport biomasse/volume de la solution de l'ordre de 10g/l, nous avons opté pour ces concentrations car elles ont été optimisées lors de travaux antérieurs[82]. La suspension est maintenue sous agitation à 250 tr/min pendant 30 minutes à température ambiante.

La solution prend instantanément une couleur noirâtre, une succession de lavages à l'eau déminéralisée puis récupération de la biomasse par décantation sont réalisées jusqu'à éclaircissement de l'eau de rinçage. Le séchage se fait à l'étuve à 50°C pendant 24 heures.

Cependant la perte de masse subite par la biomasse après traitement par la soude a modifié énormément la granulométrie ce qui a nécessité de refaire le tamisage pour les quatre granulométries pour conserver les mêmes gammes que celles citées précédemment.

Pour déceler l'effet du traitement à la soude sur la composition superficielle de notre biosorbant nous avons suivie la libération des protéines dans le surnageant du prétraitement au cours du temps (annexe I). Un témoin biomasse - eau distillée est lancé en parallèle afin confirmer que la variation de la composition du milieu est due seulement au traitement à la soude. Quand aux lipides, une extraction est réalisée à partir d'une biomasse traitée et non traitée (annexe I). Les pourcentages en lipides sont calculés.



Figure 12 : granulométrie]560- 800]



Figure 13 : granulométrie]250-560]

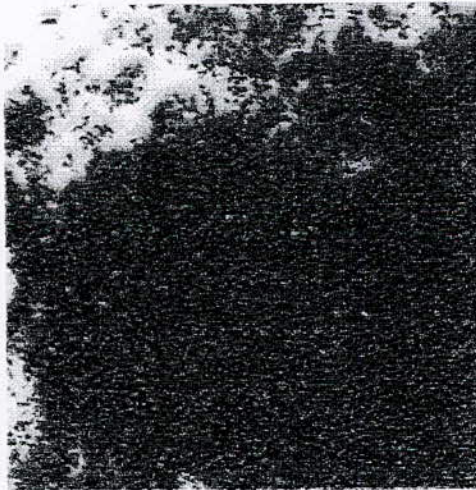


Figure 14 : granulométrie]140-250]

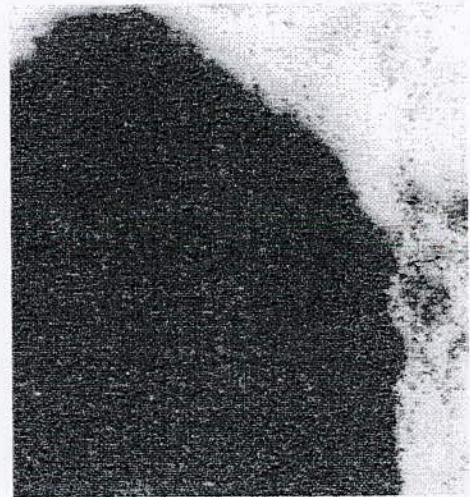


Figure 15 : granulométrie]0-140]

V.2.2. Caractéristiques structurales :

Afin de préciser plus amplement la structure du biosorbant, une analyse spectroscopique à infrarouge nous a été aimablement réalisée au niveau du Centre universitaire de Médéa .

a. Spectroscopie infrarouge :

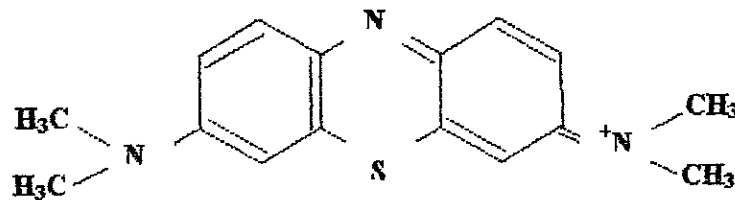
La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge permettant de mettre en évidence les groupements chimiques du biosorbant, consiste à préparer des pastilles par compression du biomatériau avec du bromure de potassium (KBr) comme support. On broie ainsi 300mg de KBr pur avec 1 mg du solide biosorbant.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

b. Surface spécifique :

La surface spécifique de notre biosorbant (traité et non traité) a été estimée par deux méthodes : la technique d'adsorption du bleu de méthylène et le BET.

■ La technique d'adsorption du bleu de méthylène : [83]

La structure du bleu de méthylène est la suivante :



Cette molécule est rectangulaire de dimensions : 1.3/0.76/0.325 nm, ayant ainsi des surfaces de 1.3, 0.55, 0.25 nm^2 . Les concentrations utilisées pour la réalisation de l'isotherme ne doivent pas dépasser 7 μM , car le bleu de méthylène forme des dimères au delà de cette concentration.

Les concentrations du bleu de méthylène (Initiales et à l'équilibre) sont calculées à partir d'un étalonnage après prise de DO à 661nm (annexe II). La capacité maximale d'adsorption est obtenue à partir de l'équation de Langmuir :

$$Q = \frac{Q_m b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (6)$$

Q : capacité d'adsorption du bleu de méthylène.

C_e : concentration du bleu de méthylène à l'équilibre.

b : Constante d'équilibre qui indique l'affinité du biosorbant vis à vis du bleu de méthylène.

Q_m : est la capacité d'adsorption en mono-couche (capacité maximale).

La quantité du bleu de méthylène adsorbée en mono- couche est reliée à la surface spécifique de la biomasse mycélienne par l'équation suivante :

$$S = Q_m N_A \delta \quad (7)$$

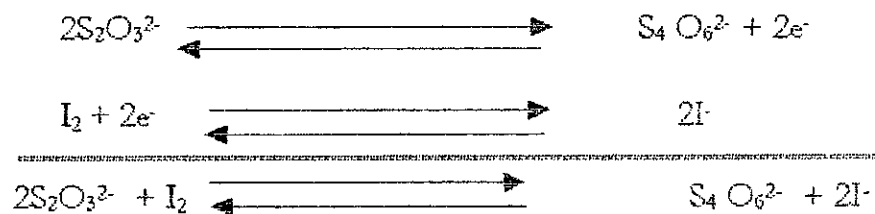
N_A est le nombre d'Avogadro = $6.02 \cdot 10^{23}$ molécules par mole;

δ : est la surface de d'une molécule de bleu de méthylène qui est de $0.55 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ lorsque l'adsorption maximale en monocouche est atteinte.

■ **Indice d'iode :**

L'indice d'iode explore les micropores qui peuvent être inaccessibles par le bleu de méthylène. C'est la quantité d'iode en mg adsorbée par gramme de biomasse.

0.2 g de biosorbant –préalablement séché à l'étuve à 100°C - est mise en contact avec 20 ml d'iode de normalité 0.2 , Agiter pendant 4 min puis filtrer sur papier Whatman N°6. 10ml du filtrat sont titrés avec une solution de thiosulfate de sodium à 0.1N , jusqu'à décoloration, selon les réactions suivantes :



Nous avons :

- 2 moles de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ réduisent 1 mole de I_2
 - 1ml de thiosulfate 0.1N (10^{-4} moles) réduit $0.5 \cdot 10^{-4}$ mole de I_2
 - 1ml de thiosulfate réduit $0.5 \cdot 10^{-4} (127 \cdot 2) \cdot 10^3 \text{ mg}$ d'iode.
- 2V est le volume de thiosulfate nécessaire pour doser 20 ml d'iode restant.
- 2V (ml) de thiosulfate réduit $2V \cdot 0.5 \cdot 10^{-4} (127 \cdot 2) \cdot 10^3 \text{ mg} = V \cdot 25.4 \text{ mg}$
 - la quantité initiale d'iode est de $20 \cdot 25.4 \text{ mg}$

L'indice d'iode est donné par la relation suivante :

$$I (\text{mg/g}) = [(20 \cdot 25.4) - (V \cdot 25.4)]/0.2 = (20 - V) \cdot 25.4 \cdot 5 \quad (8)$$

V : Volume de thiosulfate de sodium 0.1N en ml nécessaire pour titrer la quantité d'iode restante (non adsorbée) contenue dans 10ml du filtrat .

■ **BET [76] :**

Pour plus de précision nous avons proposé la technique d'adsorption de l'azote moléculaire. Vue sa petite taille, le N_2 possède une grande capacité de balayage de tous les pores quelque soit leur dimension. Donc il donne une meilleure estimation de la surface réelle des adsorbants.

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

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

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

$$\frac{1}{V_A \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{V_M C} + \left(\frac{C-1}{V_M C} \right) \frac{P}{P_0} \quad (9)$$

V_A : Volume d'azote moléculaire adsorbé en cm^3/g

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

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

C : constante

En pratique, quand on utilise en particulier l'azote comme gaz (à température d'ébullition normale, soit -195.8°C), il suffit de déterminer trois point de cette droite dans le domaine de pression relative 0.05 à 0.3.

Si l'on connaît l'aire d'encombrement d'une molécule d'azote ($\delta = 0.162\text{nm}^2$), la surface occupée par une mol d'azote est :

$$S = \delta \cdot N_A = 0.162 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 0.97524 \cdot 10^{23} \text{ nm}^2$$

En exprimant la quantité d'azote adsorbée en cm^3 STP (1mol de N_2 possède un volume $22.4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$), on trouve que 1cm^3 adsorbée en une couche couvre une surface de 4.35375 m^2 .

V.2.3. Caractérisation physico-chimique du biosorbant :

a. Caractéristiques particulières du biosorbant :

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

■ **Granulométrie** : Les granulométries sont obtenues par tamisages

■ **L'humidité** : C'est le rapport exprimé en pourcentage, du poids de l'eau contenu dans un matériau, au poids du solide humide. Le biosorbant de masse M_0 est mis à sécher dans l'étuve à une température de 110°C , jusqu'à une masse constante M_1 , cette valeur est atteinte en 24 heures. L'humidité est calculée par la relation suivante :

$$H = (M_0 - M_1) / M_0 \quad (10)$$

M_0 : masse du biosorbant avant séchage (g).

M_1 : masse du biosorbant après séchage (g).

■ La densité réelle :

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

$$d_r = \rho_r / \rho_{\text{eau}}$$

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

Expérimentalement, la densité réelle est déterminée en mettant le biosorbant dans une étuve à 110°C pour le déshydrater. Une certaine quantité de ce biosorbant sec est pesée dans une fiole jaugée 10ml tarée ; puis remplie de méthanol et ensuite pesée pour une seconde fois. Le volume réel du biosorbant correspond au volume du méthanol déplacé par le biosorbant. Ce dernier constitue le rapport de la masse du méthanol déplacé (déterminée expérimentalement) et la masse volumique du méthanol, selon la relation suivante :

$$d_r = M_{\text{bio}} \rho_m / [M_{\text{met}} - (M_{\text{met} + \text{bio}} - M_{\text{bio}})] \rho \quad (11)$$

d_r : densité réelle

M_{bio} : masse du biosorbant à analyser (g)

$M_{\text{met} + \text{bio}}$: masse du biosorbant additionné de méthanol jusqu'à remplissage de la fiole (g)

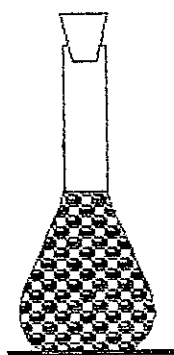
$(M_{\text{met} + \text{bio}} - M_{\text{bio}})$: masse du méthanol nécessaire pour remplir la fiole (g)

M_{met} : masse du méthanol seul remplissant la fiole de 10 ml

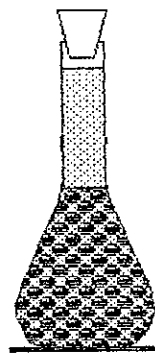
$[M_{\text{met}} - (M_{\text{met} + \text{bio}} - M_{\text{bio}})]$: masse du méthanol déplacé par la biomasse (g)

ρ_m : masse volumique du méthanol = 0,792 g/cm³

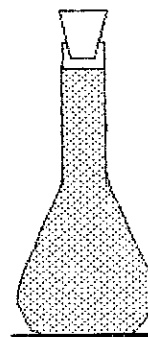
ρ : masse volumique de l'eau = 1 g/cm³



M_{bio}



$M_{\text{bio} + \text{met}}$



M_{met}

■ La densité apparente :

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

$$d_{app} = \rho_{app} / \rho_{eau}$$

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

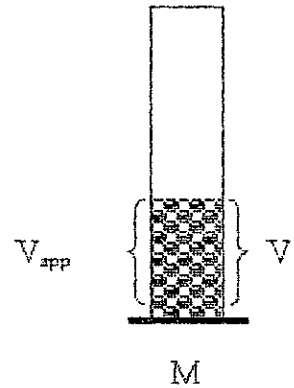
La méthode consiste à mettre une quantité de biosorbant correspondant à un volume $V(V_{app})$ dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette. , elle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

$$d_{app} = M / V \cdot \rho$$

d_{app} : densité apparente.

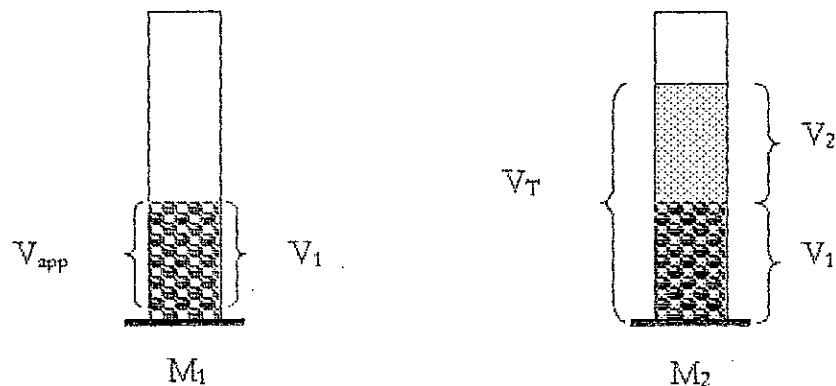
M : masse de l'échantillon (g)

ρ : masse volumique de l'eau = 1 g/m³



■ La porosité totale : La porosité totale est définie comme étant le rapport du volume du vide (V_v) sur le volume apparent du biosorbant (V_{app}). Pour la mesure de la porosité (ϵ), nous utilisons une éprouvette de 10 ml que nous remplissons jusqu'à un volume de 2 ml (V_1) soit alors une masse totale M_1 , nous ajoutons du méthanol jusqu'à un volume V_T de 4 ml soit alors la masse M_2 . La porosité se calcule par la relation suivante :

$$\epsilon = V_v / V_{app} = [(M_2 - M_1) / \rho_{méth}] - V_2 / V_1 \quad (13)$$



■ Volume poreux total : Le volume poreux total $V_{p,T}$ est déterminé à partir de la densité apparente d_{app} du solide biosorbant et de la densité réelle d_s par la relation :

$$V_{p,T} = \left(\frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_s} \right) \cdot \frac{1}{\rho_s} \quad (14)$$

d_{app} : la densité apparente ;

d_r : la densité réelle ;

ρ_e : la masse volumique de l'eau

b. pH du biosorbant :

Pour mesurer le pH du biosorbant, des quantités variables de biomasse traitée ou non traitée (25g, 10g, 7g) sont introduites dans 1 litre d'eau déminéralisée. On laisse agiter au minimum une demi heure. La mesure du pH du surnageant nous donne le pH de la biomasse. En fait nous avons suivi le pH dès l'instant zéro soit à l'introduction de la biomasse dans l'eau. L'obtention d'un palier indique la valeur du pH de la biomasse. Les teneurs choisies (25g/l, 10g/l, 7g/l) sont en fait les optimas de biomasse obtenues pour la biosorption de l'aluminium, zinc et cuivre.

c. Détermination de la matière organique et de la matière minérale [84] :

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

■ Peser une quantité M_0 de biomasse.

■ La laisser sécher dans une capsule en porcelaine dans l'étuve à 110°C jusqu'à obtention d'une masse M_1 constante (généralement après 24 heures), ainsi on peut déterminer le taux d'humidité (H) :

$$H = (M_0 - M_1) / M_0 \quad (15)$$

■ La masse M_1 subit une calcination pendant 2 heures dans un four à 600°C, la masse obtenue représente la matière minérale (MM).

■ A partir de M_1 et MM, on déduit la matière organique (MO) :

$$MO = M_1 - MM \quad (16)$$

V.2.4. Essais de bio sorption :

Toutes les expériences de biosorption en mode batch ont consisté à mettre en contact dans un Bêcher, sous agitation continue, à température et pH indiqués , une quantité précise de biosorbant avec une solution synthétique d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$), de zinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) ou de cuivre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) de volume et de concentration connus, la solution métallifère est préalablement agitée pendant 20 minutes afin de l'homogénéiser

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

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

$$Q = [(C_0 - C_e) V] / M \quad (17)$$

C_0 : concentration du métal dans la solution à $t = 0$ (mg/l)

C_e : concentration du métal dans la solution à l'équilibre (mg/l)

V : volume de la solution (l)

M : masse du biosorbant introduit (g)

Dans le but de tester les propriétés d'adsorption de notre biomatériau vis à vis des différents ions métalliques(Al(III), Zn (II), Cu(II)), l'étude de l'influence de divers paramètres physico-chimiques a été réalisée.

a. Influence de la granulométrie :

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

Il est à noter que l'intérêt de l'étude de la granulométrie est surtout d'éviter de travailler sur un support non homogène, dont la constitution peut varier d'un échantillon à un autre, d'une part et d'autre part choisir la meilleure granulométrie qui n'est pas forcément celle qui donne les meilleurs résultats d'un point de vue cinétique de sorption mais celle qui représente un compromis entre les qualités sorptives et le comportement mécanique

Les conditions opératoires des cinétiques de biosorption déterminées pour les granulométries suivantes :]0 – 140[μm , [140-250[μm , [250-560[μm et [560-800[:

	Al(III)	Zn(II)
☐ Masse du biosorbant	5g	2,5 g
☐ Concentration initiale en ions métalliques	30mg/l	50 mg/l
☐ Volume de la solution métallifère	250ml	250 ml
☐ pH initial de la solution métallifère	pHi=3.98	pHi=6.9
☐ Vitesse d'agitation	250tr/min	250 tr/min
☐ Température	20°C-25°C	20°C-25°C

Il est important de noter que l'influence de la granulométrie a été testée pour les ions Al(III)(cas d'une biomasse non traitée) et Zn (II)(cas d'une biomasse traitée). Les résultats obtenues sont extrapolés (ou généralisés) sur les ions Cu(II).

b. Influence de la concentration en biosorbant :

Afin d'optimiser la quantité de biomasse requise pour une fixation maximale d'ions métalliques, nous avons étudié l'influence du rapport : masse du biosorbant / Volume de la solution métallifère sur la capacité de fixation des ions Zn (II), Cu(II) et Al (III) pour différentes concentrations en biosorbant :

☐ de 5 g/l à 30g/l de biomasse non traitée pour Al(III) ;

☐ de 1g/l à 12g/l de biomasse traitée pour Zn (II) et Cu(II).

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

	Al(III)	Zn(II), Cu(II)
■ Granulométrie.]250-560] μm]250-260] μm
■ Concentration initiale en ions métalliques	30mg/l	50 mg/l
■ Volume de la solution métallifère	250ml	250 ml
■ pH initial de la solution métallifère	pHi=3.98	pHi = 6.9 Zn (II) pHi = 5.8 Cu (II)
■ Vitesse d'agitation	250 tr/min	250 tr/min
■ Température	20°C-25°C	20°C-25°C

c. Influence de l'agitation :

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

Ainsi, il s'avère utile de déterminer la vitesse optimale d'agitation, pour ce faire, nous avons étudié la cinétique de biosorption de Al(III) pour des vitesses d'agitation allant de 50 tr/min à 1000 tr/min, dans les conditions opératoires suivantes :

	Al(III)
■ Masse du biosorbant	6.25g
■ Concentration initiale en ions Al(III)	30mg/l
■ Volume de la solution métallifère	250ml
■ pH initial de la solution métallifère	pHi=3.98
■ Température	20°C-25°C
■ Granulométrie.]250-560] μm

La vitesse d'Agitation est une condition opératoire physique et qui n'a pas de relation avec la nature chimique du biosorbant utilisé, pour cela l'optimum choisi pour l'Aluminium peut être généralisé sur les ions Cuivre et Zinc

d. Influence de la température : Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons suivi l'évolution de la biosorption de l'aluminium et du cuivre en fonction du temps pour des températures de 10°C, 20°C et 80°C \pm 1°C maintenues constantes durant toute l'expérimentation.

Pour obtenir une température de 10°C, il suffit d'exercer notre agitation dans un réfrigérateur. La température ambiante de 20°C ne nécessite aucun ajustement, par contre, le maintien de la température 80°C est obtenu par des agitateurs à plaque chauffante muni de thermostats, le bêcher est fermé en utilisant du papier cellophane pour limiter l'évaporation, puis il est immergé dans un bain-marie afin d'uniformiser la répartition de la température.

Le contrôle et le suivi de la température a été réalisé grâce à des thermomètres dans les conditions opératoires suivantes :

	Al(III)	Cu(II)
■ Granulométrie.]250-560] μm]250-560] μm
■ Masse du biosorbant	6.25g	1.75 g
■ Concentration initiale en ions métalliques	30mg/l	50 mg/l
■ Volume de la solution métallifère	250ml	250 ml
■ pH initial de la solution métallifère	pHi=3.98	pHi=5.8
■ Vitesse d'agitation	250 tr/min	250 tr/min

e. Influence du pH :

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

Nous avons suivi simultanément l'évolution du pH et/ou la fixation des ions métalliques pour des solutions métallifères dont le pH initial est de :

- de 2.0 à 12.0 \pm 0,1 pour l'Aluminium
- de 2.0 à 11.5 \pm 0.1 pour le zinc
- de 1.0 à 12.0 \pm 0.1 pour le cuivre.

Ces pH sont obtenus après ajustement graduel par ajout d'acide nitrique (H_2NO_3) ou de Soude (NaOH). La mesure se fait à l'aide d'un pH mètre étalonné.

Afin de compléter notre étude, il est nécessaire d'étudier l'influence du pH maintenue sur la capacité d'adsorption. Pour cela nous avons choisis :

- pH= 3 et pH=4 pour l'Aluminium.
- pH=5 et pH=7 pour le zinc.
- pH=5 et pH=6 pour le cuivre.

Les conditions expérimentales sont :

	Al(III)	Zn(II), Cu(II)
■ Granulométrie.]250-560] μm]250-260] μm
■ Concentration initiale en ions métalliques	30mg/l	50 mg/l
■ Volume de la solution métallifère	250ml	250 ml
■ Vitesse d'agitation	250 tr/min	250 tr/min
■ Température	20°C-25°C	20°C-25°C
■ Masse du biosorbant	m = 6,25 g	m = 1.75g Cu(II) m = 2.5g Zn(II)

f. Influence de la teneur initiale en ions métalliques :

Pour tester la faisabilité d'un procédé de traitement d'effluents métallifères, il est important de déterminer le comportement du biosorbant en fonction de la concentration initiale en ions métalliques.

En appliquant les modèles communément utilisés pour l'adsorption (modèle de Freundlich et Langmuir), nous pouvons tirer le rapport maximal : Quantité de polluant/masse de biosorbant, c'est la capacité maximale exprimée en mg d'ions métalliques/g de biosorbant.

Les concentrations résiduelles sont déterminées pour des teneurs initiales de :

- de 30 mg/l à 960 mg/l pour l'Aluminium.
- de 12.5 mg/l à 400mg/l pour Zinc et Cuivre.

Les résultats sont obtenus dans les conditions opératoires cités ci-dessus :

	Al(III)	Zn(II), Cu(II)
■ Granulométrie.]250-560] μm]250-260] μm
■ Volume de la solution métallifère	250ml	250 ml
■ pH initial de la solution métallifère	pH=3.98	pH = 6.9 Zn (II) pH = 5.80 Cu (II)
■ Vitesse d'agitation	250 tr/min	250 tr/min
■ Température	20°C-25°C	20°C-25°C
■ Masse du biosorbant	m = 6,25 g	m = 1.75g Cu(II) m = 2.5g Zn(II)

V.2.5. Essai de régénération – électro-déposition :

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

La solution la plus pertinente consiste à la désorption de la biomasse, et à la récupération des métaux. La biomasse régénérée rejoint un nouveau cycle d'adsorption : le fait qu'elle soit un déchet cela n'explique pas son gaspillage, surtout lorsqu'elle subit des traitements avant utilisation.

Pour concrétiser cette idée, notre étude est passée par les étapes suivantes :

a. Essai de faisabilité :

Essai qui a pour but de prouver la faisabilité de l'idée, pour cela nous avons suivi les étapes suivantes :

■ Préparation d'une biomasse chargée en cuivre : 10 échantillons ont été préparés dans les conditions suivantes :

	Cu(II)
■ Granulométrie.]250-560] μm
■ Masse du biosorbant	2.5g
■ Concentration initiale en ions métalliques Cu(II)	250mg/l
■ Volume de la solution métallique	250ml
■ pH initial de la solution métallique	pHi=5.80
■ Vitesse d'agitation	250 tr/min

Un temps de contact de 24 h est nécessaire pour atteindre l'équilibre ; à ce moment les prélèvements sont effectués afin de déterminer les concentrations d'équilibres, les échantillons sont filtrés et la biomasse obtenue est ensuite séchée à 50°C pendant 24 h.

■ Electrodeposition :

2 échantillons de la biomasse sèche chargée de cuivre sont mélangés, pesés puis plongés dans une cellule d'électrolyse contenant une solution conductrice, le cuivre est ainsi récupéré sous forme de dépôt cathodique. Le dispositif d'électrolyse est schématisé sur la figure 16.

Pour tester les marges de faisabilité de l'électrodeposition :

- Nous avons essayé deux solutions conductrices : H_2SO_4 (pH 0.55) et NaCl (5g/l). Ce choix a pour but de savoir si la solution conductrice doit être en même temps désorbante (donc acide), ou il suffit d'utiliser une solution uniquement conductrice (comme le NaCl) pour déposer les ions Cu(II) ; dans ce cas c'est le champs électrique qui joue le rôle de désorbant physique en attirant les ions Cu(II) fixés sur la biomasse vers la cathode.

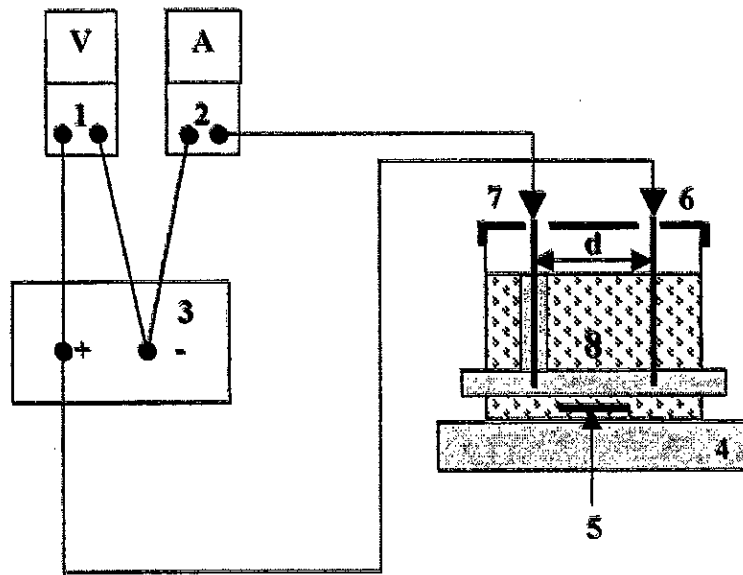
Ces deux essais ont été réalisés en utilisant : * une cathode en Acier.

* une anode en fer

- Nous avons ensuite discuté le choix de l'Anode : serait-il faisable sur le plan pratique, d'utiliser une Anode en Fer ? Quelles sont les réactions mises en jeu lorsqu'on utilise une anode en Acier ? pour cela, un essai a été réalisé dans les mêmes conditions en utilisant une solution de H_2SO_4 (pH 0.55) avec :

* une cathode en fer.

* une Anode en Acier.



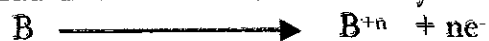
- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| 1 : Volt mètre. | 5 : Barreau magnétique |
| 2 : Ampère mètre. | 6 : Anode |
| 3 : potentiostat. | 7 : Cathode |
| 4 : Agitateur magnétique | 8 : suspension de Biomasse |

Fig.16 : Dispositif utilisé pour la récupération du cuivre adsorbé.

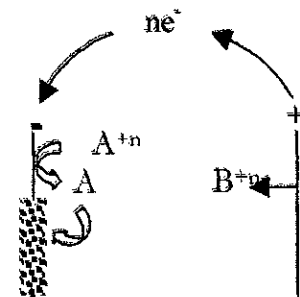
ELECTROLYSE :

Deux électrodes : une cathode et une anode sont plongées dans une solution d'électrolytes, lorsque le courant passe, des réaction se produisent aux voisinages des électrodes :

au niveau de l'Anode : réaction d'oxydation



au niveau de la Cathode : réaction de réduction



Pour les trois essais, l'électrolyse est exercée dans les conditions suivantes :

	Cu(II)
■ Concentration initiale en ions métalliques Cu (II)	0mg/l
■ Volume de la solution conductrice	500ml
■ Vitesse d'agitation	500 tr/min
■ Distance entre les électrodes	3cm
■ Surface immergée des électrodes	27cm ²
■ Intensité du courant	0.1A

b. Essais d'optimisation :

■ **Préparation de l'échantillon de biomasse chargée en cuivre :**

Après adsorption du cuivre, n échantillons de biomasse sèche chargée en cuivre sont mélangés . La charge du mélange exprimée en mg de Cu(II)/g de biomasse est obtenue à partir de la moyenne des capacités d'adsorption obtenues pour les échantillons mélangés. L'optimisation d'un paramètre se fait à partir du même mélange.

■ **Optimisation de la nature du désorbant :**

La nature du désorbant a une double influence sur la désorption et l'électrolyse en même temps, notre but est de choisir le bon désorbant tout en assurant le bon déroulement de l'électrodéposition des ions Cu (II) . Une séparation de ces deux opérations est souhaitable pour pouvoir étudier chaque étape à part et de déterminer ainsi la phase prédominante.

1-Désorption du cuivre adsorbé :

2,25g de biomasse est mise en contact avec 500ml d'une solution désorbante , on agite le milieu à 500tr/min. Des prélèvements sont effectués à des temps précis, afin de suivre la cinétique de désorption du cuivre dans le milieu.

Les solutions désorbantes utilisés sont : H₂SO₄ pH1, HCl pH1, NaOH pH12.

2.Electrodéposition du cuivre désorbé :

Lorsque la désorption atteint son l'équilibre, des électrodes sont plongés dans le milieu a fin d'amorcer la phase d'électrodéposition selon les conditions opératoires suivantes :

■ Volume de la solution désorbante	500ml
■ Vitesse d'agitation	500 tr/min
■ Distance entre les électrodes	3cm
■ Surface immergée des électrodes	12.81cm ²
■ Intensité du courant	0.1A

■ **Optimisation du pH du désorbant :**

Le pH joue un rôle important dans l'opération de désorption, il a une influence sur la vitesse et le taux de désorption. En contre partie il constitue un facteur opératoire important pour la qualité du dépôt métallique. L'optimum choisi doit être un compromis entre : la performance de la désorption, la qualité du dépôt et les pertes de biomasse engendrées lors de la désorption.

Des solutions d' H_2SO_4 à pH1, pH1.5, pH2, pH3 ont été testées. Les étapes de la désorption et d'électrodéposition sont exercées dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment.

■ **Optimisation de l'intensité de courant : [85]**

L'intensité de courant joue un rôle dans la quantité du dépôt. *Faraday* a lié la masse théorique, à obtenir au cours d'une électrolyse à la masse molaire, au temps et à l'intensité, telle que :

$$m_{th} = A \cdot I \cdot t / F \cdot n \quad (18)$$

A : la masse molaire du produit formé ;

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

I : l'intensité du courant exprimée en Ampère ;

t : le temps de la réaction exprimée en secondes

F : nombre de Faraday 96500c/mol.

La désorption est réalisée par une solution d' H_2SO_4 pH1.5. L'électrodéposition est exercée en variant l'intensités de courant à : 0.03 A, 0.4A, 0.1A et 3A. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles utilisées précédemment.

■ **Support de l'interprétation :**

A fin de faciliter les interprétations nous avons déterminé :

■ la capacité de désorption :

La capacité de désorption peut être calculée comme suit :

$$X_d = C_d \cdot V / m_{bio} \quad (19)$$

X_d : la capacité de désorption en mg/g ;

C_d : la concentration des cations Cu^{2+} désorbés en mg/l;

V : le volume du désorbant utilisé en l,

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

■ le taux de régénération :

Le taux de régénération est défini par la relation :

$$T_R = m_d / m_b \cdot 100 \quad (20)$$

m_d : masse du cuivre désorbé (mg)

m_b : masse du cuivre biosorbé (mg)

■ le rendement Faradique de l'électrodéposition :

$$R = m / m_{th} \quad (21)$$

m : la masse obtenue expérimentalement

m_{th} : la masse mise au départ.

V.2.6. Analyse des échantillons :

Durant toutes les expériences et à des temps précis, des prélèvements de 3 ml sont filtrés à l'aide de papier Wathman n°5. Des dilutions seront nécessaires afin d'obtenir des concentrations de l'ion métallique comprises dans l'intervalle de sensibilité du réactif de dosage qui est de :

- 0.01 à 0.3 mg Al(III)/l Pour *Lovibond*
- 0 à 4 mg Zn(II)/l Pour *palintest*®
- 0.05 à 5 mg Cu (II)/l Pour *palintest*® et *Lovibond*

L'échantillon dilué à un volume final de 10 ml est dosé par l'addition

- de deux pastilles *Lovibond* N°1(acide) et N°2 (réactif indicateur : Eriochrome cyanine R + acide ascorbique) pour le dosage de l'Aluminium ;
- d'une pastille *palintest*® zinc (réactif indicateur : Zincon) pour le dosage du Zinc ;
- de deux pastilles *palintest*® / *Lovibond* cuivre N°1 (réactif indicateur : Acide 2,2 Biquinoline-4,4- dicarboxylique) et N°2 (acide) pour le dosage du cuivre.

Les tests *Palintest*® et *Lovibond* sont des méthodes de dosage simplifiées et standardisées (selon les méthodes américaines standards de l'analyse de l'eau), Les solutions des réactifs sont préparées et lyophilisées sous forme de pastilles prêtes à l'emploi, d'où un gain appréciable en temps d'analyse. Il s'agit simplement d'une analyse colorimétrique rendue possible après formation :

- d'un complexe rose avec l'aluminium (en milieu acide) dont le maximum d'absorption est situé à $\lambda=528\text{nm}$. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration d'ion Al(III), allant de l'orange (solution diluées) au rose(solutions concentrées).
- d'un complexe bleu avec le zinc dont le maximum d'absorption est situé à $\lambda=640\text{nm}$. Selon la concentration de l'échantillon la couleur varie de l'orange au prune puis au bleu pour les échantillons concentrés.
- d'un complexe violet avec le cuivre dont le maximum d'absorption est situé à $\lambda=(520-528)\text{nm}$. La couleur après complexation varie du blanc jaunâtre pour les échantillons pauvres en cuivre au violet foncé pour les échantillons concentrés.

Les concentrations résiduelles en ions métalliques ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption moléculaire. Le principe de cette méthode repose sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière de longueur d'onde spécifique à l'élément recherché, absorbe une fraction de la lumière incidente. La quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché, c'est la relation de BEER- LAMBERT qui s'exprime ainsi :

$$DO = \text{Log}_{10} I_0 / I = k L C \quad (22)$$

I_0 : intensité du faisceau lumineux monochromatique incident.

I : intensité du faisceau lumineux émergent.

L : épaisseur de la cuve (1cm).

k : coefficient d'extinction moléculaire.

C : concentration du corps absorbant dans la solution

DO : densité optique lue directement sur le spectrophotomètre

Les concentrations sont obtenues à l'aide de courbes d'étalonnage préalablement établie donnant la DO en fonction de la concentration de l'ion métallique à doser (ANNEXE III).

CHAPITRE VI

Résultats et discussions

VI.1. PREPARATION DU BIOSORBANT :

VI.1.1. Prétraitement physique :

Les lavages successifs que subit la biomasse brute sont réalisés dans le but d'éliminer les résidus et impuretés issus de la fermentation.

Quant aux ions et autres particules pouvant interférer sur le phénomène d'adsorption, leur élimination est obtenue par les lavages à l'eau déminéralisée.

Lorsque la biosorption est étudiée dans un système multi-métallique, l'évaluation, l'interprétation et la représentation des résultats devient plus complexe. Ceci est dû au phénomène de compétition des ions métalliques pour le même site de fixation.

Une étude faite par *Patricia O et al.*, (1990) nous révèle que l'adsorption du cuivre sur *Senedesmus quadricauda* n'est affectée que par la présence de l'argent seul dans le milieu. Les autres ions (Zn (II), Cd(II)) augmentent la capacité d'adsorption du cuivre et inhibent l'effet compétitif des ions Ag (II) [86].

Volesky B et al (1993) démontrent que : les ions Cu (II) et As (III) n'ont aucun effet sur la capacité de biosorption du Pb (II) sur *Penicillium chrysogenum*, par contre les ions Zn (II) la diminuent considérablement, et les ions Cd(II) l'augmentent légèrement [87].

L'inhibition de l'adsorption est directement liée au rayon atomique et l'électro-négativité de l'ion compétitif [88]. Les ions monovalents sont adsorbés à des degrés moindres que les polyvalents [89, 90].

La mesure du pH et de la conductivité des eaux de lavages a donné les résultats suivants :

Tableau 6 : pH et conductivité des eaux de lavages

	Premier lavage	Dernier lavage
pH	2,37	3,91
Conductivité (mS/cm)	12,6	0,63

Les valeurs relevées de conductivité et du pH attestent de l'efficacité des lavages, qui abaissent l'acidité de la biomasse jusqu'à un pH de 3,91 et diminuent significativement la conductivité de l'eau de lavage, ceci indique une élimination ionique considérable évitant ainsi toute interférence pouvant influencer sur les résultats de l'adsorption au cours des expériences.

Le biosorbant est pré-séché à une température de 50°C avant son stockage, il est à noter que cette température ne modifie pas sa structure. Il existe plusieurs modes de séchage de la biomasse (séchage à l'air, à la chaleur, sous vide et lyophilisation). Le séchage à la chaleur est communément utilisé par la plus part des auteurs. La température choisie est généralement modérée et située entre 50°C et 80°C ($T^{\circ}=60^{\circ}\text{C}$ étant la plus utilisée)[91-96].

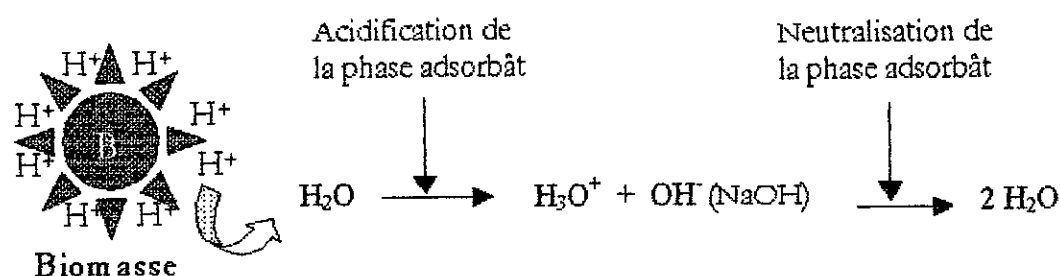
Simmons P et al (1995) montrent que la biomasse de *Saccharomyces cerevisiae* et *Candida Sp* ne sont pas affectées par le mode de préparation, le biosorbant séché à l'air, à la chaleur ou lyophilisé présente des capacités voisines et comparables à celle de la biomasse fraîche [97]. Cependant, *Roux J.C et al* (1990) préconisent le séchage sous vide, il ne dénature pas la paroi mycélienne et augmente sa porosité [98].

Les marges de granulométries sont choisies de façon à balayer un spectre couramment utilisé en bibliographie (inférieur à 1000 μm [91, 99, 100]) afin de situer l'optimum. *Jansson M et al* (1994) ont testé des marges de granulométries voisines aux nôtres pour l'étude de l'adsorption de l'uranium sur le chitosane (modifié ou non modifié) : $G1 < 125 \mu\text{m} < G2 < 250 \mu\text{m} < G3 < 500 \mu\text{m} < G4 < 1000 \mu\text{m}$ [101].

VI.1.2. Prétraitement chimique :

Lors des premiers lavages, nous avons remarqué que le pH des surnageants était acide, ceci est dû au traitement de la biomasse par de l'acide sulfurique (jusqu'à $\text{pH}=2,3$) pour l'extraction de l'antibiotique. Malgré le nombre de lavages, le dernier surnageant est resté toujours acide : la biomasse relargue toujours des ions H^+ .

Le traitement chimique par la soude (NaOH) consiste à neutraliser les ions H^+ libérés par la biomasse dans la phase adsorbât (eau). Il se produit les réactions suivantes :



De cette manière, la biomasse libère tous les contaminants H^+ et élimine les interférences et les effets répulsifs ou compétitifs entre les ions H^+ et les ions métalliques.

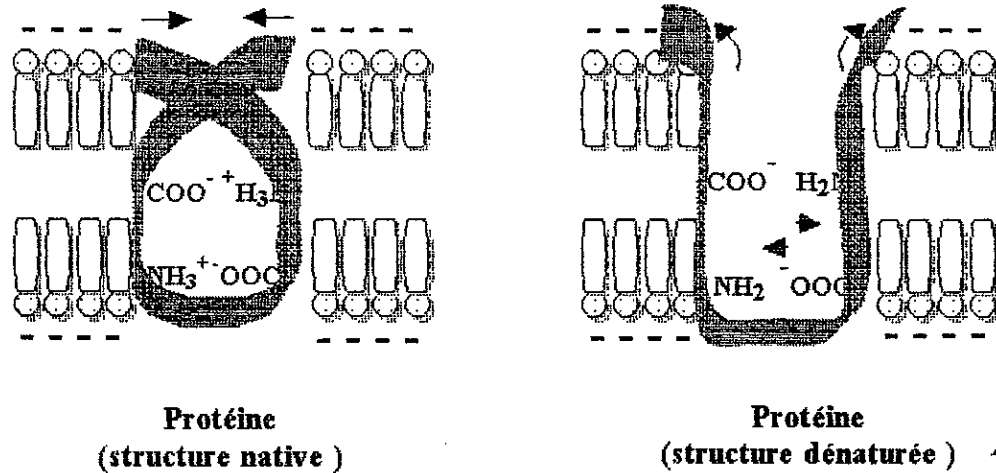
Une fois que les ions H^+ sont totalement neutralisés, commence alors l'effet le plus important du prétraitement par le NaOH (prétraitement alcalin en général) qui est un haut degré de déprotonation des groupements de liaison. ceci a comme effet une augmentation du nombre de sites accessibles aux ions métalliques cationiques. En effet, les aminoacides constitutifs du tétra peptide muréique, se trouvent dans un pH largement supérieur aux pK de leurs fonctions ionisables :

- les groupement COOH deviennent COO^- , améliorant la charge globale du biosorbant,

- les groupement NH_3^+ deviennent NH_2 , éliminant les forces de répulsion créées par les fonctions NH_3^+ sur les ions métalliques.

Une alcalinisation ultérieure de l'environnement de l'adsorption est une conséquence pertinente du traitement, quant au maintien des groupements de liaison déprotonés quelque soit l'acidité du rejet à dépolluer. Cependant, cette augmentation doit exclure les marges de précipitation du métal, et doit être favorable à la formation de la forme soluble cationique.

A l'échelle moléculaire, la soude à pH élevé est un véritable agent dénaturant. La structure tertiaire des protéines membranaires est atteinte suite à la déprotonation des groupements des aminoacides polaires ; ceci provoque la rupture de certaines liaisons électrostatiques et la création de nouvelles forces de répulsions entre les groupements de même charge : la chaîne polypeptidique s'ouvre, faisant apparaître – en contact avec l'environnement hydrophile – de nouveaux sites de liaison.



Selon Adour L et al (1999), l'effet du prétraitement sur la capacité de biosorption du zinc sur *Streptomyces rimosus* a été testé avec plusieurs produits : éthanol, NaCl, NH₄OH, KOH, et NaOH. Une meilleure capacité d'adsorption est obtenue avec NaOH (1N). Cependant, sur le plan pratique, cette concentration présente des inconvénients (perte importante en biomasse, consommation excessive d'eau et modification importante de la granulométrie) [82].

En traitant notre biosorbant par du NaOH (0,1N), la perte de masse est toujours appréciable variant de 52 à 57 % pour des granulométries allant de 800 μm jusqu'aux diamètres inférieures à 140 μm. La diminution de masse est due en partie à la perte du biosorbant lors des lavages, mais ceci n'exclue pas une modification chimique de la paroi bactérienne.

Selon Adour L et al (1999), les pertes en masse sont probablement dues à l'extraction des lipides par le NaOH. La biomasse devient plus poreuse et plus hydrophile d'où l'augmentation de l'efficacité du traitement par déprotonation des groupements ionisables situés sur les débris pariétaux à l'intérieur des granules. Au contact d'un ion métallique, la surface d'échange offerte est plus grande d'où l'augmentation de la capacité [1].

Selon Baig T.H et al (1999), le traitement d'une biomasse végétale du genre *Solanum* par NaOH (0.1M pendant 24h) augmenterait le nombre des groupements carboxyliques; ceci pourrait être due à la modification des méthyl-esters en ligands carboxylates [102] :



Les phospholipides membranaires étant des esters d'acides gras –sont ils hydrolysés par le traitement au NaOH 0.1N ?

L'extraction des lipides de la biomasse avant et après traitement révèle que la biomasse non traitée est plus riche en lipides (Fig. 17, 18). Le traitement à la soude élimine les lipides situés à la surface et rend la biomasse plus hydrophile.

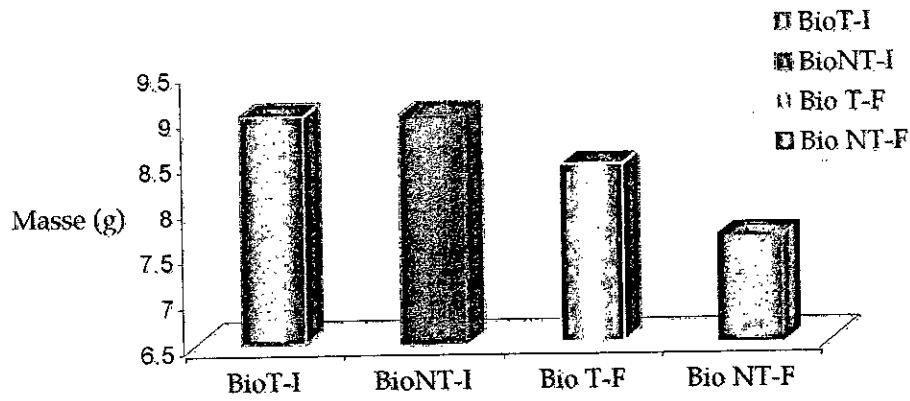


Figure: 17 Variation de la masse du biosorbant (traité et non traité) après extraction des lipides

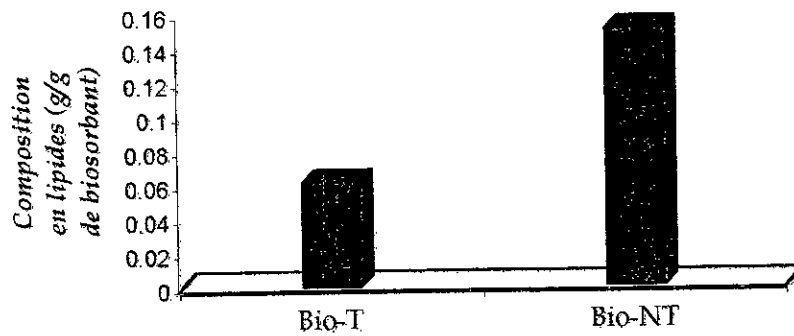


Figure: 18 Influence du traitement à la soude sur la composition lipidique du biosorbant

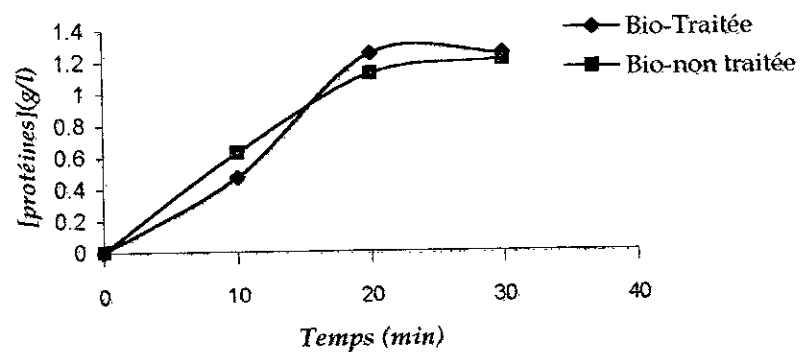


Figure 19 Cinétique de relargage des protéines au cours du traitement à la soude

T: traitée; NT: non traitée; I: initiale; F: finale

Sur le plan pratique, l'hydrolyse des liaisons esters se fait par traitement basique à chaud, l'élimination des lipides pourrait être donc due à une désintégration des fragments membranaires situés à la surface des grains de la biomasse.

La modification de la composition de la biomasse ne semble pas avoir une relation la catégorie protéique ; en effet l'analyse biochimique par la méthode de Biuret, nous montre que la libération des protéines lors du prétraitement à la soude suit une cinétique semblable à celle d'un témoin biomasse- eau distillée (Fig. 19). Cependant, en présence de NaOH, les protéines arrachées peuvent libérer certains sites de liaison et augmenter la surface d'échange.

L'effet du prétraitement sur la structure de notre biosorbant apparaît réellement :

- En réalisant le spectre infrarouge de la biomasse avant et après traitement.
- En déterminant la surface spécifique de notre biosorbant avant et après traitement.

VI.2 BILAN DU PRE TRAITEMENT :

La performance d'un procédé de dépollution est évaluée par le bilan de la quantité d'eau dépolluée par rapport à la quantité d'eau ayant servi à la préparation du biosorbant. Le procédé est jugé inutile lorsqu'on « *pollue plus qu'on dépollue* ».

Le but de notre étude été de démontrer sa faisabilité, d'optimiser les conditions opératoires nécessaires pour avoir le maximum de capacité d'adsorption possible. Pour cela, l'innocuité de la biomasse est un facteur important afin d'écartier tout élément inhibiteur de l'adsorption. La quantité d'eau consommée lors des prétraitements été importante, elle est estimée de 400ml/g de biosorbant récupéré à l'état sec. Cette quantité est due :

- aux pertes importantes de la biomasse lors des premiers lavage (avant tamisage). La biomasse nous a été livrée humide, tendre, facile à s'effriter en contact de l'eau.
- au nombre de répétition des lavages ;
- au rapport bas de (la quantité de biomasse) / (volume de l'eau de lavage) ;
- au rapport bas de (la quantité de biomasse) / (volume de NaOH 0.1N) lors du prétraitement (10g/l).
- au perte de biomasse lors du prétraitement à la soude.

Une fois le procédé est jugé faisable sur le plan « Adsorption », la perspective sera de concrétiser sa performance et sa faisabilité économique. Des suggestions sont envisagées afin de réduire les pertes et d'augmenter la quantité de biomasse lavée par volume d'eau :

- Elimination des premiers lavages, puisque le traitement à la soude pourrait servir de phase de lavage et prétraitement chimique au même temps.
- Augmentation de la teneur en biomasse par volume de NaOH 0.1N et par volumes des lavages qui suivent.
- Réduction du nombre de lavage après traitement à la soude.
- Agitation magnétique de la biomasse à chaque lavage afin d'extraire le maximum d'impuretés /lavage.

Le nombre de lavage est dicté essentiellement par notre soucis de travailler sur un matériau débarrassé d'impuretés et homogène. Cependant, dans le cas industriel, le nombre de lavage sera réduit au minimum.

Aussi, sur le plan pratique, le rejet industriel n'est jamais constitué d'une seule espèce polluante, c'est un système complexe et tellement pollué, que le lavage de la biomasse pourrait être un facteur négligeable. A l'heure actuelle, on s'intéresse à l'établissement de modèles pour la prédiction et la simulation des isothermes de biosorption sous différentes conditions de biosorption imposées par la nature du rejet ; c'est ce qui a été fait par *Yeomg-Sang Yum, et al* (2001) au cours de l'étude de l'effet du Na Cl comme modèle d'impureté, sur l'adsorption du chrome (VI) et vanadium (V) sur une biomasse d'*Urides cordatus cordatus* [103]

VI.3. CARACTERISATION STRUCTURALE:

VI.3.1. Analyse du spectre infrarouge :

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge sont représentés sur les figures 20,21. Ces résultats montrent que l'analyse spectroscopique infrarouge a permis d'identifier des groupements fonctionnels principalement organiques constituant la biomasse et qui sont en parfaite conformité avec la composition chimique donnée par la littérature [71, 74] et confirmant ainsi les résultats obtenus lors de la détermination des proportions de la matière organique et la matière minérale.

Les principaux groupements sont : les groupements hydroxyles, méthyles, carboxyles, amines, thiols et les groupements phosphates.

En comparant les spectres de la biomasse traitée et non traitée, nous remarquons au niveau du spectre de la biomasse traitée :

- l'apparition nette de la vibration d'allongement représentative du groupement carbonyle spécifique de la fonction carboxyle
- la disparition du pic correspondant à la vibration d'allongement de la liaison C-H des noyaux aromatiques. Ceci est accompagné par la disparition du pic correspondant à la vibration d'allongement de la liaison C-OH du groupement phénol.
- Augmentation du nombre de pics représentatifs de la fonction OH.

Le traitement à la soude élimine les lipides situés à la surface, il y a donc apparition du péptidoglycane porteurs :

- des groupements OH au niveau des cycles glucidiques ;
- des groupements COOH au niveau du tétra-peptide ;

Après élimination des lipides, les protéines se retrouvent dans un environnement hydrophile ; en présence des conditions dénaturantes (pH basique) les structures protéiques se réarrangent en faisant apparaître des groupements polaires (COOH et OH) face l'environnement hydrophile tout en enfouissant les structures hydrophobes (noyau aromatiques du Trp, Phe, Tyr) vers l'intérieur de la molécule protéique.

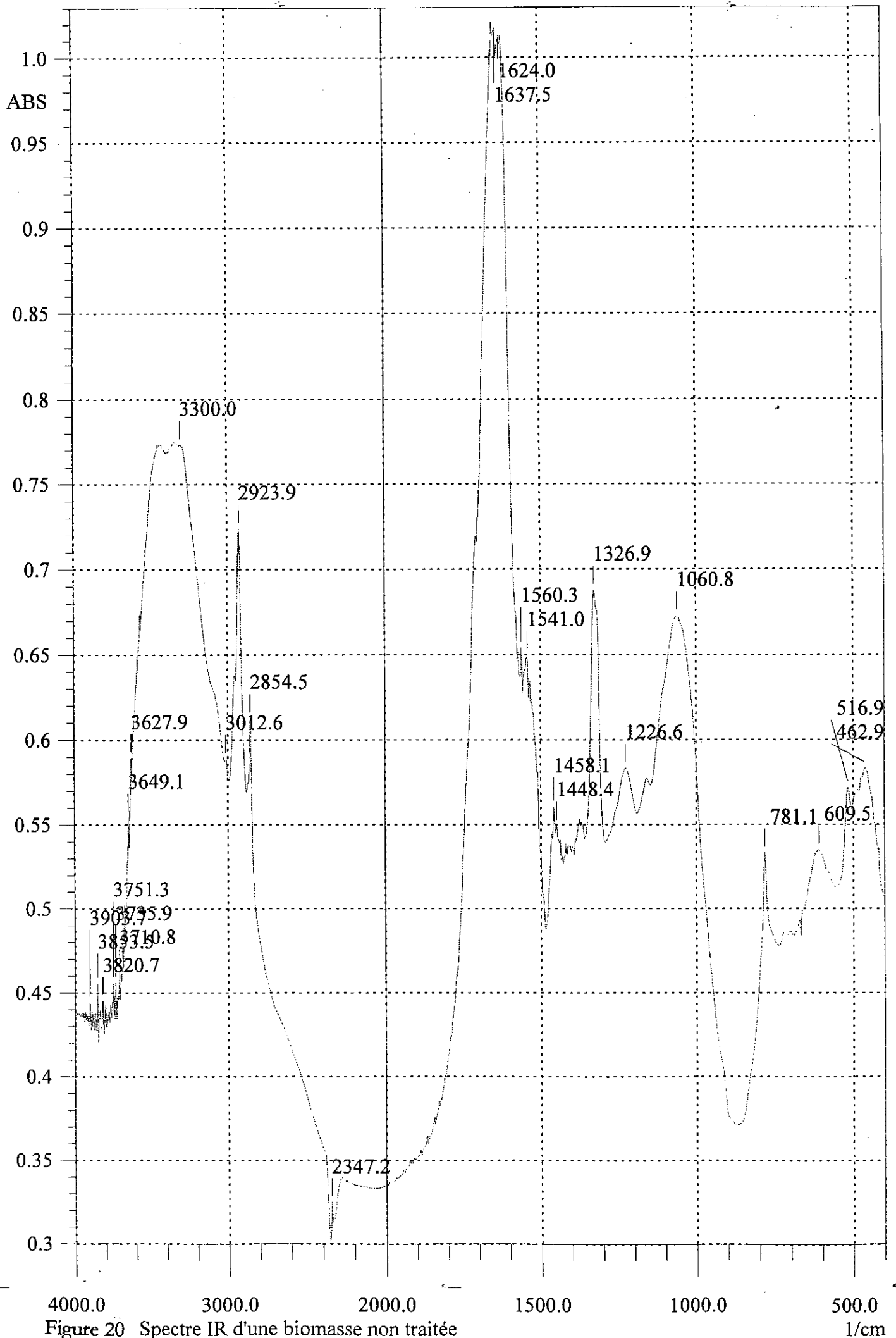


Figure 20 Spectre IR d'une biomasse non traitée

1/cm

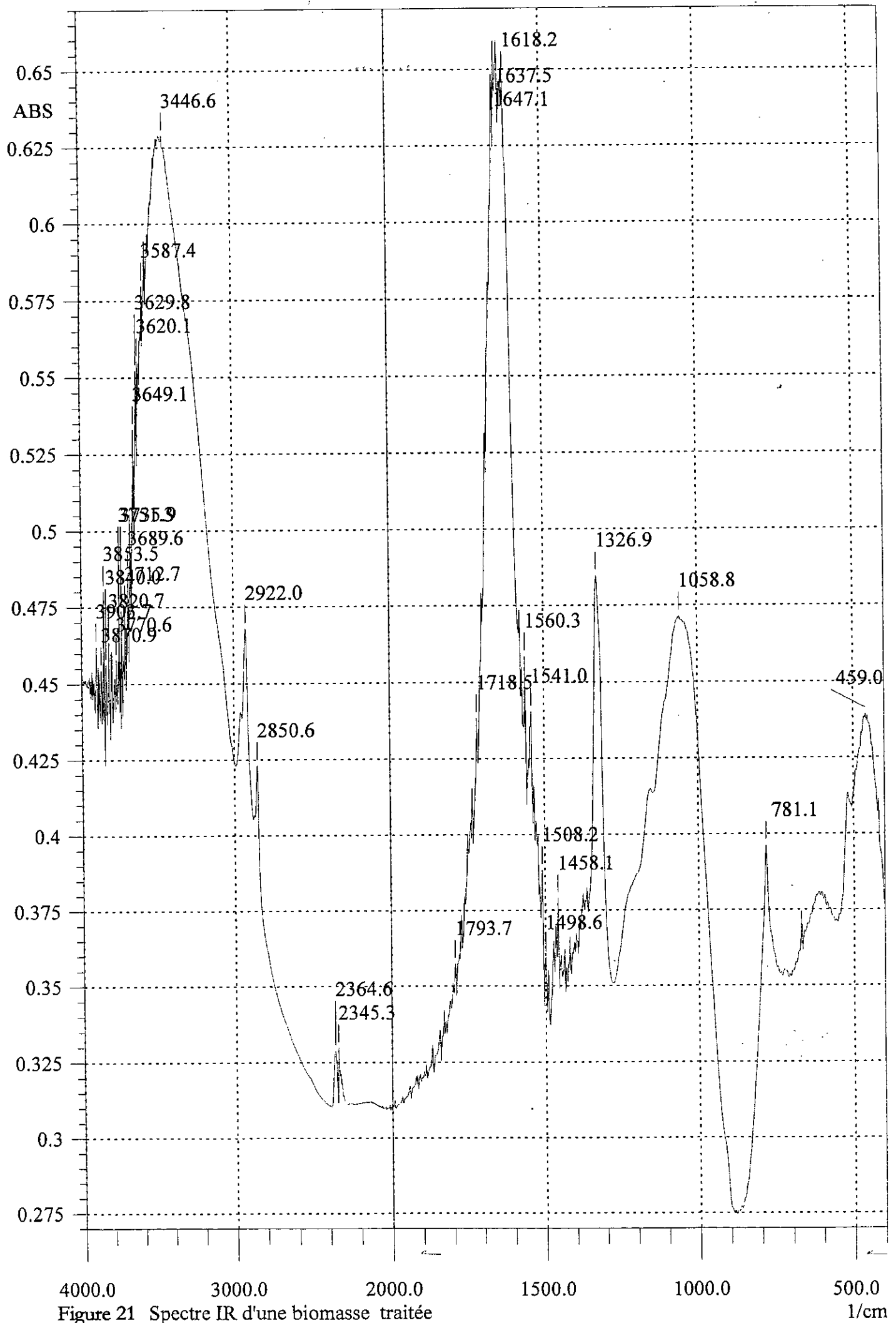
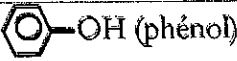
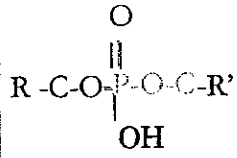
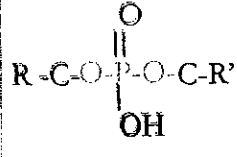


Figure 21 Spectre IR d'une biomasse traitée

1/cm

Tableau 7 : Identification des spectres infrarouge [104]

Nombre d'ondes en cm^{-1}	Liaisons	Domaine spectral en cm^{-1}	Groupements	Leur présence dans la paroi
8 pics de 3627.9 à 3903.7 (B _{NT}) 14 pics de 3587.4 à 3903.7 (B _T)	O- H	[3700-3500] ^{VA}	- OH alcool - OH phénol	- N- acetylglucosamine - N- acetylmuramique - Tyrosine
3300 (B _{NT}) 3446.6 (B _T) 4 pics de 1541-1637 (B _{NT}). 6 pics de 1508. 2-1647.1(B _T).	N- H	[3500-3300] ^{VA} [1650-1580] ^{VD} [3540-3140] ^{VA} [1650-1515] ^{VD}	- NH ₂ (Amine I ^{aire}) - Amide (I ^{aire} et II ^{aire})	- acides aminés - liaisons peptidiques * peptidoglycane * protéines - N- acetylglucosamine - N- acetylmuramique
2854.5 et 2923.9 (B _{NT}) 2850.6 et 2922, 0 (B _T) 1458.1 et 1448 (B _{NT}) 1458.1 et 1498.6 (B _T) 3012.6 (B _{NT})	C- H	[3000-2840] ^{VA} (1450, 1375) ^{VD} [3100-3000] ^{VA}	Chaînes aliphatiques - CH ₃ Chaînes aromatiques	-CH ₃ (peptidoglycane) -acides teichoïques aminoacides aromatiques : * Phénylalanine * Tryptophane * Tyrosine
1718 et 1793 (B _T)	C=O	[1725-1700] ^{VA}	-COOH	- tétra peptide muréïque - Protéines
1326.9 (B _T et B _{NT})	C- N	[1340-1250] ^{VA}	R- NH ₂ (Amine I ^{aire})	- acides aminés
1226.6 (B _{NT})	C- OH	[1230-1140] ^{VA}	 (phénol)	- Tyrosine
1060.8 (B _{NT}) 1058.8 (B _T)	C- OH	[1075-1010] ^{VA}	R-CH ₂ OH (OH I ^{aire})	- N- acetylglucosamine - N- acetylmuramique
	P- O- C	[1090-1030] ^{VA}		-Esters phosphoriques : * phospholipides ; * Acides teichoïques
462.9 et 516.9 (B _{NT}) 459.0 (B _T)	O- P- O	[590-440] ^{VA}		-Esters phosphoriques : * phospholipides ; * Acides teichoïques
	S- S	[550-450] ^{VA}		-Pont S- S intra- protéique entre deux résidus cystéine
781.1 (B _T et B _{NT}) 609.5 (B _{NT})	C- S	[705-570] ^{VA}	-C-SH ₂ (Thiols) -C-S-S-C-	-Radicaux : Cystéine et Méthionine -Pont S- S intra- protéique entre deux résidus cystéine

VA : Vibration d'allongement , VD : Vibration de déformation

VI.3.2. Calcul de la surface spécifique : (Fig. 23, 25)

a. La technique d'adsorption du bleu de méthylène :

Le calcul de la surface spécifique par la méthode d'adsorption du bleu de méthylène révèle que la biomasse non traitée possède une surface spécifique (41,91 m²/g) plus grande que celle de la biomasse traitée (11,82 m²/g).

En considérant la même granulométrie :]250-560], la biomasse traitée devrait au moins avoir la même surface spécifique (en supposant que le prétraitement n'a aucun effet) ; cela nous laisse suggérer que l'adsorption du bleu de méthylène a été inhibée à cause de certaines propriétés de la biomasse traitée et qui peuvent être incompatibles avec la nature de la molécule à adsorber (bleu de méthylène). Ces propriétés ne se trouvent pas au niveau de la biomasse non traitée.

En comparant les deux biomasses, nous remarquons que la biomasse traitée est plus hydrophile que la biomasse non traitée : elle possède moins de lipides à la surface et elle est plus chargée vu son traitement basique. La molécule du bleu de méthylène est en grande partie hydrophobe ; son interaction est plus marquée avec un biosorbant hydrophobe que son équivalent hydrophile. Le calcul des constantes d'affinité confirme cette hypothèse :

	Biomasse traitée	Biomasse non traitée
Q _m (μmol/g)	35.71	126.58
K _d / Q _m	0.0344	0.0054
K _d (μmol/l)	1.23	0.68
1/K _d (l μmol ⁻¹) (affinité)	0.81	1.47

En fait, la biomasse non traitée a plus d'affinité vis à vis le bleu de méthylène que la biomasse traitée. La grandeur des pores peut avoir une relation directe avec l'affinité adsorbant-adsorbat : le bleu de méthylène étant une molécule volumineuse, ne s'adsorbe que sur les macro pores. La surface de la biomasse traitée pourrait être majoritairement constituée de micropores, ce qui explique son faible taux d'adsorption.

Enfin, la mesure de la surface spécifique par la méthode d'adsorption du bleu de méthylène ne refléterait pas la grandeur réelle de la surface de notre biosorbant, car elle ne prend pas en considération les micropores et les mésopores et dépend de plusieurs facteurs en relation avec la compatibilité adsorbant- bleu de méthylène.

Pour compléter notre étude, nous devons avoir recours à l'indice d'iode et le B.E.T à fin de rassembler les données et comparer les résultats obtenus par les différentes méthodes.

Biomasse non traitée

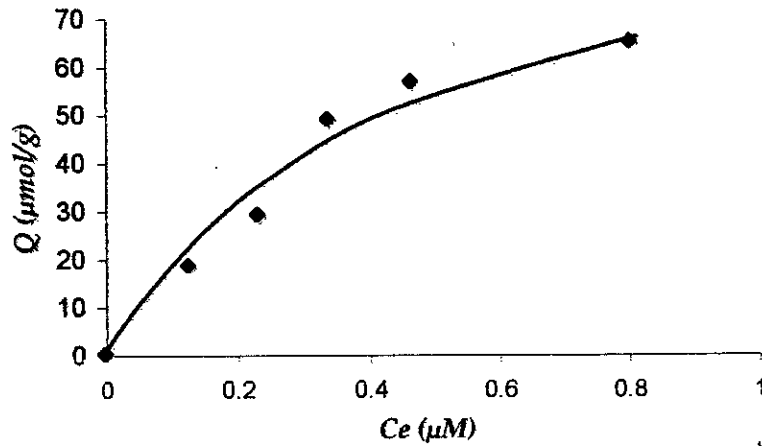


Figure 22 : Isotherme de biosorption du bleu de méthylène par la biomasse non traitée

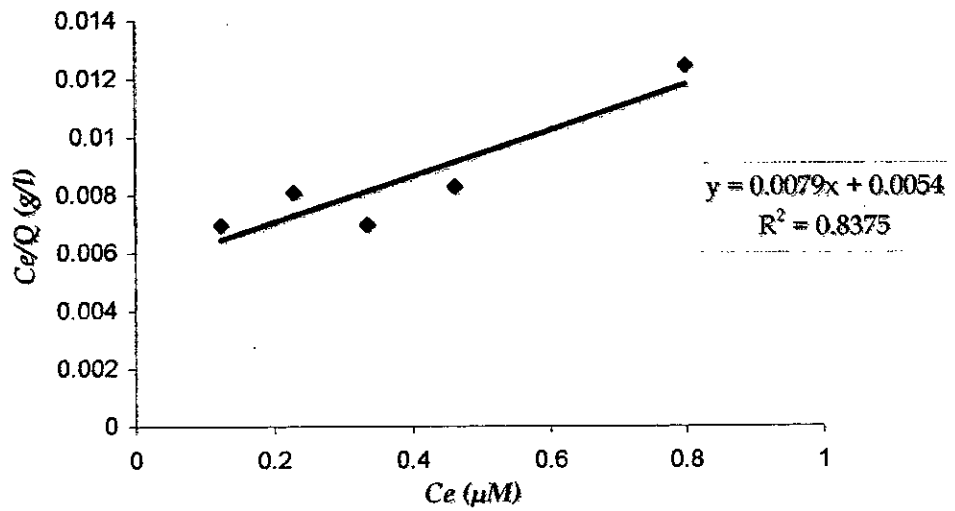


Figure 23 Transformée linéaire de Langmuir pour la biosorption du bleu de méthylène par la biomasse non traitée

Conditions: granulométrie [250-560], [biomasse] = 0.1g/l,
Agitation = 250 tr/min, $T^\circ = (20-25)^\circ\text{C}$

Biomasse traitée

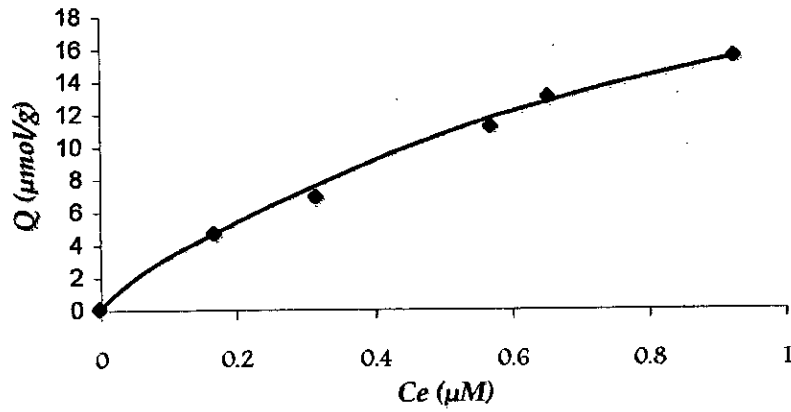


Figure 24 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par la biomasse traitée

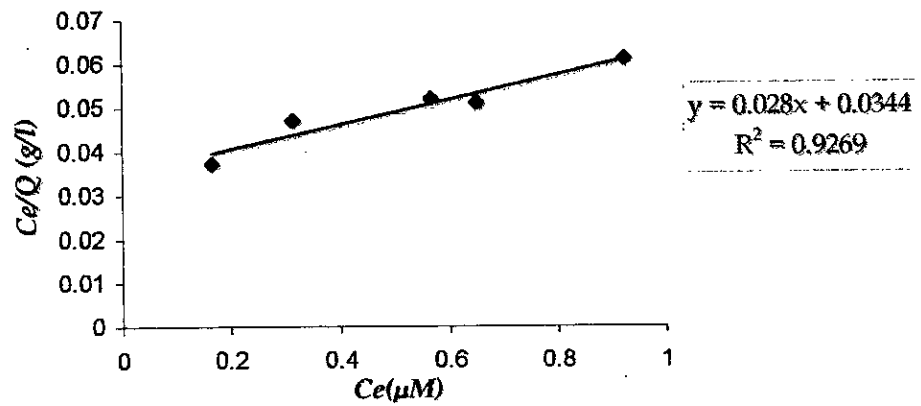


Figure 25 : Transformée linéaire de Langmuir pour la biosorption du bleu de méthylène par la biomasse traitée

Conditions: granulométrie [250-560], [biomasse] = 0.4g/l,
Agitation = 250 tr/min, $T^\circ = (20-25)^\circ\text{C}$

b. L'Indice d'iode :

L'indice d'iode mesuré pour la biomasse traitée est de :

$$(20-15,5) \cdot 25,5 \cdot 5 = 573.75 \text{ mg/g de biosorbant}$$

L'indice d'iode mesuré pour la biomasse non traitée est de :

$$(20-16) \cdot 25,5 \cdot 5 = 510 \text{ mg/g de biosorbant}$$

L'indice d'iode mesuré pour la biomasse traitée est légèrement plus grand que celui de la biomasse non traitée. Le degré de porosité des deux biomasses est donc proche.

L'indice d'iode nous donne seulement une idée sur la structure de la surface granulaire, mais ne permet pas de mesurer cette surface. La surface de notre biosorbant pourrait être corrigée par la méthode de B.E.T.

c. B. E .T (Fig. 26 et 27) :

Les surfaces spécifiques obtenues sont nettement inférieures à celles trouvées par la méthode du bleu de méthylène. Le rapport S_{BM} / S_{BET} est estimé de 19.33 pour la biomasse non traitée, cependant la surface spécifique estimée par BET pour la biomasse traitée est très minime ce qui donne un rapport S_{BM} / S_{BET} de 141.79.

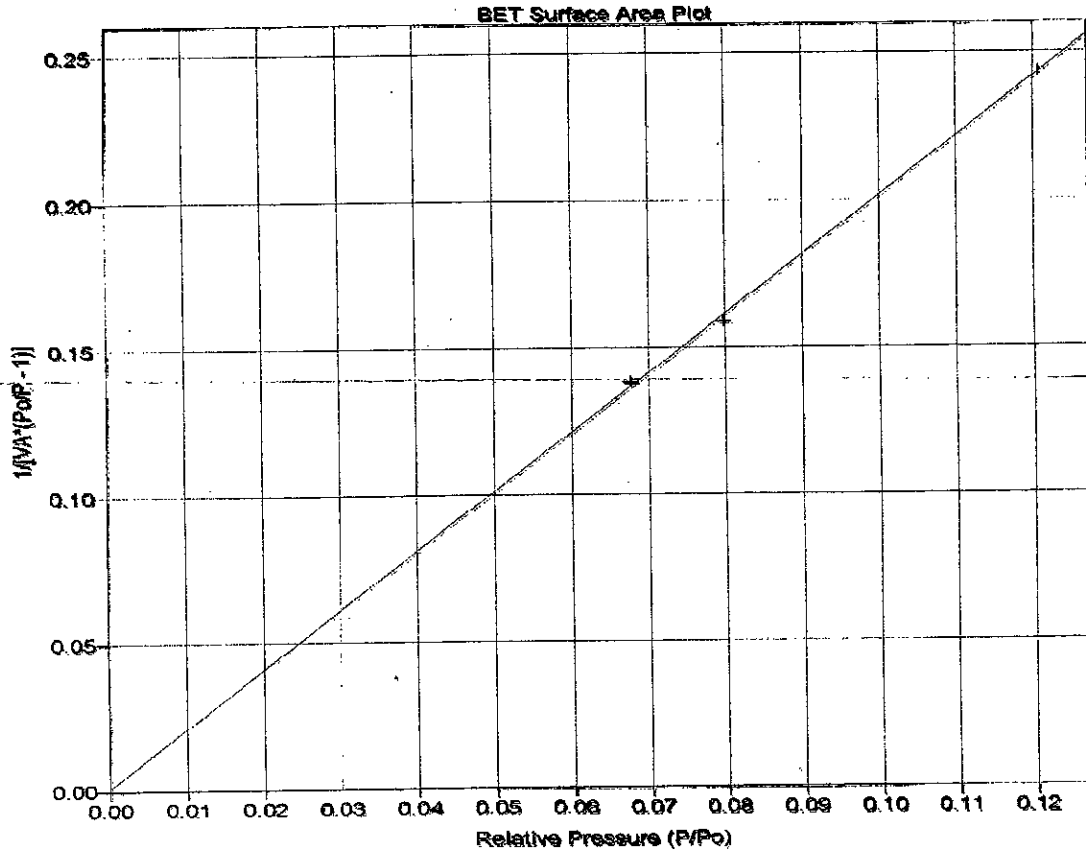
Ce résultat a également été trouvé par *Lee M. HE et Bradley M. Tebo*, (1998); la surface spécifique mesurée par la méthode d'adsorption du bleu de méthylène pour les spores mouillées de *Bacillus Sp* est de 74.7 m²/gr de poids sec, elle est 11 fois plus grande comparée à la surface obtenue par la méthode de B.E.T pour les mêmes spores sèches. [83]

La détermination de la surface spécifique dans un système humide paraît plus efficace. Le contact Biosorbant – Adsorbât est plus facile, d'où une meilleure estimation de la surface spécifique. Pour la biomasse traitée la surface spécifique est complètement sous estimée. Ceci pourrait être due à la formation des cristaux de NaOH autour des grains du biosorbant, ce qui gêne la diffusion de l'azote à l'intérieur des pores.

Conclusion

- Selon l'indice d'iode, le traitement basique n'augmente pas considérablement la surface spécifique ;
- L'estimation de la surface spécifique par adsorption du bleu de méthylène est plus adéquate, cependant vu son caractère hydrophobe, cette molécule pourrait être incompatible avec la nature hydrophile de la biomasse traitée, la surface spécifique est donc sous estimée.
- Une surface spécifique de 42 m²/g révèle un matériel peu poreux, alors que son efficacité a été prouvée dans plusieurs travaux antérieures [82, 105] ;
- Le traitement basique améliore donc la capacité d'adsorption de la biomasse:
 - * en la rendant hydrophile ; ce caractère est le résultat de l'élimination des lipides et le réarrangement des protéines faisant disparaître les groupements hydrophobes ;
 - * en faisant apparaître à la surface de nouveaux sites de liaison de nature carboxyle
 - * en augmentant le nombre de sites de liaison par unité de surface.
- La surface spécifique réduite suggère que le mode de fixation des cations métalliques est différent de l'adsorption physique. Phénomène qui dépend considérablement de la grandeur de la surface offerte.

Sample: biomasse non traitée part 2
 Operator: JP
 Submitter:
 File Name: C:\ASAP2010\DATA\JIPY\000-152.SMP
 Started: 21/05/03 10:01:31 Analysis Adsorptive: N2
 Completed: 22/05/03 08:54:29 Analysis Bath: 77.48 K
 Report Time: 22/05/03 10:47:41 Thermal Correction: No
 Sample Weight: 0.5176 g Smoothed Pressures: No
 Warm Freespace: 20.7560 cm³ Cold Freespace: 90.1546 cm³
 Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None



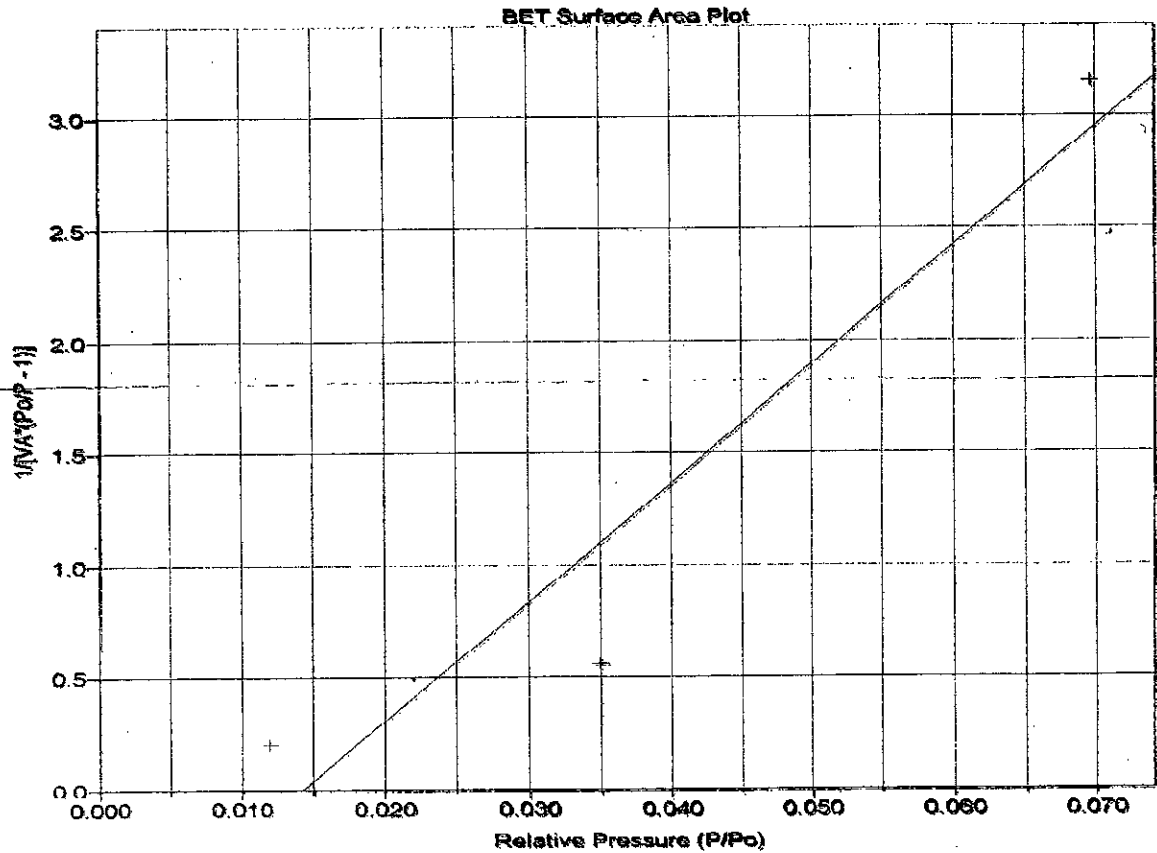
BET Surface Area Report

* BET Surface Area: 2.168 ± 0.07599 m²/g
 Slope: 2.007326 ± 0.070096
 Y-Intercept: 0.000751 ± 0.006461
 C: 2673.844016
 VM: 0.497989 cm³/g STP
 Correlation Coefficient: 9.993909e-01
 Molecular Cross-section: 0.1620 nm²

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

Figure 26 : calcul de la surface spécifique par BET (Biomasse non traitée)

Sample: Biomasse Traitee
 Operator: JF
 Submitter: Etuve 120C + 100C 3h
 File Name: C:\ASAP2010\DATA\JIPY\000-153.SMP
 Started: 22/05/03 14:44:29 Analysis Adsorptive: N2
 Completed: 22/05/03 15:32:15 Analysis Bath: 77.35 K
 Report Time: 23/05/03 09:58:06 Thermal Correction: No
 Sample Weight: 0.4652 g Smoothed Pressures: No
 Warm Freespace: 28.3158 cm³ Cold Freespace: 90.1786 cm³
 Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None



BET Surface Area Report

X BET Surface Area: 0.08336 ± 0.02585 m²/g
 Slope: 52.978362 ± 16.176261
 Y-Intercept: -0.754518 ± 0.736264
 C: -69.214820
 VM: 0.019148 cm³/g STP
 Correlation Coefficient: 9.564099e-01

Molecular Cross-section: 0.1620 nm²

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

Figure 27 : Calcul de la surface spécifique par BET (biomasse traitée)

VI.4. CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DU BIOSORBANT:

VI.4.1 Les caractéristiques particulières du biosorbant :

Elles sont déterminées pour les différentes granulométries et regroupées dans les tableau 8 et 9 :

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant traité

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

Tableau 9 : Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant non traité

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

Les résultats obtenus montrent que:

- Le biosorbant est faiblement hygroscopique.
- Le volume poreux total augmente avec la diminution de la granulométrie. Ceci s'explique par le fait que la surface de contact diminue avec l'augmentation de la granulométrie.
- Pour la même granulométrie, la biomasse traitée est plus dense que la biomasse non traitée. Le traitement rend la biomasse plus compacte et hydrophile, ce qui rend le méthanol inaccessible pour les micropores, le volume poreux apparent devient donc plus faible.

VI.4.2. Evolution du pH de la biomasse traitée et non traitée :

On appelle pH de la biomasse, le pH du surnageant (eau distillée) dans lequel elle se trouve après stabilisation. Ce pH dépend de la quantité de biomasse et du volume d'eau distillée utilisés. Pour cela, nous avons choisi :

- Les quantités du biosorbant sont les optimums de la granulométrie utilisée le long des essais de biosorption.
- Le volume d'eau est de 250ml, volume utilisé dans nos essais de biosorption.
- La vitesse d'agitation est la même que celle utilisée au cours des essais de biosorption (250tr/min).

En choisissant ces conditions, nous pouvons avoir de véritables Témoins qui peuvent être utiles dans l'interprétation de plusieurs résultats.

Selon la **figure 28**, le pH de la biomasse non traitée est de 4,70. Ce résultat confirme son caractère Acide.

Contrairement à la biomasse non traitée, la biomasse traitée au NaOH 0,1 M est basique, son pH varie entre 8.54 et 8.89 (**Fig. 29 et 30**).

VI.4.3. Détermination de la matière organique et la matière minérale :

Les résultats obtenus sont représentés sous forme d'histogramme (**Fig. 31**). L'analyse effectuée sur notre biosorbant afin de déterminer sa composition organique et minérale montre que la matière organique représente la proportion la plus importante correspondant à la fraction supposée être impliquée dans le phénomène d'adsorption.

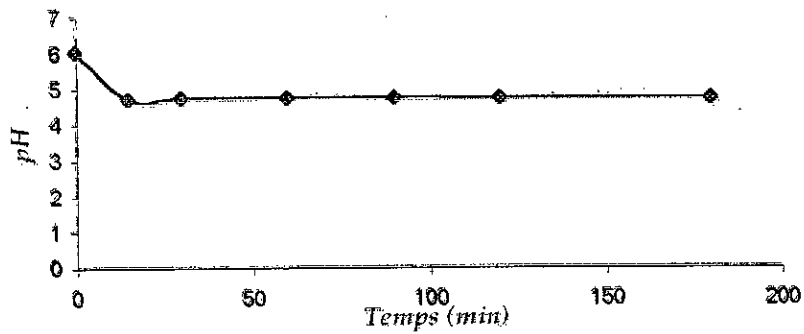


Figure 28 : Evolution du pH de la biomasse non traitée dans de l'eau distillée (Témoin Aluminium)

Condition: [biomasse]=25g/l, Agitation=250tr/min, T°=(20-25)°C

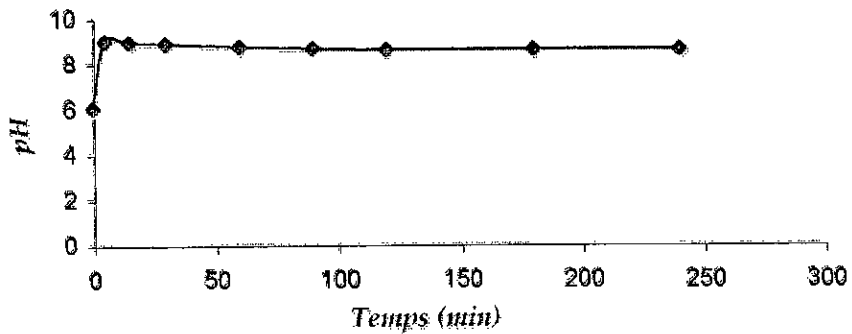


Figure 29 : Evolution du pH de la biomasse traitée dans de l'eau distillée (Témoins Cuivre)

Conditions: [biomasse]=7g/l, Agitation=250tr/min, T°=(20-25)°C.

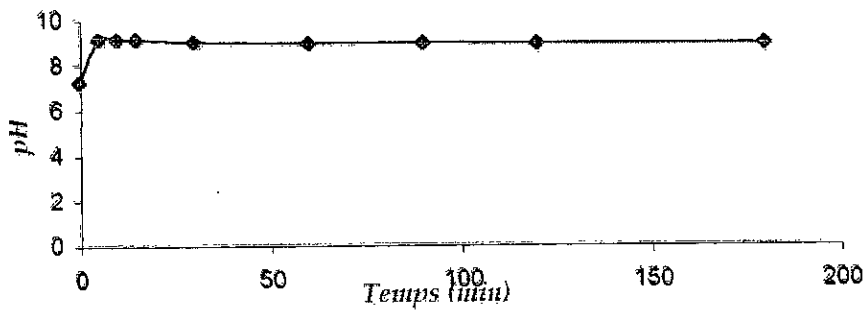


Figure 30 : Evolution du pH de la biomasse traitée dans de l'eau distillée (Témoin Zinc)

Conditions: [biomasse]=10g/l, Agitation=250tr/min, T°=(20-25)°C.

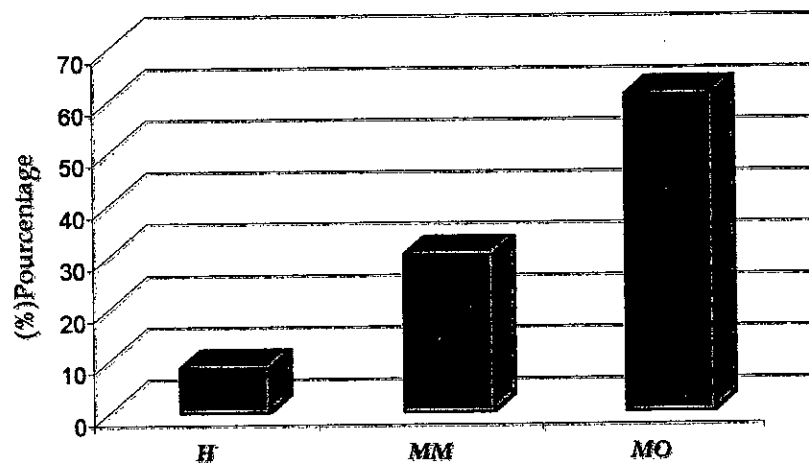


Figure 31 : proportion des différents constituants de la biomasse.

H: Humidité
MM: matière minérale
MO: matière organique

VI.5. ESSAIS DE BIOSORPTION :

VI.5.1. Le choix de la biomasse :

Bosdries N (1997) et *Adoux L. et al (1999)* ont préconisé le traitement de la biomasse, il améliore la capacité d'adsorption des ions $Zn(II)$. La capacité maximale pour une biomasse traitée à la soude 1M est trois fois plus grande que celle obtenue par la biomasse non traitée dans les conditions optimum ($pH = 7.5$). [82, 105].

Sur la base de ces résultats, nous avons jugé qu'il est utile de continuer le travail et utiliser une biomasse traitée dans nos essais de biosorption.

Un essai test a été effectué avec l'Aluminium dans les conditions cités sur la figure 32

Nous constatons que la concentration de l'Aluminium diminue en fonction du temps, jusqu'à stabilisation à 5 mg/l, en parallèle nous avons une augmentation du pH dans le milieu de 4.0 à 7.30. Nous jugeons qu'il s'agit d'une adsorption si l'augmentation du pH exclut les marges de précipitation du métal.

Selon le diagramme de Pourbaix, l'Aluminium précipite dans l'intervalle de pH situé entre 5.00 et 9.00. Dans notre essai le pH 5.00 est atteint au cours des 15 premières minutes, l'évolution du pH au cours de 3 heures va en faveur de la précipitation de l'Aluminium.

S'agit-il d'une précipitation ou d'une adsorption ?

Pratiquement, il s'agit d'une précipitation ; pour la prouver, nous avons suivi la série d'essais suivants :

■ Etude de la solubilité des ions $Al(III)$ en fonction du pH : (Fig. 33)

Les résultats sont représentés sur la figure 21. La courbe de solubilité montre que l'Aluminium commence à précipiter à partir d'un pH situé aux environs de 4,50, la précipitation est marquée entre le pH 5 et le pH 9. A partir de ce pH, la solubilisation du précipité commence sous forme d'ions $Al(OH)_4^-$ jusqu'à atteinte de la concentration initiale de 30 mg/l.

■ Préparation d'un témoin chimique : Nous avons préparé un témoin : Solution d'Aluminium seule dont le pH est varié par addition de NaOH en suivant l'évolution atteinte au niveau de l'Essai (biomasse+Aluminium). Le Témoin et l'essai sont réalisés dans les mêmes conditions (Agitation, Volume, Température) et en utilisant la même solution métallifère. Des prélèvements sont effectués et dosés donnant ainsi les résultats représentés sur la figure 34. Nous remarquons que la variation de la concentration de l'Aluminium au cours du temps –pour le Témoin et l'essai- suit la même cinétique, ce qui prouvent qu'il s'agit d'une précipitation chimique.

■ Préparation d'un Témoin eau distillée : Le Témoin (Biomasse+eau distillée) débute à partir d'un pH initial identique à celui de l'Essai (biomasse + $Al(III)$). Deux pH initiaux ont été testés : 2 et 4. L'évolution du pH pour l'essai et le Témoin est représentée sur la figure 35.

L'évolution du pH pour l'Essai est plus faible comparée à celle du pH du Témoin, ce ci peut être expliqué par le phénomène de précipitation des ions $Al(III)$ sous forme de $Al(OH)_3$. Cette précipitation est accompagnée d'une consommation des ions hydroxyde OH^- engendrant une baisse du pH par rapport au Témoin.

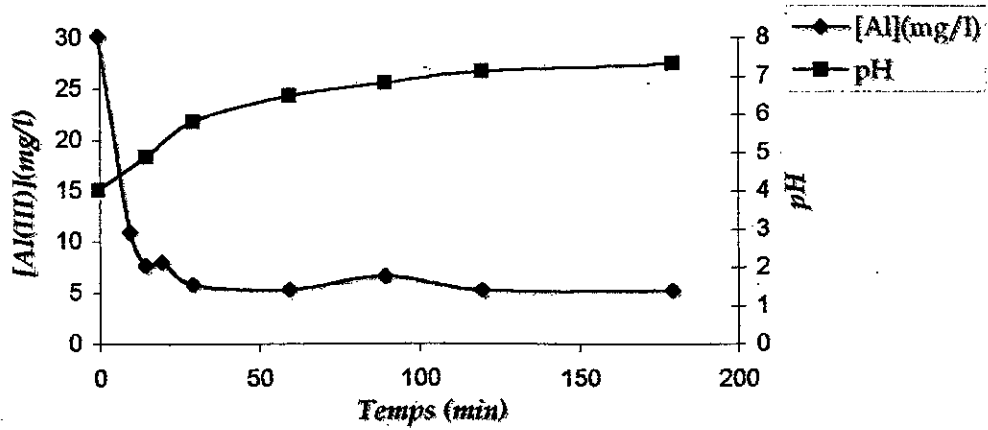


Figure 32: Evolution de la concentration en Aluminium

Conditions: granulométrie]250-560], [Biomasse]=30g/l, [Al(III)]i=30mg/l, V=250ml, T°=20-25°C, Agitation= 250tr/min, pH_i=3.96

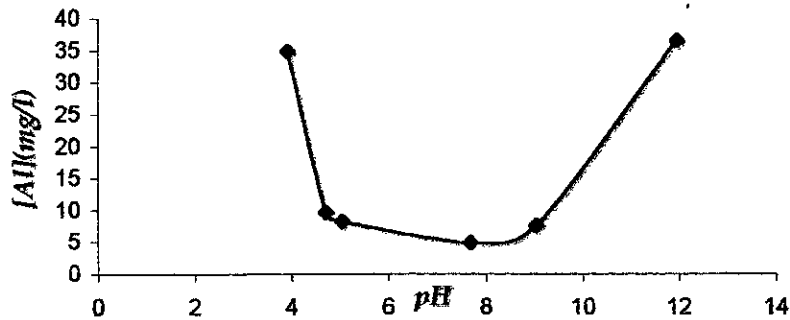


Figure 33 : courbe de solubilité de l'Aluminium en fonction du pH

Conditions: [Al(III)]i=30mg/l , V=250ml

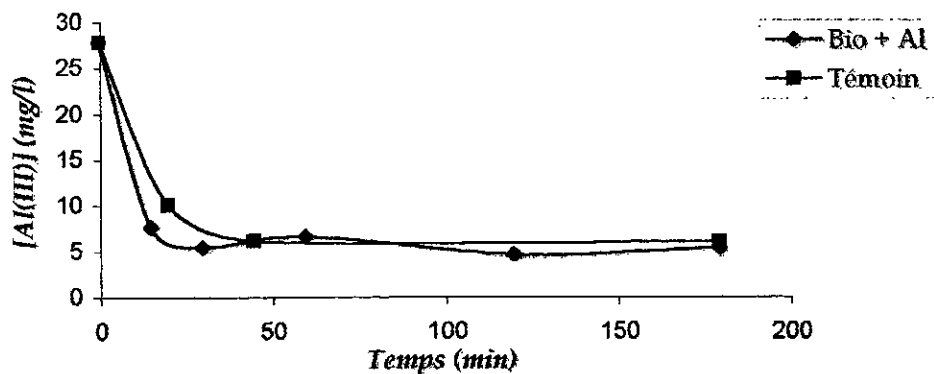


Figure 34 : Comparaison Essai d'adsorption - Témoin (pH varié par NaOH)

Conditions

Essai : granulométrie] 250-560], [biomasse] = 30g /l
 Témoin: [biomasse]= 0g/l, Essai+Témoin: Al(III)]i=30mg/l
 V = 250 ml, pH_i = 3.96, T° = 20- 25°C, W = 250 tr/ min.

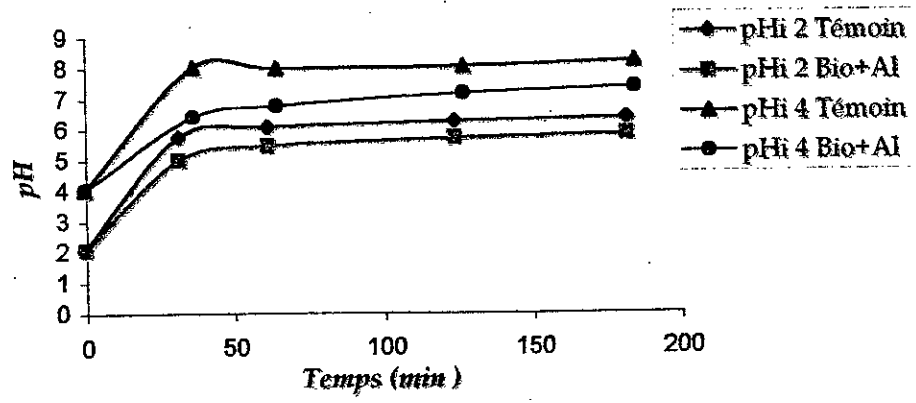


Figure 35 : Comparaison Essai d'adsorption -Témoin (biomasse + eau distillée) pHi 2 et pHi 4

Conditions: granulométrie [250-560], [biomasse] = 30g /l
 Al(III)_i=30mg/l et 0mg/l (Témoin), V=250ml
 pHi=3.96, T°=20-25°C, W= 250tr/min.

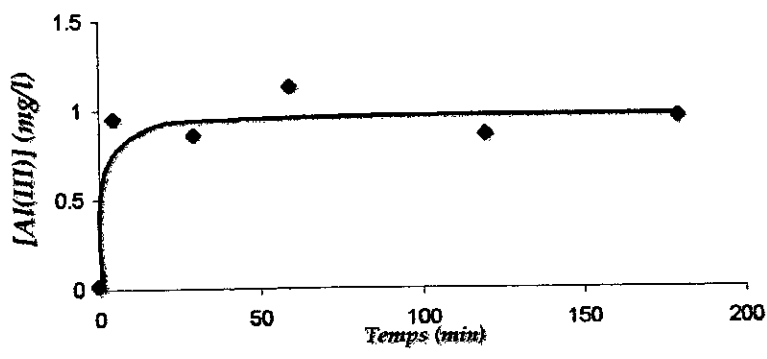


Figure 36 : Cinétique de désorption de l'Aluminium

Conditions :[biomasse récupérée]=30g/l , V=250ml de H2SO4,
 W =250tr/min , T°=(20-25)°C, pHi = 0.5.

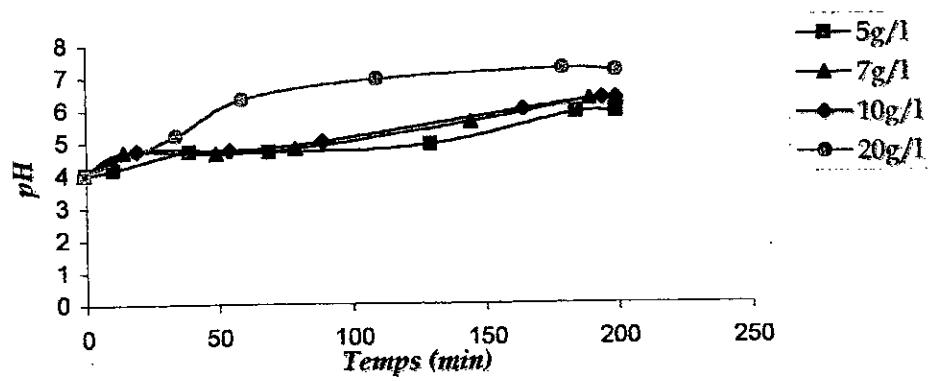


Figure 37 : évolution du pH à différente teneurs en biomasse traitée

■ Essai de désorption ; après un essai d'adsorption (Fig 32), la biomasse est récupérée, lavée puis désorbée dans 250 ml d'acide sulfurique pH 0.5. la cinétique de désorption est représentée sur la figure 36. La concentration d'Aluminium récupéré est de 1mg/l, ce qui correspond à 5% de la quantité supposée être adsorbée (0.25mg /5mg) .

Nous avons diminué la teneur en biomasse afin de limiter la quantité d'OH⁻, libérés. L'évolution du pH est toujours en faveur de la précipitation des ions Al (III) quelque soit la teneur en biomasse testée (Fig. 37).

Conclusion :

- Vue son caractère basique Une biomasse traitée n'est pas compatible avec tous les ions métallifères, son efficacité est conditionnée par la zone de précipitation de l'ion à adsorber. Elle est efficace avec les métaux à pH de précipitation supérieur à pH 8, tels que le cuivre et le Zinc.
- Pour l'Aluminium on préconise d'utiliser la biomasse non traitée

VI.5.2 Influence de la granulométrie :

La taille des particules adsorbantes affecte sensiblement la vitesse d'accumulation et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

On remarque que la cinétique de biosorption des cations métalliques devient plus lente avec l'augmentation du diamètre des particules (Fig.38, 40). Ceci s'explique par la difficulté de l'accessibilité aux sites de biosorption d'une part, et par un frottement plus grand d'où forte résistance à la diffusion externe [106] .

Par ailleurs, la diminution du diamètre des particules favorise la cinétique de transfert de deux façons [59] :

- En augmentant la surface externe car la diminution de la taille des grains implique une augmentation du flux traversant la couche limite externe.
- En facilitant l'accessibilité des sites et en réduisant l'étape de diffusion superficielle.

Les capacités de fixation de l'aluminium obtenues au bout de 120 min sont inversement proportionnelles à la granulométrie (Fig.39) alors qu'elle sont identiques pour le Zinc (Fig. 41) . Cependant, les capacités totales d'adsorption à l'équilibre ont des valeurs très proches et ce pour les différents diamètres indiquant que les sites actifs ont été atteints mais néanmoins avec une vitesse de diffusion intragranulaire pénalisant les grosses particules [91] : La diffusion intra particulaire contrôle la cinétique de fixation mais pas l'équilibre du soluté entre les deux phases. En conclusion , les contraintes de la diffusion n'affecte pas significativement la fixation des cations métalliques comparées avec le phénomène majeur limitant qui est la saturation du solide. Ces résultats sont similaires à ceux de Texier A.C et al , (2002) [100] ; Jansson M et al (1994) [101].

Selon Yang J et Volesky B, (1999) la taille des particules n'affecte pas la cinétique de biosorption du Cadmium sur une algue brune du genre *Sargassum* , ceci est expliqué par l'uniformité de l'épaisseur des particules (quelque soit la section) qui détermine la distance de la diffusion, proposant ainsi un modèle de diffusion unidimensionnel [107]

Aluminium

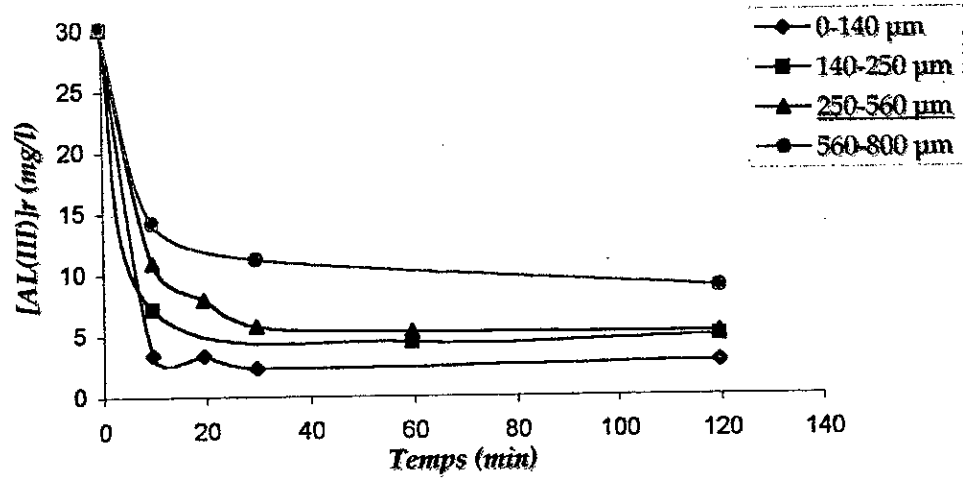


Figure 38 : Influence de la granulométrie sur la cinétique de biosorption de Al(III)

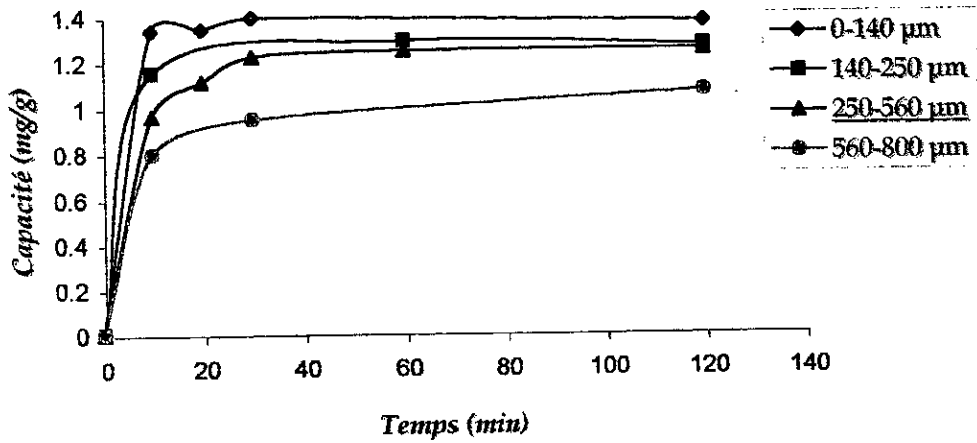


Figure 39 : Influence de la granulométrie sur la capacité de biosorption de Al(III)

Conditions:

[biomasse] = 20 g/l, [Al(III)]_i = 30 mg/l, V = 250 ml, T° = (20-25)°C,
Agitation = 250 tr/min, pH_i = 3.98, pH_f = 4.01

Zinc

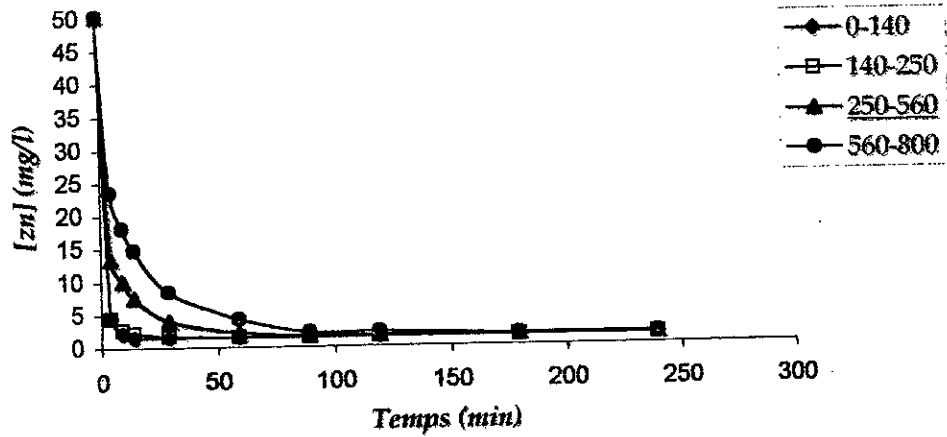


Figure 40 : Influence de la granulométrie sur la cinétique de biosorption de zn(II)

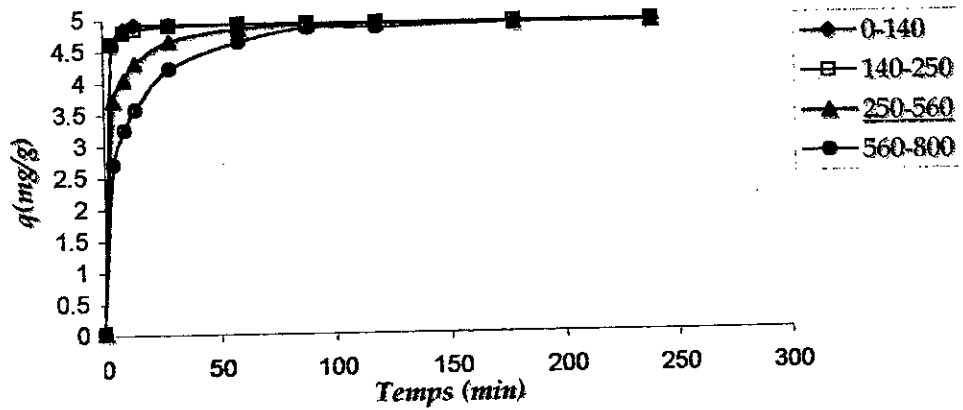


Figure 41 : Influence de la granulométrie sur la capacité de biosorption de zn (II)

Conditions:

[biomasse]=10g/l, [Zn(II)]_i = 50mg/l, V = 250ml , T°=(20-25)°C,
Agitation = 250tr/min , pHi=6.9, pH f=7.75

Les meilleurs cinétiques de biosorption de l'aluminium et du zinc ont été observées pour les trois plus fines granulométries. Toutefois, bien qu'ayant donné des résultats satisfaisants les gammes]140 – 250] μm et]0 – 140] μm présentent des inconvénients. En effet, des difficultés sont constatées pour leur homogénéisation dans le milieu et des agrégats de biomasse se forment, ceci confère un aspect pâteux à la biomasse diminuant ainsi la surface de contact disponible. De même, ils peuvent causer aussi des contraintes à l'échelle industrielle (ex : colmatage).

Le choix de la gamme]250 - 560] μm repose sur le fait qu'elle présente de bons résultats donnant une concentration résiduelle finale assez proche de celles des deux gammes inférieures avec une capacité d'adsorption de 1,25 mg de Al (III) /g et 4,86 mg de Zn (II)/g au bout de 120min avec un bon comportement mécanique du biosorbant (Fig. 39, 41).

Conclusion : La gamme de granulométrie]250-560] est un compromis entre la qualité sorptive et le comportement mécanique, elle sera retenue lors des essais sur le cuivre.

VI.5.3 Influence de la teneur en biomasse :

L'évolution de la concentration résiduelle en cations métalliques pour différentes teneurs en biosorbant traité et non traité montre une fixation dépendante de la quantité de ce dernier, soit une augmentation de l'accumulation du cation métallique avec la masse de biosorbant introduite (Fig. 42, 44, 46). Ceci s'explique par le fait que plus la teneur en biosorbant augmente, plus la surface de contact offerte est grande. Un palier caractéristique apparaît signifiant qu'une augmentation supplémentaire de la masse du biosorbant n'induit pas une élévation du taux d'élimination du métal. Les interactions électrostatiques entre les cellules peuvent être un facteur significatif dans l'influence de la biomasse sur l'adsorption des cations métalliques [108]. Ce palier correspondant au taux maximum d'élimination du cation métallique est obtenu à partir d'une concentration de:

- 25 g de biomasse non traitée/l pour une concentration initiale de 30 mg de Al(III)/l.
- 10g de biomasse traitée /l pour une concentration initiale de 50 mg de Zn (II)/l
- 7g de biomasse traitée /l pour une concentration initiale de 50 mg de Cu (II)/l

En pratique, il n'est donc pas utile d'augmenter la teneur du biosorbant au delà de ces limites .

La quantité du cation métallique fixée par gramme de biosorbant en fonction du temps diminue pour des teneurs croissantes en biomasse : l'augmentation de la teneur en biomasse dans la suspension diminue le rapport de la quantité de métal fixée par gramme de biomasse. (Fig. 43, 45, 47), et cela pour les trois types de cation métallique utilisés.

Aluminium

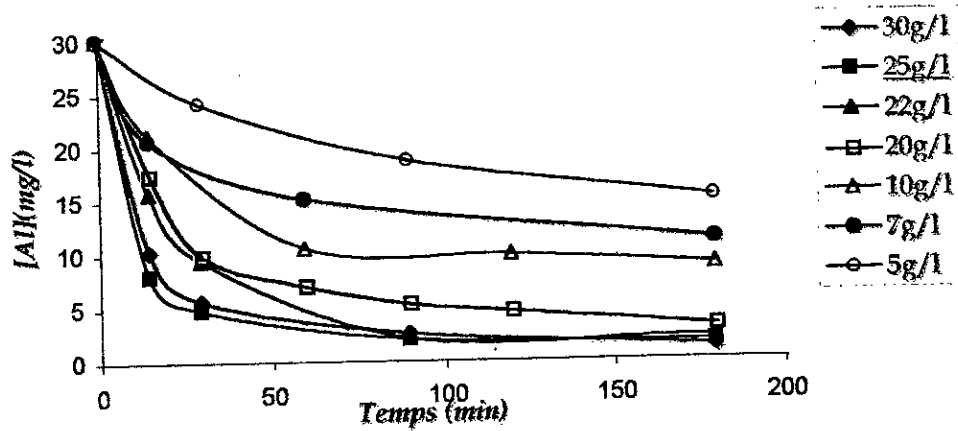


Figure 42 : Influence de la teneur en biomasse sur la cinétique de biosorption de Al (III)

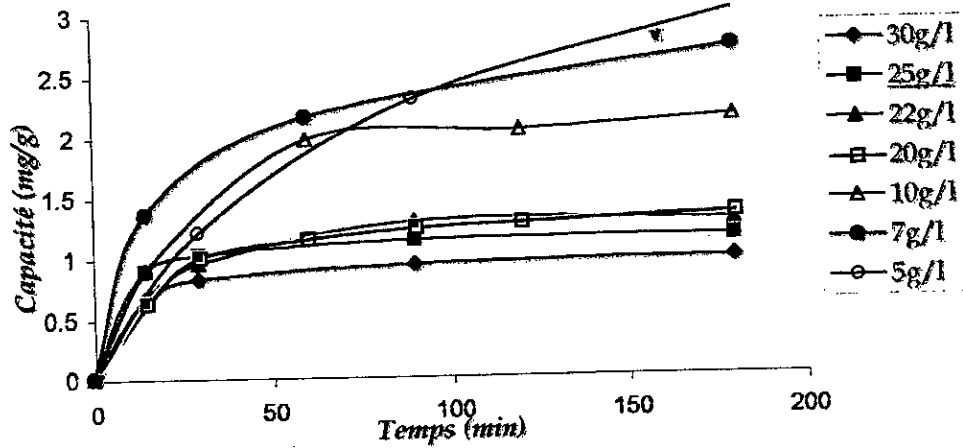


Figure 43 : Influence de la teneur en biomasse sur la capacité d'adsorption de Al(III)

Conditions: granulométrie [250-560], [Al(III)]_i = 30mg/l, V = 250ml,
 T° = (20 - 25) °C, Agitation = 250 tr /min, pH_i = 3.98,
 pH_f = 3.61(5g/l), 3.63 (7g/l), 3.73 (10g/l), 4.01 (20g/l)
 4.02 (22g/l), 4.11 (25g/l), 4.12 (30g/l)

Zinc

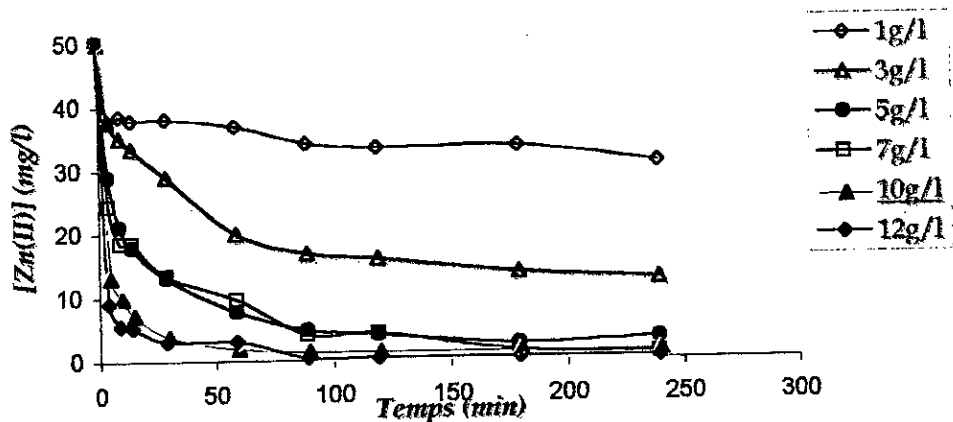


Figure 44 : Influence de la teneur en biomasse sur la cinétique de biosorption de Zn (II)

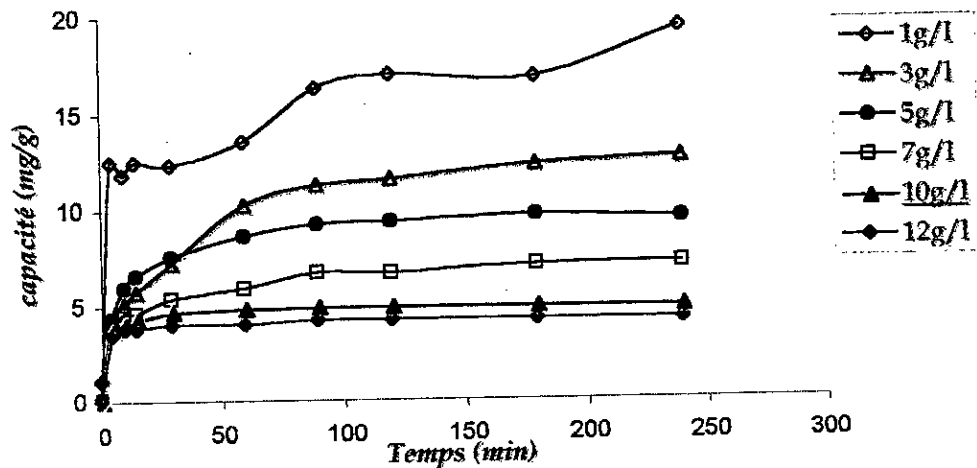


Figure 45 : Influence de la teneur en biomasse sur la capacité de biosorption de Zn(II)

Conditions: granulométrie [250-560], $[Zn(II)]_i = 50 \text{ mg/l}$, $V = 250 \text{ ml}$,
 $T^\circ = (20 - 25)^\circ \text{C}$, Agitation = 250 tr/min, $\text{pHi} = 6.9$,
 $\text{pHf} = 7.54$ (1g/l), 7.63 (3g/l), 7.67 (5g/l), 7.71 (7g/l)
 7.76 (10g/l), 7.80 (12g/l).

Cuivre

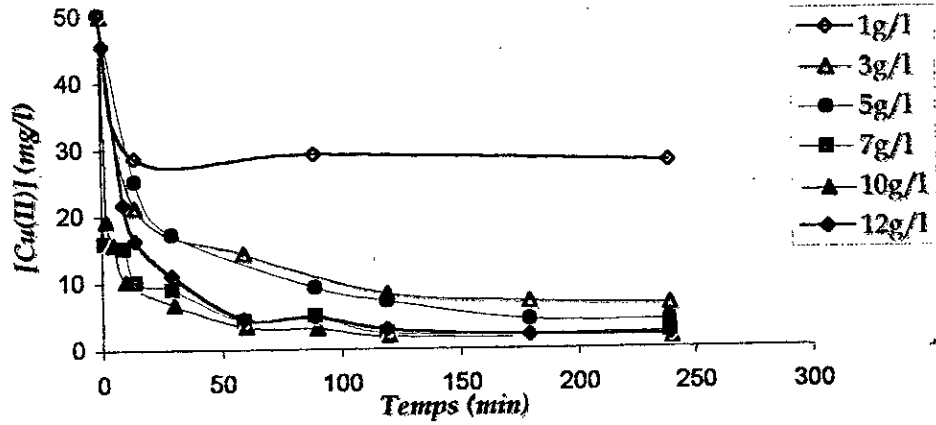


Figure 46 : Influence de la teneur en biomasse sur la cinétique de biosorption de Cu(II)

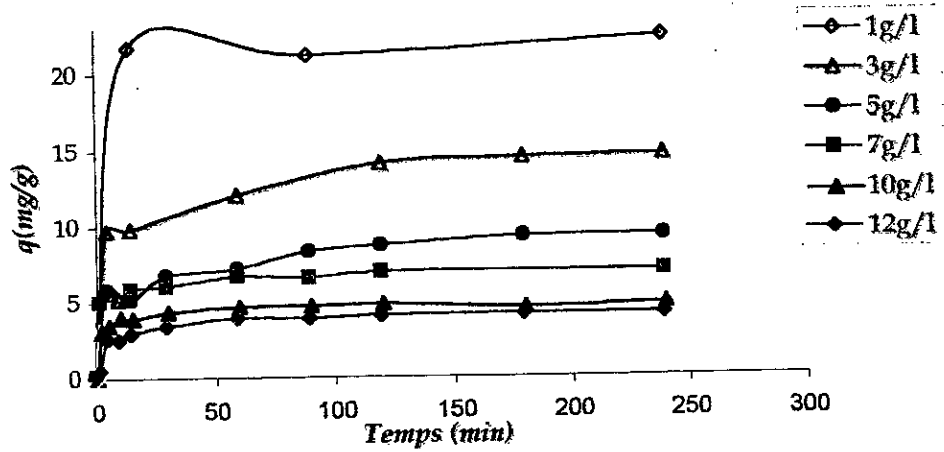


Figure 47 : Influence de la teneur en biomasse sur la capacité de biosorption de Cu (II)

Conditions:

granulométrie [250-560], $[Cu(II)]_i = 50 \text{ mg/l}$, $V = 250 \text{ ml}$,
 $T^\circ = (20 - 25)^\circ \text{C}$, Agitation = 250 tr/min, $\text{pHi} = 5.8$,
 $\text{pHf} = 6.70$ (1g/l), 6.89 (3g/l), 6.91 (5g/l), 6.95 (7g/l)
 7.98 (10g/l), 7.01 (12g/l),

Bien que la réduction de la concentration en biosorbant dans la suspension augmente le rapport de la quantité de métal fixé par gramme de biosorbant, les grandes teneurs restent en pratique les plus intéressantes du fait qu'elles aboutissent à une baisse significative de la concentration résiduelle des cations et de la biodisponibilité croissante de sites réactionnels facilitant le phénomène d'adsorption. Cependant, le choix de la teneur limite optimale peut tenir compte dans certains cas des conditions opératoires ; Pour Kogej A et Pavko A, (2001) l'optimum est un compromis entre le taux d'adsorption et la qualité de l'agitation dans le réacteur ; les teneurs élevées retardent l'agitation du milieu. [109].

Selon Batista et al. (1999), l'utilisation d'une biomasse traitée de *Cyanadium caldarium* à raison de 5g/l révèle une capacité d'adsorption de 1,4 mg Al(III)/g de biomasse [94]. En prenant les mêmes conditions, la capacité obtenue avec un biosorbant non traité de *S. rimosus* est de 3 mg de Al(III)/g avec un taux d'élimination de 50.1%. Pour la valeur optimale de biosorbant (25g/l), le rapport quantité de métal fixée par gramme de biomasse diminue : la capacité enregistrée est de 1.14mg de Al(III)/g avec un taux d'élimination meilleur estimé de 95%.

VI.5.4 Influence de l'agitation :

D'après les résultats illustrés sur la Figure 48, on constate que l'évolution de la cinétique d'adsorption est très similaire pour les différentes vitesses d'agitation utilisées. En effet, des concentrations résiduelles en Al(III) très proches sont obtenues. Ceci nous amène à dire que dans nos conditions opératoires la vitesse d'agitation n'influence pas significativement la performance du phénomène de biosorption [101].

Cependant nous optons pour la vitesse d'agitation de 250 tr/min , du fait qu'elle favorise une bonne répartition des grains de biosorbant, augmente la quantité d'aluminium adsorbée et assure une bonne dispersion des ions dans le milieu. La vitesse de 50 tr/min n'a pas été retenue car elle réduit l'homogénéité de la solution et forme un dépôt de grains de biosorbant. Quant aux vitesses de 500 et 1000 tr/min, elles présentent des capacités d'adsorption légèrement meilleures mais néanmoins elles n'ont pas été retenues car le gain de capacité apporté est minime devant le surplus d'énergie nécessaire pour assurer les vitesses d'agitation suscitées. Nous remarquons aussi qu'à ces vitesses d'agitation, il y a formation du vortex, à la longue la biomasse s'effrite rendant une régénération ultérieure de celle-ci plus ardue et les qualités mécaniques des grains seront changées (Fig. 49 , 50).

Il est à noter que ces résultats ne s'accordent pas avec ceux trouvés par Dilek F.B et al (2002) ou il ont constaté que la capacité d'adsorption de Ni(II) sur une biomasse de *Polyporous versicolor* augmente avec la vitesse de l'agitation; le temps d'équilibre est atteint rapidement. Cette augmentation est sensible aux petites variation de l'agitation (entre 0 et 200 tr/min), au delà de 200tr/min et pour des temps de contact supérieur à 180 min, la capacité de biosorption décline, ceci a été attribué au phénomène de vortex. [110].

Conclusion: Une agitation à 250tr/min est suffisante pour maintenir l'homogénéité Adsorbant- Adsorbât. Son rendement d'élimination est satisfaisant dans les mesure de faisabilité économique.

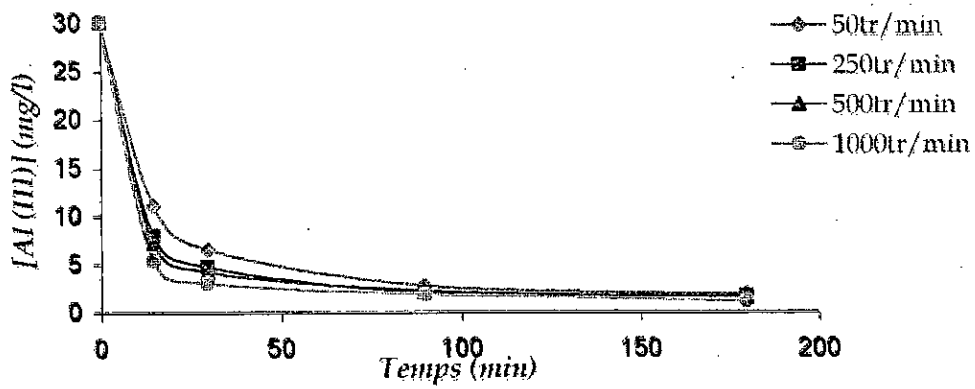


Figure 48 : Influence de la vitesse d'Agitation sur la cinétique de biosorption de Al (III)

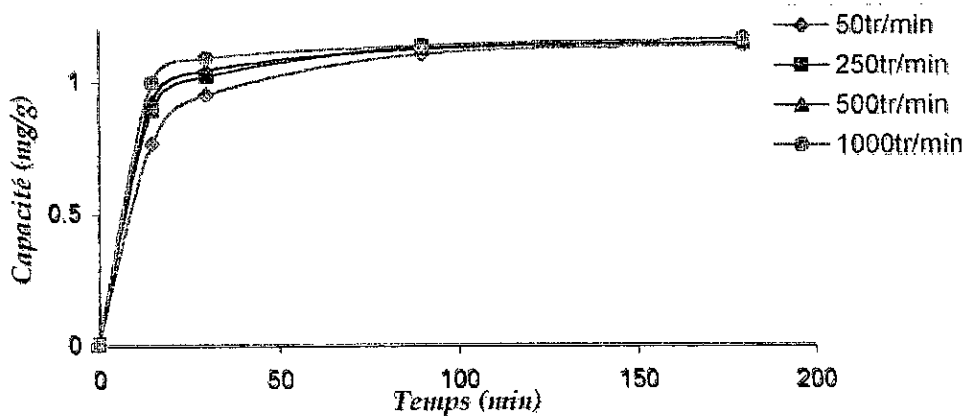


Figure 49 : Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption de Al(III)

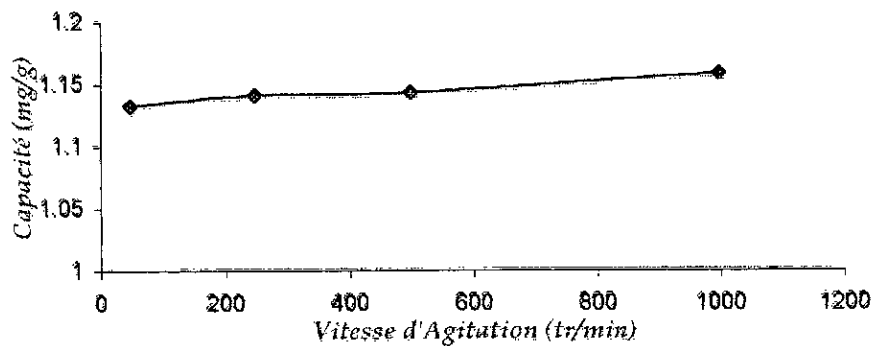


Figure 50 : Influence de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption de Al (III)

Conditions: granulométrie [250-560], [Biomasse]=25g/l, [Al(III)]_i=30mg/l, V=250ml, T°=20-25°C, pHi=3.96

VI.5.5. Influence de la température :

A partir des résultats représentés sur les figures 51 et 53. Nous constatons que la variation de la température (entre 10°C et 50°C) a une faible influence sur la cinétique de fixation des cations Al(III), Cu(II). Cette influence apparaît surtout lorsqu'on passe de 10°C à 25°C, à partir de cette valeur la température a une faible incidence sur la vitesse de diffusion des ions métalliques.

Ces résultats corroborent ceux obtenus par STRANDBERG G.W *et al*, 1981: l'effet positif de la température sur la cinétique et la capacité de biosorption de l'Uranium sur *S. cerevisiae* est plus important entre 20°C et 40°C qu'entre 40°C et 50°C [111]. Lors d'une étude plus récente, Dilek F.B *et al* (2002) montrent que l'augmentation de la capacité maximale de fixation des ions Ni (II) sur une biomasse fongique est beaucoup plus marquée lorsqu'on passe de 20°C à 25°C que de 25°C à 35°C. Cette augmentation est accompagnée par une élévation de $1/n$ (constante cinétique du modèle de Freundlich) de 0.447 (20°C) à 0.775 (35°C) [110].

Ces résultats ne s'accordent pas avec ceux trouvés par Bondries N, (1997): une variation de la température entre 20°C et 50°C induit une diminution considérable de la capacité de biosorption des ions Zn (II) sur *S. rimosus*, ceci a été expliqué par la propriété exothermique des phénomènes d'adsorption où les hautes températures provoquent un déplacement inverse de l'équilibre d'adsorption [105]. Ceci nous laisse suggérer que le mécanisme de fixation de l'Aluminium sur une biomasse non traitée ou du cuivre sur une biomasse traitée pourrait être un phénomène autre que l'adsorption physique, tel que l'échange ionique. Le cuivre révèle un comportement différent lors d'une étude réalisée par Aksu Z *et al* (1990). En effet, sa capacité d'adsorption sur une Algue verte non traitée *Chlorella vulgaris* diminue avec l'augmentation de la température ; ceci nous amène à dire que le mécanisme de fixation du métal dépend de la nature du biosorbant et de son mode de traitement [92].

Une températures extrême (80°C) a été testée, elle présente des effets négatifs :

- Elle change les conditions physicochimique du milieu tel que le pH ; en effet, dans le cas de l'aluminium le pH a augmenté de 4 à 5,20 ce qui a induit une précipitation des ions Al(III), cause du déclin rapide de la concentration au bout de 15min (Fig. 51).
- Elle provoque une désorption des ions Cu(II) à partir de 120 min (Fig. 53). Ceci est expliqué par la modification de la structure pariétale du biosorbant, Keyvack (1989) a remarqué qu'à 60°C, la structure de la biomasse de l'algue marine commence à changer et qu'à 80°C et plus un effet négatif de la température est observé avec perte de la forme granulaire et coagulation du biosorbant [112]. Pour Batista *et al* (1999), une biomasse bouillie adsorbe moins indiquant que les sites d'adsorption générés par un prétraitement à température ambiante sont détruits par les hautes températures et conclurent également qu'un séchage effectué à des températures élevées détruit les propriétés de la surface d'adsorption [94].

Aluminium

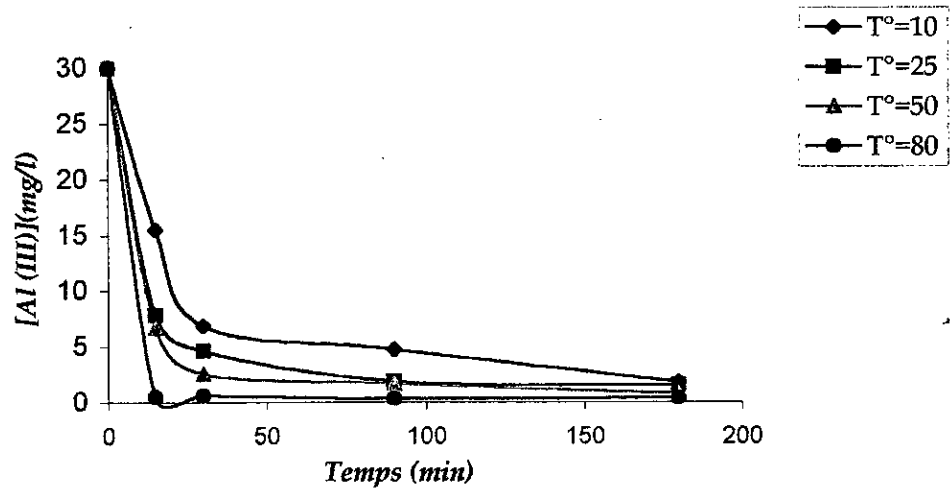


Figure 51 : Influence de la température sur la cinétique de biosorption de Al (III)

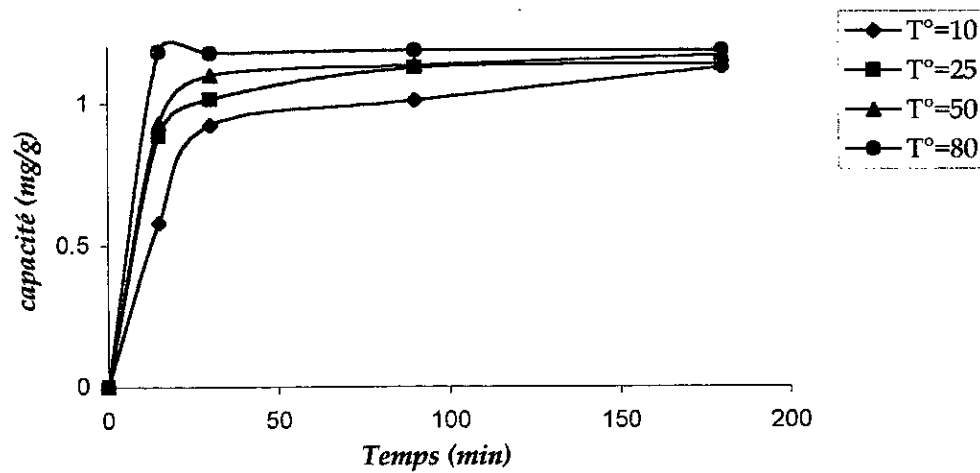


Figure 52 : Influence de la Température sur la capacité de biosorption de Al (III)

Conditions: granulométrie [250-560], [Biomasse]=25g/l, [Al(III)]_i=30mg/l, V=250ml, Agitation=250tr/min, pH_i=3.96.

CUIVRE

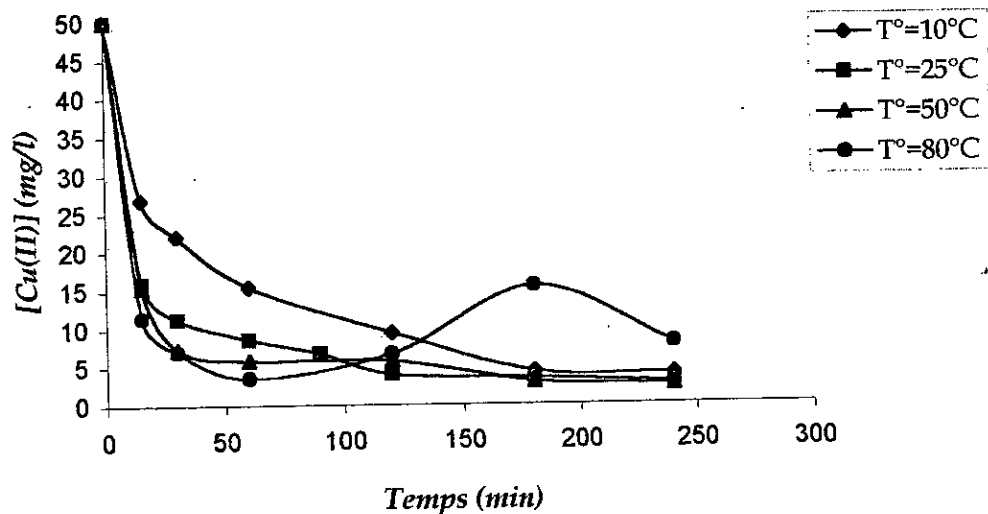


Figure 53 : Influence de la température sur la cinétique de biosorption de Cu(II)

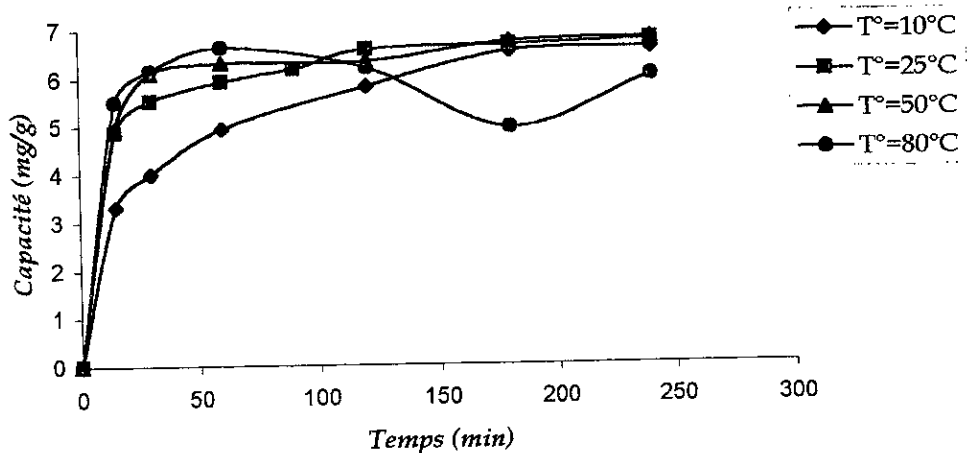


Figure 54 : Influence de la température sur la capacité de biosorption de Cu(II)

Conditions: granulométrie [250-560], [Biomasse]=7g/l, [Al(III)]i=50mg/l, V=250ml, Agitation=250tr/min, pHi=5.8.

Bilan :

- A température ambiante (25°C) les concentration résiduelles enregistrées sont de :
- 1.5 mg en Al(III)/l avec une capacité de 1.14mg/g de biosorbant non traité (Fig. 52).
 - 2.72mg en Cu (II) /l avec une capacité de 6.75mg/g biosorbant traité (Fig. 54).
- Une température plus grande : 50°C améliore la concentration résiduelle, l'amélioration est minime pour le cuivre (2.52mg/l) alors qu'elle est plus marquée pour l'aluminium (0.73mg /l).

Conclusion : L'amélioration apportée par le chauffage est négligeable devant les dépenses d'énergie. Une Température ambiante (25°C) est donc retenue comme optimale

VI.5.6. Influence du pH:

En opérant à des pH variant de 2 à 12, l'évolution du pH au cours de l'adsorption peut être dans certains cas en faveur de la précipitation du métal. Nous avons donc suivi d'abord l'évolution du pH de la solution chargée en cations métalliques ; l'adsorption est ensuite étudiée dans les marges de solubilité des ions métalliques quelque soit la forme soluble : anionique ou cationique. Les résultats sont résumés sur le tableau suivant :

	Biomasse non traitée	Biomasse traitée	
	Aluminium	Cuivre	Zinc
1 < pHi < 7	<p>Cinétique d'adsorption (Fig. 55, 56, 57) A pHi=2 le pH évolue lentement et ne dépasse pas 2.50, la capacité de fixation des cations Al(II) est nulle. de pHi 3 à pHi 4 la cinétique de l'adsorption est plus rapide, mais les capacités finales sont voisines ; car les pHf enregistrés sont voisins (pH f ≈ 4).</p>	<p>Cinétique d'adsorption (Fig. 58, 59, 60) A pHi 1 le pH n'évolue pas la capacité d'adsorption des cations Cu(II) est nulle . La cinétique d'adsorption est pratiquement identique aux pHi 3 et pHi 6. le caractère basique de la biomasse traitée augmente rapidement le pH du milieu au cours de l'adsorption à des niveau voisins.</p>	<p>Cinétique d'adsorption (Fig.61, 62, 63) A pHi 2 la capacité d'adsorption des cation Cu(II) est presque nulle . La cinétique d'adsorption est pratiquement identique aux pHi 7 et pHi 5. le caractère basique de la biomasse traitée augmente rapidement le pH du milieu au cours de l'adsorption à des niveau voisins.</p>
	<p>Forme soluble Après adsorption le pH final dépasse pas 4.11. Dans cette marge l'Aluminium est uniquement sous sa forme cationique Al³⁺ (Pourbaix, solubilité en fonction du pH)</p>	<p>Forme soluble Quelque soit le pHi le pH final ne dépasse pas 7. Jusqu'au pH 7 le cuivre est uniquement sous sa forme cationique : Cu²⁺ (Pourbaix, solubilité en fonction du pH).</p>	<p>Forme soluble Quelque soit le pHi le pH final ne dépasse pas 7.75. Jusqu'au pH 8 le Zinc est uniquement sous sa forme cationique : Zn²⁺ (Pourbaix, solubilité en fonction du pH).</p>
<p>Biosorbant : C'est la nature du biosorbant qui change avec la variation du pH. Ce changement est responsable de la qualité de fixation des Cations métalliques. Les seules composants de notre biosorbant dont la nature dépend du pH sont les groupement ionisables.</p>			
pHi basique	<p>A pHi 12 : l'aluminium est totalement soluble sous forme de Al(OH)₄⁻. Au contact de la biomasse non traitée le pH baisse à 11.12. En se rapprochant du pH 9 la solubilité diminue, il s'agit donc d'une précipitation des anions, cause de la diminution brutale de concentration de l'aluminium, puis sa stabilisation avec la stabilité du pH (Fig. 55, 56).</p>	<p>A pHi 12 : Le cuivre est partiellement soluble sous sa forme anionique HCuO₂⁻, à t=0, la solubilité est réduite à 17mg/l. Cette concentration est maintenue pratiquement stable au cours de l'Essai d'adsorption, Ce qui montre que l'affinité Anion -Adsorbant est nulle à cette marge de pH. (Fig. 58, 59).</p>	<p>A pHi=11,5 : le Zinc est partiellement soluble sous forme anionique de HZnO₂⁻. Au contact de la biomasse traitée le pH baisse à 9.97 au bout de 10min, la solubilité diminue, il s'agit donc d'une précipitation des anions, cause de la diminution brutale de concentration du Zinc, puis sa stabilisation avec la stabilité du pH à 10.60 (Fig. 61, 62).</p>

Aluminium

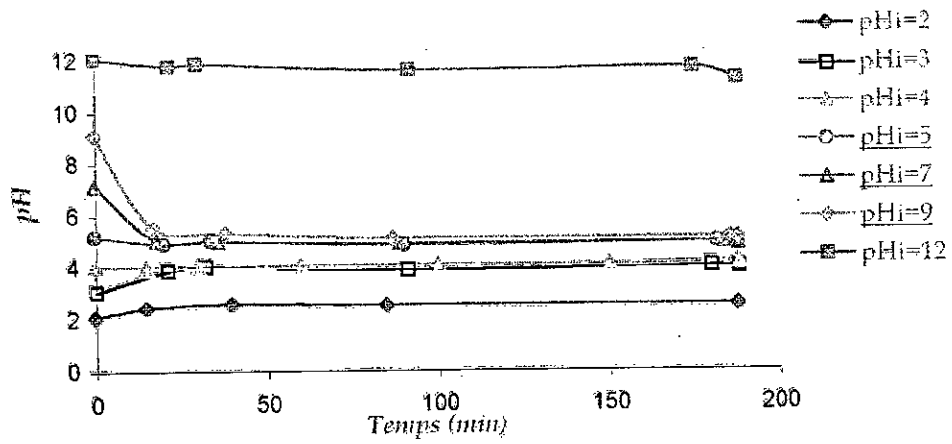


Figure 55 : Influence du pH initiale: "Evolution du pH"

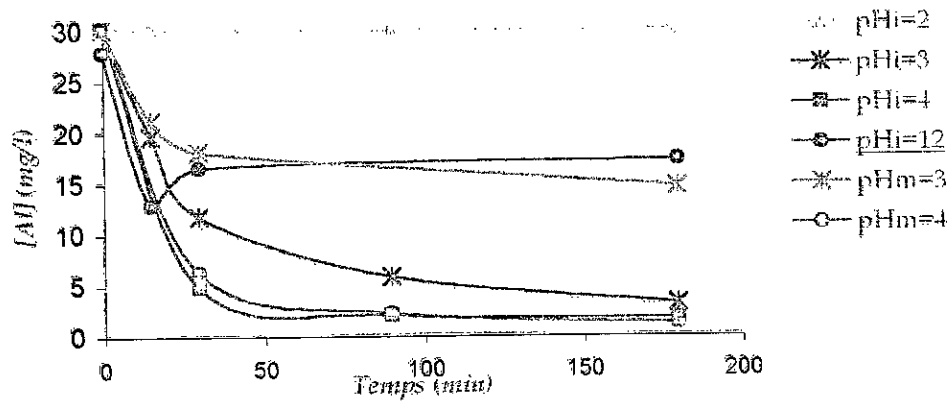


Figure 56 : Influence du pH sur la cinétique de biosorption de l'Aluminium

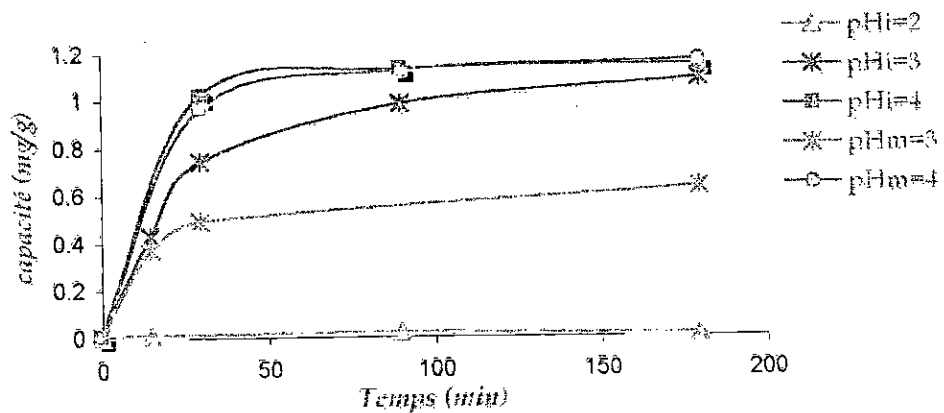


Figure 57: Influence du pH sur la capacité de biosorption de l'Aluminium

Conditions: granulométrie]250-560], [Biomasse]=25g/l, [Aluminium]_i=30mg/l
V=250ml, T°=(20-25)°c, Agitation=250tr/min.

Cuivre

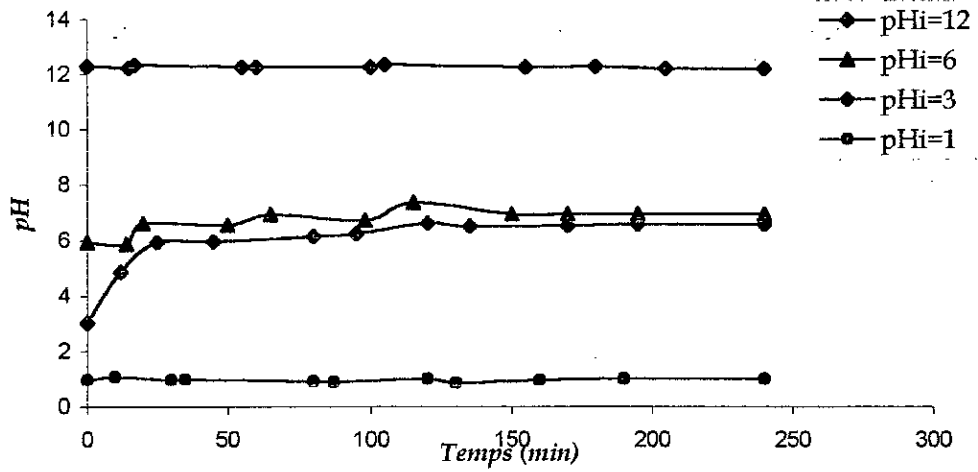


Figure 58 : Influence du pH initial : Evolution du pH

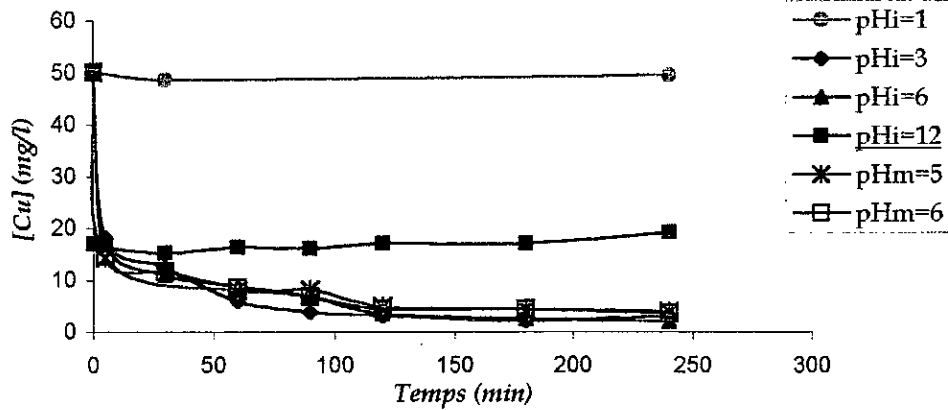


Figure 59 : Influence du pH sur la cinétique de biosorption du cuivre

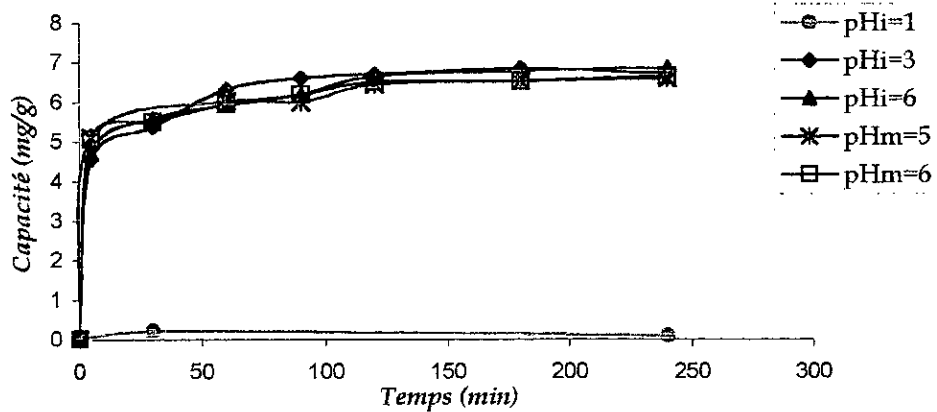


Figure 60 : Influence du pH sur la capacité de biosorption du cuivre

Conditions: granulométrie [250-560], [Biomasse]=7g/l, [cuivre]=50mg/l, V=250ml, T°=(20-25)°c, Agitation=250tr/min.

Zinc

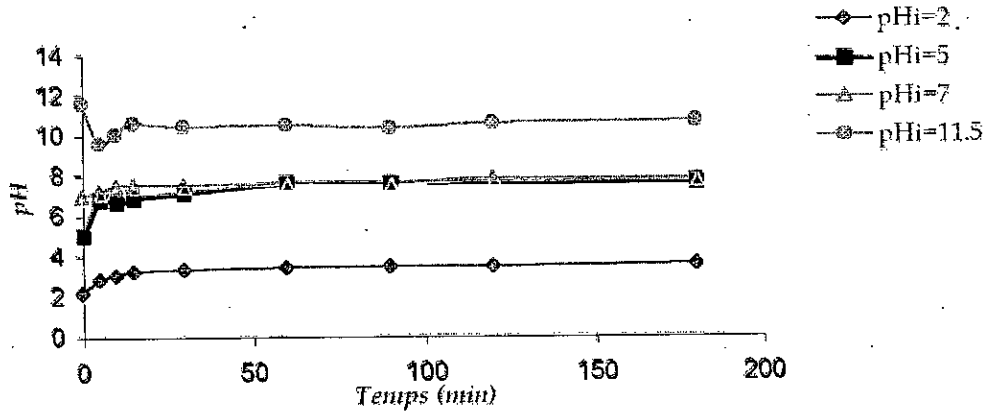


Figure 61 : Influence du pH initial; Evolution du pH

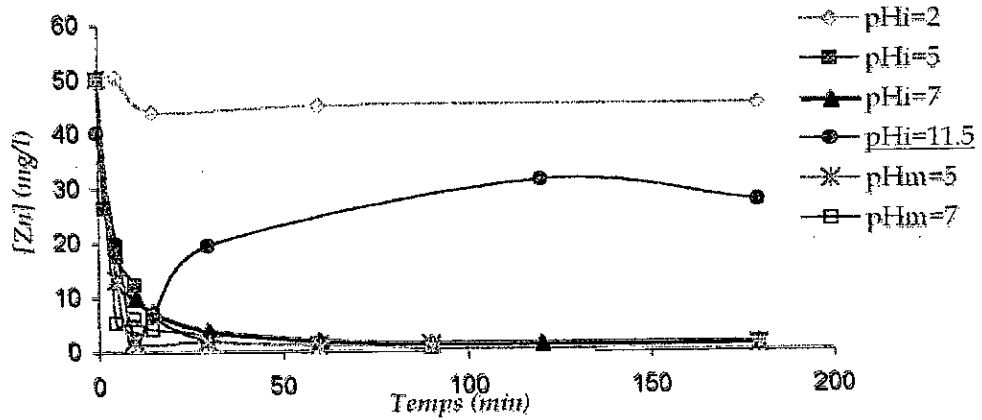


Figure 62 : Influence du pH sur la cinétique de biosorption du Zinc

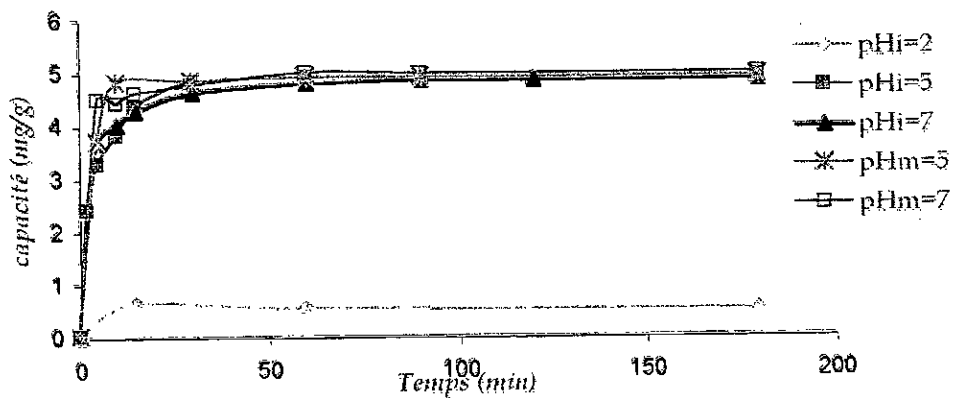


Figure 63 : Influence du pH sur la capacité de biosorption du Zinc

Conditions: granulométrie [250-560], [Biomasse]=10g/l, [Zinc]_i=50mg/l, V=250ml, T°=(20-25)°c, Agitation=250tr/min.

La structure du biosorbant détaillée précédemment ainsi que l'ensemble des résultats obtenus par le spectre IR, nous orientent vers les divers groupements fonctionnels pouvant intervenir lors du phénomène de biosorption et qui sont essentiellement : carboxyles, phosphoryles, thiols et hydroxyles.

Cette diversité de groupements est apparente lors de titrage des polymères bactériens. En effet, les courbes obtenues ne présentent pas un point d'équivalence tranchant. [113]

Selon *Seki et al. (2000)*, la surface associée à l'accumulation des cations métalliques par *H. Akashiwo* est formée de deux sites réactifs chargés négativement : carboxylique et phosphatique qui se complexent aux ions chargés positivement [114].

La présence de ces groupements offre dans certaines conditions du pH une véritable surface négative favorable à l'adsorption des cations métalliques. Selon *Beveridge et Koval (1981)*, lorsque des métaux polyvalents sont rajoutés à des cellules en culture, leur surface électronégative est convertie en une surface électropositive [115].

Une différence considérable des charges électrophysiques de la membrane cellulaire est induite par le cuivre pour les bactéries : *Escherichia coli*, *Mycobacterium phlei* et *Pseudomonas fluorescens*, cette différence est évaluée par l'analyse des cellules par électrophorèse [116].

Les groupements carboxyles semblent être responsables de l'accumulation rapide des métaux par une biomasse mycélienne d'*Aspergillus niger*. Près de 90% de la capacité d'adsorption est perdue lorsque ces groupements sont modifiés chimiquement [117]. Dans le cas de notre biosorbant ces groupements sont retrouvés au niveau du tétra peptide du peptidoglycane (l'acide glutamique, l'acide diaminopimelique et l'extrémité C terminale de l'alanine).

Le peptidoglycane représente un site important pour la déposition des métaux grâce à ses fonctions anioniques. Les bactéries Gram positives possèdent la capacité d'adsorption la plus élevée du fait que la paroi possède une forte densité de charge de peptidoglycane. [115], [118].

Les groupements carboxyles sont également retrouvés dans les acides aminés à caractère acide (acide glutamique et acide aspartique) des protéines et leur extrémité C terminale. En outre, ces protéines peuvent participer grâce aux groupements thiols de leurs acides aminés soufrés. Dans le cas de *Cyanidium caldarium*, les protéines sont probablement celles qui présentent le plus de groupements fonctionnels car leur paroi en abonde [94].

Les groupements phosphates des nucléotides sont supposés intervenir avec ceux des acides teichoïques (polyglycérolphosphate et polyribitolphosphate) contenant également des groupements hydroxyles polaires qui semblent être impliqués dans la complexation des ions métalliques [115].

Le rôle des phospholipides membranaires n'est pas à négliger puisque leurs têtes polaires chargées négativement forment une bicouche lipidique offrant une surface d'échange importante. Les résultats obtenus suite à la biosorption sur les parois cellulaires d'*Escherichia coli*, bactérie Gram négative, suggèrent que la déposition des métaux s'effectue dans les régions des principaux groupements polaires qui constituent la couche du peptidoglycane mais aussi au niveau de la membrane plasmique [115].

La détermination des groupements fonctionnels dans 1 mg de *Chlorella* indique que de grandes quantités de groupements carboxyles entrent dans la composition de cette paroi cellulaire alors que les groupements amines à l'état de trace sont supposés appartenir aux protéines membranaires. Le taux de groupements thiols est relativement plus élevé que celui des groupements amines et peut être dû aux protéines membranaires soufrées [119].

En connaissant l'ensemble des groupements susceptibles d'être des sites d'adsorption des cations métalliques Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} nous pouvons expliquer l'effet du pH sur la capacité de biosorption de *S. rimosus*.

a. Aluminium :

Un pH initial de 4 est compatible aussi bien avec la forme cationique soluble, du métal qu'avec l'ionisation des groupements de liaison majeurs (-COOH) ce qui donne une cinétique de biosorption rapide (par comparaison avec pH3). A pH3 les groupements sous la forme protonée commencent à perdre leur H^+ à l'atteinte de leur pK. La cinétique commence donc avec une vitesse ralentie. Le nombre de sites déprotonés augmente avec l'augmentation du pH. (Fig. 55, 56, 57)

A 180 min le pH se stabilise aux environs de 4 quelque soit le pH initial, le nombre de sites de fixations est identique aboutissant à des capacités de fixation proches (Fig.56, 57)

Lorsque le $pH_i < pK$ des fonctions de liaison, la forme protonée est favorisée -forme inactive sur le plan électrostatique- ce qui réduit la capacité de biosorption à des niveaux presque nuls (Fig. 56, 57).

La Zone de pH basique n'est pas intéressante, à ce niveau le métal précipite puis se redissout sous sa forme anionique -forme incompatible avec les charges négatives présentes à la surface du biosorbant (Fig. 56, 64).

Sur le plan pratique, l'Aluminium commence à précipiter à partir du pH (4.5-5.0). Les groupements fonctionnels majeurs sont ionisés à partir du pH 3. Un pH situé aux environs de 4 peut être un compromis entre la forme cationique soluble et la disponibilité maximale des sites anioniques responsable de la biosorption. (Fig. 64).

Pour confirmer notre hypothèse nous avons maintenu le pH à 3 et 4, Les capacités enregistrées à 180 min pour les pH initiaux et maintenus sont classées dans l'ordre croissant (Fig. 57):

pH	pH2 (i/m)	pHm3	pHi3	pHi4	pHm4
Capacités (mg/g)	0.002	0.62	1.08	1.14	1.16

Lorsqu'on passe du pH(m4) au pH(m3) le nombre de sites de fixation est réduit de moitié induisant une réduction de la capacité de biosorption de 50%. A pH 2 la capacité est pratiquement nulle, ce ci est due à la protonation totale des groupements, les protons exercent un effet compétitif sur les cations $Al(III)$ pour les sites de liaison. (Fig64).

pHi : pH initial

pHm: pH maintenu

pH2 ne varie pas au cours de l'adsorption, il est considéré en même temps maintenu

pHi 3 évolue jusqu'à 3.98=4.0 donc $Q_{pHi3} > Q_{pHm3}$

pHi4 n'évolue pas car pH f=4.0 donc $Q_{pHi4} = Q_{pHm4}$

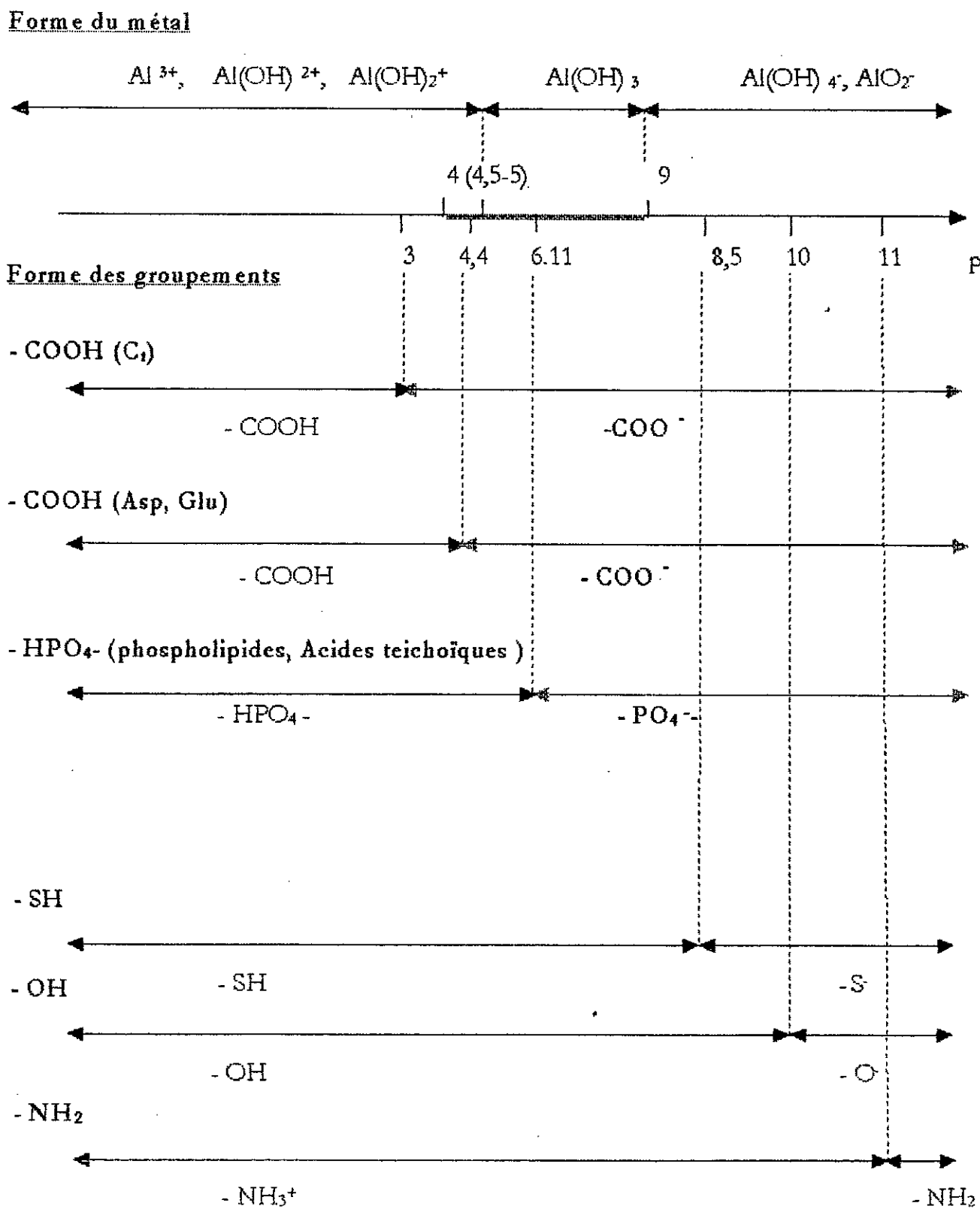


Figure 64 : Effet du pH sur la forme ionique de l'Aluminium et des groupements fonctionnels [27, 120, 121]

Aluminium-pHmaintenu

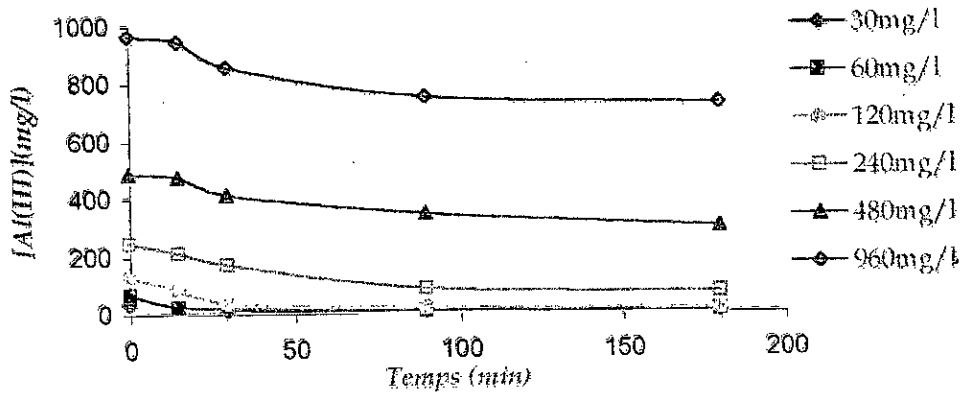


Figure 69 : Influence de la concentration initiale sur la cinétique de biosorption de Al (III) -pHm

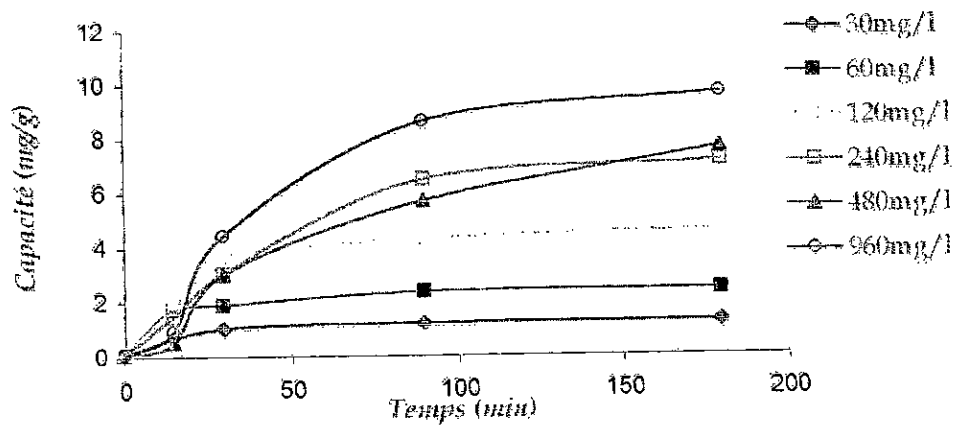


Figure 70 : Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption de Al (III)-pHm

Aluminium-pH libre

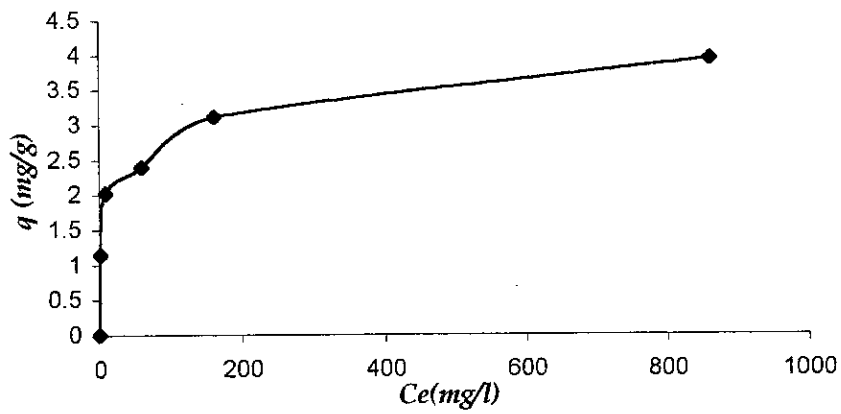


Figure 71 : Isotherme d'adsorption de Al (III) à pH libre

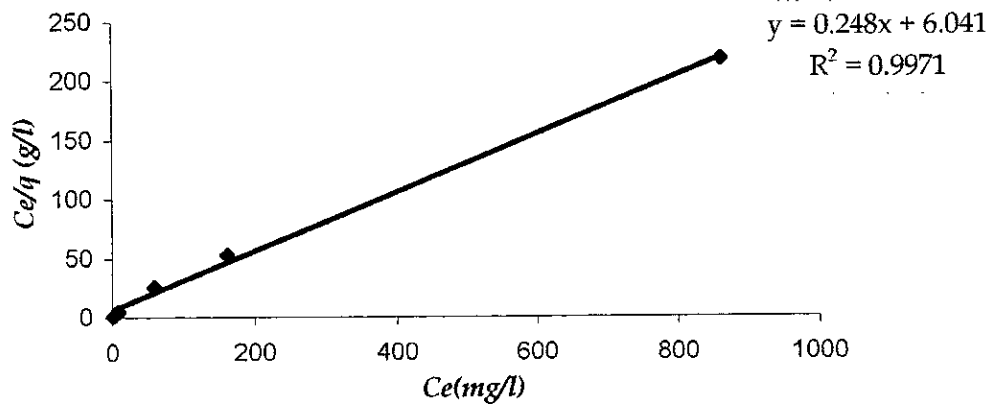


Figure 72 : Transformée linéaire de Langmuire pour la biosorption de Al (III).

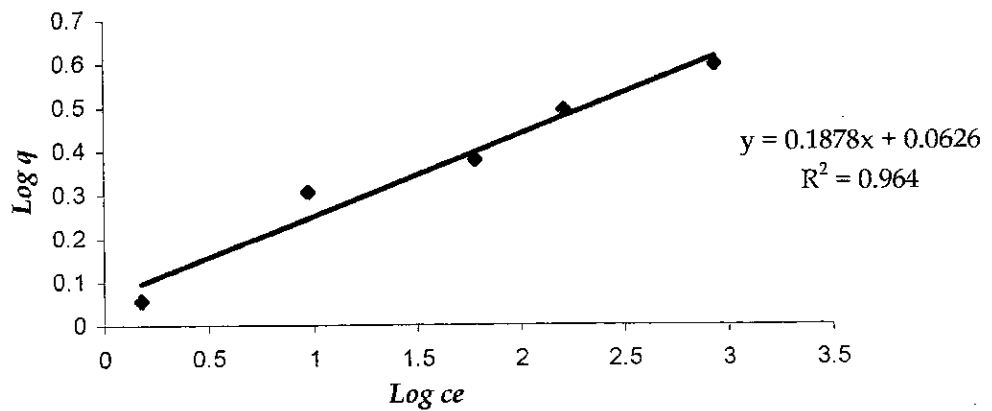


Figure 73 : Transformée linéaire de Freundlich pour la biosorption de Al (III)

Aluminium-pHmaintenu

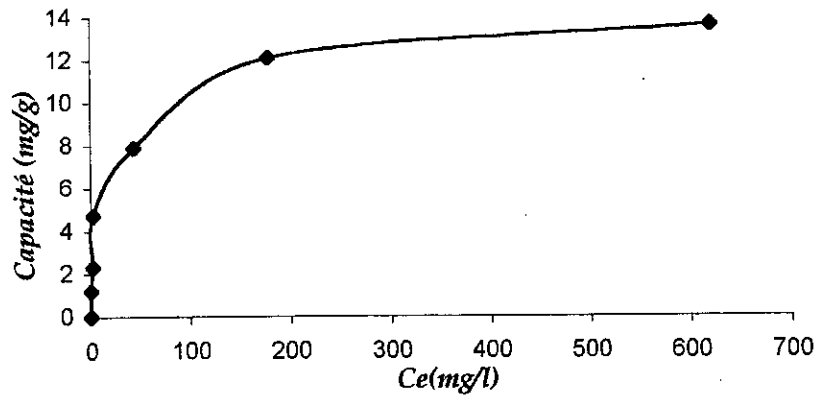


Figure 74 : Isotherme d'adsorption de Al(III) à pHm 4

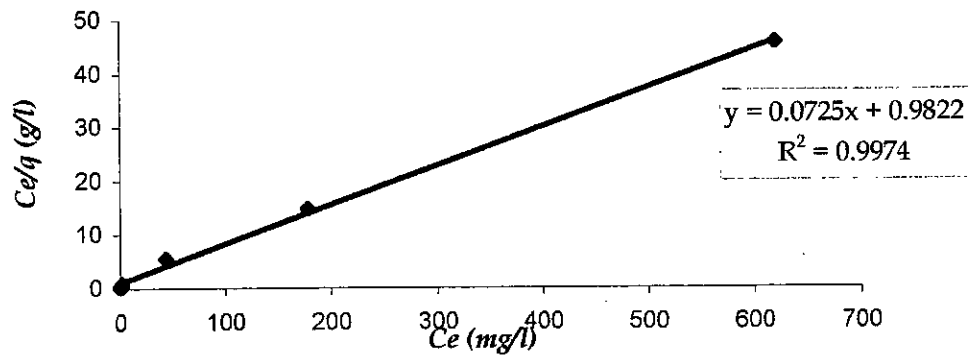


Figure 75 : Transformée linéaire de Langmuire pour la biosorption de Al(III).

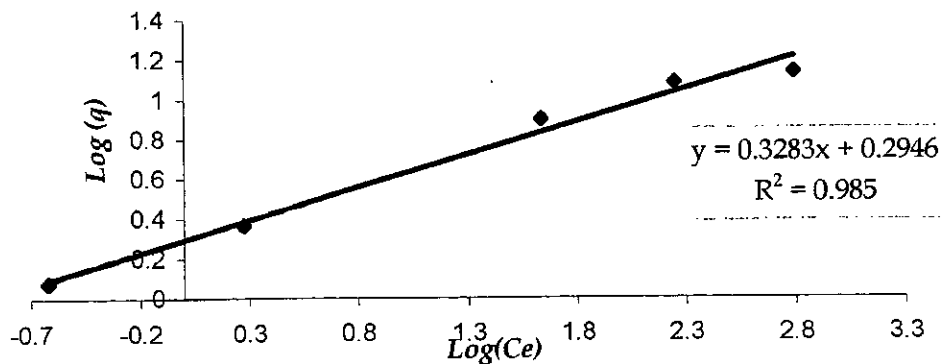


Figure 76 : Transformée linéaire de Freundlich pour la biosorption de Al(III).

Des résultats similaires ont été trouvés par Jansson. *C et al (1994)*, la capacité de fixation en Uranium sur *Mucor miehei* est multipliée par 2 entre pH3 et pH4 et par 3 entre pH3 et pH5. A faible pH, les protons exercent un effet compétitif pour les sites de fixation. [101]. Selon Sautel *et al (1991)*, pour des valeurs de pH 3-4, une compétition entre les protons et les ions Cd^{2+} s'établit sur les sites actifs impliqués dans la fixation [4].

Peu de travaux ont été réalisés sur la biosorption de l'Aluminium, vue sa marge étroite de pH permettant sa fixation : Selon Batista et al (1999), la capacité d'adsorption de l'aluminium sur *Cyanadium saldarium* augmente avec l'augmentation du pH de 2 à 4 ; une capacité maximale est enregistrée à pH 5, cependant cette étude n'a pas pris en considération la possibilité de précipitation de Al(III) à pH 5 [94]

L'effet réel du pH apparaîtra plus clair lors de la réalisation des isothermes d'adsorption à pH libre et maintenu à pH4.

b. Cuivre / Zinc :

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

Au contact de la biomasse traitée, le pH n'évolue pas lorsqu'il est initialement très acide (pH=1); il reste inférieur aux pK des fonctions ionisables : La forme protonée est favorable. La capacité de fixation du cation métallique est pratiquement nulle : cas du cuivre où la capacité enregistrée à 240min est de 0.079mg/g. (résultat semblable à celui de l'Aluminium) (Fig. 58, 59, 60, 65).

Lorsque le pH_i est légèrement plus élevé (pH=2), la biomasse traitée –à caractère basique – joue son rôle dans l'élévation du pH au cours de la cinétique de biosorption à un niveau voisin de celui des pK des groupements d'ionisation -COOH : la forme déprotonée est plus ou moins formée, la capacité de biosorption est basse : cas du Zinc où la capacité enregistrée est de 0.62mg/g au bout de 15min (pH=3.16) qui se stabilise à 0.50mg/g avec la stabilisation du pH (résultat semblable à celui de l'Aluminium) (Fig. 61, 62, 63, 65).

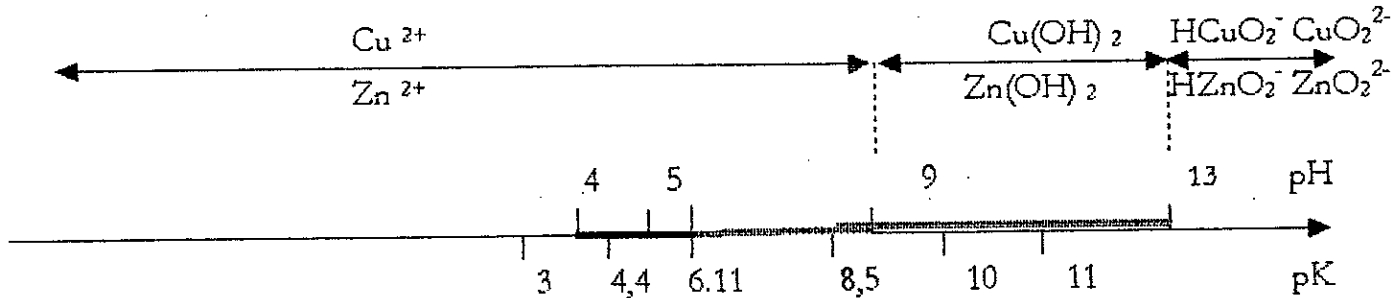
Dans une marge de pH_i située entre 3 et 7 les cinétiques de biosorption sont identiques , aboutissant à des capacités semblables (Fig. 59, 60, 62, 63): les groupements de liaison concernés par cette marge de pH (-COOH, -HPO₄-) sont majoritairement déprotonés à pH(4-6) : pH atteint des premières minutes de contact, grâce au caractère basique de la biomasse (Fig. 58, 61, 65).

Les pH régulés nous confirment bien cette hypothèse : la fixation des cations Zn(II) et Cu(II) à pH_m5 suit la même cinétique et exprime les mêmes capacités enregistrées aux pH_m 6/pH_m 7 (Fig.59, 60, 62, 63), ce ci prouve que le nombre de sites libérés est maximal dans une marge de pH située au dessus du pH5. Des résultats similaires ont été obtenus par Panchanadikar *V.V et al (1994)* [88] et Baig *T.H et al (1999)* [102]

Les groupements impliqués dans la biosorption des cations métalliques chez *S rimosus* sont donc majoritairement carboxyles puisque le pK₂ des mono esters de phosphates des phospholipides et Acides teichoïques est situé aux environs de 6.11-6.75[120] (Fig. 65).

Une étude réalisée par Rasvon *A.E et al (2000)*, montre que la capacité d'adsorption des cations Zn^{2+} et Cu^{2+} sur une biomasse de *Solanum elaeagnifolium* est nettement améliorée lorsqu'on passe du pH2 à pH5, l'estérification de la biomasse provoque une perte de la capacité d'adsorption ; ce ci montre bien que les groupements carboxyles sont majoritairement impliqués dans l'adsorption [122].

Forme du métal



Forme des groupements

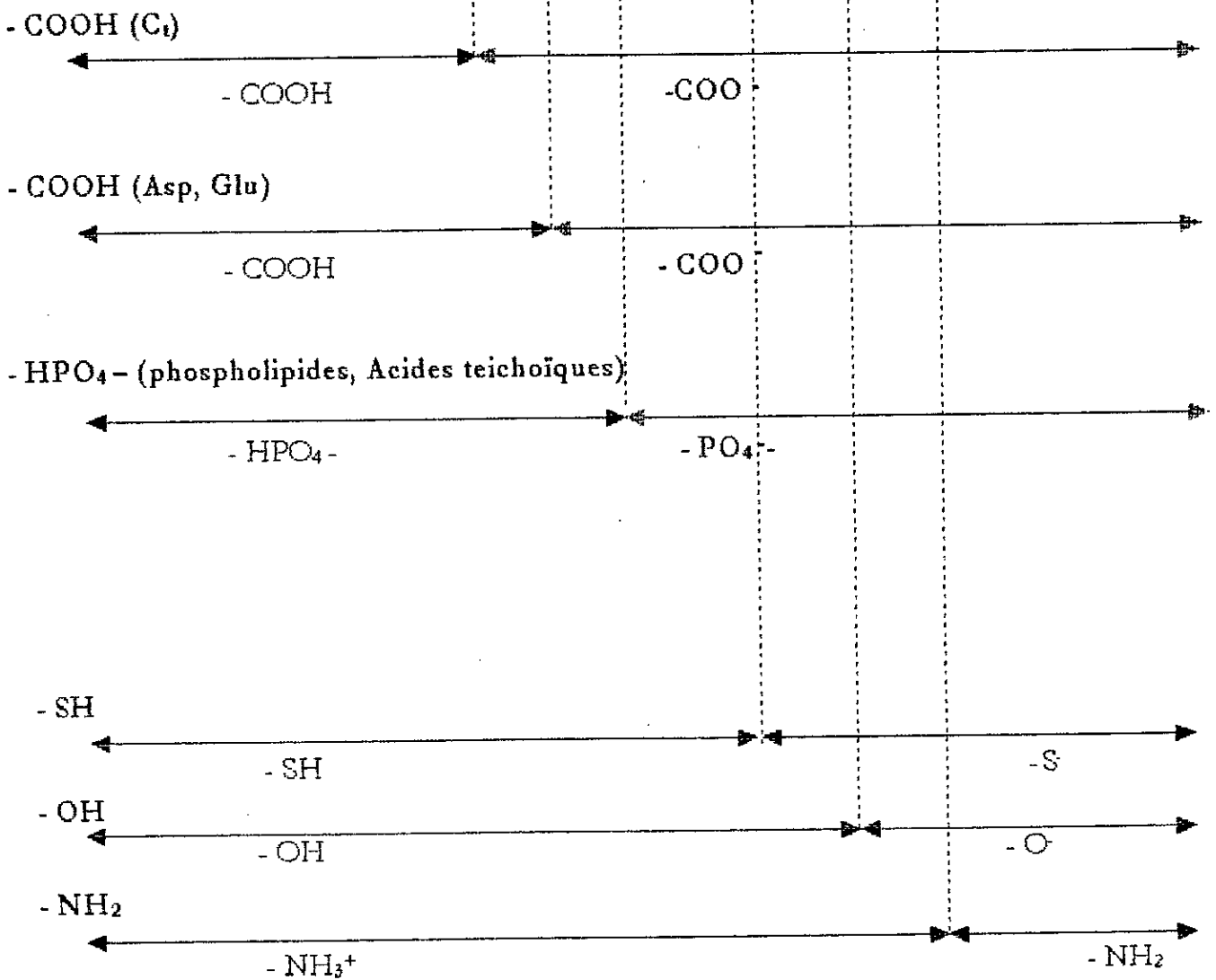


Figure 65 : Effet du pH sur la forme ionique du Cuivre , du Zinc et des groupements fonctionnels [27, 120, 121]

Selon Patricia O *et al* (1990), la capacité d'adsorption du cuivre sur des algues est pratiquement nulle à pH 3, elle est légèrement meilleure à pH 4 puis elle augmente jusqu'au maximum à pH 5. Le zéro point charge est donc situé à pH 3, au delà de ce pH, la surface cellulaire a une charge négative [86].

Les travaux effectués sur l'adsorption du Cu(II) sur les spores de *Bacillus sp.* type SG-1 Mains. He *et al* (1998), ont montré que la densité de charge de la surface varie avec le pH, le point isoélectrique est de 4,5 ce qui suggère que la surface des spores est formée par des sites à prédominance carboxyle et phosphoryle. La capacité d'adsorption augmente du négligeable à pH 3 au maximum à pH >6 [83].

Aux pH extrêmement basiques, les effets répulsifs apparaissent entre les sites négatifs du biosorbant et les formes anioniques : CuO_2^{2-} et ZnO_2^{2-} .

Conclusion :

Un pH=[4-4.5] est l'optimum choisie pour la biosorption de l'Aluminium, il s'agit d'une marge de pH très étroite qui résulte d'un compromis entre la forme soluble cationique et la disponibilité maximale de sites anioniques.

Une zone de pH plus large est obtenue pour le cuivre et le zinc, elle est située entre le pH5-pH nécessaire pour la déprotonation totale des sites de liaison- et un $\text{pH} \approx (8-9) - \text{pH}$ à partir duquel nous avons la précipitation du métal.

Les principaux groupements impliqués dans la fixation des cations métalliques semblent être : $-\text{COO}^-$ et $-\text{PO}_4^-$ à prédominance des fonctions carboxyles. Les groupements $-\text{SH}$ et $-\text{OH}$ sont exclues du fait qu'ils s'ionisent soit :

- dans la marge de précipitation du métal ;
- dans la marge qui favorise la forme soluble anionique.

VI.5.7. Influence de la concentration initiale :

Afin d'étudier l'influence de la teneur initiale en cations métalliques sur la cinétique de biosorption, l'évolution est suivie pour des concentrations initiales croissantes.

Les essais ont été réalisés à des pH libres. Vu l'importance du pH dans l'ionisation des groupements, nous avons suivi l'évolution du pH au cours de l'adsorption. ; selon la nature de la biomasse, nous avons deux cas :

a. Aluminium :

Dans le cas de l'Aluminium, une baisse de pH est notée. Cette baisse est beaucoup plus appréciable avec l'augmentation de la concentration (Fig. 66) : pour les solutions les plus concentrées, le pH atteint une valeur égale à 3 au bout de 90 min.

A pH 3, le pK des fonctions ionisables est atteint, ces dernières regagnent leurs protons : une compétition s'établit entre les ions H^+ et les cations Al^{3+} donnant une baisse de la capacité de fixation des ions $Al(III)$ à des niveaux nuls (Fig. 67, 68).

Il faut noter que le pK correspond à la demi-ionisation des groupements fonctionnels, un équilibre s'établit entre la forme protonée et la forme déprotonée avec la stabilisation du pH. Ceci amène l'augmentation de la capacité d'adsorption à partir de 90min (Fig68).

A l'équilibre, nous avons noté des capacités d'adsorption assez faibles. A pH 3 la capacité de fixation de notre biosorbant n'est exploitée qu'à sa moitié, vue la protonation d'une partie appréciable de ces sites de liaison.

Afin de mieux exploiter notre biosorbant une régulation du pH au voisinage de 4 est appliquée, le long de l'adsorption.

L'existence d'un certain nombre de sites actifs encore disponibles à la biosorption des cations fait que leurs capacités de fixation sur le biosorbant augmentent avec les concentrations initiales (Figure ; 69, 70).

Les capacités d'adsorptions obtenues à l'équilibre sont beaucoup plus importantes que celles obtenues aux pH libres (voir isothermes Fig. 71, 74) :

	30mg/l	60mg/l	120mg/l	240mg/l	480mg/l	960mg/l
Capacité (PH libre)	1.14	1.99	2.22	2.77	2.90	3.19
Capacité(PH maintenu)	1.19	2.32	4.71	7.86	12.08	13.60

Les isothermes obtenus sont de Type I traduisant une adsorption en mono- couches jusqu'à saturation des sites actifs. Ce type d'isotherme est généralement représenté par les modèles de FREUNDLICH et de LANGMUIR.

Les transformées linéaires de Langmuir et Freundlich à pH libre (Fig. 72 et 73) et maintenu (Fig. 75 et 76) nous donnent les capacités de fixation et les constantes cinétiques suivantes :

Aluminium-pHlibre

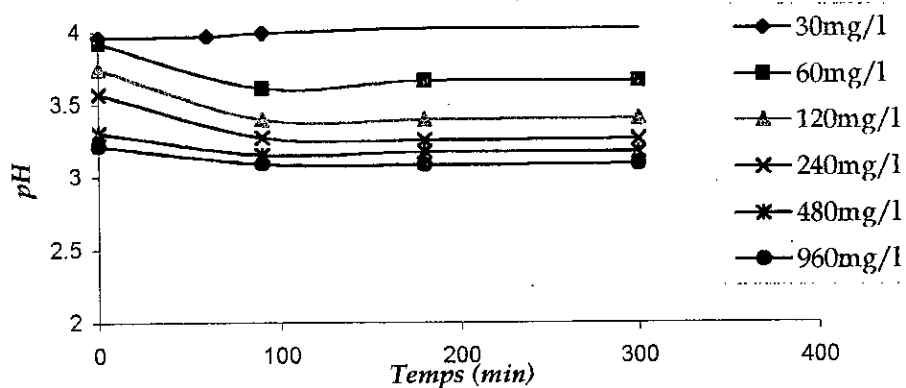


Figure 66 : Evolution du pH au cours de l'adsorption de Al (III) à différentes concentrations

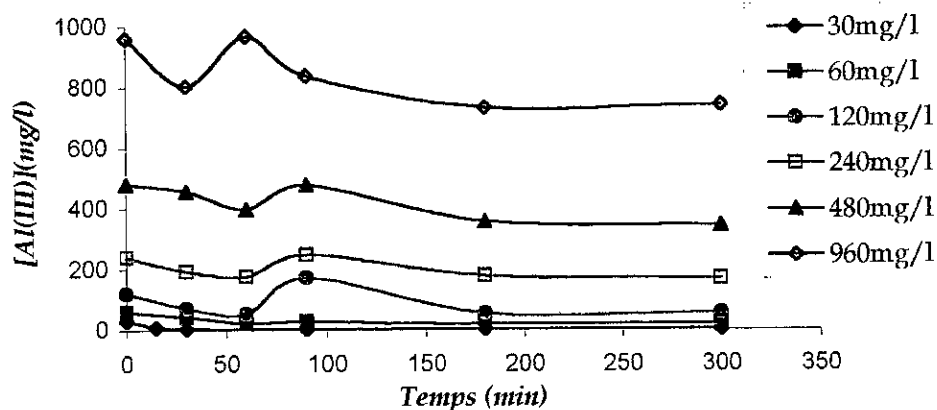


Figure 67 : Influence de la concentration initiale sur la cinétique de biosorption de Al (III)

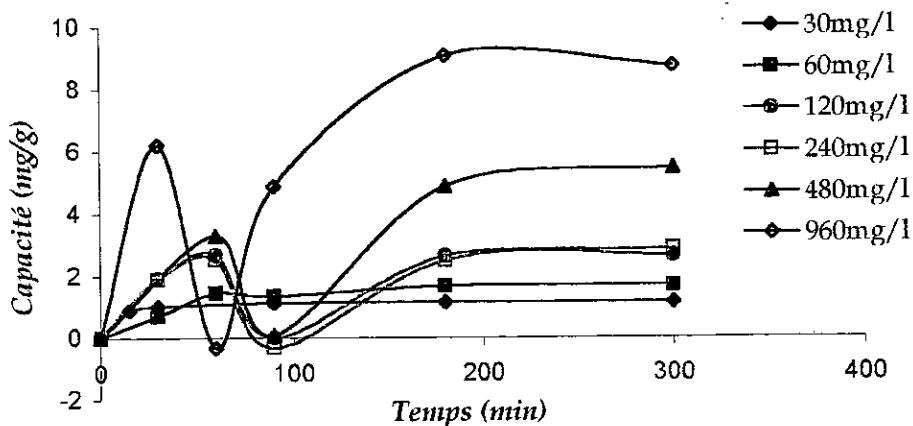
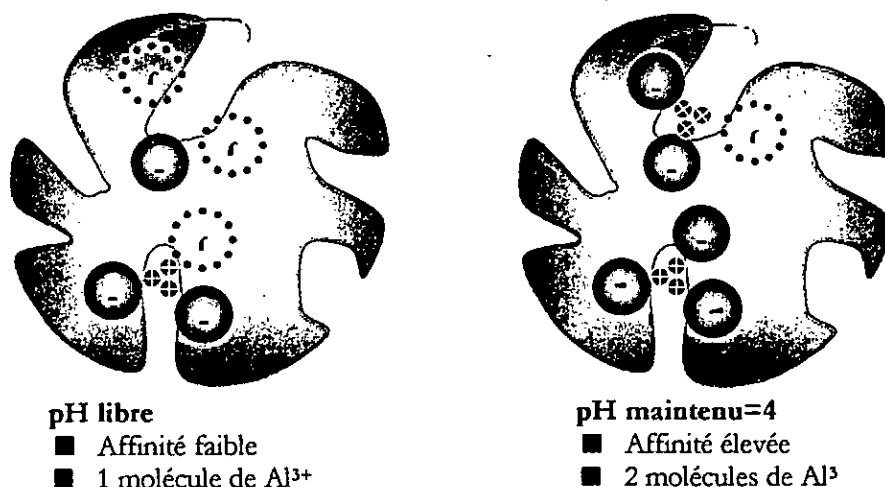


Figure 68 : Influence de la concentration initiale sur la capacité de biosorption de Al (III)

	pH libre	pH maintenu
Qm (mg/g)	4.03	13.79
Kd (mg/l)	24.35	13.54
b (affinité)	0.041	0.074
n	0.1878	0.3283
K	1.16	1.97

En maintenant le pH, le nombre des sites de fixation est plus important : la capacité maximale d'adsorption est nettement améliorée : elle passe de 4.03mg/g à 13.81 mg/g ; ceci est accompagné par une diminution de la constante de dissociation, soit une augmentation de l'affinité. L'affinité exprime directement le degré d'interaction Adsorbant- Al^{3+} , son amélioration reflète la disponibilité de plus de sites anioniques nécessaire à renforcer la liaison avec le cation métallique :



Il faut noter qu'à un pH situé aux environs de 4, il reste quelques sites qui ne sont pas encore ionisés, cependant, cette valeur de pH est la maximale qu'on peut appliquer juste avant la précipitation du métal (à partir du pH=4,5).

Il est à noter que lors d'une étude visant la biosorption de l'Uranium sur une biomasse du genre *Sargassum*, Yang J et Volesky B (1999) remarquent que la capacité maximale de fixation et l'affinité doublent lorsqu'on passe du pH 3,2 à pH 4,0 [123].

b. cuivre et Zinc :

Dans le cas des cations métalliques Zn^{2+} et Cu^{2+} , le pH est supérieur à 5 quelque soit la concentration initiale. Vu que la biomasse est traitée le pH enregistré au cours de l'adsorption est situé dans la marge optimale de l'adsorption entre [5-8], une régulation du pH dans ce cas est donc inutile.

Lors de notre étude, pour une concentration initiale de 50 mg Zn (II)/l, un taux d'élimination de 97,3%, et une capacité de 4,86 mg de Zn (II)/g à partir de 90mn ont été constatés. Ainsi que la concentration de 50mg Cu(II)/l donne un taux d'élimination de 96,2% et une capacité de 6,86 mg Cu (II)/g à partir de 60mn (Fig. 78, 80).

Cuivre

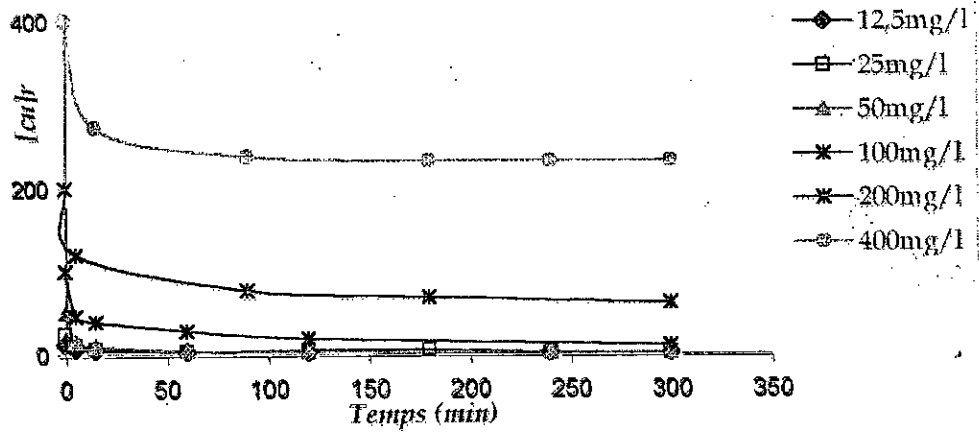
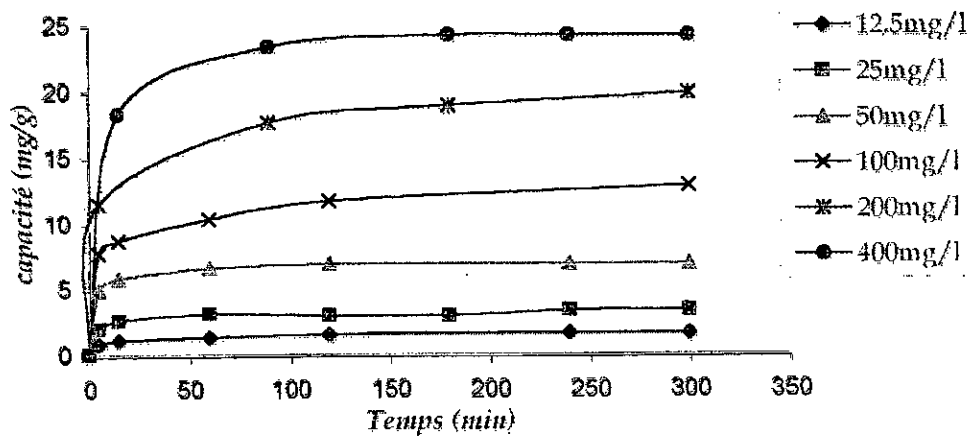


Figure 77 : Influence de concentration initiale sur la cinétique de biosorption de Cu(II)



Figur 78 : Influence de la concentration initiale sur la cinétique de biosorption de Cu (II)

Conditions: granulométrie [250-560], [Biomasse]=7g/l, $\phi > 5$
 $V=250\text{ml}$, $T^\circ = (20-25)^\circ\text{C}$, Agitation=250tr/min.

Zinc

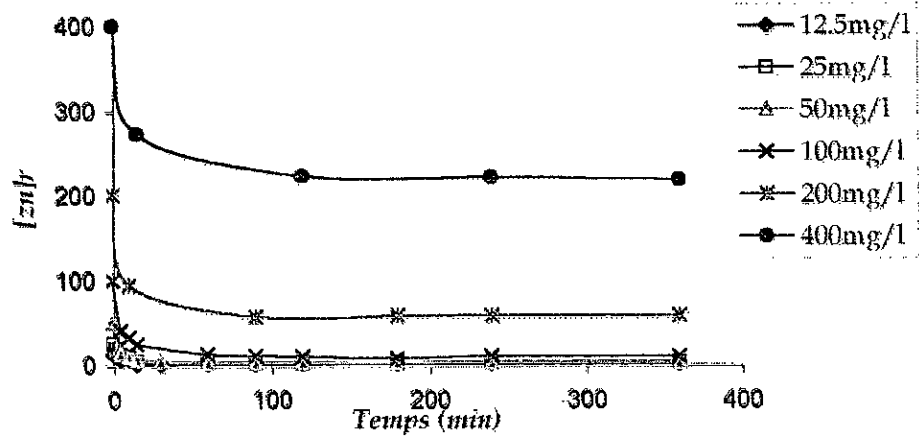


Figure 79: Influence de la concentration initiale sur la biosorption de Zn (II)

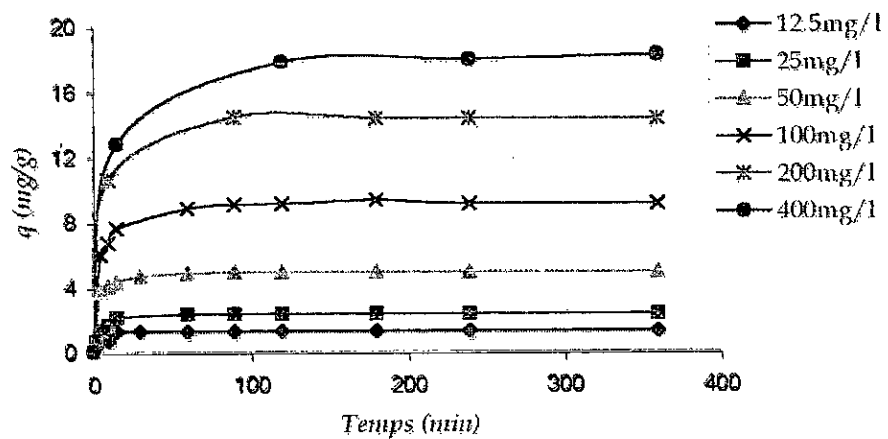


Figure 80: Influence de la concentration initiale sur la cinétique de biosorption du zinc

Pour des valeurs de concentrations supérieures à 50mg en métal/l, les capacités d'adsorption augmentent encore, atteignant une valeur de 18,25 mg Zn(II)/g de biomasse pour 400 mg Zn/l, et 24.16 mg Cu(II)/g de biomasse pour 400 mg Cu/l. (Fig. 78,80).

Pour déterminer le type d'isotherme qui correspond à l'adsorption des cations métalliques Cu (II) et Zn(II) sur une biomasse traitée de *S. rimosus*, nous avons représenté la variation de la quantité du métal adsorbée par gramme de biosorbant (x/m) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) pour différentes concentrations initiales (Fig.81, 84). Il ressort de ces figures, que les isothermes sont du type(1). Cela revient à affirmer que le changement de la nature du métal ne modifie pas le type d'isotherme régissant l'adsorption.

En utilisant la transformation linéaire de Langmuir, et de Freundlich, nous avons obtenu les résultats suivants (Fig.82,83,85,86):

Métal	Zn(II)	Cu(II)
Qm (mg/g)/(mmol/g)	18,83 /0.288	25,31 /0.398
K _d (mg/l)	9,42	12,26
b (mg/l) ⁻¹	0.1062	0.0815
K	4,76	6,29
n	0,26	0,26

Concernant le cuivre, de meilleures capacités ont été obtenues par divers auteurs :

- Lemg W C et al (2000) : 46.8mg/g de *Pseudomonas pseudoalcaligenes* à pH5 [124] ;
- Baik WY et al (2002) : 0.96 mmol /g d'une biomasse mycélienne *M. rosocii* traitée à la soude 4M : [125].

Cependant, des capacités plus faibles ont été signalées par d'autres équipes de recherche :

- Simmons P et al (1995) : 0.184 mmol/g de *S cerevisiae* [97] ;
- Wayne E et al (1995) : 0.305mmol/g (0.61meq/g) [126].

De même pour le Zinc, de meilleures capacités ont été enregistrées par :

- Klimsek S et al (2001): 0.49mmol/g d'une Cyanophyceae: *Lyngbya taylorii*. la phosphorylation de cette biomasse améliore la capacité à 2.60mmol/g [127].
- Volesky b et al (1995) : 0.56mmol/g d'une biomasse morte de *S cerevisiae* à pH4-5 [128]. Il faut signaler que ce même auteur (1994) a déterminé des capacités faibles (0.15-0.27mmol/g) en utilisant des cellules fongiques vivantes de *S cerevisiae* et autres [96].

Des capacités voisines ont été signalées par :

- Wayne E et al (1995) : 0.26mmol/g de soja et des grains de coton [126];
- Rosoc J.C (1990) : 20mg/g d'une biomasse de *Rhizopus arrhizus* à pH7. Cependant, la régulation du pH à 7.3 améliore la capacité d'adsorption à 65mg/g [98].

Cuivre

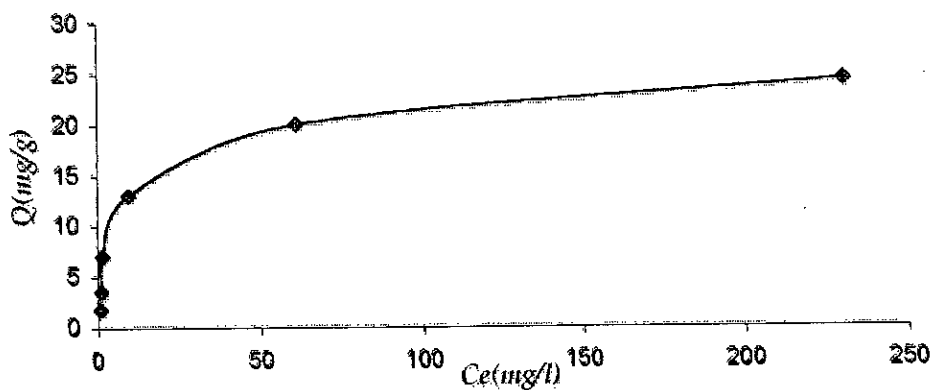


Figure 81 : Isotherme d'adsorption de Cu (II)

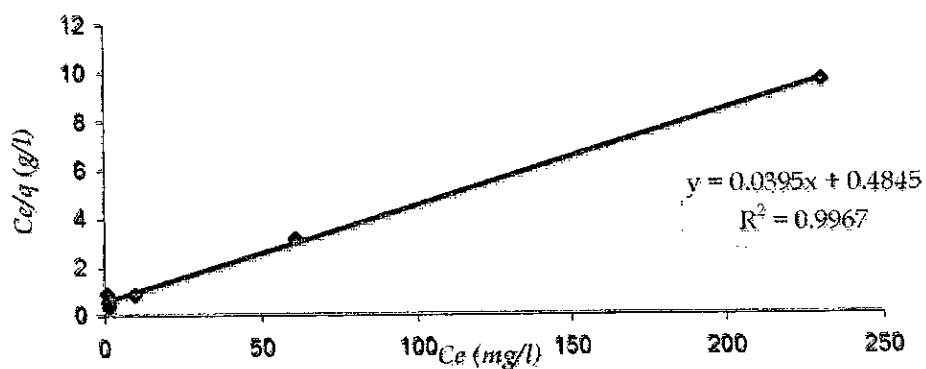


Figure 82 : Transformée linéaire de Langmuire pour la biosorption de Cu (II)

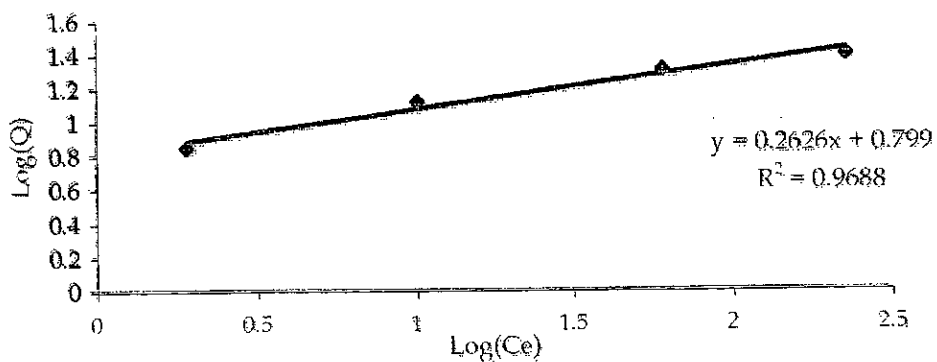


Figure 83 : Transformée linéaire de Freundlich pour la biosorption de Cu (II)

Zinc

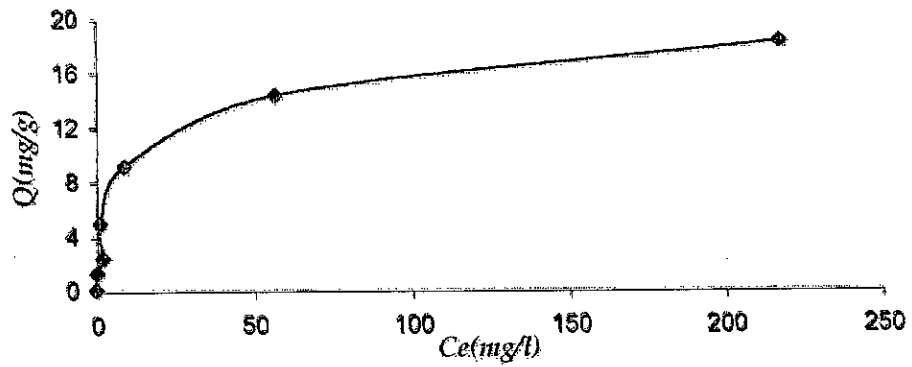


Figure 84 : Isotherme d'adsorption de Zn(II)

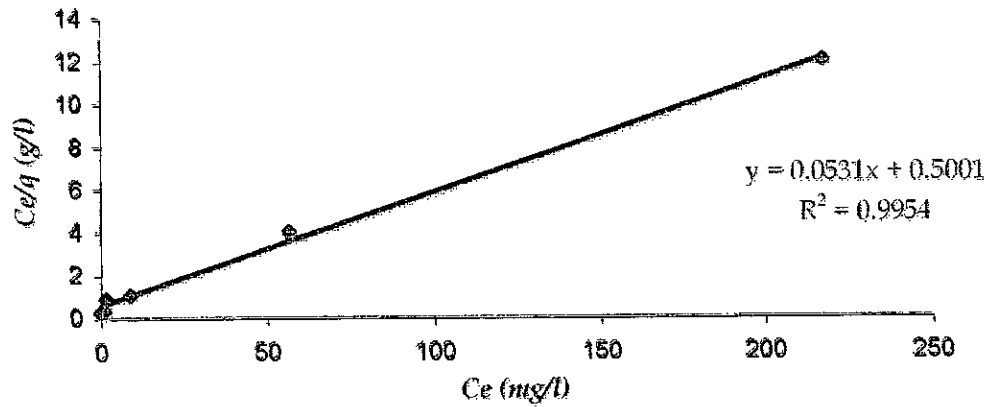


Figure 85 : Transformée linéaire de Langmuir pour la biosorption de Zn (II)

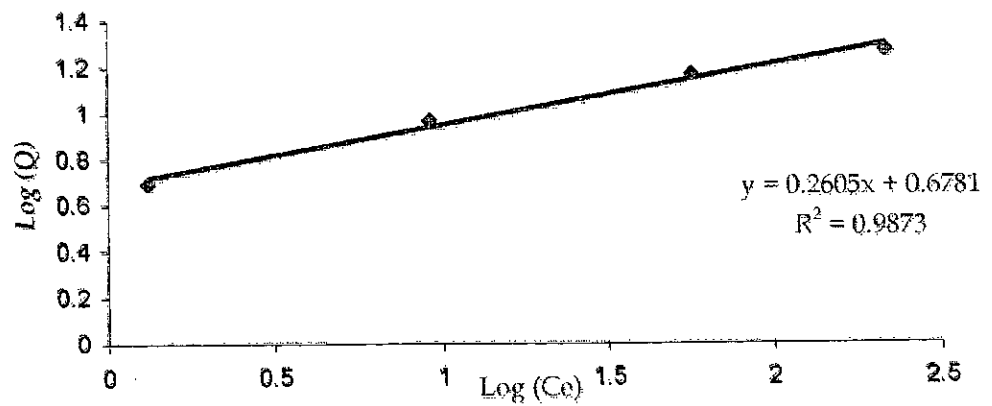


Figure 86 : Transformée linéaire de Freundlich pour la biosorption de Zn (II)

Il faut noter que l'adsorption du Zinc sur *S. rimosus* a été traité par Boudries N et al (1997) [105]. Le traitement de la biomasse à la soude 1 M améliore la capacité d'adsorption de 27.4mg/l (pH 7.5) à 80mg/l, l'amélioration est accompagnée par une augmentation de l'affinité du biosorbant pour les cations Zn (II). La différence peut être expliquée par :

- La différence de la sous espèce : dans le but d'améliorer sa production, l'unité SAIDAL de Médéa a récemment changé de variante dans l'espèce *S. rimosus*. C'est la raison pour laquelle nous avons préféré la caractérisation de la nouvelle sous espèce pour la biosorption de Zn (II) –ion métallique déjà étudié auparavant.
- La différence dans l'anion associé ; en effet, les cations métalliques utilisés au cours de notre étude sont sous forme de sulfate alors que les études précédentes ont utilisé la forme chlorure. Une étude faite par Panohamadikar V.V et al (1994) montre que la présence d'anions SO_4^{2-} et Cl^- dans le milieu inhibe la biosorption du plomb, cette inhibition dépend des constantes de stabilité de chaque paire cation –anion : à concentrations égales l'effet inhibiteur des sulfates est beaucoup plus important que celui des Chlorures [88].

A l'exception de Ross J.C et al [98]—qui ont utilisé des chlorures de Zinc- les études citées précédemment n'ont pas mentionné la nature des cations métalliques utilisés. Nous ne pouvons donc faire une comparaison crédible que lorsque les données concernant la composition du milieu d'adsorption soient complètes . Sur le plan industriel, la forme sulfate est la plus couramment utilisée, il est donc plus intéressant de se rapprocher des caractéristiques réelles des rejets industriels.

Les coefficients de corrélation obtenu lors de l'application du modèle de Langmuir ($R^2=0,9954$ pour le zinc et $R^2= 0,9967$ pour le cuivre) étant légèrement supérieurs à ceux obtenus avec le modèle de Freundlich ($R^2=0,9873$ pour le zinc et $R^2= 0,9688$ pour le cuivre). Nous déduisons alors que le modèle de Langmuir est plus représentatif pour décrire la biosorption de Zn(II) ou de Cu(II) sur la biomasse de *S. rimosus*.

c. discussion :

Pour comparer le comportement de notre biosorbant vis à vis des cations métalliques étudiés, nous avons considéré les données suivantes :

- Le modèle de Langmuir est le support de notre comparaison vue qu'il est le plus représentatif.
- L'adsorption du cation métallique n'est pas physique, mais une chimio- sorption reposant sur les interactions établis entre un nombre de sites anioniques définis par le pH et un nombre de molécules de cations métalliques déterminés. Pour cela Q_m , K_d et b seront exprimés respectivement en mmol/g, mmol/l, l/mmol.
- Les résultats pris en considération sont ceux obtenues dans les conditions optimales d'adsorption.

	Al(III)-pH _m =4	Cu (II)-pH _{libre}	Zn(II)-pH _{libre}
Masse molaire	26.98	63.54	65.38
Rayon atomique (Å°)	0.52	0.72	0.83
Q _m (mmol/g)	0.511	0.398	0.288
K _d (mmol/l)	0.502	0.193	0.144
b (mmol/l) ⁻¹	2.00	5.18	6.94

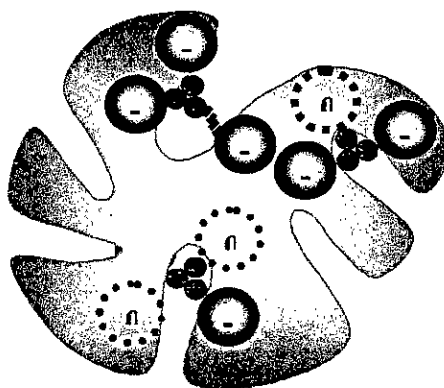
De ces résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- la capacité d'adsorption de Al^{3+} est plus grande que celle de Cu^{2+} et de Zn^{2+} (le rapport $Q_{m_{Al}}/Q_{m_{Cu}} = 1.28$, $Q_{m_{Al}}/Q_{m_{Zn}} = 1.77$). Sa légèreté et son rayon atomique faible facilitent sa diffusion et donc son adsorption même au niveau des pores inaccessibles par les cations Zn^{2+} et Cu^{2+} .
- Contrairement à sa capacité d'adsorption, l'aluminium possède l'affinité la plus petite, due à une constante de dissociation importante : vue sa petite taille le cation métallique à 3 charges positives, peut être partiellement fixé entre deux sites anioniques ; dans ce cas, sa fixation n'est pas solide induisant une augmentation de la constante de dissociation (voir le schéma explicatif)
- Il faut rappeler que l'affinité de l'Aluminium est définie à $pH = 4$ alors que celle du Zinc et le cuivre sont définies à des $pH > 5$, le nombre de sites anioniques à $pH 4$ est plus faible qu'à $pH > 5$, cela se traduit par une affinité faible de Al^{3+} comparée à celle de Zn^{2+} et Cu^{2+} .

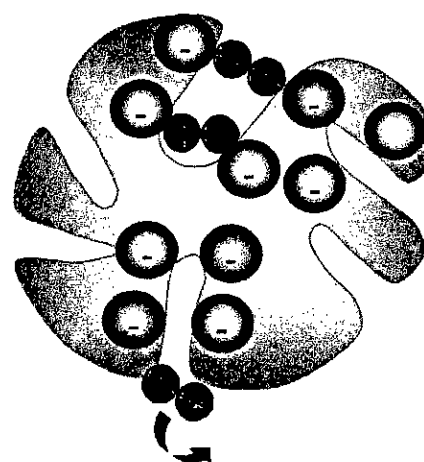
Une étude réalisée par *Sung H et Volesky B* (1999) portant sur la biosorption de $Cu(II)$ et $Al(III)$ sur une biomasse de *Sargassum fluitans* traitée à la soude montre que [129] :

- La cinétique de biosorption réalisée en système bimétallique obéit au modèle de Langmuir ;
- A $pH 4.5$ les capacités maximales enregistrées sont $1.54 \text{ mmol de } Cu(II)/g$ et $3.75 \text{ mmol d'Al(III)/g}$;
- A $pH 3.5$ la capacité d'adsorption du cuivre est faiblement affectée (1.35 mmol /g) alors qu'elle diminue de moitié pour l'Aluminium (1.58 mmol/g).
- Les coefficients d'affinité sont : 0.20 (Cu) et 6.82 (Al) à $pH 4.5$, alors qu'ils sont de 2.90 (Cu) et 3.13 (Al) pour l'Aluminium à $pH 3.5$.

Cette étude nous montre que l'affinité de l'Aluminium est fortement affectée par le pH –paramètre responsable de la disponibilité des sites anioniques. A pH faible le cuivre ayant une charge plus faible entre en compétition avec l'Aluminium pour les groupements de fixation.



Al^{3+} ($pH 4$)
 ■ Affinité faible
 ■ 3 molécule de Al^3



Zn^{2+} / Cu^{2+} ($pH > 5$)
 ■ Affinité élevée
 ■ 2 molécules de Zn^{2+} / Cu^{2+}

Concernant les deux ions Zinc et Cuivre, le rapport Q_{mCu}/Q_{mZn} est estimé de 1.38, ceci est expliqué par les propriétés proches des deux ions métalliques, la petite différence de capacité réside dans la taille de ces deux ions métalliques : en effet le cuivre est légèrement plus petit que le Zn ce qui améliore sa diffusion. Des rapports voisins ont été signalés par *Volesky B* (1993) (1.33) [87] et *Aksu Z et al* (1990) (1.53)[92]. En utilisant une biomasse du même genre (*S. noursei*), *Mattusheka B et al* (1993) signalent un rapport plus important (2.53) [130]. Il faut noter que ces rapports ne prennent pas en considération les capacités maximales, mais les capacités enregistrées pour les mêmes conditions (Temps, concentration initiale en ion métallique et teneur en biomasse, pH optimum pour chaque métal). En tenant compte des capacités maximales, *Wayne E et al* (1995), signalent un rapport Q_{mCu}/Q_{mZn} légèrement plus faible de 1.17. [126].

Conclusion :

- La capacité d'adsorption de *S. rimosus* dépend des propriétés du cation métallique : * son rayon atomique et son poids molaire limitent sa diffusion ;
* sa charge, limite la solidité de sa fixation et donc son affinité.
- Plus le métal est petit et léger plus sa capacité d'adsorption est grande, car la surface offerte à son adsorption est plus grande (balayage des micropores).
- Plus la valence du cation métallique est grande, plus le nombre des sites anioniques nécessaires pour une fixation solide est important. Lorsque la disponibilité des sites est incomplète, la liaison est partielle, l'affinité est donc faible. La disponibilité des sites est un facteur directement lié au pH.

VI.5.8. Mécanisme d'adsorption :

L'Essai « Influence de la température » nous a bien montré que la vitesse de diffusion des cations métalliques Al (III) et Cu (II) augmente avec l'accroissement de la température de 10 à 25°C, ce ci nous laisse penser que l'adsorption physique n'est pas prédominante, car elle met en jeu des forces physiques très faibles de types VAN DER WAALS et qui sont facilement rompues par l'effet de la température.

Dans le cas de l'adsorption chimique, les forces attractives sont de nature chimique, il y a transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence destruction de l'individualité des molécules. Les énergies mises en jeu sont plus élevées, le processus est donc endothermique ce qui suggère que l'adsorption chimique met en œuvre une véritable réaction chimique de surface. Dans notre cas les concentrations résiduelles atteintes sont pratiquement indépendantes de la températures, cependant le temps nécessaire pour les atteindre est sensiblement lié à la température. La fixation des cations métalliques est donc réalisables à basses températures mais à des vitesses plus faibles. L'apport d'énergie pourrait être donc un facteur qui facilite l'interaction Biosorbant- cation métallique en augmentant l'agitation moléculaire et donc la diffusion intra particulaire.

En conclusion la fixation pourrait être donc régie par un autre mécanisme qui ressemble à l'adsorption chimique, tels que l'échange ionique : ce mécanisme met en jeu des forces chimiques de faible énergie telles que les liaisons électrostatiques toute en étant favorisé par l'apport calorifique. L'échange ionique pourrait donc constituer un cas limite entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Ce mécanisme repose sur le schéma réactionnel suivant :



En tenant compte de cette hypothèse, nous pouvons avoir deux cas selon la nature de la biomasse :

- Dans le cas d'une biomasse non traitée l'échange peut être établie entre les protons libérés à partir des sites de liaison à l'atteinte de leur pK. Cependant, la libération des protons est conditionnée majoritairement par le pH, c'est un processus qui se produit même en absence des cations métalliques, il suffit seulement d'atteindre le pK du groupement de liaison mis en jeu.
- Dans le cas d'une biomasse traitée : le traitement alcalin provoque la déprotonation des groupements $-COOH$ et $-HPO_4^-$ en $-COO^-$ et $-PO_4^{3-}$; ces deux groupements pourraient être équilibrés par les cations Na^+ issues du $NaOH$ utilisé lors du traitement. Au contact des cations métalliques et à des $pH > pK$ des groupements de liaison, il peut y avoir un échange ionique entre les ions Na^+ et Cu^{2+}/Zn^{2+} .

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons suivi l'évolution de la concentration en ion Na^+ , au cours de l'adsorption des cations métalliques $Cu(II)$. L'essai est comparé à un témoin « biomasse – eau distillée » préparé et lancé dans les mêmes conditions (Fig.87). Le dosage nous été aimablement réalisé par Mr Ahmed Zaïde- chef du département Génie chimique, ENP- en utilisant un spectrophotomètre de flamme.

Nous remarquons que la quantité du sodium libérée est plus importante en présence d'ions Cu^{2+} (cas de la biomasse traitée au $NaOH$).

On considère que :

$$N_{\text{Essai}} - N_{\text{Témoin}} = N_{\text{échangés avec } Cu^{2+}}$$

Nous avons 1.67 mmol d'ions monovalents Na^+ libérés /l contre 0,7937mmol d'ions divalent Cu^{2+} , le rapport $N_{Na^+}/N_{Cu^{2+}}$ est de 2.1. Nous avons donc 2 mol de Na^+ échangés contre 1mol de Cu^{2+} .

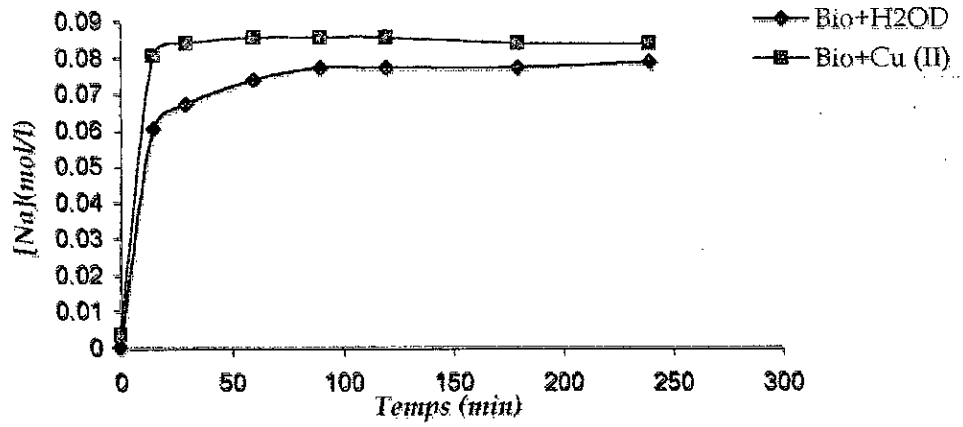


Figure 87 : Relargage du Na^+ au cours de la biosorption de Cu(II) (biomasse traitée)

Conditions: granulométrie [250-560], [Biomasse]=7g/l, [cuivre]_i=50mg/l, V=250ml, T°=(20-25)°c, Agitation=250tr/min. pH_i=5.8

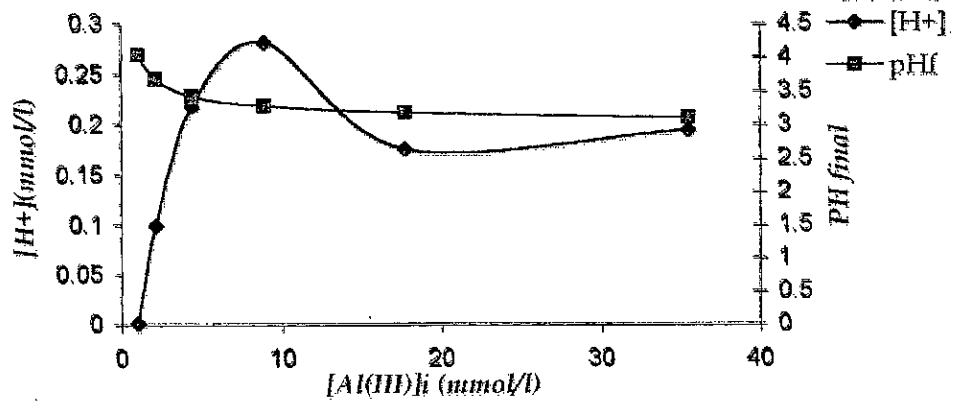


Figure 88 : Relargages des protons selon la concentration initiale en Aluminium

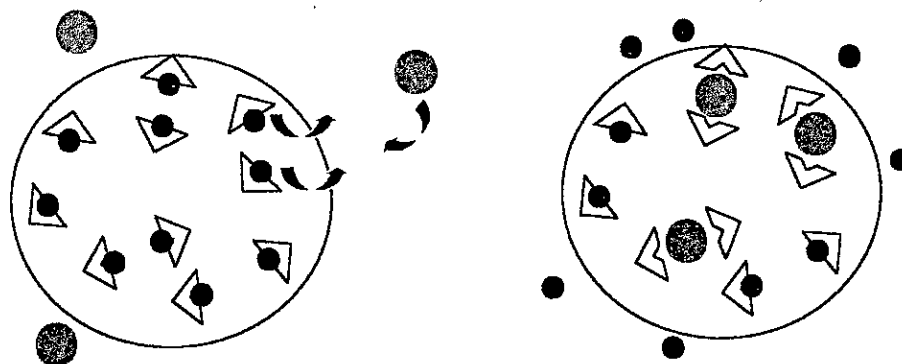


Figure 89 : présentation Schématique du mécanisme échange d'ions

Concernant l'Aluminium, la biomasse utilisée n'est pas traitée, l'échange se limiterait aux protons lorsque les conditions de pH sont favorables à la déprotonation des groupements de liaison : à pH libre le nombre de moles de H^+ libérés augmente avec l'augmentation de la concentration en $Al(III)$, cependant lorsque le milieu devient très concentré, le pH devient défavorable, les sites anioniques regagnent leur protons même en présence de cations $Al(III)$ (Fig. 88). *Coribasi IH et Yetis Ü(2001)* expliquent la chute brutale du pH lors de la biosorption des ions $Ni(II)$ et $Pb(II)$ par une libération des protons : à faible concentration initiale, les protons libérés constituent 80% des cations métalliques adsorbés alors qu'à des concentrations élevées, la quantité de protons libérés est comparable seulement à celle des cations métalliques $Pb(II)$ adsorbés. Ces résultats indiquent que l'échange ionique n'est pas le mécanisme majeur [131].

Les liaisons électrostatiques lors de l'échange ionique sont établies directement avec les groupements situés à la surface du biosorbant, la fixation se fait donc en monocouche. C'est la raison pour laquelle nous avons obtenu des isothermes d'adsorption de Type I, Ce type d'isotherme obéit aux modèles de FREUNDLICH et de LANGMUIR. *Volesky et Holan, (1995)* ont critiqué la non représentabilité de ces deux modèles, ils ne permettent pas de prévoir et d'extrapoler les résultats sous différentes conditions. Ces modèles sont d'origine développés pour d'autre système (adsorption des gaz), ils doivent être donc appliqués avec précaution chez les systèmes biologiques complexes tels que les micro-organismes [132]. Selon *Crist R.H et al (1994)*, la différence entre les deux modèles (Adsorption, échange ionique) n'est prononcé qu'aux faibles concentrations [133].

Le modèle « échange d'ions » a été proposé par divers auteurs :

- *Kratochvil D et al (1998)*, proposent l'échange ionique entre les cations $Cr(III)$ et Ca^{2+} situés sur une biomasse algale *Sargassum* traitée au $Ca(OH)_2$ [134].
- L'analyse de la paroi cellulaire de la biomasse par diffraction des rayons X montre que les ions calcium sont libérés et remplacés par les cations métalliques [135][136][137].
- Selon *Forrest E et al (1994)*, la saturation de la biomasse en calcium à pH8 améliore la fixation du Zinc pour diverses biomasses, il y a échange mol-à-mol entre les cations Zn^{2+} et Ca^{2+} [120].

D'autres études révèlent la propriété de certains motifs répétitifs de nature protéique à fixer les métaux lourds :

- Cys-Gly-Cys-Cys-Gly ;
- Gly-His-His-Pro-His-Gly (nommé HP) ;
- Gly-Cys-Gly-Cys-Pro-Cys-Gly-Cys-Gly (nommé CP) ;

Ces séquences peptidiques possèdent une spécificité vis à vis de certains métaux particuliers tels que : le cuivre, le zinc et le Cadmium. L'intégration de leurs gènes correspondants par transformation génétique augmente considérablement la capacité de fixation *d'E coli* [138], [139].

Conclusion :

Le mécanisme de fixation des cations métalliques sur une biomasse traitée est un phénomène complexe assez proche de l'adsorption chimique. Il s'agit d'un échange ionique contre les cation Na^+ , mécanisme valable lorsque le $\text{pH} > \text{pK}$ des groupements ionisables.

Lorsque la biomasse est non traitée l'échange pourrait se faire avec les protons H^+ libérés uniquement sous l'influence du pH.

VI. 6. ESSAIS DE REGENERATION – ELECTRODEPOSITION :

L'originalité de cette méthode se résume dans la régénération de la biomasse avec récupération des métaux adsorbés. De cette, façon le schéma de dépollution devient complet et ne s'arrête pas à un simple déplacement de la pollution. La biomasse régénérée rejoint un nouveau cycle d'adsorption et les métaux désorbés sont récupérés sous forme d'un dépôt cathodique. Il faut dire que l'opération d'électrolyse peut être directement utilisée pour dépolluer le rejet industriel sans passer par l'étape de l'adsorption , cependant, les quantités énormes d'eau à dépolluer rendent cette méthode onéreuse. L'étape d'adsorption –désorption permet de concentrer ces métaux et limite le traitement par électrolyse à des volumes nettement inférieurs.

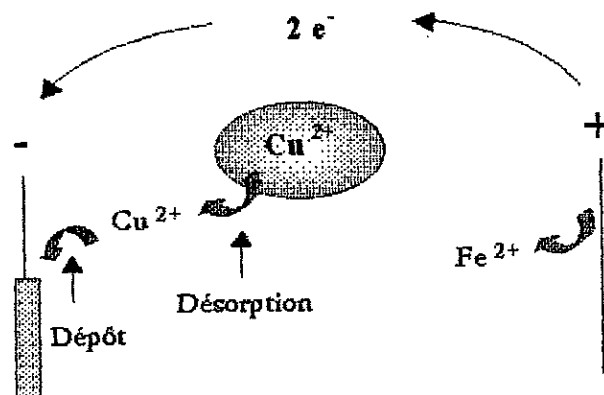
De plus la spécificité des biosorbants vis à vis de certains métaux, permet l'obtention d'un dépôt cathodique pur constitué d'une seule entité métallique.

VI.6.1. Essai de faisabilité : (Annexe V Fig.1)

Nous avons suivi l'évolution de la masse cathodique au cours de 14 heures d'électrodéposition. Les résultats sont représentés sur la figure 90.

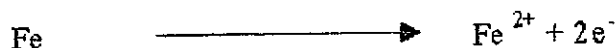
En utilisant du NaCl comme conducteur, la masse cathodique est nulle. Cependant, lorsque la solution conductrice est acide (H_2SO_4 , pH 0.55), la masse du dépôt cathodique augmente jusqu'à une stabilité enregistrée à partir de 11 heures, la masse déposée est de 63.3mg, alors que la masse adsorbée sur l'échantillon de biomasse utilisée est de 87.68 mg. Le rendement de récupération est de 72.20%.

La solution conductrice doit être donc acide, elle assure la désorption du cuivre adsorbé. Le couplage de la désorption avec un champ électrique assure le dépôt cathodique des cations Cu^{2+} relargués.

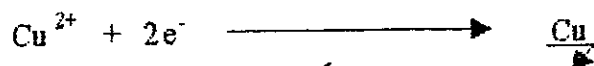


L'anode utilisée est en Fer, l'électrodéposition engendre donc une dissolution de ce métal, donneur des électrons nécessaire pour la déposition des cations Cu^{2+} sous la forme métallique ; nous avons donc :

Au niveau de l'anode :



Au niveau de la cathode :



Essais de faisabilité

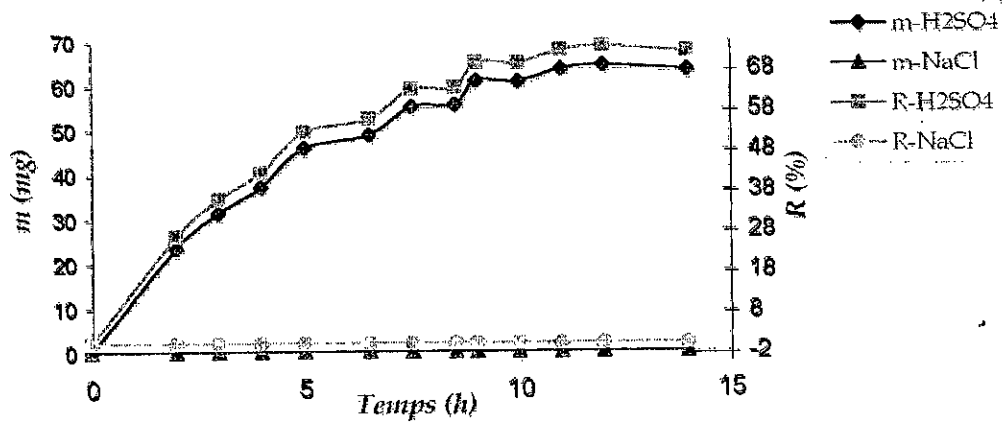


Figure 90 : Cinétique de l'électrodéposition du cuivre

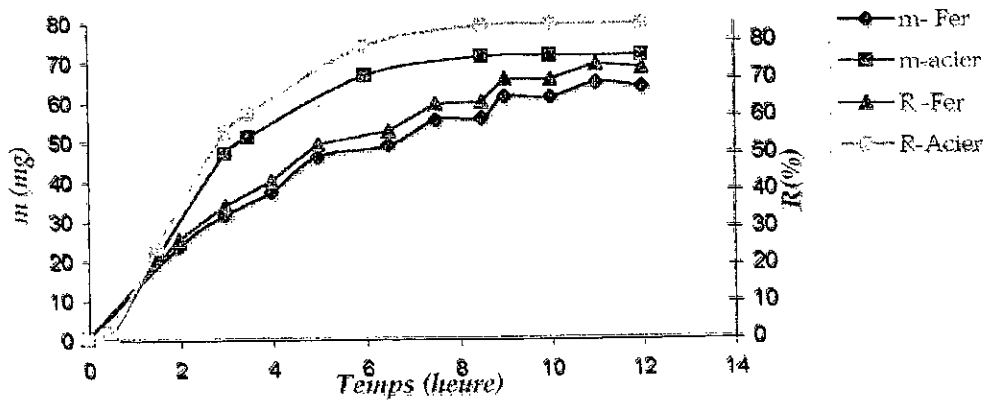


Figure 91 : Influence de la nature de l'anode sur la cinétique d'électrodéposition du cuivre.

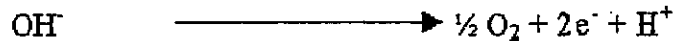
Conditions: Désorbant : H2SO4 pH0.55, Agitation: 500tr/min,
d= 3cm, I= 0.1A, V=500ml, S= 27cm²

Le procédé est donc faisable sur le plan technique, cependant il crée une nouvelle forme de pollution aux ions Fe^{2+} , il faut donc utiliser une anode inerte qui peut conduire le courant sans intervenir dans la réduction des cations Cu^{2+} .

Lorsqu'on utilise une anode en acier (Fig.91) l'électrodéposition est toujours possible ; le rendement de récupération obtenue est meilleur, il est de 84.20% au bout de 8.5h. Le temps nécessaire pour aboutir à la stabilité est donc réduit.

Les réactions majeures mises en jeu sont :

Au niveau de l'anode :



Au niveau de la cathode :



De cette façon nous avons une récupération des cations Cu^{2+} à partir de l'électrolyse de l'eau sans créer une nouvelle pollution.

Conclusion :

L'électrodéposition des cations métalliques Cu^{2+} n'est possible que lorsque la solution conductrice est désorbante (Acide).

En utilisant une anode en acier le rendement de récupération est meilleur sans créer une nouvelle source de pollution .

VI. 6.2. Essais d'optimisation :

Il faut rappeler qu'au cours des essais d'optimisation les deux phases « désorption » et « électrodéposition » sont étudiées séparément a fin de pouvoir optimiser chaque étape à part sans l'interférence de l'autre.

a. Optimisation de la nature chimique du désorbant :

Deux types de désorbants ont été utilisés :

- un désorbant acide représenté par HCl et H₂SO₄ (pH1)
- un désorbant basique représenté par NaOH (pH12)

Les résultats obtenues sont représentés sur la **figure 92**.

La désorption semble être instantanée dans les solutions acides (pH_i=1) ; La concentration du cuivre désorbé atteint le plateau au cours des 10 premières minutes, puis se stabilise à partir de 30min.

L'acide chlorhydrique (pH1) permet d'obtenir un taux de régénération maximal 96% à raison de 16.88 mg de Cu²⁺ désorbé par g de biomasse. L'acide sulfurique donne un taux de régénération proche (91%) (16mg /g) ; Cependant, le NaOH ne semble pas avoir une propriété désorptive car le taux de régénération obtenu est pratiquement nul (1.40 %) (0.24mg/g) .

L'acide chlorhydrique a prouvé ses capacités excellentes désorptives dans plusieurs études :

- *Wilhelmi B.S et al* (1995), ont pu désorber plus de 90% du cuivre adsorbé sur *Saccharomyces cerevisiae* en utilisant du HCl 0.1M [140].
- 80% du Cadmium adsorbé sur l'algue marine *Sargassum baccularia* a été désorbé par *Chu K.H et al* (1997) en utilisant du HCl pH2 [99].
- En utilisant la même biomasse, *Boudries et al* (1997) ont récupéré 88% du Zinc adsorbé en utilisant du HCl 0.1M [105].
- Selon *Kratochvil D et al* (1998), une biomasse du genre *Sargassum* saturée en cuivre peut être régénérée avec du HCl 0.1M [141].
- *Zulfadhly Z et al* (2001) ont régénéré une colonne remplie d'une biomasse de *Pyrenopeziza sanguineus* saturée en cuivre en utilisant du HCl 0.1M [142].

D'autres désorbants ont été utilisés avec succès : Acétate de sodium 0.05M pH5 et pH2 [86], HNO₃ 0.05N [143], EDTA 0.1M [100]. Cependant, l'acide sulfurique n'a pas été cité dans la bibliographie disponible.

Concernant le NaOH, nos résultats ne s'accordent pas avec ceux présentés par *Kurek E et al* (1982) : le Cadmium adsorbé peut être extrait avec du NaOH 0.1M, le plus haut pourcentage d'extraction chez les bactéries est obtenu avec *Arthrobacter globiformis* (74.5%), alors qu'il est de 44.6% avec *Penicillium obrysogensum* chez les champignons [144].

Le choix final du désorbant ne repose pas uniquement sur la capacité de désorption, La compatibilité de l'acide utilisé comme désorbant avec l'électrolyse est un facteur à prendre en considération. Pour cela l'électrodéposition est finalisée avec les deux désorbants ayant donné les capacités les plus importantes : H₂SO₄ et HCl. Les résultats sont présentés sur la **figure 94**.

Optimisation du désorbant 1- Désorption

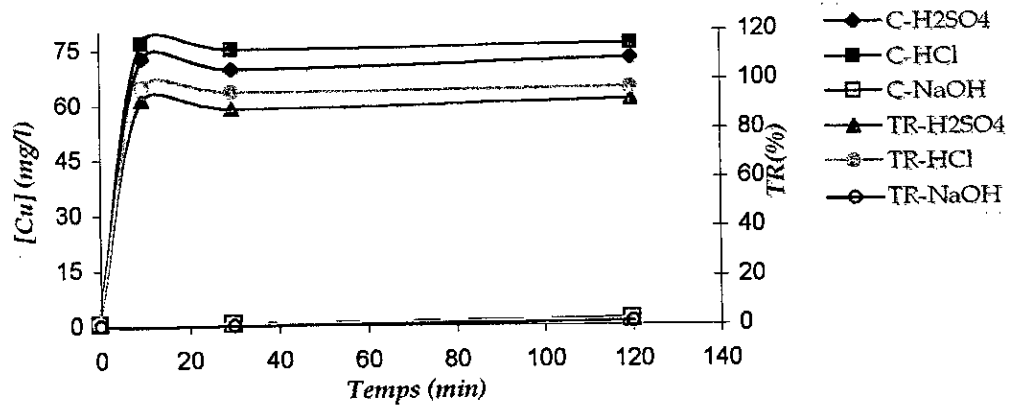


Figure 92 : Influence de la nature du désorbant sur la capacité de désorption

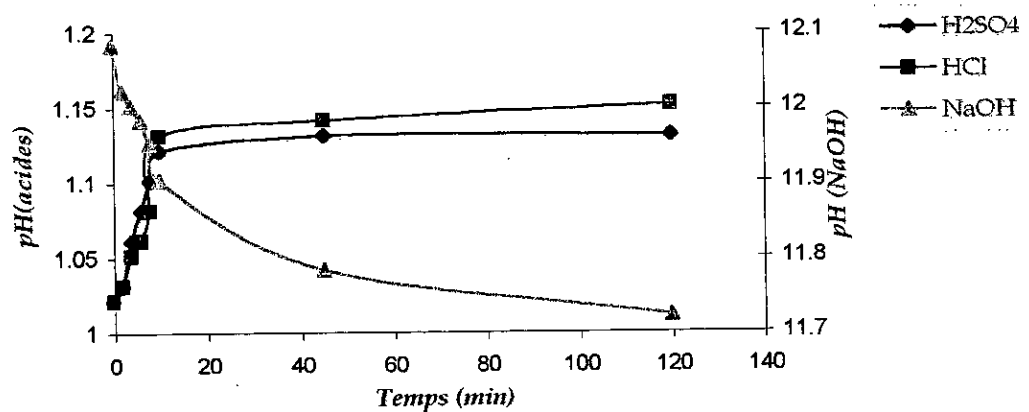


Figure 93 : Evolution du pH au cours de la désorption.

Conditions : Agitation : 500tr/min, V=500ml.
H2SO4: $pH_i=1$; $pH_f=1.13$
HCl : $pH_i=1$; $pH_f=1.15$
NaOH: $pH_i=12$; $pH_f=11.72$

Optimisation du désorbant 2-électrodéposition

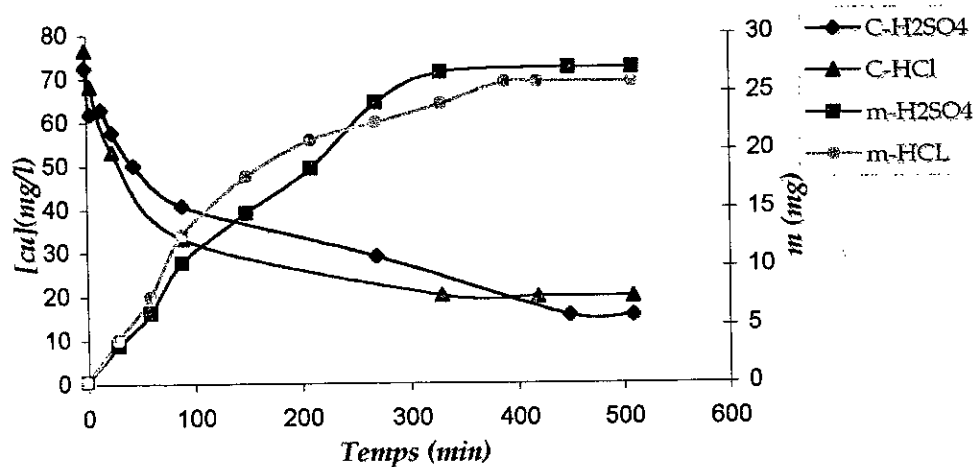


Figure 94 : Influence du désorbant sur la cinétique de d'électrodéposition du cuivre

Conditions: H₂SO₄: pHf= 1.14
 HCl : pHf = 1.18
 Agitation: 500tr/min;
 d=3cm
 S= 12.81cm²
 I= 0.1A
 U (H₂SO₄) : de 2.45 V à 2.39V
 U (HCl) : de 1.44 V à 1.32V

En présence de H_2SO_4 , la cinétique d'électrodéposition est plus rapide, elle atteint son équilibre au bout de 5 heures. En présence de HCl, le dépôt cuivrique atteint son maximum à 6h.

Les rendements calculés en tenant compte de la concentration atteinte lors de la désorption donnent les résultats suivants :

Rendement	H_2SO_4	HCl
$m/m_d \cdot 100$	75%	68%
$(C_d - C_f) / C_d \cdot 100$	79.5%	74,61%

m : masse déposée sur la cathode ;

m_d : la masse désorbée = $C_d/2$ (car $V=500ml$) ;

C_d : la concentration obtenue au cours de l'étape de désorption ;

C_f : la concentration obtenue à l'équilibre de l'électrodéposition.

De ces résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le rendement obtenu avec l'acide sulfurique est plus appréciable ;
- Les rendements calculés en utilisant la masse déposée sont légèrement plus faible ce qui pourrait être dû à :

- l'erreur enregistrée par la balance ;

- la durée de l'essai : les prélèvements peuvent diminuer la quantité du cuivre disponible au dépôt.

Sur le plan pratique, l'observation de l'état des électrodes nous montre qu'en présence de HCl, le dépôt cathodique est légèrement noirâtre. L'Anode est complètement corrodée présentant un aspect en piqûre (Annexe V Fig. 2).

Conclusion :

L'acide sulfurique est le désorbant le plus approprié,

- Il permet d'obtenir un taux de régénération appréciable;

- il assure un déroulement favorable l'électrolyse en :

- donnant une cinétique et un rendement meilleur,

- En conservant l'intégrité de l'anode et la qualité du dépôt.

L'étape de désorption est très rapide devant l'électrolyse qui constitue la phase prédominante.

b. Optimisation du pH du désorbant :

Les résultats de la désorption sont représentés sur les figures 95 et 96. L'augmentation du pH entre 1 et 2 améliore le taux de régénération de 92% (pH 1) à 98% (pH1.5) et 97.5% (pH2) . Les capacités de désorption passent de 15.30mg/g (pH 1) à 16.33mg/g (pH1.5) et 16.25 mg/g (pH 2). Ce résultat est en parfaite concordance avec celui de *Boudries et al*, (1997) : l'augmentation de la concentration de HCl diminue l'efficacité de régénération d'une biomasse de *S. rimosus* chargée en Zn(II)[105].

A partir du pH 2, le taux de régénération commence à décliner , il atteint 45.23% à pH3 ce qui correspond à une capacité de désorption de 7.53mg /g. Selon *Urrutia M.M et al* (1993), l'acide nitrique à pH 3 régénère une biomasse bactérienne chargée en cuivre à 54% [145] .

L'influence du pH sur la capacité de désorption nous trace le schéma de dissociation des groupements de liaison majeures (-COOH) :

- Au pH bas les groupements de liaison reprennent leur protons, la liaison électrostatique : sites anioniques-Cu²⁺ est rompue libérant ainsi les cations métalliques dans le milieu.
- A pH3, nous sommes au voisinage du pK (pH de demi dissociation) des fonctions -COOH. A ce pH la moitié de ces groupements est protonée réduisant ainsi la rendement de désorption de moitié (45.23 %).

Ces résultats nous confirment, une fois de plus, que les groupements qui contribuent à la liaison des cations Cu²⁺ sont majoritairement Carboxyles. Nous avons :

- une demie protonation des fonctions -COOH nous donne un taux de régénération de 45%. 55% du cuivre est adsorbé grâce à la contribution de 50% des groupements carboxyles dissociés.
- A pH < pK nous avons un taux de régénération de 98% , ce qui correspond à 98% de groupements carboxyles et phosphates protonés ; 2% du cuivre adsorbé reste en équilibre avec quelques sites anioniques.
- En considérant qu'une protonation seule de la totalité des fonctions carboxyles donne un taux de régénération de 90% , dans ce cas, 10% du cuivre est adsorbé dont 8% est liés la totalité des groupements phosphate, 2% constitue la proportion du cuivre indésorbable.
- La contribution des groupements phosphates est donc estimée de 8%.

Une deuxième phase d'électrodéposition est exercée pour chaque pH, les résultats sont représentés sur la figure 98.

Vu que l'étape d'électrodéposition est lente, la cathode n'est pesée qu'à partir de 5 heure a fin de confirmer l'équilibre obtenu avec les dosages de la concentration résiduelle.

Une meilleure cinétique est obtenue avec un pH de 1.5, les rendements obtenus après 7 heures d'électrodéposition sont :

Rendement	pH1	pH1.5	pH 2	pH3
$m/m_d \cdot 100$	70.57 %	78.36%	120.86%	0
$(C_d - C_d')/C_d \cdot 100$	72.50%	82.00%	78.50%	0

Optimisation du pH du désorbant

1- Désorption

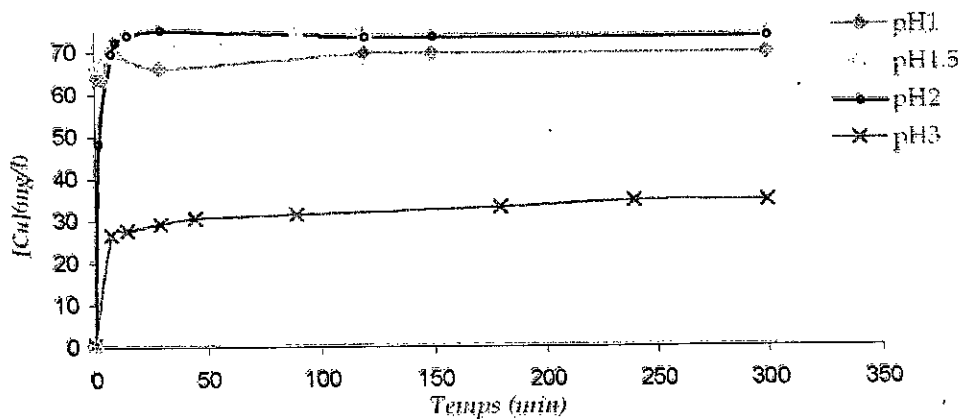


Figure 95: Influence du pH sur la capacité de désorption du cuivre

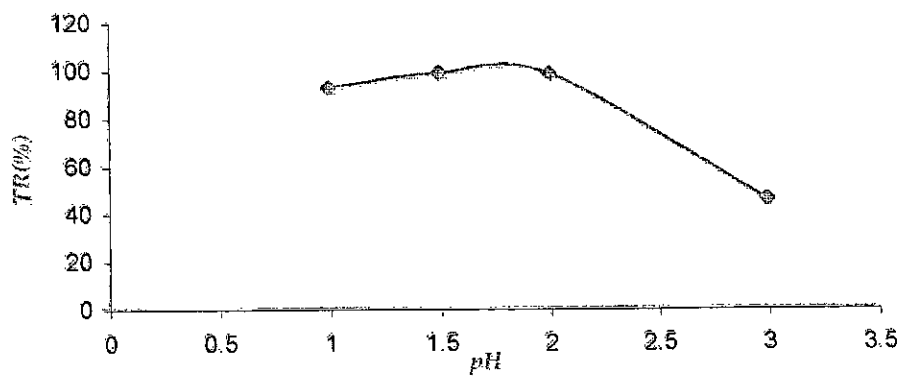


Figure 96 : Influence du pH sur le taux de régénération

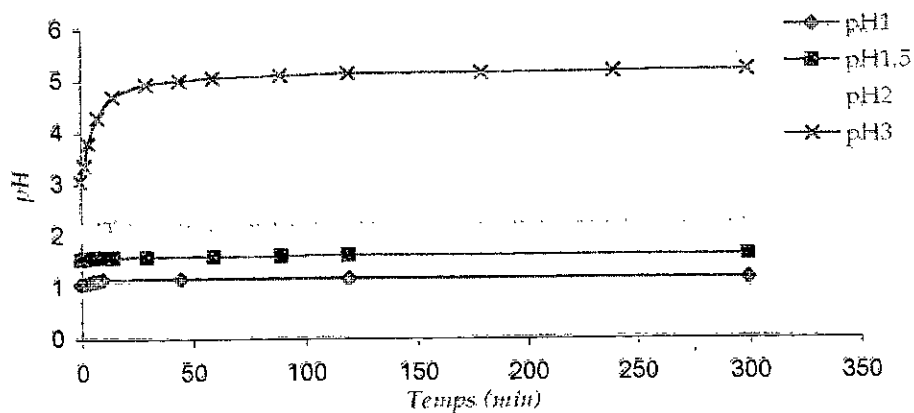


Figure 97 : Evolution du pH au cours de la désorption

Conditions : Agitation 500tr/min, V=500ml.

Optimisation du pH du désorbant 2- électrodéposition

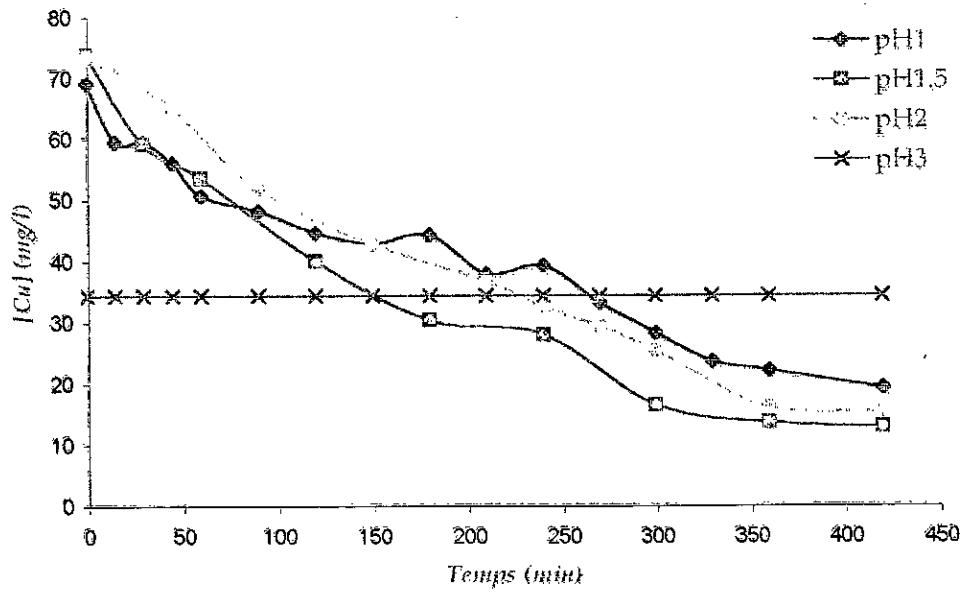


Figure 98 : Influence du pH sur la cinétique d'électrodéposition.

Conditions : Agitation: 500 tr/ min, d= 3cm, S= 12.81cm²
 pHf= 1.14; 1.66; 2.33; 5.17
 I=0.1A
 U(pH1)= (2.50-2.43) V; U(pH1.5)=(3.03-3.06)V
 U(pH2) = (5.95-6.25) V ;

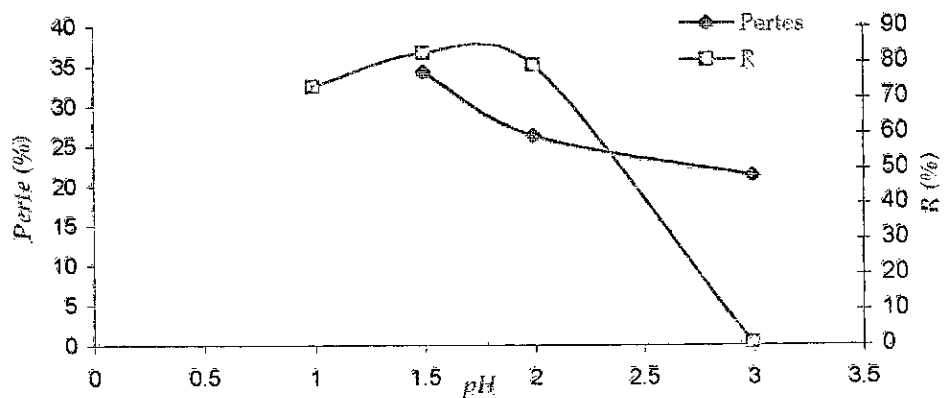


Figure 99 : Influence du pH sur la perte en biomasse et les rendements d'électrodéposition

pH1 filtre détérioré

En prenant le rendement calculé à partir des concentrations résiduelles nous pouvons dire que le pH 1.5 présente le rendement le plus appréciable, les concentrations résiduelles obtenues pour les différents pH allant de 1 à 2 sont de, 18.93mg/l (pH1), 15.01mg/l (pH2) et 12.51mg/l (pH 1.5).

Les rendements calculés à partir des masses déposées sont légèrement inférieurs pour pH1 et pH1.5, Ceci est dû aux erreurs expérimentales enregistrées par la balance et la perte en masse avec les prélèvements. Cependant pour le pH2, le rendement massique est supérieur à 100%, L'observation de l'état de la cathode correspondante nous révèle la présence d'un noircissement avec le dépôt cuivrique. Il y a donc un dépôt métallique (probablement du Fer) autre que le cuivre (Annexe V Fig. 3).

En fait l'anode en acier inoxydable n'est pas totalement inerte, sa dissolution est plus rapide avec l'augmentation du pH. Lorsque les conditions sont favorables (potentiel > 5 volt) un dépôt des métaux dissouts s'effectue en parallèle avec le cuivre. Ce dépôt exerce un effet compétitif c'est la raison pour laquelle le rendement réel (calculé à partir des concentrations résiduelles) à pH2 est inférieur à celui obtenu pour le pH1.5.

En conclusion, le choix du pH 1.5 comme pH optimal est un compromis entre le pH1 et le pH2, il présente un rendement meilleur, avec une dissolution moyenne de l'anode.

Le choix de ce pH est confirmé par le calcul du pourcentage de perte en biomasse (Fig.99). En fait, à pH 1,5 les pertes en biomasse (34%) est intermédiaire entre le pH1 où la biomasse est irrécupérable à cause de la détérioration des filtres et le pH 2 où 26% de la biomasse est perdue. La perte en biomasse est minimale à pH 3, cependant la récupération du cuivre par électrolyse est impossible à ce pH.

Conclusion :

- Les groupements carboxyles majoritairement impliqués dans l'adsorption, sont les plus touchés au cours de la désorption ;
- La contribution des groupements $-H_2 PO_4-$ dans la fixation des cations Cu^{2+} est estimées de 8%.
- Le pH1.5 est l'optimum. Il constitue un compromis entre :
 - le rendement l'électrodéposition,
 - la qualité du dépôt,
 - la perte en biomasse,
 - la qualité polluante du surnageant d'électrolyse.

c. Optimisation de l'intensité du courant : (Fig. 100, 101)

Il faut signaler qu'une intensité de 3A a été effectuée, Cependant un phénomène de surtension est apparu conduisant à une augmentation de la température au niveau de la cellule d'électrolyse.

L'intensité de courant a un effet direct sur les concentrations résiduelles en cations Cu^{2+} et donc sur le rendement réel d'électrodéposition (calculé à partir des concentrations résiduelles) :

- à 0.03A la concentration résiduelle est estimée de 15,37mg/l donnant un rendement de 78%,
- à 0.1A la concentration résiduelle est estimée de 10.37mg/l, ce qui correspond à un rendement plus grand estimé de 85.83% ;

L'augmentation du rendement en passant de 0.03A à 0.1 A est confirmée par la loi de Faraday où la masse déposée dépend de l'intensité du courant.

Cependant, en passant de 0.1A à 0.4A le rendement diminue à 77.24% donnant une concentration résiduelle de 16.08mg/l, et un dépôt cathodique calculé de 27.28mg. Cependant la masse cathodique déposée réellement est estimée de 33.9 mg. Le rendement calculé à partir de la masse cathodique déposée est ainsi surestimé (95.97%).

L'analyse de la cathode correspondante explique la cause de la surestimation du rendement. Le dépôt est noirâtre, il y a donc une co-déposition d'un autre métal provenant de la dissolution de l'Anode ($U > 5V$), les cations métalliques co-déposés gênent la déposition des ions Cu^{2+} donnant un rendement réel (77.24%) inférieur à celui obtenu pour une intensité de 0.1A (85.83%) où l'effet compétitif est absent (Annexe V Fig. 4).

Conclusion :

Une intensité de courant de 0.1A présente le meilleur rendement d'électrodéposition donnant la concentration résiduelle la plus faible.

Une intensité de 0.4A pourrait récupérer les impuretés provenant de la dissolution de l'anode sous forme de dépôt cathodique, cependant la concentration résiduelle est plus importante donnant un rendement d'électrodéposition plus faible.

Une application graduelle de l'intensité de courant est suggérée afin d'atteindre les deux buts en parallèle.

Optimisation de l'intensité de courant

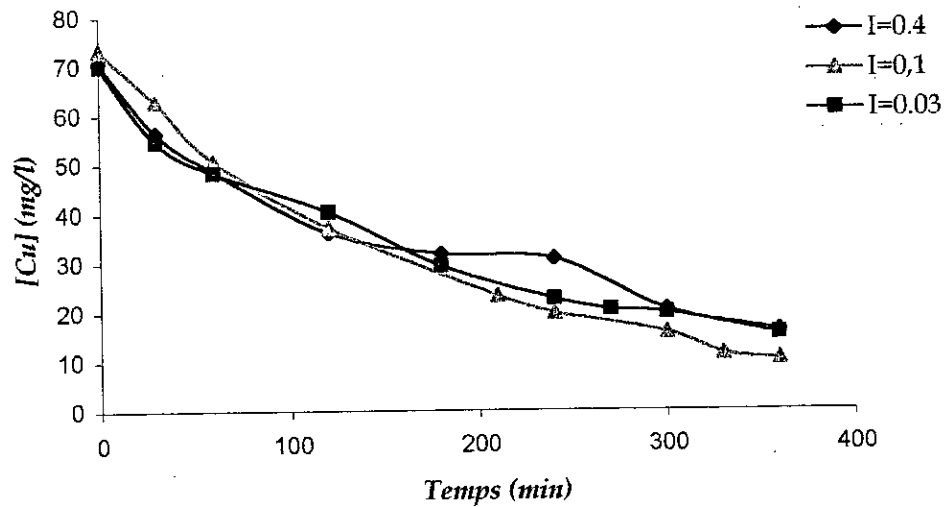


Figure 100 : Influence de l'intensité du courant sur la cinétique d'électrodéposition du cuivre

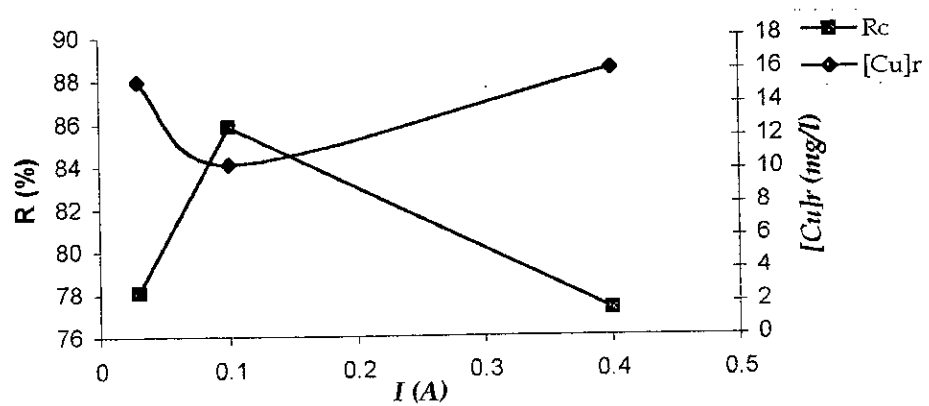


Figure 101 : Influence de l'intensité de courant sur le rendement de l'électrodéposition

Conditions : Agitation : 500 tr/ min, $d = 3$ cm, $S = 12.81 \text{ cm}^2$,
 $\text{pHf}(0.03\text{A}) = 1.61$; $\text{pHf}(0.1\text{A}) = 1.66$. $\text{pHf}(0.4\text{A}) = 1.69$
 $U(0.03\text{A}) = (2.37-2.30)$ V; $U(0.1\text{A}) = (2.88-2.92)$ V;
 $U(0.4\text{A}) = (5.07-5.84)$ V

d. Bilan :

Le but de l'établissement de ce Bilan est de mettre au point la contribution du champ électrique dans le déplacement de l'équilibre de désorption. Pour cela nous avons procédé à une minéralisation de trois échantillons de biomasse selon le protocole expliqué en annexe IV :

- 1g d'un échantillon de biomasse biosorbée (capacité $q=17.58\text{mg/g}$);
- 1g d'un échantillon de biomasse désorbée
- 1g d'un échantillon de biomasse ayant subi une électrodéposition ;

Les résultats obtenus sont les suivants :

	Biomasse biosorbée	Biomasse désorbée	Biomasse après électrodéposition
M_{Cu} (mg/g)	17.67	0.72	0.04
Tr (%)	/	96%	99.75%

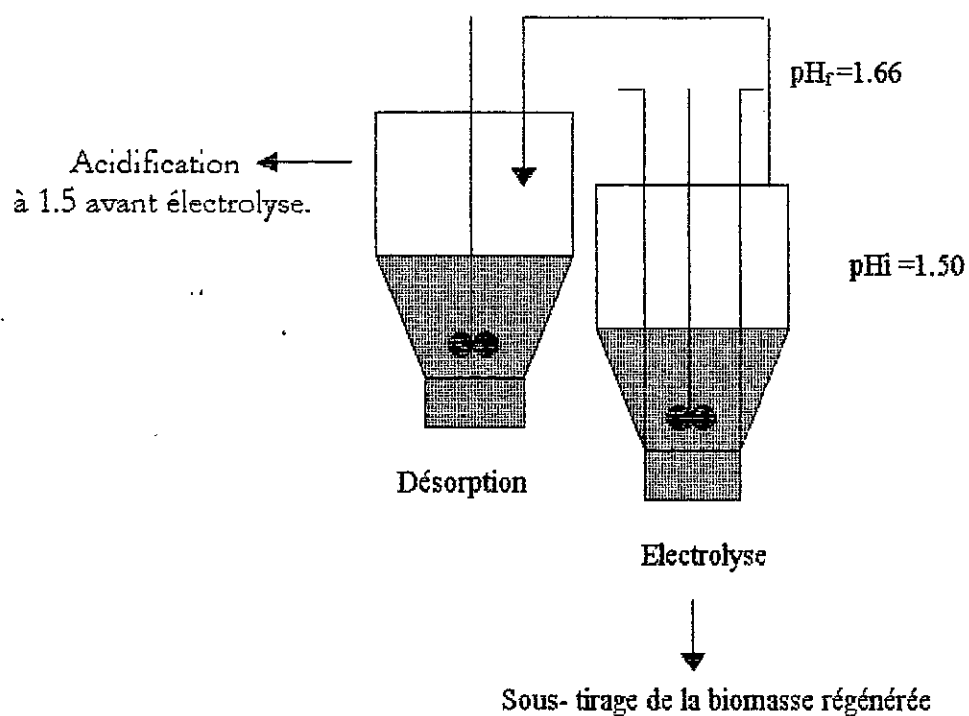
Nous pouvons dire que l'application d'un champ électrique améliore le taux de régénération de 96% à 99%. Il y a donc un déplacement de l'équilibre de désorption, ce phénomène apparaît lorsque la concentration en cuivre diminue dans le milieu. La quantité de biomasse biosorbée utilisée au cours de nos essais (2.25g), peut libérer au cours de l'électrodéposition une masse 1.53mg : cette masse est négligeable et peut être indétectable, surtout lorsqu'elle est libérée graduellement.

La perspective serait donc d'optimiser la quantité de biomasse par volume d'acide nécessaire à la désorption. Cette quantité pourrait être plus grande avec l'application d'un champ électrique. Elle permettra donc de minimiser le gaspillage en acide

L'optimisation de la teneur en biomasse mettra plus en valeur l'objectif de l'électrodéposition après adsorption qui est la réduction de la quantité de rejet à traiter par électrolyse ce qui permettra un gain important en énergie électrique.

Le meilleur rendement d'électrodéposition est de 85.83% , obtenu avec l'acide sulfurique dans les conditions suivantes : pH 1.5, $I=0.1\text{A}$. Il serait intéressant de tester d'autres intensités comprises dans le domaine $[0.1\text{A}-0.4\text{A}[$ afin d'améliorer ce rendement.

Selon nos essais, l'acide ne perd pas sa qualité désorptive après un cycle de désorption-électrodéposition., il peut servir à d'autres cycles de désorption. Lorsque son pH devient défavorable, au bon déroulement à l'électrodéposition , une acidification à pH1.5 est effectuée avant électrolyse.



Il reste l'objectif le plus important de la désorption, celui de la réutilisation de la biomasse. La perspective serait d'étudier les nouvelles caractéristiques de la biomasse après un traitement acide (pH_i , q_{max} après n cycles d'adsorption-régénération).

Conclusion

L'objectif de notre étude est de valoriser une biomasse morte *S. rimosus*, sous-produit de la fabrication d'antibiotiques, rejeté par l'industrie pharmaceutique de Médéa et d'évaluer ses performances d'élimination de l'aluminium, cuivre et zinc dans l'eau.

Pour ce faire, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques et structurales de la biomasse. Les principaux groupements chimiques identifiés par analyse infrarouge sont les carboxyles, les phosphoryles, et les hydroxyles. Cependant, les groupements majeurs impliqués dans la liaison sont les Carboxyles et les phosphoryles à prédominance des fonctions carboxyles. Grâce à la désorption nous avons pu estimer la contribution des groupements phosphoryles de 8%.

La capacité d'adsorption de *S. rimosus* dépend des propriétés du cation métallique (son rayon ionique, sa masse atomique, sa charge et ces formes solubles dépendantes du pH). Le choix de la biomasse (traitée ou non traitée) repose uniquement sur les caractéristiques chimiques de l'ion à adsorber.

Le traitement de la biomasse est préconisé dans la mesure du possible, la biomasse traitée est hydrophile et présente plus de sites de liaison sous forme de groupements majeurs - COOH. L'estimation de la surface spécifique révèle un biomatériau peu poreux, bien que sa capacité d'adsorption est non négligeable. Ceci nous amène à dire que le mécanisme de fixation des cations métallique est différent de l'adsorption physique. Le rôle du prétraitement se limite donc à l'augmentation des sites anioniques à la surface et à la création d'un environnement hydrophile nécessaire au contact biosorbant- Cations métalliques.

Pour une biomasse traitée, le mécanisme principal de la biosorption semble être un échange ionique entre les cations monovalents (Na^+) et les ions métalliques divalents Cu^{2+} . Cependant, le mécanisme lié à la biomasse non traitée reste encore obscure. Un échange ionique avec les protons pourrait être possible lorsque le pH du milieu est favorable à la déprotonation des fonctions -COOH.

La mise au point d'un couplage de désorption- électrodéposition nous offre un schéma complet d'un procédé de dépollution qui ne se limite pas à un déplacement du polluant.

Le procédé est très économique, il permet la régénération de la biomasse et la récupération du métal. Le passage par une opération d'adsorption -désorption permet de concentrer les métaux ce qui réduit le volume de l'effluent à traiter par électrolyse.

L'optimisation du procédé a tenu compte du rendement technique, des impératifs économiques et du respect de l'environnement.

Le rendement maximal de l'électrolyse pour nos conditions opératoires est de 85.83%, ce taux n'est pas définitif, il pourrait être amélioré au cours des travaux ultérieurs.

La perspective primordiale serait d'étudier la diminution de la capacité maximale de notre biosorbant au cours des cycles Adsorption - désorption ; afin de tracer la limite de son utilisation.

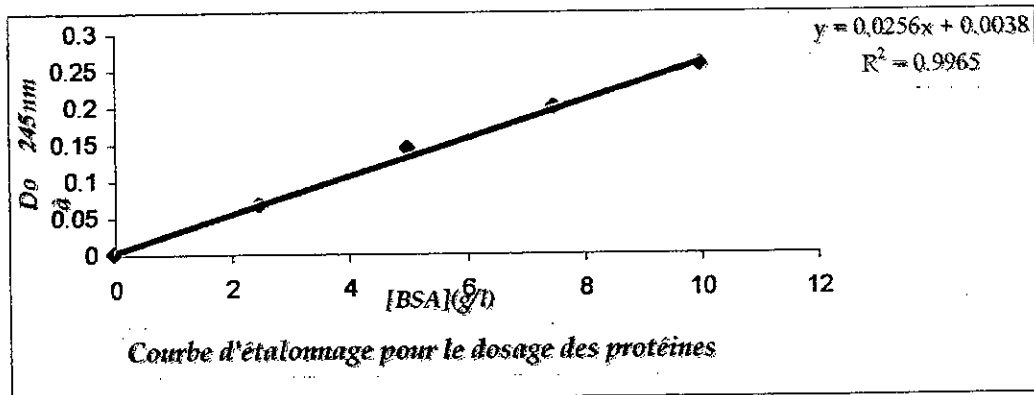
ANNEXE I

Effet du traitement à la soude sur la composition du biosorbant.

I- Dosage des protéines libérées dans le surnageant du pré traitement :

I. 1 Etalonnage :

Des solutions filles : 0.25g/l, 2.5g/l, 5g/l sont préparées à partir d'une solution mère de B.S.A de 10g/l. Le dosage se fait en ajoutant 2.5ml du réactif de cornal à 0.5 ml de la solution étalon ; le temps de développement de la couleur est de 30min à l'abri de la lumière. La lecture des DO se fait à 545nm :



NB : La courbe d'étalonnage ne doit pas dépasser une concentration 10g/l.

I-2 Essai :

Mettre en contact la biomasse sèche avec une solution de NaOH à 0,1N dans un rapport biomasse/volume de la solution de l'ordre de 10g/l. La suspension est maintenue sous agitation à 250 tr/min pendant 30 minutes à température ambiante. Des prélèvements sont réalisés à 10min, 20min et 30min.

Les échantillons prélevés sont dilués au 1/10, neutralisés puis dosés par la méthode de biuret. La lecture des DO se fait contre un blanc « 2.5ml du réactif- 0.5ml NaOH 0.1N dilué au 1/10 et neutralisé ».

Vue la couleur noire des échantillons qui persiste légèrement malgré la dilution, nous avons préparé des témoins (0.5ml de l'échantillon dilué au 1/10+ 2.5ml eau distillée), la DO du Témoin est prise contre un blanc eau distillée.

La DO finale de l'échantillon est :

$$DO_{\text{finale}} = DO_{\text{échantillon}} - DO_{\text{Témoin}}$$

II- Pourcentage en lipides avant et après traitement [146]

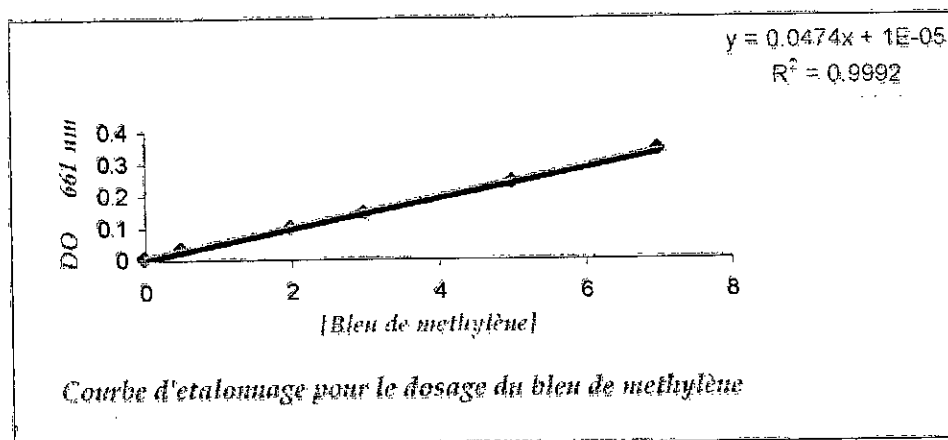
Ce pourcentage est évalué en faisant une extraction des lipides à partir d'une biomasse traitée et non traitée :

9g de biosorbant sec (M1) est agité avec 100ml de CH₃Cl et 200ml CH₃OH pendant 2mn : on additionne 100ml de CH₃Cl en mélangeant pendant 30 secondes. Après décantation le résidu est séparé par filtration, lavé avec de l'eau distillée et puis séchée à 40°C pendant 24h. Ce produit est ensuite pesé, la masse après extraction est M2. Le pourcentage en lipide est calculé par la relation suivante :

$$\left[\frac{M1 - M2}{M1} \right] \cdot 100$$

ANNEXE II

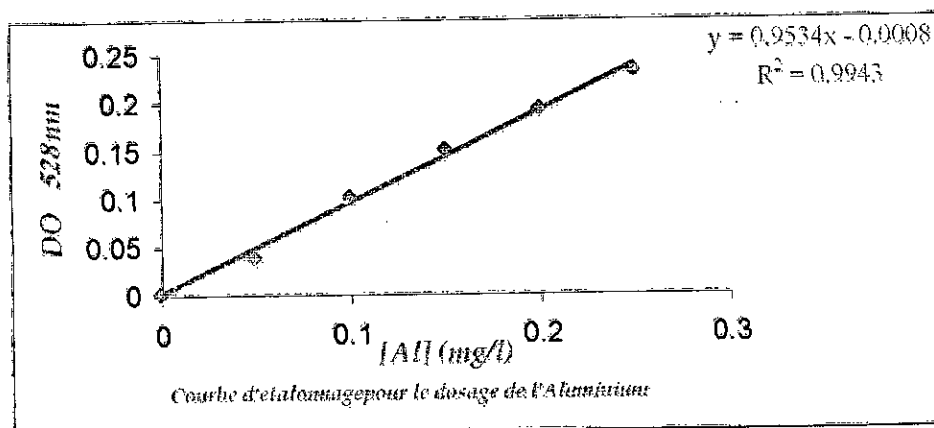
Courbe d'étalonnage pour le dosage du bleu de méthylène



ANNEXE III

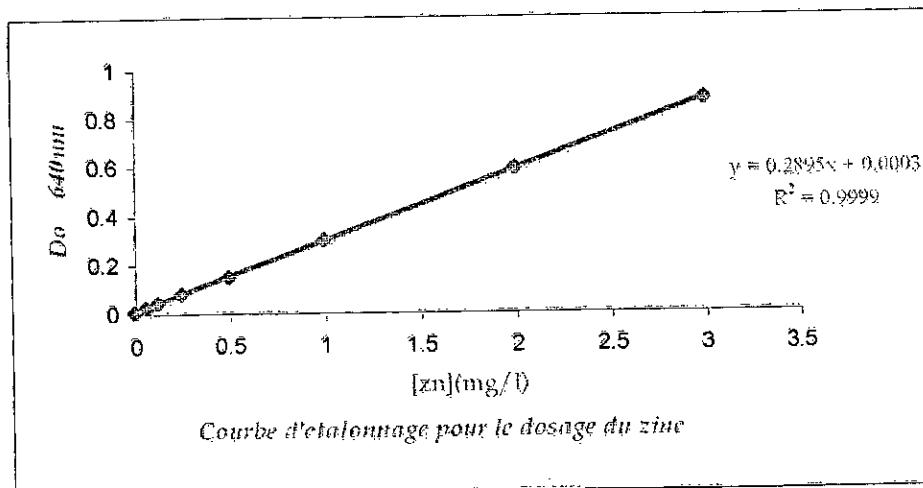
I. Courbe d'étalonnage de l'Aluminium (Lovibond)

- préparer une solution mère de sulfate d'Aluminium de 1000 mg Al(III)/l,
- Des dilutions sont effectuées afin de préparer 5 solutions filles de concentration: 5, 10, 15, 20, 25 mg/l.
- Dosage des solutions filles diluées à 1/100 pour se mettre dans l'intervalle de sensibilité du réactif de dosage (de 0.01 à 0.3 mg/l en Al^{3+}). La longueur d'onde de mesure 528 nm.



II. Courbe d'étalonnage du zinc (palintest®)

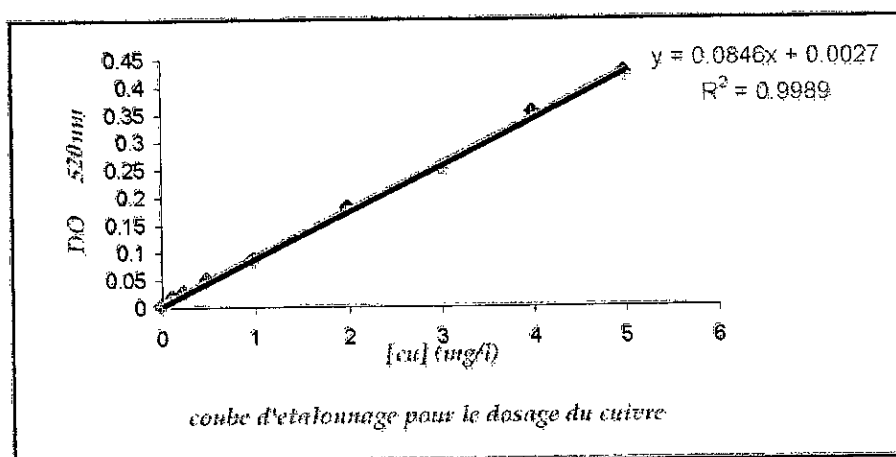
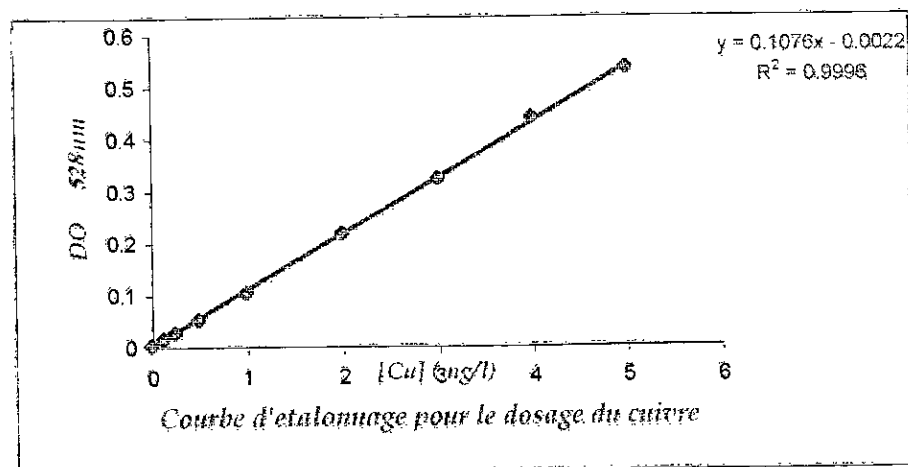
- préparer une solution mère de sulfate de zinc de 5000 mg Zn(II)/l,
- Des dilutions sont effectuées afin de préparer 7 solutions filles de concentration: 6,25, 12,5, 25, 50, 100, 200, 300 mg/l.
- Dosage des solutions filles diluées à 1/100 pour se mettre dans l'intervalle de sensibilité du réactif de dosage (de 0 à 4 mg/l en Zn^{2+}). La longueur d'onde de mesure 640 nm.



ANNEXE III

III. Courbe d'étalonnage du cuivre:

- préparer une solution mère de sulfate de cuivre de 5000 mg Cu(II)/l,
- Des dilutions sont effectuées afin de préparer 8 solutions filles de concentration: 12,5, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mg/l.
- Dosage des solutions filles diluées à 1/100 pour se mettre dans l'intervalle de sensibilité du réactif de dosage (de 0 à 5 mg/l en Cu^{2+}). La longueur d'onde de mesure 520 nm.

palintest®*Lovibond*

ANNEXE IV

ATTAQUE PAR HCl - HNO₃ sur boue calcinée à 450° C avec NH₄ N
(Doc. G 7981) [84]

On utilise la méthode suivante :

- Placer 1 à 2 g de boue dans une capsule (en platine ou silice) , ajouter du nitrate d'ammonium (solution à 10 % P/V) à raison de 2 ml par gramme d'échantillon. Homogénéiser et sécher dans une étuve à 110° C . Mettre la capsule dans un four froid et élever la température progressivement pour atteindre 450° C en une heure environ. Laisser là 2 heures puis laisser refroidir à l'extérieur.
- Reprendre le résidu de calcination par quelques millilitres d'eau et le transférer dans un bêcher de 100 à 150 ml ; rincer la capsule avec 2 fois 5 ml de HCl chaud puis 2 fois 5 ml d'eau bouillante et transvaser dans le bêcher.
- Ajouter 5 ml de HNO₃ , le couvrir d'un verre de montre et porter à douce ébullition pendant 10 minutes, puis évaporer à sec.
- Reprendre le résidu par 20 ml de HCl (2N) ; Chauffer jusqu'à ébullition , puis filtrer sur papier filtre sans cendres et recueillir le filtrat dans un ballon jaugé de 100 à 200 ml, laver le bêcher et le filtre 10 ml de HCl (2N) et 2 à 3 fois avec de l'eau bouillante.
- Laisser refroidir ; amener au trait de jauge avec de l'eau.

Annexe V Photos des électrodes

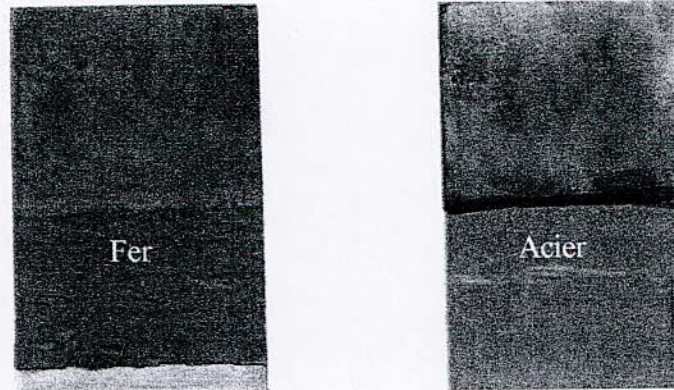


Fig. 1 : Types des électrodes

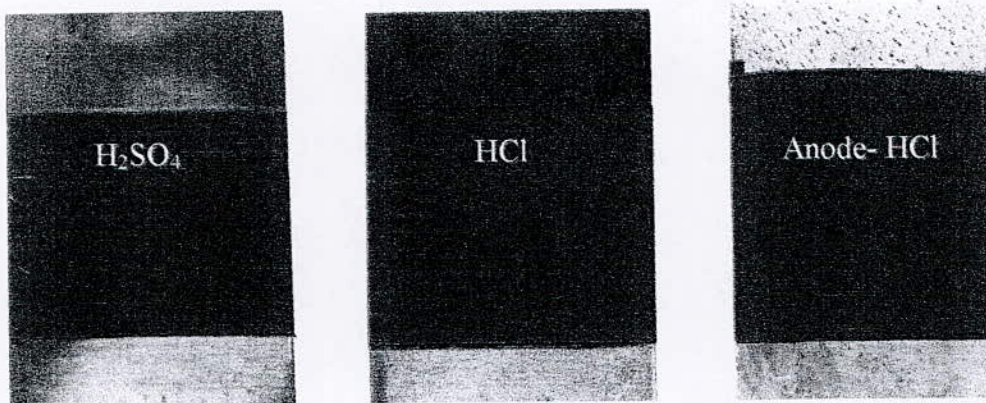


Fig. 2 : Types du désorbant

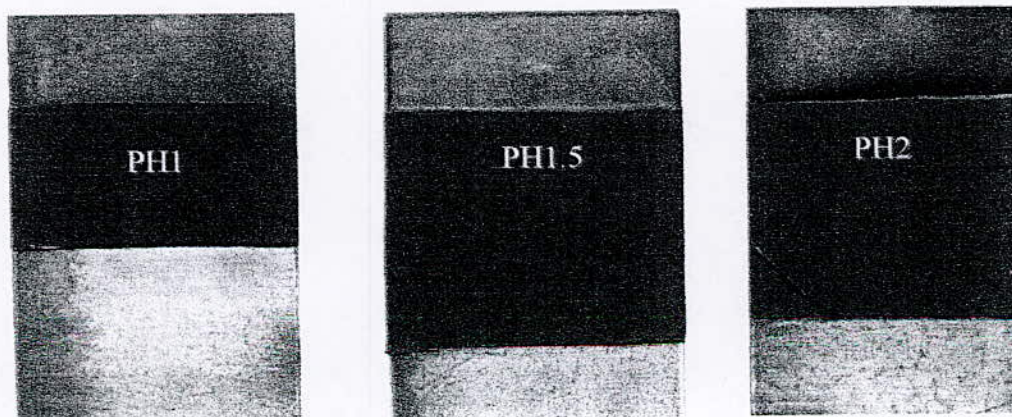


Fig. 3 : pH du désorbant

Annexe V.

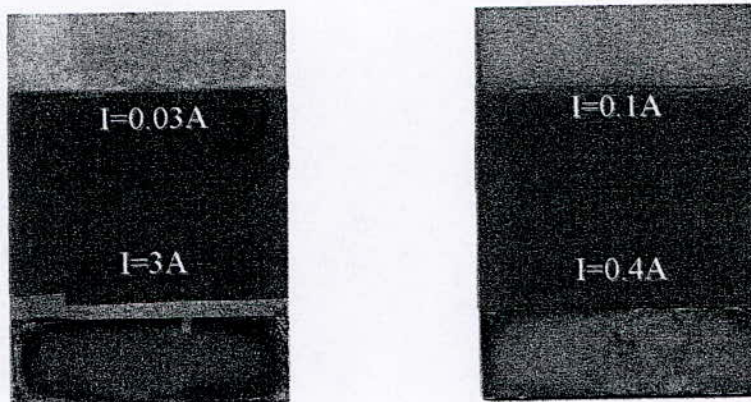


Fig. 4 : Intensité de courant

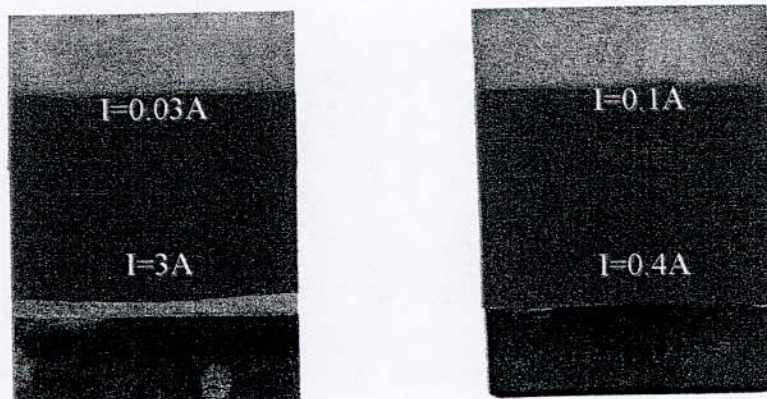


Fig. 5 : Intensité du courant- Verso

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **BOEGLIN J.C.**, 1999- Pollution industrielle de l'eau : caractérisation, classification, mesure. Techniques de l'ingénieur. **G1, G1210**.
- [2] **GERARD MIQUEL M**; 2001- Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport 261(2000-2001).Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.
- [3] **SCHNEEGURT M.A; JAIN J.C; MENICUCCI JR J.A; BROWN S.A.; KEMNER K. M ; GAROFALO D. F ; QUALLICK M.R; NEAL C.R. ; KULPA JR C.F** ; 2001- Biomass byproducts for the remediation of wastewaters contaminated with toxic metals. Environ. Sci. Technol. **35** : 3786-3791.
- [4] **SAUTEL G., ROULPH C. & LE CLOIREC P.**, 1991- Biofixation du cadmium par la bactérie *Pseudomonas putida*. Recents progrès en génie des procédés. **5, 15** : 203-208.
- [5] **Beveridge T. J.**, 1978- The response of cell walls of *Bacillus subtilis* to metals and to electron-microscopic strains. Can. J. Microbiol. **24** : 89-104.
- [6] **Lu F.C.**, 1992- Toxicologie : Données générales, procédures d'évaluation, organes cibles et évaluation du risque. Ed. Masson, Paris.
- [7] **MEINCK M.**, 1982- Les eaux résiduaires industrielles. Ed. Tec. et Doc (Masson et Cie), Paris
- [8] **RAMADE .F**, 1979- Ecotoxicologie. Ed. Masson, Paris.
- [9] **KECK G; VERNUS E.**, 1999-Déchets et risques pour la santé. Techniques de l'ingénieur.**G2 , G2450**
- [10] **SIGG L; BEHRE P.**, 2000- Chimie des milieux aquatiques : Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Ed. Masson, Paris.
- [11] Etude de suivi environnemental, qualité de l'eau du réservoir Sainte- Marguerite 2.
- [12] L'aluminium tue les lacs alpins. Science et Vie. **Novembre 93, 914** : 27.
- [13] **ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTE**, communiqué **64, 10 août 1993**- Principles for Evaluating Chemical Effects on the aged Population. Environmental. Health Criteria **144**.
- [14] **DIETRICH KLINGHARDT** ; 1998- Les métaux lourds et leurs effets sur la santé.
- [15] **LEVESQUE L**; 1978- Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales . Rapport N°4. Ed A.F.E.E.
- [16] **DIP R ; STIEGER C ; HEGGLIN D ; MULLER O, DAFFLON O; KOCH H , NAEGELI M**; 2001- Comparaison of Heavy metal concentrations in tissues of red foxes from adjacent urban , suburban and rural areas. Arch. Environ. Contam. Toxicol. **40, 4**: 551-556.
- [17] **HENK DE ZEEUW**; 2000- Electronic conference "Urban and periurban Agriculture, Health and Environment".
- [18] **COJC Y ; COPPERET M**; 1989- Les oligo-éléments en agriculture et élevage. INRA, Paris.
- [19] **PETIT C ; RONCE O ; DUBOIS S ; JUSTY F** ; 2002-Tolérance des plantes aux métaux lourds.
- [20] **WANG J ; ZHANG M ; XU J AND WANG Y** ; 1995- Reciprocal effect of Cu, Cd, Zn on a kind of marine alga. Wat. Res. **29, 1**: 209-214.
- [21] **GALLE P.**, 1986- La toxicité de l'aluminium, La Recherche. **17, 178** : 766-775.
- [22] **VARGEL C.**, 1999- Corrosion de l'aluminium. Ed. Dunod, Paris.
- [23] **LAUWERYS R.**, 1999- Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. Ed. Masson, Paris
- [24] **MAURICE B.**, 1990- Cours de chimie minérale. Ed. Dunod Borda s, Paris.
- [25] **DRISCOLL C.T ; LETTERMAN R.D**; 1995- Factors regulating residual aluminium concentrations in treated waters. Environmetrics. **3**: 287-309- Cité dans :
- [26] **MARTELL A.E ; MOTEKAITIS R.J**; 1989- Coordination of chemistry and speciation of Al(III) in aqueous solution. Environmental chemistry and toxicology of aluminium. Ed Lewis Publishers, Chelsea, MI: 3-17. Cité dans :

- [27] **P OURBAIX M-** 1963- Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Ed. Masson, Paris.
- [28] **CHAPUIS P; FAVIER A.,** 1995- Les oligo-éléments en nutrition et en thérapeutique. Ed. Med. Int., PARIS.
- [29] **Kintz P ;** 1998- Toxicologie et pharmacologie médico-légales. Ed. Elsevier, Paris
- [30] **BISMUTH C.,** 2000- Toxicologie clinique. Ed médecine-science Flammarion, Paris.
- [31] **CHAPUIS P.,** 1991- Les oligo-éléments en médecine et biologie. Ed. Med. Int., PARIS.
- [32] **RODIER J.,** 1997- Analyse de l'eau : eau naturelle, résiduaire et de mer. Ed. Dunod, Paris.
- [33] L'aluminium et la santé :
Aluminium dans les médicaments :
- [34] **GARRUNTO R.M; YANAGIHARA R ; GAJDUSEK D.C ;** 1990 – Models of environmentally induced neurological disease: epidemiology and etiology amyotrophique lateral sclerosis and parkinsoism-dementia in the Western Pacific. Environ. Geochem. Health. **12, 1/2** : 137-151. Cité dans :
- [35] **STIFF M.J ;** 1971- Chemical states of copper in polluted fresh water and a scheme of analysis for differentiating them. Water. Res. **5**: 585-cité dans :
Le cuivre :
- [36] **PASCAL P ;** 1957- Nouveau traité de chimie minérale- Tome III. Ed. Masson et cie, Paris.
- [37] **SCHROEDER H.A ; NASON A.P ; TIPTON I.H ; BALASSA J.J ;** 1966- Essential trace elements in man. Copper. J. Chronic Dis. **19**: 1007- Cité dans:
Le cuivre :
- [38] **MAESSEN O ; FREEDMAN B ; MCCURDY R;** 1985- Metal mobilization in home well water systems in Nova Scotia. J. AM. Water Works Assoc. **77**: 73- Cité dans :
Le cuivre :
- [39] **LEVESQUE L.,** 1979- Les micro polluants minéraux dans les eaux superficielles continentales. Rapport N°6 . Ed. A.F.E.E.
- [40] **NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES;** 1977- Drinking water and Health; **1**; Washington.-Cité dans:
Le cuivre :
- [41] **U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY;** 1976 -Quality criteria for water. Washington.- Cité dans :
Le zinc :
- [42] **HEM J.K;** 1970- Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Geological. Survey . Water. Supply. **1437**: 125- Cité dans:
Le zinc :
- [43] **AGGETT P.J;** 1985- Physiology and metabolism of essential trace elements: an outline. Clinic. Endocrinol Metab. **14**: 513-543- Cité dans:
Timothy J; Maher Ph. D; 1999- *Zinc-continuing Education Module*
- [44] Le zinc,1987 :
- [45] **Timothy J; Maher Ph. D;** 1999- *Zinc-continuing Education Modnle*
- [46] **VIALA A.,** 1998- Eléments de toxicologie. Ed. Tec. et Doc. Lavoisier, Paris.
- [47] **VIGNES J.L ; ANDRE G ; KAPALA F ;** 1997- Données sur les principaux produits chimiques : Métaux et Matériaux- Ed N°7. Centre de ressources Pédagogique en chimie- Union des physiciens- Société française de chimie, paris.
- [48] **MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT.** janvier 2002- Plan National d'Action pour l'Environnement et le Développement Durable (PNAE- DD).
- [49] **WEINER R.,** 1975- Epuraton des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux. Ed. Eyrolles, Paris.
- [50] **VILAGINES R.,** 2000- Eau, environnement et santé publique : introduction à l'hydrologie. Ed. Tec. et Doc., Paris.
- [51] **GAMRASNI M ;**1976- Les procédés physico-chimiques d'épuration des eaux usées industrielles. Ed. AFEE.
- [52] **BOEGLIN J.C.,** 1997- Inventaire des traitements d'eaux résiduaires. Techniques de l'ingénieur. **J3, J3940.**
- [53] **DEGREMONT,** 1978- Mémento technique de l'eau. Ed. Tec. et Doc. Lavoisier, Paris.
- [54] **BARD A.J & FAULNER T.R ;**1983- Electrochimie principe, méthode et application. Ed. Masson.
- [55] **ECKENFELDER W.W.,** 1982- Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Ed. Tec et Doc. Lavoisier, paris.

- [56] **HUMEAU M.**, 1989- Le traitement électrique des eaux et des effluents. Tribune du CEBEDEAU. **3** : 45-55.
- [57] **MOUCHET P.**, 1997- Traitements des eaux avant utilisation. Substances dissoutes. Techniques de l'ingénieur, **G1**, **G1171**.
- [58] **THOMAZEAU R.**, 1981- Station d'épuration : eaux potable, eau usées. Précis théorique et technologique. Ed. Tec. et Doc. Lavoisier, Paris.
- [59] **MAMERI N., BOUDRIES N., ADDOUR L., BELHOCINE D., LOUNICI H., GRIB H. & PAUSS A.**, 1999- Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus*. Wat. Res., **33**, **6** : 1345-1354.
- [60] **VOLESKY B** ; 1999- Biosorption for the next century. International Biohydrometallurgy Symposium Proceedings, 1999, volume **B**: 161-170. Ballester, A. & Amils, R. (eds.) Elsevier Sciences, Amsterdam : The Netherlands.
- [61] **ADERHOLD D ; WILLIAMS C.J; EDYVEAN R.G.J;** 1996- The Removal Of Heavy-Metal ions By Seaweeds and Their Derivatives. Bioresource Technology; **58**: 1-6.
- [62] **PARKER D.L; RAI L.C; MALLICK N; RAI P.K AND KUMAR H.D;** 1998- Effects of cellular Metabolism and Viability on Metal Ion Accumulation by Cultured Biomass from a Bloom of the Cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. App. Env. Mic; **64**, **4** : 1545-1547.
- [63] **JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE**, 14 juillet 1993 - **46**.
- [64] **SABAOU N.**, 1988- Contribution à l'étude des Actinomycètes des sols des palmeraies algériennes : Systématique et écologie. Thèse de doctorat. U.S.T.H.B., Alger.
- [65] **LECLERC H.**, 1995 Microbiologie générale : la bactérie et le monde bactérien. Ed. Doin, Paris.
- [66] **LOCCI R.**, 1989- Streptomycetes and related genera, In : Bergey's manual of systematic bacteriology. Volume 4.
- [67] **LARPENT J.P.**, 1985- Eléments de microbiologie. Ed. Hermann, Paris.
- [68] **DOMMERGUES Y., MANGENOT Z.**, 1970-Ecologie microbienne du sol. Ed. Masson et Cie, Paris.
- [69] **LECLERC H.**, 1989- Microbiologie : le tube digestif, l'eau et les aliments. Ed. Doin, Paris.
- [70] **PILET C.**, 1979- Bactériologie médicale et vétérinaire : Systématique bactérienne. Ed. Doin, Paris.
- [71] **NEIDHARDT F. C., INGRAHAM J.L. & SCHAECHTER M.**, 1994- Physiologie de la cellule bactérienne : une approche moléculaire. Ed. Masson, Paris.
- [72] **LAMBIN S.**, 1969- précis de microbiologie. Ed. Masson, paris.
- [73] **SCHLEIFER K. H. & KANDLER O.**, 1972- peptidoglycan types of bacterial cell walls and their taxonomic implications. Bacteriol. Rev., **36** : 407-477.
- [74] **COOPER G.M.**, 1999- La cellule : Une approche moléculaire. Ed . De Boeck Université, Paris.
- [75] **EDELIN F.**, 1992- L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie. Ed. CEBEDOC ; Lavoisier.
- [76] **ROBER L** ; 1989- Opération unitaire (Adsorption). Technique de l'ingénieur. J2. J2730.
- [77] **JELLY M ET LURGI .**, 1997- Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération. Information chimique N°166.
- [78] **CHITOUR S.E.**, 1981- Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse. Ed. OPU.
- [79] **FRIPIAT J., Chaussidon J; Jelli A** ; 1971- Chimie physique des phénomènes de surface: Application aux oxydes et aux silicates. Ed. Masson et Cie.
- [80] **CHITOUR S.E** ; 1992- physico-chimique des surfaces .Volume II. Ed. OPU.
- [81] **VOLESKY B** ; 2002- Biosorption: Application aspects – Process modeling tools.
- [82] **ADDOUR L; BELHOCINE D; BOUDRIES N; COMEAU Y; PAUSS A; MAMERI N** ; 1999- Zinc uptake by *Streptomyces rimosus* biomass using a packed-bed column. J Chem Technol Biotechnol; **74**: 1089 - 1095.
- [83] **LEE M.HE; BRADLEY M. TEBO;** 1998 - Surface Charge Properties of and Cu (II) Adsorption by Spores of the Marine Bacillus sp. Strain SG-1. App. Environ. Microbiol., **64**, **3** : 1123-1129.
- [84] **LASSEE C** ; - Analyse des boues, Analyse chimique. Tome N°2.
- [85] **MILAZZO G**; 1969- Electrochimie : bases théoriques, application analytique, électrochimie des colloïdes. Ed. Dunod, Paris.
- [86] **PATRICIA O. HARRIS AND GERALD J. RAMELOW** ; 1990 – Binding of Metal Ions by Particulates Biomass Derived from *Chlorella vulgaris* and *Senedesmus Quadricauda* . Environ. Sci. Technol ; **24** ; **2** : 220 – 228.

- [87] **VOLESKY B**; 1993- Removal of Lead from Aqueous solutions by *Penicillium* Biomass. *Biotechnol. Bioeng.* **42**: 785-787.
- [88] **PANCHANADICAR V.V AND DAS R.P** ; 1994 – biosorption Process for Removing Lead (II) Ions from Aqueous Effluents Using *Pseudomonas* SP. *Intern. J. Environmental Studies*; **46**: 243 – 250.
- [89] **SAMPEDRO M.A., BLANCO A., LAMA M. J. & SERRA J. L.**, 1995- Sorption of heavy metals to *Phormidium laminosum* biomass.
- [90] **KUYUCAK N. & VOLESKY B.**, 1989- The mechanism of cobalt biosorption. *Biotech. Bioeng.*, **33** ; 7 : 823-831.
- [91] **MILANDE N ; ROUX J.C ; FOUREST E** ; 1993 – Utilisation de champignons Filamenteux pour la Récupération de Métaux dans les Effluents Industriels. *Récents progrès en Génie des procédés* ; **7** ; 25 : 19 – 24 .
- [92] **AKSU Z AND KUTSAL T** ; 1990 – A Comparative Study for Biosorption Characteristics of Heavy Metal Ions with *C. vulgaris*. *Environmental Technology*; **11** : 979 – 987.
- [93] **DEY S; RAO P.R.N; BHATTACHARYYA B.C AND BANDYOPADHYAY M** 1995 – Sorption of heavy metals by four basidiomycetous fungi. *Bioprocess Engineering*; **12**: 273 – 277.
- [94] **BATISTA MARULANDA A. L. & HARCUM S. W.**, 1999- Removal of copper and aluminium ions from solution by immobilized *Cyanadium caldarium*. Technical Completion Report. New Mexico waste-management education and research consortium.
- [95] **DA COSTA A.C.A; DE MESQUITA L.M.S AND TORNOVSKY J** ; 1996 –Batch and Continuous Heavy Metals Biosorption by a Brown Seaweed a Zinc-producing plant. *Minerals engineering*; **9**; 8: 811 – 824.
- [96] **VOLESKY B**; 1994 – Advances in Biosorption of Metals : Selection of Biomass types. *FFEMS Microbiology Reviews* , **14**: 291 – 302.
- [97] **SIMMONS P; TOBIN J.M and SINGLETON I** ; 1995 – Considerations on the Use of Commercially Available Yeast Biomass for the Treatment of metal – containing effluents. *Journal of Industrial Microbiology* ; **14**: 240 – 246.
- [98] **ROUX J.C**;1991 - Biosorption of Heavy Metals (CD^{2+} , ZN^{2+} and NI^{2+}) by the mycelial dead biomass of a filamentous fungus : *Rhizopus arrhizus*. IX international symposium Biohydrometallurgy, September 9 – 13.
- [99] **CHU K.H; HACHIM A; PHANG S.M AND SAMUEL V.B** ; 1997 – Biosorption of Cadmium By Algal Biomass : Adsorption and Desorption Characteristics. *Wat. Sci. Tech* ; **35**; 7: 115 – 122.
- [100] **TEXIER A.C; ANDRES Y; FAUR-BRASQUET C; LE CLOIREC P** ; 2000 –Fixed-bed studyfor Ianthanide (La, Eu, Yb) ions removal from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa* : experimental data and modelization. *Chemosphere* ; **47**: 333-342.
- [101] **JANSSON-CHARRIER M., GUIBAL E ; SURJOUS R; LE CLOIREC P** ; 1994 – Elimination des métaux lourds par adsorption sur matériaux d'origine biologique. *Techniques. Sciences. Méthodes* ; **6** : 321 – 326.
- [102] **BAIG T.H; GARCIA A.E; TIEMANN K.J AND GARDEA-TORRESDEY J.L** ; 1999 – Adsorption of Heavy Metal ions by the Biomass of *Solanum elaeagnifolium* (Silverleaf night-Shade). *Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research. University of Texas, El Paso.*
- [103] **YUN Y.S; NIU H AND VOLESKY B**; 2001-The effect of impurities on metal biosorption ; Department of Chemical Engineering, Mc Gill University Canada. *Internat. Biohydrometallurgy Symposium 2001, Brazil* : 181-187.
<http://ww2.mcgill.ca/biosorption/publication/YYibs01.pdf>
- [104] **ZERARKA T.C**; 1994- Méthodes Spectroscopiques d'analyses chimiques. Ed .O.P.U, Alger, Algérie.
- [105] **BOUDRIES N** ; 1997- thèse de Magister : Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. ENP ; Alger.
- [106] **WOLBOSKA A.**, 1989- Adsorption on activated carbon of p-Nitrophenol from aqueous solution. *Wat. Res.*, **23**, **1**, 85.
- [107] **YANG J AND VOLESKY B**; 1999 – Cadmium Biosorption Rate in Protonated *Sargassum* Biomass *Environ. Sci. Technol* ; **33** : 751-757.
http://ww2.mcgill.ca/biosorption/publication/jy2EST/jy_2EST.htm
- [108] **AL-ASHEH S AND DUVNJAK Z** ; 1995- Adsorption of copper and chromium by *Aspergillus carbonarius* . *Biotechnol. Prog.* **11**: 638-642.
Dans: http://mini.kiruna.se/PDF/Lab_98_4.pdf
- [109] **KOGEJ A. & PAVKO A.**, 2001- Laboratory experiments of lead biosorption by self-immobilized *Rhizopus nigricans* pellets in the batch stirred tank reactor and the packed bed column. *Chem. Biochem. Eng.*, **15**, **Z**: 75-79 .

- [110] **DILEK F.B; ERBAY A; YETIS U;** 2002 –Ni (II) Biosorption by Polyporous versicolor. Process Biochemistry, **37**: 723 – 726.
- [111] **STRANDBERG G.W., SHUMATE II S.E. & PARROT J.R.,**1981- Microbial cells as biosorbents for heavy metals : Accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. App. Environ. Microbiol., **41**, **1** : 237-245.
- [112] **KUYUCACK N ET VOLESKY B;** 1989 – Accumulation of cobalt by marine alga ; Biotech. Bioeng; **33** , **7**: 809 – 814.
- [113] **CHEN J-H; LION L; GHIORSE W; SHULER M;** 1995- Mobilization of adsorbed cadmium and lead in aquifer material by bacterial extracellular polymers. Water Res. **29**: 421-430.
http://mini.kiruna.se/PDF/Lab_98_4.pdf
- [114] **SEKI H; SUZUKI A AND IBURI Y;**2000 - Biosorption of Heavy Metal Ions to A Marine Microalga *Heterosigma akashiwo* (Hada) Hada. J. Colloid . Interface. Sci; **229**, **1**: 196-198.
- [115] **BEVERIDGE T. J & KOVAL S. F.,** 1981- Binding of metals to cells envelopes of *Escherichia coli* K-12. App. Environ. Microbiol. **42**, **2** : 325-335.
- [116] **IVANOV A; KHASSANOVA L; COLLERY P; KHASSANOVA Z; CHOISY C AND ETIENNE J ;** 1996- Microorganisms as a tool of studying copper metal ions- induced changes in electrophysical cell properties. Cell. Moll. Biol; **42**: 825-831.
http://mini.kiruna.se/PDF/Lab_98_4.pdf
- [117] **AKTHAR M; SASTRY K AND MOHAN P;** 1996- Mechanism of metal ion biosorption by fungal biomass. BioMetals; **9**: 21-28.
http://mini.kiruna.se/PDF/Lab_98_4.pdf
- [118] **WALKER S.G., FLEMMING C.A., FERRIS F.G., BEVERIDGE T. J. & BAILEY G.W.,** 1989- Physicochemical interaction of *Escherichia coli* cells envelopes and *Bacillus subtilis* cell walls with two clays and ability of the composite to immobilize heavy metal from solution. App. Environ. Microbiol., **55**, **11** : 2976-2984.
- [119] **SAITOH T., NAKAGAKI N., UCHIDA Y., HIRAIDE M. & MATSUBARA C.,** 2001 – Spectrophotometric determination of some functional groups on chlorella for the evaluation of their contribution to metal uptake. Analytical sciences., **17** : 793-795.
- [120] **FOUREST E; CANAL C AND ROUX J. C ;** 1994 – Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomass (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation. FEMS Microbiology Reviews ; **14**, pp325 – 332.
- [121] **LUBERT S.,** 1997 - La Biochimie . Ed. Medecine Sciences Flammarion, Paris.
- [122] **RASCON A.E; TIEMANN K.J., DOKKEN K; GAMEZ G; PARSONS J.G; CHIANELLI R AND GARDEA-TORRESDEY J.L. ;** 2000 – Study of the Binding Mechanism of Heavy Metals by Inactivated Tissues of *Solanum Elaeagnifolium*. Proceedings of the conference on Hazardous Waste Research.
- [123] **YANG J AND VOLESKY B;** 1999- Biosorption and Elution of Uranium with Seaweed Biomass. Internat. Biohydrometallurgy Symposium Proceedings, **1999**, volume **B**: 483-492. Ballester, A. & Amils, R. (eds.) Elsevier Sciences, Amsterdam; The Netherlands .
<http://ww2.mcgill.ca/biosorption/publication/jy4spain/jy4spain.htm>
- [124] **LEUNG W.C., CHUA H AND LO W;** 2000 – Biosorption of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge. Appl Biochem Biotechnol; **91**, **93**: 171- 184.
- [125] **BAIK WY; BAE J.H AND HARTMEIR W;** 2002 – Biosorption of heavy metals using whole mold mycelia and parts thereof. Bioresour Technol; **83**, **3**: 167 – 170.
- [126] **WAYNE E. MAESHALL AND ELAINE T. CHAMPAGNE;** 1995 – agricultural by products as absorbents for metal ions in laboratory prepared solutions and in manufacturing wastewater. J. Environ. Sci. Health , **A30**, **2**: 241 – 261.
- [127] **KLIMMEK S., STAN H.J; WILKE A ; BUNKE G, AND BUCHHOLZ R;** 2001- Comparative analysis of the biosorption of the Cadmium, lead, nickel, and zinc by algae. Environ. Sci. Technol ; **35**; **21**, 4283 – 4288.
- [128] **VOLESKY B, MAY-PHILLIPS HA ;** 1995- Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*. Appl microbial Biotechnol; **42**, **5**: 797 – 806.
- [129] **SUNG LEE H AND VOLESKY B ;** 1999 – Interference of Aluminum in Copper Biosorption by an Algal Biosorbent. Water Quality research Journal of Canada; **34**; **3**: 519 – 531.
- [130] **MATTUSCHKA B AND STRAUBE G ;** 1993 – Biosorption of Metals by a Waste Biomass. J. Chem. Tech. Biotechnol; **58** : 57 – 63.
- [131] **ÇERIBASI I.H AND YETIS Ü;** 2001 – Biosorption of Ni (ii) and Pb (ii) by *Phanerochaete chrysosporium* from binary metal system – Kinetics. Water SA , **27** , **1**:15-20.

- [132] **VOLESKY B AND HOLAN Z**; 1995- Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Progress*; **11**: 235-250.
- [133] **CRIST RH; MARTIN J.R; CARR D; WATSON J.R; CLARKE H.J AND CRIST D.R**; 1994- Interaction of metals and protons with algae, Ion exchange, adsorption models and a reassessment of Scatchard plots: ion-exchange rates and equilibria compared with calcium alginate. *Envir. Sci. Technol*; **28** : 1859-1866.
 Dans : **VOLESKY B** ; 1999- Évaluation of biosorption performance:
<http://ww2.mcgill.ca/biosorption/publication/book/book.htm>
- [134] **KRATOCHVIL D; PIMENTEL P.F; VOLESKY B** ; 1998 – Removal of Trivalent Chromium By Seaweed Biosorbent. *Environ. Sci. Technol.* **32** : 2693 – 2698.
<http://ww2.mcgill.ca/biosorption/publication/patricia/patricia.htm>
- [135] **MASHITAH MD; ZULFADHLY Z ; BHATIA S**; 1999 – Binding mechanism of heavy metals biosorption by *Pycnoporus sanguinus*. *Artif Cells Blood Substit immobil Biotechnol* ; **27**, 5-6: 441-445.
- [136] **BOUKHLIFI F; BENCHEIKH A**; 2000 – Characterization of Natural Biosorbents Used for the Depollution of Waste Water. *Ann. Chim. Sci. Mat* ; **25**: 153 – 160.
- [137] **LO W; CHUA H; LAM KH; BI SP** ; 1999- A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous Fungal biomass. *Chemosphere*; **39** , **15**: 2723 – 2736.
- [138] **KOTRBA P; BOLECKOVA L; DE LORENZO V AND RUML T**; 1999- Enhanced Bioaccumulation of heavy metal ions by Bacterial Cells Due to Surface Display of Short Metal Binding Peptides. *Appl and Environ Microbiol*; **65** , **3** : 1092 – 1098.
- [139] **PAZIRANDEH M, WELLS B. M., AND RYAN R. L.**; 1998 – Development of Bacterium-Based Heavy Metal Biosorbents : Enhanced Uptake of Cadmium and Mercury by *Escherichia coli* Expressing a Metal Binding Motif. *Appl and Environ Microbiol*; **64** , **10**: 4068 – 4072.
- [140] **WILHELMI B.S AND DUNCAN J.R**; 1995 – Metal recovery from *Saccharomyces cerevisiae* Biosorption columns. *Biotechnology Letters* ; **17**; **9**: 1007 – 1012.
- [141] **KRATOCHVIL D AND VOLESKY B** ; 1998 – Biosorption of Cu from Ferruginous Wastewater by algal Biomass. *Wat. Res*; **32**: 2760-2768.
<http://ww2.mcgill.ca/biosorption/publication/dk3EST/dk3EST.htm>
- [142] **ZULFADHLY Z; MASHITAH M.D; BHATIA S**; 2001 – Heavy Metal Removal in Fixed-bed Column by the macro fungus *Pycnoporus Sanguineus*. *Environ. Pollut*; **112** ; **3** : 463 – 470.
- [143] **YAN G AND VIRARAGHAVAN T** ; 2001- heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Bioresour. Technol* , **78**; **3** : 243 – 249.
- [144] **KUREK E; CZABAN J AND BOLLAG J.M**; 1982 – Sorption of Cadmium by microorganisms Competition with other Soil Constituents. *Appl. Environ. Microbiol* ; **43** , **5**: 1011 - 1015.
- [145] **URRUTIA M. M, AND BEVERIDGE T. J.**; 1993 – Remobilization of Heavy Metals Retained as Oxyhydroxides or Silicates By *Bacillus subtilis* Cells. *Appl. Environ. Microbiol* ; **59** , **12**.
- [146] **SUTHERLAND I.W AND WILKINSON J.F**; 1997- Chemical extraction methods of microbial cells. *Methods in Microbiology*; **5B**: 345-383.

الهدف من هذه الدراسة تقييم الكتلة الحية ستربتومييساس ريموزيس في إطار معالجة المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة بطريقة بيولوجية الامتزاز البيولوجي).

لقد قمنا بدراسة العوامل المؤثرة على فعالية الامتزاز الحيوي لثلاثة معادن الألمنيوم، النحاس والقصدير.

من أجل إكمال دراستنا قمنا باسترجاع الكتلة الحيوية المستعملة و ذلك بعد نزع المعادن الثقيلة واسترجاعها في شكل ترسب كهربائي.

مفاتيح الكلمات امتزاز حيوي ، المعادن الثقيلة، نزع المعادن، الترسيب الكهربائي

Summaray :

The object of this work consists to the valorization of mycelium biomass *Streptomyces rimosus* in the biosorption of heavy metals. Several parameters have been studied : temperature, pH... and stirrer speed.

To restore the biomass, a desorption – electro deposition have been done. Released metals are deposited into cathode .

Key words: Biosorption, Heavy metals, Desorption, electro deposition.

Résumé:

L'objectif de ce travail est la valorisation d'une biomasse mycélienne *Streptomyces rimosus* dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds par biosorption. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres (vitesse d'agitation , température, pH...) sur la cinétique de biosorption de trois métaux lourds : Aluminium, Cuivre, Zinc.

Afin d'accomplir le procédé, une désorption couplée à une électrolyse est effectuée. La biomasse est ainsi régénérée, les cations métallique sont récupérés sous forme de dépôt cathodique.

Mots clefs : Biosorption , Métaux lourds, désorption, électrodéposition.