

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

1/97

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Département : Génie de l'environnement

Projet de Fin d'Etudes

Thème

**Valorisation d'une biomasse mycélienne dans le
traitement des eaux chargées en Zinc**

proposé et dirigé par:
Melle L. Adour
Mr H. Lounici

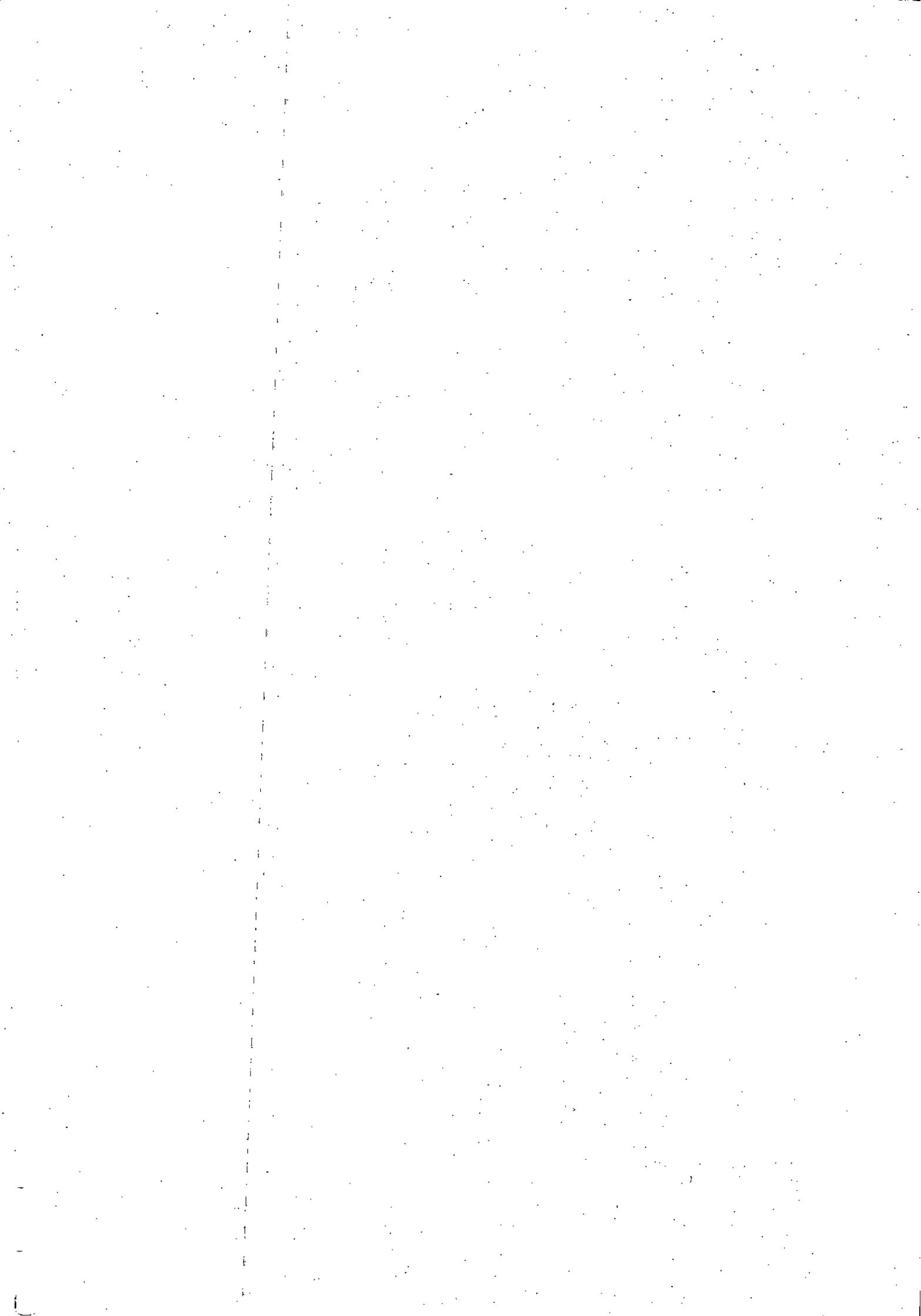
Etudié par:
Melle M. Bekri

Soutenu devant le jury

Pr. R. Kerbachi	Président
Mr A. Namane	examineur
Mr M. Derouiche	examinatuer
Mr R. Yeddou	examineur
Melle L. Adour	promotrice
Mr H. Lounici	Promoteur

Promotion Juillet 1997

E.N.P. 10, Avenue Hassen Badi - EL HARRACH - ALGER



DEDICACE

*Ce mémoire est dédié à tous ceux et celles
qui me sont chers, qui m'ont soutenu et aidé,
à mes parents, mes frères et soeurs,
toute ma famille et particulièrement à mon oncle RABAH
qui m'a toujours traité avec considération et bienveillance.
Qu'ils en soient tous remerciés.*

Meriem BEKRI

REMERCIEMENTS

*Je tiens à remercier mes promoteurs
Melle L. ADOUR et Mr H. LOUNICI
pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée,
leurs conseils avisés, leur patience toujours renouvelée,
l'amitié qu'ils m'ont démontrée et quelquefois
leur nécessaire exigence.
Ma gratitude va également à mes professeurs
qui ont assuré ma formation.
Je remercie aussi Messieurs les membres du jury
pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner
et de juger ce travail.*

SOMMAIRE

INTRODUCTION

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE I

POLLUTION DES EAUX PAR LES MÉTAUX LOURDS

I. 1. DÉFINITION DES MÉTAUX LOURDS

I. 2. TOXICITÉ DES MÉTAUX LOURDS.

I. 2. 1. NOTION DE TOXIQUE.

I. 2. 2. MODE DE PÉNÉTRATION DU TOXIQUE DANS L'ORGANISME.

I. 2. 3. MODE DE PÉNÉTRATION DU TOXIQUE DANS LES CELLULES.

I. 3. ORIGINE ET EFFETS TOXIQUES DES MÉTAUX LOURDS.

I. 4. ÉTAT DE LA POLLUTION DES MÉTAUX LOURDS EN ALGÉRIE.

I. 5. NORMES DE REJET DES EAUX CHARGÉES EN MÉTAUX LOURDS.

CHAPITRE II

MÉTHODES DE TRAITEMENT DES EAUX CHARGÉES EN MÉTAUX LOURDS

II. A. LES MÉTHODES CLASSIQUES

II. A. 1. TRAITEMENT PAR NEUTRALISATION.

II. A. 2. TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION.

II. A. 3. TRAITEMENT PAR ÉCHANGE D'IONS.

II. A. 4. TRAITEMENT PAR ÉLECTROLYSE.

II. A. 5. TRAITEMENT PAR CEMENTATION.

II. A. 6. TRAITEMENT PAR ADSORPTION.

II. B. LES METHODES ELECTROCHIMIQUES.

II. B. 1. INTRODUCTION.

II. B. 2. APPLICATION DU CHAMP ELECTRIQUE AU TRAITEMENT DES EAUX.

II. B. 2. 1. L'ELECTROLYSE.

II. B. 2. 2. L'ELECTROCOAGULATION-FLÔCULATION.

II. B. 2. 3. L'ELECTRODETOXICATION.

II. B. 2. 4. L'ELECTROCHLORATION.

II. B. 2. 5. L'ELECTRODECANTATION.

II. B. 2. 6. L'ELECTROSORPTION.

CHAPITRE III

TRAITEMENT DES EAUX CHARGÉES EN METAUX LOURDS PAR ADSORPTION

III. 1. ADSORPTION STATIQUE.

III. 1. 1. DEFINITION.

III. 1. 2. TYPES D'ADSORPTION.

III. 1. 2. 1. ADSORPTION PHYSIQUE OU PHYSISORPTION.

III. 1. 2. 2. ADSORPTION CHIMIQUE OU CHIMISORPTION.

III. 1. 3. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES.

III. 1. 3. 1. ISOTHERMES DE TYPE I.

III. 1. 3. 2. ISOTHERMES DE TYPE II.

- III. 1. 3. 3. ISOTHERMES DE TYPE III.
- III. 1. 3. 4. ISOTHERMES DE TYPE IV.
- III. 1. 3. 5. ISOTHERMES DE TYPE V.
- III. 1. 4. EQUATIONS DES DIFFERENTES ISOTHERMES D'ADSORPTION.
- III. 1. 4. 1. ADSORPTION EN MONOCOUCHE.
- III. 1. 4. 2. ADSORPTION EN MULTICOUCHE.
- III. 2. ADSORPTION DYNAMIQUE.
- III. 2. 1. DEFINITION.
- III. 2. 2. METHODES DE CALCUL.
- III. 2. 2. 1. METHODE MATHEMATIQUE.
- III. 2. 2. 2. METHODE DE LA ZONE DE TRANSFERT DE MATIERE.
- III. 3. ELIMINATION DES METAUX LOURDS PAR BIOSORPTION.
- III. 3. 1. DEFINITION D'UNE BIOSORPTION.
- III. 3. 2. LES DIFFERENTS BIOSORBANTS UTILISES.
- III. 3. 3. LES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE BIOSORPTION DES METAUX LOURDS.
- III. 3. 4. LES EUBACTERIES MYCELIENNES.
- III. 3. 5. STRUCTURE CHIMIQUE DE LA PAROI D'UNE EUBACTERIE MYCELIENNE.
- III. 3. 6. MECANISMES DE BIOSORPTION.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE IV

ETUDE DU BIOSORBANT "STREPTOMYCES RIMOSUS"

IV. 1. PRÉSENTATION ET DESCRIPTION DU BIOSORBANT

IV. 2. TRAITEMENT PHYSIQUE DU BIOSORBANT

IV. 3. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DU BIOSORBANT

IV. 4. TRAITEMENT CHIMIQUE DU BIOSORBANT

IV. 5. ANALYSE DU BIOSORBANT PAR INFRA-ROUGE A TRANSFORMÉE DE FOURIER

IV. 6. CULTURE DU BIOSORBANT

IV. 7. ÉVOLUTION DU pH D'UNE SUSPENSION BIOSORBANT/EAU DISTILLÉE

CHAPITRE V

MONTAGES EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODOLOGIE DE TRAVAIL

V. 1. ADSORPTION EN MODE BATCH

V. 2. ADSORPTION CLASSIQUE SUR COLONNE DE RÉFÉRENCE

V. 3. ÉLECTROSORPTION

V. 4. MÉTHODE D'ANALYSE DU ZINC

CHAPITRE VI

PRÉSENTATION DES RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

VI. 1. AMÉLIORATION DE LA CAPACITÉ D'ADSORPTION DU ZINC SUR LE "S. rimosus" PAR TRAITEMENT CHIMIQUE

VI. 1. 1. MÉTHODE DE TRAITEMENT CHIMIQUE EN MODE BATCH

VI. 1. 1. 1. CONDITIONS DE TRAITEMENT

VI. 1. 1. 2. CONDITIONS DE LAVAGE

VI. 1. 1. 3. ESSAIS D'ADSORPTION

VI. 1. 1. 4. COMPARAISON DES RESULTATS ET INTERPRETATION

VI. 1. 2. METHODE DE TRAITEMENT CHIMIQUE EN COLONNE DE REFERENCE

VI. 1. 2. 1. CONDITIONS DE TRAITEMENT

VI. 1. 2. 2. CONDITIONS DE LAVAGE

VI. 1. 2. 3. ESSAIS D'ADSORPTION

VI. 1. 2. 4. COMPARAISON DES RESULTATS ET INTERPRETATION

VI. 2. INFLUENCE DU DEBIT VOLUMIQUE SUR LA CAPACITE D'ADSORPTION SUR COLONNE DE REFERENCE

VI. 3. AMELIORATION DE LA CAPACITE D'ADSORPTION DU ZINC SUR LE "S. RIMOSUS" PAR APPLICATION DU POTENTIEL ELECTRIQUE

Conclusion

Annexes

Bibliographie

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION

L'importance de l'eau dans l'économie humaine ne cesse de croître et l'approvisionnement en eau devient de plus en plus difficile, tant en raison de l'accroissement de la population que du développement accéléré des techniques industrielles modernes.

L'industrialisation avec les nombreux avantages qu'elle apporte a aussi introduit plusieurs problèmes entre autres la pollution de l'environnement.

Dans notre pays, les cas sont nombreux :

Raffinerie de pétrole d'Arzew, usine de papier et cellulose de Mostaganem, tanneries de Djelfa et Jijel, usine de sidérurgie d'Annaba et l'usine d'électrolyse du zinc de Ghazaouet, cette dernière en activité depuis 1973 rejette des eaux chargées en plomb, cadmium, zinc, nickel, mercure et aluminium en grande concentration sans détoxification préalable, ces polluants sont extrêmement toxiques pour l'ensemble des êtres vivants même à faibles concentrations.

Les techniques actuelles physico-chimiques de traitement des eaux polluées par les métaux lourds (la précipitation, l'échange d'ions, l'électrolyse, l'osmose inverse, l'évaporation, l'adsorption sur alumine ou charbon activés....etc.) se sont avérées insuffisantes et très coûteuses.

Grâce aux progrès de la biotechnologie, on commence aujourd'hui à développer des systèmes d'épuration plus fiables et des technologies plus abordables. Ainsi, il s'est avéré que certains micro-organismes (champignons, bactéries, algues ... etc.) ont la propriété de fixer des métaux en solutions par un mécanisme de biosorption. En effet, ces biomasses ont des capacités d'adsorption élevée et présentent la particularité d'être sélectives vis-à-vis des métaux lourds en particulier.

L'objectif de notre étude est de valoriser une biomasse mycélienne "Streptomices rimosus" et de déterminer son aptitude à fixer un métal très toxique, en particulier le zinc.

Pour ce faire, nous avons suivi le plan de travail détaillé dans la partie expérimentale :

- étude de l'efficacité du traitement chimique sur la capacité d'adsorption du "S. rimosus" en mode batch;
- étude de l'effet du potentiel électrique sur la capacité d'adsorption du "S. rimosus" en mode colonne.

CHAPITRE I

POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS

I. 1. DEFINITION DES METAUX LOURDS

I. 2. TOXICITE DES METAUX LOURDS.

I. 2. 1. NOTION DE TOXIQUE.

I. 2. 2. MODE DE PENETRATION DU TOXIQUE DANS L'ORGANISME.

I. 2. 3. MODE DE PENETRATION DU TOXIQUE DANS LES CELLULES.

I. 3. ORIGINE ET EFFETS TOXIQUES DES METAUX LOURDS.

I. 4. ETAT DE LA POLLUTION DES METAUX LOURDS EN ALGERIE.

I. 5. NORMES DE REJET DES EAUX CHARGEES EN METAUX LOURDS.

I. 1. DEFINITION DES METAUX LOURDS

La première définition donnée aux métaux lourds fut celle qui repose sur le qualitatif de "lourds" qui évoque la densité. Dès 1964, l'ENCYCLOPEDIA of CHEMICAL SCIENCE les définissait comme des métaux ayant une densité supérieure à 4. En 1974, BUREL enfermait les métaux lourds à l'intérieur d'un rectangle délimité, dans le tableau périodique, dont la densité va de 4.5 à 22.5, puis la toxicologie des métaux a pris l'habitude de désigner sous le nom de "métaux lourds" tous les métaux ayant une action toxique. [1]

La définition actuelle est celle qui donne ce terme aux métaux qui sont faciles à séparer des autres métaux par formation de sulfures insolubles se prêtant facilement à une élimination par décantation. [1]

D'autres études délimitent la classe des métaux lourds selon leur configuration électronique et le rayon atomique, le métal étant l'accepteur d'électrons. [1]

I. 2. TOXICITE DES METAUX LOURDS

I. 2. 1. NOTION DE TOXIQUE

Un toxique est tout facteur, chimique ou biologique créant une source de pollution potentielle. Il existe actuellement une multitude de composés nocifs dans le sol, l'air, l'eau et les aliments.

Si, dans la majorité des cas, la contamination du milieu ambiant ou celle de la nourriture des animaux et de l'homme demeure involontaire, il en existe bien d'autres où elle est quasiment délibérée. [2]

I. 2. 2. MODE DE PENETRATION DU TOXIQUE DANS L'ORGANISME

Il existe en toxicologie trois voies de contamination:[2]

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

I. 2. 3. MODE DE PENETRATION DU TOXIQUE DANS LES CELLULES

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

Les métaux peuvent pénétrer à travers les membranes cellulaires en parasitant le système de transport actif du sodium et du calcium. La quantité accumulée par l'organisme augmente en fonction du temps de manière linéaire, et est directement proportionnelle à la concentration de ces métaux dans l'environnement. [2]

I. 3. ORIGINE ET EFFETS TOXIQUES DES METAUX LOURDS

I. 3. 1. LE ZINC

a. Origine

Le zinc est un métal blanc bleuâtre, il existe dans la nature surtout à l'état de sulfures et de carbonates, il entre dans la composition de nombreux alliages.

Ses principales sources sont:

- les mines de zinc et de plomb;
- les raffineries de zinc et de cadmium;
- les rejets industriels notamment les ateliers de galvanoplastie;
- les engrais phosphatés et insecticides.[3]

b. Toxicité

L'apport quotidien chez l'adulte est de 10 à 15mg/24h, la teneur de zinc tolérées dans l'eau est rapidement limitée par le goût désagréable des sulfates de zinc au dessus de 5 à 10mg/l.

Le zinc est nécessaire au métabolisme humain, il entre dans la composition de nombreuses enzymes ainsi que dans l'insuline.

Pour les poissons, la concentration létale se situe entre 0.001ppm et 10ppm, en effet, les homards périssent en 9 jours dans un bac garni de tôles de zinc. Une concentration de 10mg/l de ce métal provoque la mort des truites après un temps de contact de 30h.

Chez les végétaux, l'appareil chlorophyllien est détérioré par les sels de zinc.[3]

I. 3. 2. LE PLOMB

a. Origine

Le plomb représente 0.002% de la croûte terrestre, son principal minerai est la galène (PbS), on le rencontre également sous la forme de $PbSO_4$, $PbCO_3$ et $PbCrO_4$.

On le trouve à l'état naturel dans:

- Les poussières de silicate des sols;
- Les fumées volcaniques de silicate;
- Les fumées de feux de forêts.

Alors qu'industriellement, on le retrouve principalement dans:

- La métallurgie du plomb;
- L'industrie automobile;

- Les peintures anticorrosion (PbO_2);
- Le matériel électronique. [4]

La concentration normale du plomb dans les eaux douces est de $0.5\mu\text{g/l}$ et de $0.015\mu\text{g/l}$ dans l'eau de mer. [5]

b. Toxicité

L'homme ne fixe que 10% du plomb qu'il ingère, la FAO (Food and Agriculture Organization) et l'O.M.S. (l'Organisation Mondiale de la Santé) ont défini une absorption journalière tolérable de $1\mu\text{g/kg}$ de poids corporel, au-delà de laquelle il y aurait accumulation. [5]

Ingéré à forte dose, ce métal provoque le saturnisme: deux formes de saturnisme sont connues, la première se manifeste par un dérèglement léger ou sérieux de l'appareil digestif, perte de l'appétit, faiblesse générale et fatigue. La deuxième, apparue lorsque les canalisations étaient en plomb, est un syndrome neuro-musculaire qui se manifeste par une faiblesse et une certaine atrophie des muscles ou leur paralysie. [4]

Chez les poissons, il provoque des troubles métaboliques importants capables de mettre en danger de façon sérieuse la faune piscicole. [6]

I. 3. 3. LE CADMIUM

a. Origine

Le cadmium est un métal relativement rare (0.1 à 0.2 ppm) et est presque toujours associé au zinc et au plomb. Son minerai naturel est le greenockite, dans lequel il est à l'état de sulfures. C'est un métal blanc bleuâtre, mou, très ductile et malléable, volatilisable, insoluble dans l'eau et les solvants organiques et facilement attaqué par les acides. [3]

Ses principales utilisations en industrie sont :

- La métallisation au cadmium ou cadmiage;
- L'alliage antifriction dans l'industrie automobile;
- La miroiterie, la céramique et la porcelaine;
- Les engrais phosphatés et insecticides.

L'eau a une concentration normale de $1\mu\text{g/l}$, la pollution par le cadmium peut lui apporter jusqu'à $20\mu\text{g/jour}$. [3]

b. Toxicité

Dans les milieux aquatiques, cet élément est rapidement transféré aux sédiments et absorbé par les organismes évoluant dans les vases. Plus toxique encore que le mercure pour la vie marine, il se concentre essentiellement dans le foie, les reins et essentiellement dans la chair des poissons, ceux-ci y étant particulièrement sensibles. [5]

L'homme n'élimine pratiquement pas le cadmium. Sa toxicité chronique est ca-

ractérisée par la maladie d'Itaï-Itaï, apparue pour la première fois au Japon en 1955 dans le bassin de la rivière JINTSU. Cette maladie est attribuée à l'ingestion à long terme d'environ 600µg/jour, soit dix fois plus que l'apport normal, elle apparaît surtout chez les femmes de 45 à 70 ans et se manifeste par des perturbations hormonales et une déficience nutritionnelle en calcium.[3,5]

I. 3. 4. L'ARSENIC

a. Origine

L'arsenic se trouve dans presque tous les sulfures métalliques naturels, 90% des émissions naturelles sont d'origine volcanique, le reste étant assuré par les feux de forêt et l'émergence de certaines eaux souterraines.

En industrie, l'arsenic est utilisé dans:

- Les insecticides;
- Les pesticides;
- Les fongicides;

Sa teneur moyenne dans les eaux superficielles atteint 0.4µg/l, et approximativement 0.5mg/kg dans les sols.[5]

b. Toxicité

Les plantes ont tendance à accumuler l'arsenic dans leurs racines, mais c'est surtout dans les écosystèmes aquatiques qu'il représente un réel danger.

Transformé par certaines bactéries et levures en dérivés gazeux très toxiques, comme le diméthylarsenic et le triméthylarsenic, il va s'accumuler dans la faune et la flore marines, ainsi les algues concentrent l'arsenic de 1000 à 10000 fois. La rétention de l'arsenic est également importante chez les poissons.

L'homme absorbe entre 5 et 15% des 25 à 33µg d'arsenic qu'il ingère chaque jour. En occident, la teneur maximale admise dans les eaux de boisson a été fixée à 0.05mg/l.[5]

I. 3. 5. LE MERCURE

a. Origine

Le mercure est un liquide blanc argenté et volatile à température ordinaire. Il donne des amalgames avec la plupart des métaux sauf le fer.

Le mercure est présent à l'état naturel sous forme métallique dans certains minerais, il représente dans la nature environ 0.5ppm. Par lessivage, le mercure se retrouve dans les eaux superficielles à un taux moyen de 0.5µg/l et à 3µg/l dans les océans.

Les émissions artificielles du mercure sont extrêmement nombreuses à cause de ses propriétés physiques et chimiques très particulières, il est utilisé dans la fabrication des:

- thermomètres, baromètres, hydromètres et manomètres;
- piles électriques, interrupteurs et appareillages de mesure;
- gonfleurs de pneus de voitures;
- explosifs: le mercure est directement perdu dans l'environnement;
- produits pharmaceutiques et amalgames dentaires.[7,8]

La concentration moyenne du mercure dans les roches est de 30 à 60µg/kg.[5]

b. Toxicité

Le mercure minéral qui arrive dans l'écosystème marin est transformé par des bactéries en différents composés mercuriels suivant les conditions physico-chimiques du milieu, le méthylmercure en est le plus dangereux en raison de sa très grande stabilité et de ses effets cumulatifs.[5]

Assimilé par les micro-organismes, il se combine aux protéines et aux enzymes en détruisant les tissus cellulaires causant ainsi une paralysie, des troubles sensoriels et finalement la mort.[2]

I. 3. 6. LE CUIVRE

a. Origine

Le cuivre existe dans la nature à l'état natif ou combiné à différents éléments, notamment au soufre. C'est un métal qui a une faible dureté, mais très malléable et ductile.

Ses principales utilisations sont:

- Les bains de décapage et de placage dans l'industrie du cuivre et ses alliages;
- L'industrie électrique.[8]

b. Toxicité

Une concentration de cuivre de 0.1mg/l suffirait à réduire la photosynthèse d'une algue géante de 50% en deux à cinq jours et de 70% en sept à neuf jours.

Le cuivre apparaît plus toxique que le chrome hexavalent vis-à-vis des micro-organismes.

Chez l'homme, les manifestations d'une intoxication au cuivre sont peu caractéristiques: nausées et vomissements qui surviennent après l'ingestion de 10mg d'ions cuivriques.

La norme européenne concernant le cuivre dans les eaux de boisson est de 0.05mg/l, la norme américaine est de 1mg/l.[5]

I. 3. 7. LE NICKEL

a. Origine

Le nickel est un métal blanc grisâtre, brillant, ductile, malléable et très dur. Il existe dans la nature à l'état de sulfure d'arseniosulfure et il s'allie facilement à la plupart des métaux.

En industrie on l'utilise principalement dans:

- les opérations de revêtement;
- les fonderies;
- les industries automobiles et aéronautiques;
- la fabrication de monnaie;
- les peintures. [6]

b. Toxicité

Pour l'homme, le nickel peut être considéré comme inoffensif s'il est absorbé oralement, en fait, il faudrait des doses extrêmement élevées pour qu'il soit toxique. La toxicité du nickel se manifeste plutôt lorsqu'il est administré par inhalation ou injection. Les principales lésions sont une hémorragie et une oedème pulmonaire.

La norme européenne dans l'eau de consommation est de 0.05mg/l. [6]

I. 3. 8. LE CHROME

a. Origine

Le chrome est assez répandu dans la croûte terrestre (0.02%), c'est un métal bleu, brillant et dur. Ses principaux minerais sont la chromite ($\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{FeO}$) et la chromose (PbCr_2SO_4).

Les composés du chrome les plus importants ont des degrés d'oxydation +3 et +6 (la forme la plus toxique pour l'homme).

Les sources industrielles du chrome sont multiples :

- Acier de chrome, notamment l'acier "inox";
- Alliages avec le Ni et le Co;
- Agent imperméabilisant;
- Teintures de lainages, coloration et durcissement du marbre;
- Raffinage du pétrole. [9]

b. Toxicité

Si le métal n'est pas toxique en lui-même, ses sels hexavalents et bivalents (notamment l'acide chromique) le sont. Alors que le chrome trivalent Cr (+3) s'accu-

mule dans les tissus, le chrome hexavalent Cr (+6) provoque une forte irritation du tube gastro-intestinal.

En milieu professionnel, on constate des toxicités chroniques qui se présentent sous forme d'ulcérations cutanées.

Le blé, le seigle, l'orge, le maïs et les petits-pois sont fortement détériorés par une dose de 0.1 mg de chrome. [5]

En conclusion, il est à rappeler que le problème est beaucoup plus complexe, le plus inquiétant réside dans la difficulté des scientifiques à prévoir à long terme les retentissements de cette pollution sur la biosphère.

Dans une eau très douce les métaux tels que le plomb, le cuivre, le nickel, l'argent et le zinc ont une action beaucoup plus toxique que dans une eau dure. [9]

Le tableau 1 résume la concentration des toxiques dans l'eau pour laquelle il y a destruction de la faune piscicole

Il est surtout très difficile d'évaluer la concentration maximale admissible en toxiques, l'effet toxique de nombreuses substances dans l'eau ne dépend pas toujours uniquement de leur concentration, mais bien souvent aussi de toute une série d'autres conditions tel que le pH.

L'ensemble des rejets de métaux lourds serait pourtant plus polluant que tous les déchets radioactifs et organiques réunis!

- Tableau 1 - [9]

Concentration de toxiques détruisant la faune piscicole d'un cours d'eau

Toxique	Concentration en mg/l
Mercure	0.29
Cuivre	3.3
Zinc	8.4
Cadmium	17
Nickel	128
Acide chromique	1.0
Hypochlorite	0.15
Chlore libre	0.1
Chlorure de chaux	0.5
Fer (II)	14
Cobalt	125

I. 4. ETAT DE LA POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS EN ALGERIE

La pollution augmente de façon sérieuse depuis que beaucoup d'usines déversent directement leurs effluents dans les eaux sans épuration ni détoxifications préalables.

a. Cas de la baie d'Alger

Les origines de la pollution dans la baie d'Alger sont très nombreuses, il s'agit essentiellement des rejets urbains (domestiques et industriels) non traités, la majeure partie se déverse à l'intérieur de la baie et principalement dans l'enceinte du port.

Les concentrations en métaux lourds prélevées dans le port d'Alger sont les données dans le tableau 2.

- Tableau 2 - [10]

Concentration en métaux lourds dans la baie d'Alger

Métal	Mn	Hg	Pb	Cu	Zn	Cd	Cr
Concentration en µg/l	300	2.44	107.4	31.5	3707	0.36	15.5

Un autre cas très alarmant est le risque de pollution du port d'Alger par du mercure. En effet, au niveau du quai n° 17, le 25 - 05 - 1977, 76 potiches de mercure de 35 kg chacune ont fait l'objet d'une immersion accidentelle, leur récupération n'a toujours pas été effectuée à nos jours. Le risque de leur diffusion augmentant avec le temps à cause des courants marins et autres facteurs pouvant détériorer leur contenants, il devient impératif de les récupérer pour éviter une catastrophe écologique. []

b. Cas du port de Ghazaouet

A Ghazaouet, lors d'une étude pluridisciplinaire menée par l'I.S.M.AL en juillet 1994, l'impact des rejets de l'usine d'électrolyse de zinc a clairement été mis en évidence, les mesures de pH et de concentration en métaux lourds près du rejet de cette usine adjacent au port sont alarmants. Dans les sédiments, une concentration en cadmium de 19 à 38 µg/g a été mesurée, celle du plomb a atteint 0.25 à 0.5 µg/g. En effet, l'usine installée n'a pas été munie de toutes ses annexes notamment la station d'épuration, les rejets résiduels sont donc rejetés directement dans les eaux du port. [10]

I. 5. Normes de rejet des métaux lourds

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

Généralement, tout effluent traité, indépendamment de son niveau de traitement, doit avoir une température inférieure à 30°C (inférieure à 25°C pour un débit supérieur à 10 l/s) et un pH compris entre 5.5 et 8.5 (rejet en mer pH entre 5.5 et 9). Il ne doit pas entraîner la destruction de la faune aquatique à 50 m de l'aval du point de rejet.[11]

Les normes algériennes de rejet sont énumérées dans le tableau suivant:

- Tableau 3-[6]

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

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

CHAPITRE II

METHODES DE TRAITEMENT DES EAUX CHARGÉES EN METAUX LOURDS

II. A. LES METHODES CLASSIQUES

- II. A. 1. TRAITEMENT PAR NEUTRALISATION.
- II. A. 2. TRAITEMENT PAR PRECIPITATION.
- II. A. 3. TRAITEMENT PAR ECHANGE D'IONS.
- II. A. 4. TRAITEMENT PAR ELECTROLYSE.
- II. A. 5. TRAITEMENT PAR CEMENTATION.
- II. A. 6. TRAITEMENT PAR ADSORPTION.

II. B. LES METHODES ELECTROCHIMIQUES.

- II. B. 1. INTRODUCTION.
- II. B. 2. APPLICATION DU CHAMP ELECTRIQUE AU TRAITEMENT DES EAUX.
 - II. B. 2. 1. L'ELECTROLYSE.
 - II. B. 2. 2. L'ELECTROCOAGULATION-FLOCCULATION.
 - II. B. 2. 3. L'ELECTRODETOXICATION.
 - II. B. 2. 4. L'ELECTROCHLORATION.
 - II. B. 2. 5. L'ELECTRODECANTATION.
 - II. B. 2. 6. L'ELECTROSORPTION.

La dessimination des métaux dans l'eau de façon croissante nécessite des traitements urgents appropriés pour l'élimination de chaque type de polluant, pour cela, il existe plusieurs méthodes classiques ou au stade expérimental qui réduisent de manière efficace les métaux lourds.

II. A. LES METHODES CLASSIQUES

II. A. 1. TRAITEMENT PAR NEUTRALISATION

La neutralisation est le traitement destiné à ramener une eau acide ou basique à un pH d'environ 7.5 à 8.5 avant de la rejeter dans l'émissaire.

La neutralisation d'eaux résiduaires contenant des métaux provoque toujours leur précipitation sous forme d'hydroxydes.

La neutralisation correspond donc à deux buts: d'une part elle amène les eaux résiduaires à un pH ne présentant pas de danger pour les processus biologiques, et d'autre part, elle convertit les métaux dissous en hydroxydes très peu solubles ou en sels basiques, d'où leur élimination par décantation.

La neutralisation se fait au moyen d'alcalis (soude caustique, chaux, carbonate de sodium) que l'on peut mettre en œuvre sous les formes les plus diverses (calcaire en morceaux, déchets de marbre, chaux vive, chaux éteinte, lait de chaux), en raison de son bas prix, c'est la chaux qui est le réactif le plus fréquemment utilisé.[12]

II. A. 2. TRAITEMENT PAR PRECIPITATION

La précipitation chimique est la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles contenus dans une eau en application de la loi de BERTHOLLET et celle de l'oxydoréduction, qui peuvent être par la suite éliminés par une technique de séparation appropriée telle que la filtration. C'est certainement la méthode la plus couramment utilisée pour éliminer les micropolluants minéraux des eaux résiduaires.[9]

La précipitation se fait par addition de soude, de chaux ou de carbonate de sodium jusqu'au pH de solubilité minimum.

Plusieurs paramètres influencent cependant la précipitation:

- **La température:** étant donné qu'elle est liée au produit de solubilité K_s , qui détermine qu'une précipitation est plus ou moins complète, la solubilité augmente avec la température dans le cas des réactions exothermiques et diminue dans le cas des réactions endothermiques;[13]
- **Le potentiel d'hydrogène:** pour les métaux difficilement solubles, plus le pH est grand, plus la concentration en ion précipitant est grande;[13]
- **Dans le cas des eaux acides,** la précipitation des hydroxydes débute à une certaine limite inférieure de pH, et est pratiquement totale à une li-

mite supérieure. La zone de précipitation pour les divers métaux est très variable et s'écarte surtout de la neutralité.[13]

Quelques résultats:

- Le Pb est normalement précipité sous forme de carbonate $PbCO_3$ ou d'hydroxyde $Pb(OH)_2$, la solubilité de ces composés étant très faible pour des pH alcalins, les agents de précipitation les plus couramment utilisés sont la chaux et les sels ferreux; [4]
- Le mercure est précipité en ajoutant un élément métallique plus actif dans la solution, un couple d'oxydo-réduction se forme, le Hg étant réduit à l'état métallique, l'élimination est plus efficace par un ajustement du pH, elle est optimale pour des pH allant de 4 à 7; [7]
- Le chrome est précipité au mieux par le lait de chaux, si l'on utilise le carbonate de soude, il se forme des complexes carbonates facilement solubles ou colloïdaux; [2]
- Le cadmium est précipité par la soude et le lait de chaux à partir de pH 9.1 à 9.2, la précipitation est totale à pH 10 après formation d'hydroxydes métalliques insolubles, il peut aussi être précipité sous forme de sulfures, de carbonates ou d'hydrocarbonates; [3]
- Le nickel et le cuivre sont bien précipités par la soude et le lait de chaux à pH compris entre 7.8 et 9.5 sous forme de sulfures. L'efficacité est de 98.5% pour le cuivre et 70% pour le nickel. [6, 9]

II. A. 3. TRAITEMENT PAR ECHANGE D'IONS

Différentes études ont montré que les procédés de traitement des effluents sur résines échangeuses d'ions sont économiquement intéressantes (faibles coûts opératoires), tout en présentant le triple avantage d'éliminer les ions indésirables à des concentrations acceptables, de les récupérer sous forme de produits valorisables et d'obtenir des eaux déminéralisées recyclables pures.[14]

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles, comportant dans leur structure moléculaire des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter, sans modification apparente dans leur aspect physique et sans altération ou solubilisation, les ions positifs ou négatifs fixés sur ces radicaux, contre des ions de même signe se trouvant en solution dans le liquide à leur contact.[6]

Les 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 (mg/l) les amènent à une forme infiniment plus concentrée (1g/l jusqu'à 100g/l).[12]

Les premiers échangeurs d'ions étaient des matériaux d'origine minérale (zéolithes, bentonite, ...) instables en milieu acide, et surtout utilisés pour l'adoucissement de l'eau.

De nos jours, on utilise des échangeurs d'origine organique ayant des propriétés chimiques et mécaniques supérieures, à base de polymères organiques réticulés, généralement le copolymère styrène-divinylbenzène, ils sont obtenus sous forme de grains sphériques sur lesquels sont greffés des groupements actifs ionisables sulfoniques, carboxyliques, ammoniums quaternaires ou phénoliques ayant la propriété d'échanger leurs ions contre d'autres ions en solutions fortement diluées. [14]

Quelques résultats:

- Parmi les formes du chrome, le chrome trivalent est retenu par des résines cationiques alors que le chrome hexavalent, les chromates et les bichromates sont retenus par des résines anioniques; [9]
- Les rejets de Pb organiques peuvent être adsorbés sur résine échangeuse de cations, ainsi sa concentration a été réduite de 126.7-144.8 mg/l à 0.02-0.53 mg/l, soit plus de 99%, le composé adsorbé est ensuite élué par lavage avec de la soude; [4]
- Les cations métalliques de cuivre et de zinc sont directement éliminés sur résine échangeuse de cations. Ce procédé permet d'éviter de remplacer les solutions de décapage des industries de galvanoplastie lorsque la teneur en métaux lourds devient trop importante. [14]

II. A. 4. TRAITEMENT PAR ELECTROLYSE

Si un liquide riche en ions est soumis à un champ électrique, grâce à deux électrodes entre lesquelles on applique une différence de potentiel continue et si rien ne s'oppose à leur mouvement, les cations vont se déplacer vers l'électrode négative (cathode) tandis que les anions vont se diriger vers l'électrode positive (anode).[11]

La récupération électrolytique du cuivre métal est possible sur des eaux usées relativement concentrées, ce traitement est assuré par une série de cellules électrolytique comportant chacune une anode en plomb ou en alliage plomb-antimoine et une cathode en alliage cuivre-étain, la réaction globale d'électrolyse s'écrit :



Le cuivre métal est récupéré au niveau des cathodes sur lesquelles il se

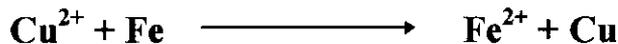
dépose et l'acide produit est recyclé.

L'électrolyse peut également être appliquée à la récupération du nickel, néanmoins, l'efficacité du traitement est relativement faible, ne permettant, dans le meilleur des cas, la récupération de seulement 65 à 70 % du nickel présent dans les effluents. [9]

II. A. 5. TRAITEMENT PAR CEMENTATION

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

La cémentation est principalement utilisée pour éliminer et récupérer le cuivre présent dans les eaux résiduaires, le métal réducteur le plus couramment utilisé étant le fer. Le cuivre est précipité sous sa forme métallique en même temps que le fer passe en solution suivant la réaction:



Bien que cette méthode soit très simple à utiliser du point de vue installation et surveillance, elle présente toutefois l'inconvénient de produire des eaux très riches en fer. [9, 12]

II. A. 6. TRAITEMENT PAR ADSORPTION

L'adsorption est définie comme étant la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés.

La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un corps déterminé dépend:

- de la surface développée du matériau: les adsorbants naturels ont de faibles surfaces: 50 à 200 m²/g comme les argiles et les zéolithes, alors que les adsorbants actifs atteignent 1000 à 1500 m²/g comme le charbon actif;
- de la concentration de la substance en solution;
- des caractéristiques hydrodynamiques de l'échange, de la vitesse relative des deux phases et de leur temps de contact;
- de l'énergie de liaison c'est-à-dire de l'affinité de la surface pour la nature des produits à adsorber, l'affinité elle-même étant fonction du pH.

Grâce à sa large surface développée, le charbon actif reste de loin le plus utilisé dans le domaine du traitement des eaux, cependant, les doses habituellement utilisées (20g/m^3) n'ont que peu d'efficacité quant à l'élimination des métaux lourds, il serait alors nécessaire d'utiliser des taux de traitement beaucoup plus élevés. [11]

Parmi les différents procédés de traitement, l'adsorption sur colonne s'avère comme étant le procédé le plus efficace et aussi le plus économique à cause de son double rôle qui se résume dans l'adsorption des particules et comme étant un support de filtration qui empêche le passage des matières organiques et de nombreux composés résistant aux procédés conventionnels de traitement. [15]

L'adsorption est appliquée dans:

- la séparation des mélanges;
- l'épuration des contaminants de l'air et de l'eau;
- la désodorisation de l'air;
- l'élimination des goûts et des odeurs.

Quelques résultats:

- L'enlèvement du cuivre sur charbon actif est sans effet pour les faibles traces. Un essai sur les eaux riches en cuivre a montré que cet enlèvement était par contre de 70% environ.; [9]
- Pour le chrome, les essais montrent l'inefficacité des traitements de floculation et de filtration sur sable. Par contre, sur charbon actif, l'adsorption du chrome hexavalent est maximale pour une zone de pH comprise entre 5 et 6 et devient pratiquement nulle pour des valeurs de pH inférieures à 2 et supérieures à 9; [9]
- Le nickel est très difficile à faire disparaître des eaux mais présente une certaine affinité avec le charbon actif en grains, la chloration améliore le rendement. [9]

Il est à noter que parmi ces méthodes classiques, l'adsorption est la méthode de traitement la plus efficace pour l'élimination des métaux lourds dans les eaux résiduaires.

II. B. LES METHODES ELECTROCHIMIQUES

II. B. 1. INTRODUCTION

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation qu'elles apportent devraient permettre un développement dans les prochaines années.

L'électricité en tant que source d'énergie ou mode direct de traitement se prête à des associations avec d'autres techniques nouvelles, en particulier, les techniques de membranes, d'échange d'ions et d'adsorption.

II. B. 2. APPLICATIONS DU CHAMP ELECTRIQUE

II. B. 2. 1. L'ELECTROLYSE

L'électrolyse permet d'oxyder ou de réduire des petites molécules organiques ou minérales ainsi que certains ions.

La surtension aux électrodes et la cinétique électrochimique jouent un rôle très important, il faut dans ce cas utiliser des électrodes à forte surtension, ce qui n'est pas économique à l'échelle industrielle.

L'avantage de ce procédé est qu'il peut oxyder les molécules non oxydables comme l'EDTA ou le chrome, on a pu de même observer un effet électrochimique direct sur les virus. [16]

II. B. 2. 2. L'ELECTROCOAGULATION-FLOCCULATION

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 ici les plus petites et les plus chargées qui sont mises en mouvement. [16]

II. B. 2. 3. L'ELECTRODETOXICATION

Ici interviennent toutes les méthodes électrochimiques de traitement de solutions de produits toxiques comme l'oxydation des cyanures, la réduction des chromates et de certains insecticides qui peuvent être oxydés par des électrodes de titane platiné pour donner une huile insoluble que l'on extrait facilement. Il est également possible de réduire certains métaux lourds. [16]

II. B. 2. 4. L'ELECTROCHLORATION

Ce procédé consiste à former un agent bactéricide par électrolyse d'halogénures et plus spécialement de chlorures, cette technique s'applique bien, particulièrement à l'eau de mer. [17]

II. B. 2. 5. L'ELECTRODECANTATION

Nous appelons ainsi tous les traitements électriques permettant de réduire les contaminations organiques ou biologiques d'une eau: diminution de la DCO ou du nombre de micro-organismes. [17]

II. B. 2. 6. L'ELECTROSORPTION

La notion d'électrosorption est employée pour décrire les phénomènes électriques et d'adsorption associés intervenant à une interface liquide-solide électrisée.

La quantité de produits adsorbée dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant ou bien c'est une adsorption en présence d'un voltage.

Les études d'électrosorption permettent de contrôler le potentiel à l'interface adsorbant / adsorbât, ainsi que d'élucider les phénomènes d'adsorption classiques ou conventionnels. [18]

Selon WOODARD & COLL [18], les facteurs qui influent sur l'électrosorption comprennent: la distribution des pores, la fonctionnalisation de la surface de l'adsorbant, la surface de l'adsorbant, les dimensions moléculaires, la concentration, la solubilité, l'ionisation de l'adsorbant et le potentiel à l'interface adsorbant / adsorbât.

Dans toutes les expériences d'électrosorption, les potentiels appliqués sont choisis de manière à éviter et à limiter les réactions électrochimiques telles que l'oxydation et la réduction de l'adsorbât. [17]

D'après les résultats des recherches actuelles, la méthode électrochimique donne de bons résultats, son utilisation se généralise pour adsorber une multitude de polluants. Dans ce présent travail, nous essayerons de voir l'effet du champ électrique sur l'adsorption sur une biomasse mycélienne, dans notre cas, le "Streptomyces rimosus", et cela par application de différents potentiels électriques, les résultats sont exprimés dans la partie expérimentale.

CHAPITRE III

TRAITEMENT DES EAUX CHARGÉES EN MÉTAUX LOURDS PAR ADSORPTION

III. 1. ADSORPTION STATIQUE.

III. 1. 1. DEFINITION.

III. 1. 2. TYPES D'ADSORPTION.

III. 1. 2. 1. ADSORPTION PHYSIQUE OU PHYSISORPTION.

III. 1. 2. 2. ADSORPTION CHIMIQUE OU CHIMISORPTION.

III. 1. 3. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES.

III. 1. 3. 1. ISOTHERMES DE TYPE I.

III. 1. 3. 2. ISOTHERMES DE TYPE II.

III. 1. 3. 3. ISOTHERMES DE TYPE III.

III. 1. 3. 4. ISOTHERMES DE TYPE IV.

III. 1. 3. 5. ISOTHERMES DE TYPE V.

III. 1. 4. EQUATIONS DES DIFFÉRENTES ISOTHERMES D'ADSORPTION.

III. 1. 4. 1. ADSORPTION EN MONOCOUCHE.

III. 1. 4. 2. ADSORPTION EN MULTICOUCHE.

III. 2. ADSORPTION DYNAMIQUE.

III. 2. 1. DEFINITION.

III. 2. 2. METHODES DE CALCUL.

III. 2. 2. 1. METHODE MATHEMATIQUE.

III. 2. 2. 2. METHODE DE LA ZONE DE TRANSFERT DE MATIERE.

III. 3. ELIMINATION DES METAUX LOURDS PAR BIOSORPTION.

III. 3. 1. DEFINITION D'UNE BIOSORPTION.

III. 3. 2. LES DIFFERENTS BIOSORBANTS UTILISES.

III. 3. 3. LES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE BIOSORPTION DES METAUX LOURDS.

III. 3. 4. LES EUBACTERIES MYCELIENNES.

III. 3. 5. STRUCTURE CHIMIQUE DE LA PAROI D'UNE EUBACTERIE MYCELIENNE.

III. 3. 6. MECANISMES DE BIOSORPTION.

III. 1. ADSORPTION STATIQUE

III. 1. 1. DEFINITION

L'élimination d'un corps polluant présent dans un mélange pourra se faire par son passage à travers un milieu solide poreux, les molécules formant la surface de ce liquide sont soumises à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de forces attractives qui retiennent de façon spécifique le corps à éliminer sans en transformer la nature. [19]

Le solide qui est le siège de l'adsorption est appelé adsorbant, le composé liquide ou gazeux qui subit l'adsorption est appelé adsorbât. [19]

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du matériau adsorbant à laquelle le composé organique ou minéral a tendance à se lier, l'énergie de liaison est matérialisée par une chaleur d'adsorption propre au système considéré. [19]

III. 1. 2. TYPES D'ADSORPTION

La force d'adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varient dans une grande proportion selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer ces adsorptions en deux types:

- l'adsorption physique ou physisorption;
- l'adsorption chimique ou chimisorption. [20]

III. 1. 2. 1. ADSORPTION PHYSIQUE OU PHYSISORPTION

L'adsorption physique est due à des forces d'attraction secondaires dites de VAN DER WALLS, phénomène analogue à la liquéfaction, il est donc avantage par des températures proches de la température de l'adsorbât à la pression considérée.

L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique, l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantités plus ou moins grandes, ces quantités sont proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant. En règle générale, cette adsorption donne lieu à un équilibre rapide sauf dans le cas où le phénomène est limité par des étapes de diffusion dans les pores.

L'adsorption physique est complètement réversible, l'équilibre est établi très rapidement, les cycles d'adsorption et de désorption se produisent alternativement sans changement de la nature de l'adsorbant. La chaleur libérée par mole de gaz adsorbé est de l'ordre de 2 à 6 kcal/mol. [20]

III. 1. 2. 2. ADSORPTION CHIMIQUE OU CHIMISORPTION

L'adsorption chimique implique un transfert d'électrons entre l'adsorbât et la surface du solide, il y a formation d'une liaison chimique.

Comme les réactions chimiques, la chimisorption nécessite une énergie d'activation, elle peut avoir lieu à une vitesse appréciable au dessus d'une certaine température. C'est un phénomène spécifique qui dépend de l'affinité particulière entre un adsorbât et un adsorbant.

La chimisorption peut être réversible comme elle peut ne pas l'être, un changement chimique de l'adsorbât est une preuve de la non réversibilité du phénomène de chimisorption. La chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal/mol.[19,20]

III. 1. 3. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES

Les isothermes sont le plus souvent utilisées pour représenter le phénomène d'adsorption. L'examen d'un grand nombre des résultats publiés par différents chercheurs a permis, en 1940, à BRUNAUER, EMMET ET TELLER de proposer cinq types d'isothermes: [19]

III. 1. 3. 1. ISOTHERME DE TYPE I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche monomoléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou à macropores de diamètre inférieur à 25Å, puisque les diamètres des pores sont du même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule d'adsorbant, les pores se remplissent préférentiellement, même aux faibles pressions.[19,20]

III. 1. 3. 2. ISOTHERME DE TYPE II

C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, elle s'obtient dans le cas où les polycouches n'apparaissent que lorsque la surface est entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, la polycouche peut alors se produire et le nombre des polycouches peut être très important. Cette isotherme est obtenue pour les solides peu poreux ou à diamètres supérieurs à 500 Å. [20]

III. 1. 3. 3. ISOTHERME DE TYPE III

Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche monomoléculaire, un tel comportement suggère que la surface n'est pas homogène et que l'adsorption se fait sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

Les isothermes de type I, II et III sont réversibles, la désorption suit le même chemin que l'adsorption. [19]

III. 1. 3. 4. ISOTHERME DE TYPE IV

Elle est assez fréquente et s'obtient pour les solides poreux dont le diamètre varie entre 15 et 1000 Å.

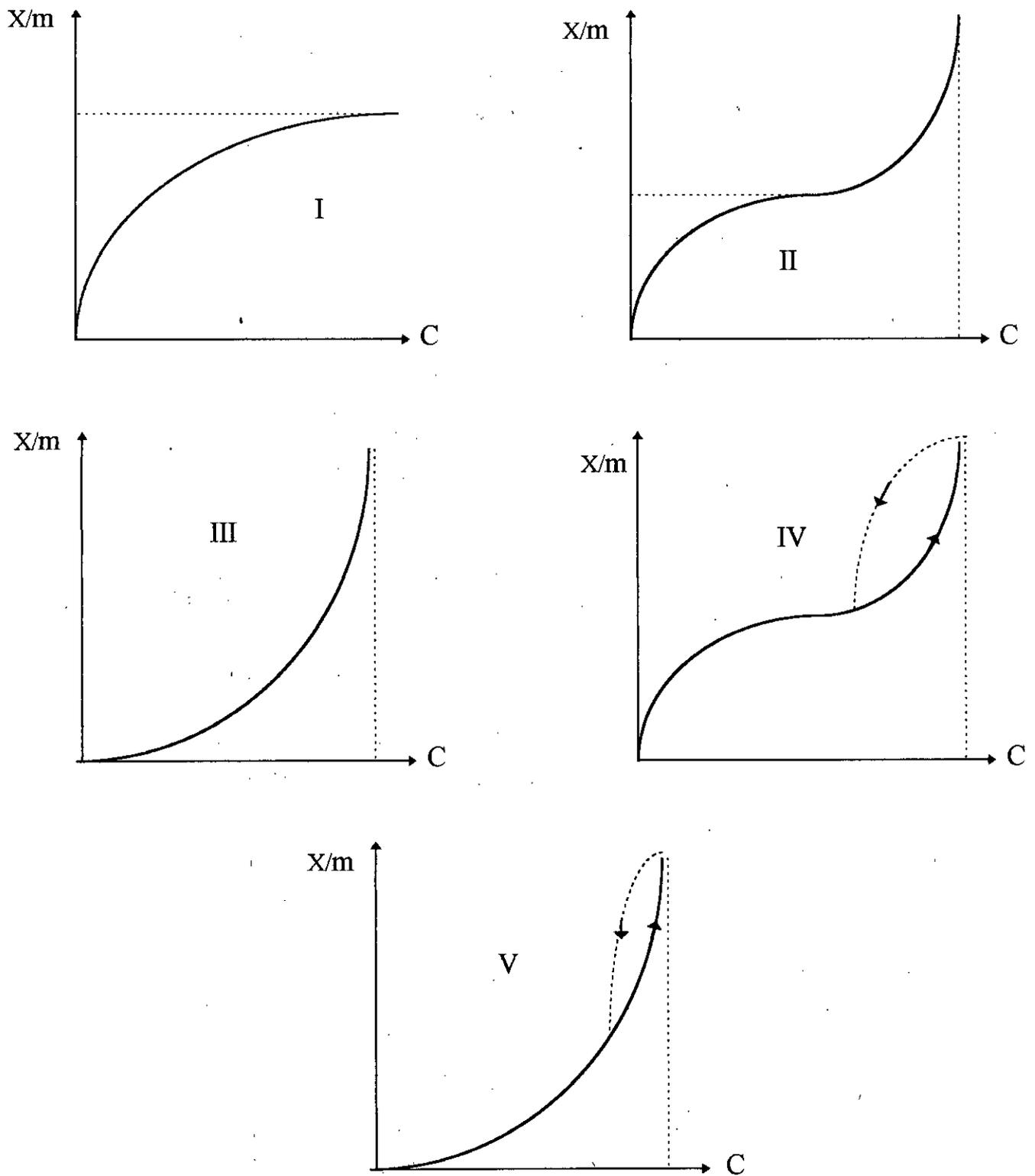
Comme pour l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée, quand la pression augmente il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur de couche à l'intérieur du pore pour former un ménisque. Lorsque les pores sont complètement remplis de liquide, l'adsorption se localise à la surface des grains, faible par rapport à la surface totale des pores, la quantité adsorbée ne varie alors plus beaucoup, d'où la présence d'un palier.

Lors de la désorption, on observe un phénomène appelé "hystérisis", la courbe de désorption ne coïncidant pas avec la courbe d'adsorption. [19,20]

III. 1. 3. 5. ISOTHERME DE TYPE V

Cette isotherme donne aussi, comme l'isotherme de type IV, lieu à une hystérisis, elle est similaire à l'isotherme de 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 caractéristiques de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV. [19]



- figure 1 -[19]

Les isothermes d'adsorption de I à V

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

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

III. 2. ADSORPTION DYNAMIQUE

III. 2. 1. DEFINITION

Parmi les nombreux procédés de traitement, l'adsorption sur colonne s'avère comme étant la plus efficace et aussi la plus économique concernant l'élimination de fines particules de matière organique et de nombreux composés résistants aux procédés conventionnels de traitement. [15]

Le traitement des données expérimentales n'est pas une chose aisée. Les relations permettant une description mathématique quantitative et qualitative se compliquent par le fait que les différents facteurs intervenant dans le processus varient avec le temps et l'espace.

Le dimensionnement d'une unité industrielle ne doit se faire qu'avec l'établissement de ces relations. De plus leurs résolutions nécessitent toujours une étude au laboratoire.

Les méthodes habituellement utilisées sont groupées en deux catégories:

1. La méthode mathématique qui tient compte de tous les phénomènes intervenant dans le processus d'adsorption. Elle consiste en une description mathématique spatiale et temporelle de la distribution de l'adsorbât entre les deux phases.

Elle permet une description complète du mécanisme d'adsorption et une fois que les relations mathématiques sont bien établies, l'influence de divers paramètres peut être prédite.

Mais tenir compte de tous les facteurs intervenant dans le processus est un travail difficile et fastidieux, de plus, la résolution des équations globales nécessite toujours des considérations simplificatrices, ce qui fait que les solutions trouvées sont des cas limites.

2. La méthode expérimentale appelée également Méthode de la Zone de Transfert de Matière. Elle ne tient compte que de l'étape prépondérante c'est-à-dire là où la résistance au transfert de matière est la plus importante. Elle permet une approche mathématique plus simple et tient compte aussi bien des considérations hydrauliques que du déroulement du phénomène d'adsorption. [10]

III. 2. 2. METHODES DE CALCUL

III. 2. 2. 1. METHODE MATHEMATIQUE

La description mathématique du processus se déroulant dans la colonne est donnée par l'équation suivante:

Pour un bilan de matière dans une tranche de la colonne d'épaisseur dy située à une profondeur y de l'entrée:

$$DI \frac{d^2 C}{dy^2} + \frac{d(v.C)}{dy} + \frac{dC}{dt} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{dQ}{dt} = 0$$

DI : Coefficient de diffusion longitudinal.

V : vitesse interstitielle.

ε : porosité du milieu filtrant.

Q : Capacité d'adsorbant.

Et

$DI \frac{d^2 C}{dy^2}$: différence de concentration due à la diffusion longitudinale.

$\frac{d(v.C)}{dy}$: différence de concentration due au flux hydrodynamique.

$\frac{dC}{dt}$: différence de concentration de la phase mobile.

$\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{dQ}{dt}$: quantité adsorbée à la surface de la particule.

Le coefficient de diffusion longitudinal est difficile à obtenir, son existence dépend :

- de la structure de la couche qui n'est pas homogène;
- de la fluctuation de la vitesse;
- de la diffusion moléculaire. [21]

III. 2. 2. 1. METHODE DE LA ZONE DE TRANSFERT DE MATIERE

Ce concept a été élaboré par MICHAELIS pour les lits de résines échangeuses d'ions puis appliqué aux lits d'adsorbants .

C'est une méthode simple et efficace qui permet de trouver rapidement des corrélations pour des systèmes d'adsorption dynamique. Plusieurs hypothèses doivent être au préalable vérifiées pour pouvoir développer ce modèle:

- un lit uniforme;
- un débit volumique et une concentration uniformes pour la phase liquide;

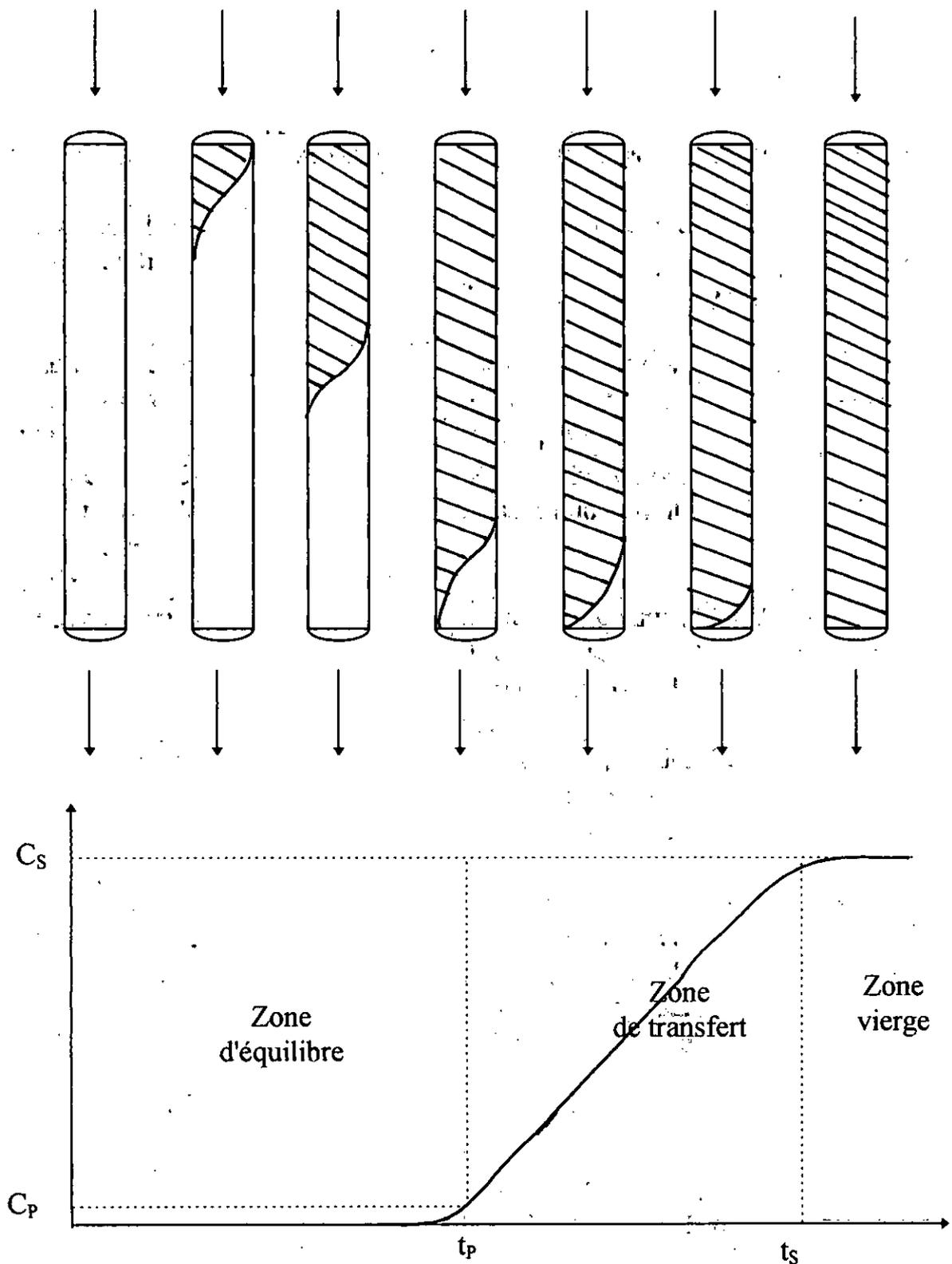
- pas de changement de phase;
- une énergie d'adsorption négligeable;
- pas d'interactions entre molécules adsorbées.

Le principe de fonctionnement d'un lit est schématisé par les figures 1, elles nous montre comment varie la concentration du soluté en fonction du temps et de l'espace.

Les différentes étapes sont:

- a. début de l'opération;
- b. formation de la Z.T.M. C'est la zone où s'effectue le phénomène de transfert entre les deux phases;
- c. déplacement de la Z.T.M, à cette étape le lit se décompose en trois parties:
 1. zone du lit en équilibre avec la zone mobile;
 2. zone de transfert de matière où se déroule le processus;
 3. zone non encore utilisée.
- d. la ZTM a atteint le bas de la colonne et l'analyse de l'effluent indique une concentration notable. On est au point de percée;
- e. C'est la demi saturation du lit
- f. g. On est au point de saturation, la concentration de l'influent est égale à celle de l'effluent.

Après avoir vu le schéma de principe de fonctionnement d'un lit adsorbant, nous avons établi dans le tableau 4 les différentes relations qui nous permettront de caractériser notre système. [21]



-FIGURE 2-[21]
Progression du front de la ZTM à travers un lit d'adsorbant

III. 3. ELIMINATION DES METAUX LOURDS PAR BIOSORPTION

III. 3. 1. DEFINITION D'UNE BIOSORPTION

La biosorption est la propriété que possèdent certaines biomasses microbiennes à accumuler à leur surface les métaux lourds en particulier.

Plusieurs biomasses telles que les champignons, les bactéries et les algues sont l'objet d'un intérêt particulier pour des applications biologiques. [23]

III. 3. 2. LES DIFFERENTS BIOSORBANTS UTILISES

Un nombre important de biosorbants est utilisé pour décontaminer les eaux chargées en métaux lourds particulièrement.

On en distingue :

- Les champignons filamenteux tels que *Rhizopus*, *Mucor*, *Penicillium* et *Aspergillus*;
- Les bactéries telle que *Psodomonas Puptida*;
- Les algues tels que *Salvinia Molesta* et *Spirodeia Polyrhiza*;
- Les levures. [24]

III. 3. 3. QUELQUES RESULTATS EXPERIMENTAUX DE BIOSORPTION DE METAUX LOURDS

Plusieurs types de biosorbants sont utilisés pour décontaminer les eaux chargés en métaux lourds, le cas de quelques champignons est résumé dans le tableau 5.

- Tableau 5- [25]

Biosorption de métaux lourds par diverses espèces de champignons

Organisme	Elément et conditions opératoires (concentration initiale et temps de contact)	Capacité de biosorption en mg/g	Isotherme
Aspergillus niger • non vivant • vivant	Cu, 2.5 mg/l Cu, 2.5 mg/l	1.9 5.0	
A. niger	Cu, 35 mg/l, 1h Cd, 10 mg/l, 1h Au, 10 à 1000 mg/l Ag, 107 mg/l, 2h Cu, 63.5 mg/l, 2h	7.22 3.74 170 22.3 1.8	Freundlich et Langmuir Freundlich Freundlich
A. Oryzae	Zn, 200 mg/l Cu, 6.35 mg/l Cd, 1.1 mg/l, 3h	17.6 13.8 2.2	Langmuir Langmuir
Rhizopus arrhizus	Cr Zn Cd Pb Hg Ag	31 20 30 104 58 54	
Penicillium notatum	Cu Zn Cd	80 23 50	

III. 3. 4. LES EUBACTERIES MYCELIENNES

Le biosorbant que nous avons utilisé au cours de notre travail fait partie des eubactéries mycéliennes.

Ces dernières forment le groupe important des Actinomycètes de l'ordre des Actinomycétales. Certains de leurs caractères les rapprochent des champi-

gnons, en particulier une structure végétative de type mycélium et un cycle de développement très apparenté.

Sur milieux solides, ils forment des colonies de 1 à 4 mm de diamètre présentant un aspect compact, lisse, sec, rugueux, poudreux ou en chou-fleur. Leur contour est arrondi ou échancré. Elles sont le plus souvent pigmentées en jaune-orangé, blanc-crème, violet, rose, vert ou noir.

Les Actinomycètes croissent en l'espace de quelques jours à quelques semaines. Tous sont Gram positifs. Certains sont mésophiles et d'autres thermophiles.

En dépit de ces caractères voisins des champignons, les Actinomycètes sont des bactéries avec une structure interne procaryote, la dimension de leurs cellules (environ 1 µm de diamètre) est celle des bactéries et non des champignons. Ils ont une large distribution dans la nature: air, eau, aliments et sols, ils jouent un rôle important dans les grands cycles biologiques. [26]

Les Actinomycètes sont divisés en quatre groupes dont les Streptomyces, ces derniers ont l'organisation qui se rapproche le plus de celle des champignons, de même que l'aspect morphologique de leurs colonies, ils forment ainsi un vrai mycélium.

Leur intérêt n'a fait que grandir depuis que WAKSMAN, en 1944 a montré qu'une espèce Streptomyces griseus de la famille des oligosaccharides synthétisait un antibiotique actif, la streptomycine. [27]

Actuellement, 60 % des 2500 antibiotiques par des Actinomycètes et la plupart des antibiotiques thérapeutiques disponibles sont produits par des espèces de Streptomyces. [26]

III. 3. 5. STRUCTURE CHIMIQUE DE LA PAROI D'UNE EU-BACTERIE MYCELIENNE

Le phénomène de biosorption étant un phénomène qui a lieu à la surface, c'est donc la paroi de la cellule qui joue un rôle prépondérant.

La paroi est une structure constante chez les procaryotes, sa fonction primaire est d'assurer la viabilité de la cellule et de la protéger des agents extérieurs, de l'environnement. Sa composition lui confère une résistance exceptionnelle.

Chez les procaryotes, la structure rigide de la paroi est déterminée par le peptidoglycane appelé plus communément mucopeptide ou muréine. C'est un hétéropolymère dont la chaîne principale est faite de l'alternance de deux sucres aminés : l'acétylglucosamine et l'acide acétylmuramique. On y rencontre en outre sur des chaînes latérales des acides aminés, il en existe trois majeurs:

- La D- et L-alanine;
- L'acide D-glutamique;
- La L-lysine ou l'acide diaminopimélique.

Les acides techoïques forment 50% de la paroi des bactéries gram⁺, deux types ont été isolés:

- Le polyriptol phosphate;
- Le polyglycérol phosphate.

Il existe également les oses simples tels que le glucose et le mannose ainsi que des lipides présents en faible quantité et parfois même absents. La paroi GRAM⁺ est épaisse de 20 à 80 nm et offre un aspect homogène. [15,28]

III. 3. 6. MECANISMES DE BIOSORPTION

Selon le biosorbant utilisé, plusieurs mécanismes de biosorption sont proposés:

a. Cas des champignons

Un champignon est un eucaryote défini par une structure filamenteuse appelée "mycelium", elle forme la partie végétative des champignons qui les différencie des autres organismes. Sa paroi contient une forte proportion d'une substance nommée chitine ou chitosane ainsi que des groupements anioniques.

Le mécanisme de biosorption a été étudié de manière approfondie sur la biomasse fongique *Rhizopus arrhizus* dans le cas particulier de l'uranium et du thorium. La complexité de la biosorption réside dans le fait qu'elle fait intervenir plusieurs phénomènes tels que la complexation, l'échange d'ions, l'adsorption, ...

Dans ce cas, deux hypothèses ont été formulées

1. Cas du *Rhizopus arrhizus* / uranium où la biosorption fait intervenir trois processus:

- processus A: formation d'un complexe entre l'uranium et la chaîne de chitine de la paroi cellulaire du champignon, l'amine de chaque chitine est supposé être le site actif de la coordination de l'uranium
- processus B: adsorption de l'uranium sur la paroi
- processus C: hydrolyse du complexe chitine / uranium formé durant le processus A.

2. La deuxième hypothèse est donnée dans le cas du système *Rhizopus arrizus* / thorium, elle fait intervenir deux processus:

- processus A: formation d'un complexe entre le thorium et l'amine de la chitine présent dans la paroi cellulaire;
- processus B: adsorption du thorium hydrolysé sur la couche extérieure de la paroi cellulaire du champignon.

Ces deux processus apparaissent indépendamment, contrairement au système *Rhizopus arrizus* / uranium.

Les sites actifs de la paroi des champignons sont: l'amine de la chitine, la chitosane, les polysaccharides ainsi que des groupements anioniques.

La biomasse *Rhizopus arrizus* a été également utilisée pour adsorber d'autres métaux lourds tels que le zinc, le cadmium et le plomb.[29, 30]

b. Cas des bactéries

Les bactéries sont des procaryotes, ce sont les plus petits organismes connus doués de métabolisme capables de croître et de se diviser au dépend de substances nutritives. On en distingue les bactéries GRAM⁺ et GRAM⁻ selon la composition de leur paroi.

Dans le cas des bactéries GRAM⁺, la capacité d'adsorption est élevée du fait que la paroi a une forte densité de charge de peptidoglycane responsables de l'adsorption et de la complexation des métaux, en particulier des cations métalliques divalents.

Dans le cas particulier du *Bacillus subtilis*, le mécanisme consiste en une adsorption, une complexation et une précipitation des métaux dans la paroi cellulaire, l'acide teichoïque étant un site d'adsorption important. Les protéines sont également efficaces pour la complexation des métaux.

c. Cas des actinomycètes

Comme tous les Actinomycètes sont GRAM⁺, le mécanisme de biosorption de ces derniers est équivalent à celui des bactéries GRAM⁺ détaillé ci-dessus.[26]

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV

ETUDE DU BIOSORBANT "STREPTOMYCES RIMOSUS"

IV. 1. PRESENTATION ET DESCRIPTION DU BIOSORBANT

IV. 2. TRAITEMENT PHYSIQUE DU BIOSORBANT

IV. 3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU BIOSORBANT

IV. 4. TRAITEMENT CHIMIQUE DU BIOSORBANT

**IV. 5. ANALYSE DU BIOSORBANT PAR INFRA-ROUGE A
TRANSFORMEE DE FOURIER**

IV. 6. CULTURE DU BIOSORBANT

**IV. 7. EVOLUTION DU pH D'UNE SUSPENSION BIOSOR-
BANT/EAU DISTILLEE**

IV. 1. PRESENTATION ET DESCRIPTION DU BIOSORBANT

Le biosorbant utilisé lors de notre étude "*Streptomyces rimosus*" nous parvient de l'unité de fabrication des antibiotiques "SAIDAL" de Médéa, il est utilisé pour la production de "l'oxytétracycline", il est ensuite rejeté puis brûlé.

Nous avons récupéré une partie du biosorbant rejeté au mois de Mars 1997.

A l'état brut, il est sous forme de feuillets superposés de couleur marron, friables et sentant le moisi.

Pour l'utiliser, il a fallu lui faire subir des traitements physiques (lavage, séchage et broyage) et un traitement chimique à la soude.

IV. 2. TRAITEMENT PHYSIQUE DU BIOSORBANT

Le traitement consiste en plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à disparition de la couleur noire, il est ensuite séché à l'étuve à une température de 50°C pendant 48 heures puis broyé et tamisé pour obtenir des grains de diamètre compris entre 0.560 et 0.710mm, nous avons opté pour cette granulométrie étant donné qu'elle a été optimisée lors des travaux antérieurs. [15]

IV. 3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU BIOSORBANT

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption des ions métalliques Zn(II) sur le "*S. rimosus*", il est nécessaire de déterminer les caractéristiques physico-chimiques du biosorbant, parmi elles, on note l'humidité, la masse volumique réelle, la masse volumique apparente, le volume poreux total, la porosité et la surface spécifique.

La méthode de détermination de chacun de ces paramètres est donnée dans l'annexe I.

Les résultats des caractéristiques physico-chimiques du "*S. rimosus*" sont rassemblés dans le tableau 5.

**-Tableau 5 -
Les caractéristiques physico-chimiques du "*streptomyces rimosus*"**

PROPRIETES	VALEURS
Humidité, en %	4.00
Masse volumique réelle, en g/cm ³	0.93
Masse volumique apparente, en g/cm ³	0.53
Porosité, en %	22
V.P.T ⁽¹⁾ , en cm ³ /g	0.81

(1):volume poreux total

IV. 4. TRAITEMENT CHIMIQUE DU BIOSORBANT

Le traitement par NaOH consiste à générer d'autres sites actifs sans modification de la structure de la paroi.

Ainsi, la capacité d'adsorption du Zn(II) par la biomasse mycélienne "*Rhizopus arrhizus*" a augmenté la capacité d'adsorption du zinc de 4.7 mg/g à 27.3 mg/g après traitement par NaOH 0.1N.[30]

D'après la littérature, c'est le traitement appliqué à la majorité des biomasses mycélienne.

Nous envisageons de traiter notre biomasse de la même façon avec différentes teneurs en NaOH.

IV. 5. ANALYSE DU BIOSORBANT PAR INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

L'analyse du "*S. rimosus*" par spectroscopie IR a été effectuée à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de FOURIER de type PHILIPS ANALYTICAL PU 9800 réalisé à l'I.N.I.T.A.

La méthode a consisté à réduire la biomasse en une poudre très fine et à la mélanger intimement avec une poudre transparente de KBr à une concentration inférieure ou égale à 1% en masse jusqu'à obtenir une pastille. Il faut noter que l'analyse de la biomasse par spectroscopie est faite après lavage et séchage de celle ci.

Deux spectres IR ont été obtenus:

Spectre I:

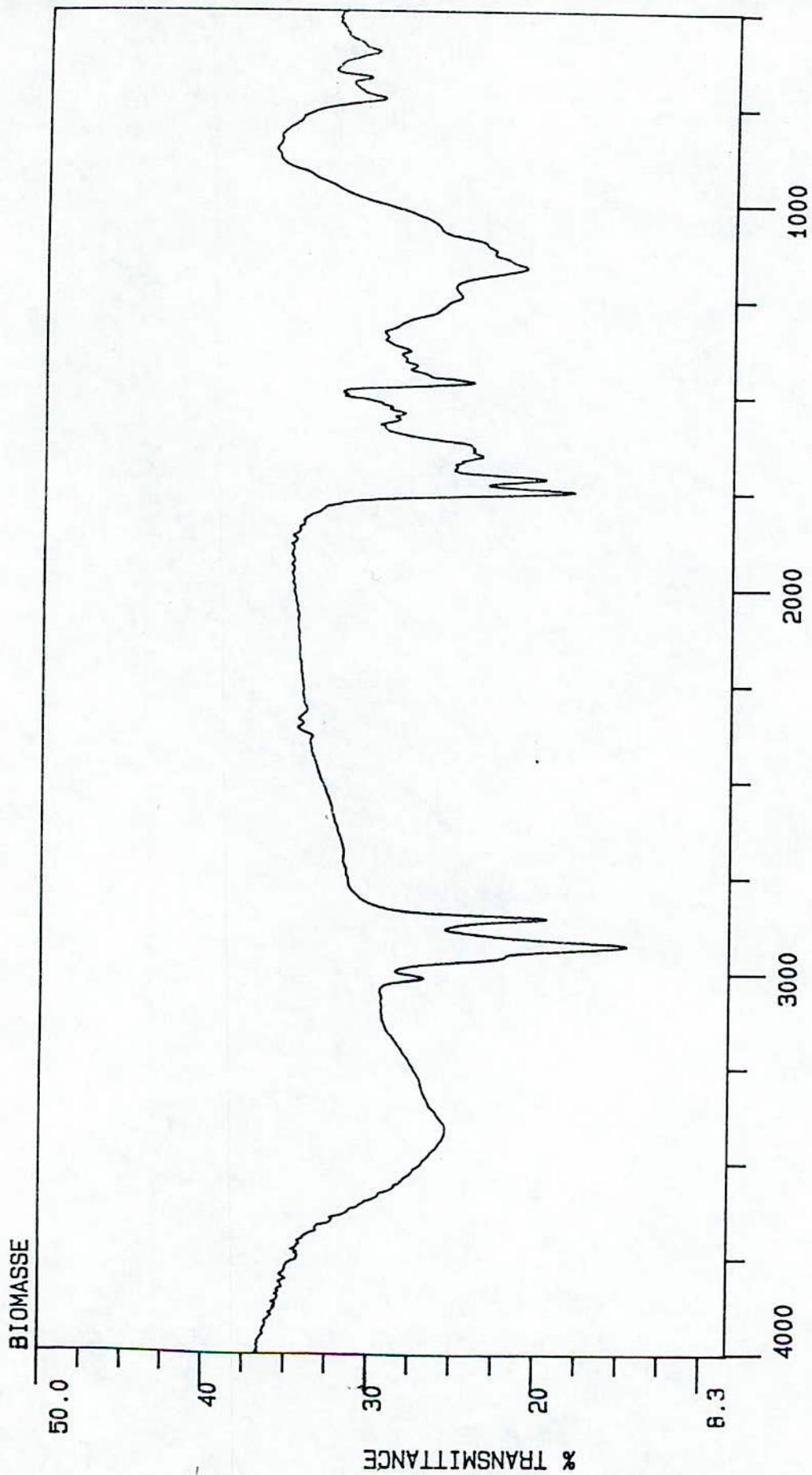
Il représente la biomasse à l'état brut (non traitée chimiquement par NaOH). Le spectre présente plusieurs pics, ces derniers révèlent la présence en surface de plusieurs groupements. Les résultats d'identification de ces pics sont rassemblés dans le tableau n° 6.

Spectre II:

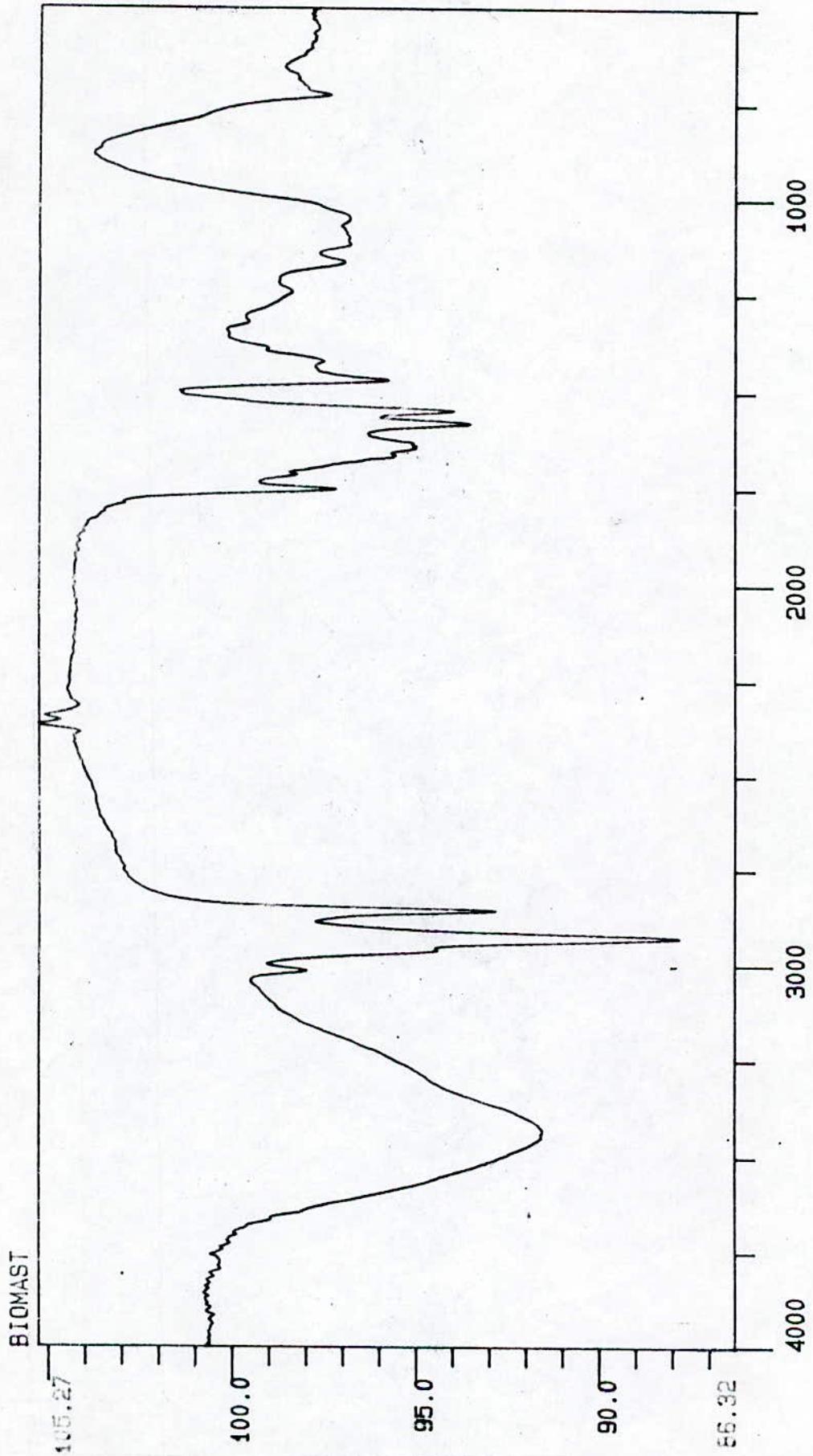
Il représente la biomasse traitée par NaOH(0.1N) en mode batch. Le spectre présente plusieurs pics, ces derniers révèlent la présence sur la surface du biosorbant de plusieurs groupements qui sont après leur identification identiques à ceux obtenus sur la biomasse à l'état brut.

De ces premiers résultats, nous concluons que:

1. Notre biomasse "*S. rimosus*" est constituée principalement de fonctions organiques telles que: alcanes, amines, cétones aldéhydes, acides carboxyliques et alcènes.
2. Le traitement chimique par NaOH ne modifie pas la structure surfacique (les sites) du biosorbant.



-Spectre I -
Spectre IRTF du "S. rimosus" à l'état brut



-Spectre II -
Spectre IRTF du "*S. rimosus*" traité avec du NaOH 0,1N

**- Tableau 6 -
Identification des spectres IRTF**

Biomasse brute et traitée par NaOH (0.1N)		Différence	
Nombre d'onde en cm^{-1}	Identification probable	Biomasse brute	Biomasse traitée
3300 - 3500	<p>ν-OH (alcool et phénol)</p> <p>ν-N-H (amines primaires et secondaires)</p> <p>ν-O-H⁺ (acide carboxylique)</p>	pic à faible intensité	pic à forte intensité
2800 - 3200	<p>ν-C-H (alcane)</p> <p>ν=C-H (éthylénique)</p> <p>ν≡C-H (acétylénique)</p> <p>ν=C-H (aromatique)</p> <p>ν-C-H (aldéhyde)</p>		
1700 - 1750	<p>ν-C=O (cétone)</p> <p>ν-C=O (aldéhyde)</p> <p>ν-C=O (ester)</p> <p>ν-C=O (acide)</p>	2 pics intenses	<p>pic à forte intensité</p> <p>pic à faible intensité</p>
1500 - 1700	<p>δ-N-H (amine)</p> <p>ν-C=C (éthylénique)</p>	pic à faible intensité	pic à forte intensité
1400 - 1500	<p>δ-CH₂ (alcane)</p> <p>ν C=C (aromatique)</p> <p>δ-OH (acide)</p>		
1200 - 1300	O-C-O		

IV. 6. CULTURE DU BIOSORBANT

Au cours de notre travail, nous nous sommes intéressés à la partie micro-biologique de notre biomasse. L'analyse fongique du "*S. rimosus*" a été effectuée sur deux milieux de culture différents.

Notre objectif est d'obtenir du mycelium rhizomorphique, vigoureux, sur des milieux nutritifs de composition différente, afin de sélectionner le milieu le plus favorable à la multiplication et au bon développement de la masse mycélienne d'une part et de pouvoir affirmer d'autre part si notre biosorbant est une matière morte ou vivante.

Méthode de travail

Nous avons adopté la procédure suivante:

1. Préparation de la suspension

Nous pesons 10g de notre biosorbant et nous l'introduisons dans une fiole stérile de 100ml. Nous ajoutons de l'eau distillée et on ferme avec un coton stérile. Nous procédons ensuite à l'agitation magnétique de la suspension pendant 30mn, et ce pour bien l'homogénéiser, elle correspond alors à la solution mère de 10^{-1} .

2. Préparation des dilutions

Tout d'abord, nous procédons à la numérotation des tubes à essais de 1 à 6 contenant chacun 9ml d'eau distillée stérile. Sans laisser décanter la solution mère (10^{-1}) et à l'aide d'une pipette graduée stérile, nous prélevons 1ml qu'on transfère dans le tube n°1 qui correspond à la dilution 10^{-2} , nous continuons ainsi de suite l'opération de manière à obtenir des dilutions de plus en plus grandes jusqu'à la dilution 10^{-7} contenue dans le tube n°6. Il est évident que toutes ces manipulations se font dans la zone stérile d'un bec Bunsen.

3. Préparation des milieux de culture

Pour réaliser cette expérimentation, nous avons utilisé deux milieux de culture différents:

1°milieu: Gélose nutritive provenant de l'Institut Pasteur d'Alger.

2°milieu: milieu "CZAPECK"

D'après RAPPILY(1968) et LARPENT & LARPENT- GOURGAND(1985) [], le milieu CZAPECK est un milieu standard, il favorise la croissance d'un grand nombre de champignons saprophytes.

Nous l'avons préparé au laboratoire de la manière suivante:

Nous faisons dissoudre 20g d'Agar-Agar au bain Marie dans 500ml d'eau distillée. Nous ajoutons 2g de nitrates de sodium, 1g de phosphate de potassium dipotassique (K_2HPO_4), 0.5g de sulfate de magnésium ($MgSO_4,7 H_2O$), 0.5g de chlorure de potassium, 0.01g de sulfate ferreux ($FeSO_4,7 H_2O$) et 30g de saccharose puis nous ajustons à 1000ml avec de l'eau distillée.

Nous fermons la fiole avec du coton et nous homogénéisons la suspension à l'aide d'un agitateur magnétique muni d'une plaque chauffante, le milieu ainsi préparé est autoclavé à 120°C pendant 20mn.

4. Coulage des boîtes de Pétri

Une fois que la température du milieu de culture est relativement basse (environ 45°C), nous procédons au coulage des boîtes de Pétri stériles près de la flamme d'un bec Bunsen. Nous soulevons légèrement le couvercle de la boîte et nous versons instantanément 15 à 20ml de milieu de culture jusqu'à couvrir tout le fond de la boîte et nous refermons aussitôt pour éviter toute contamination bactérienne.

5. Ensemencement

Nous avons utilisé trois boîtes par dilution. Nous marquons les boîtes en indiquant le numéro de la dilution ainsi que la date d'ensemencement.

A partir de chaque suspension-dilution et à l'aide d'une pipette graduée stérile, nous prélevons 0.1ml (2 gouttes) que nous déposons dans la boîte correspondante en prenant soin de bien homogénéiser les dilutions et de changer de pipette à chaque utilisation. La quantité versée sur le milieu gélosé est étalée à l'aide d'un étaloir stérile.

6. Incubation

Les boîtes ainsi ensemencées sont mises à incuber dans une étuve à une température variant entre 25 et 28°C jusqu'à apparition de colonies mycéliennes. Nous procédons alors à leur dénombrement et à leur isolement.

Résultats et interprétations

Dans les deux milieux de culture, nous avons vu apparaître des colonies mycéliennes, le développement mycélien est plus prononcé dans le milieu CZAPECK que dans le milieu gélose nutritive.

Nous pouvons conclure, à partir des résultats obtenus que le "S. rimosus" est bien une matière vivante.[30,31]

En ce qui concerne l'identification des germes, le travail fera l'objet de recherches au niveau du laboratoire de biotechnologie de l'ENP.

IV. 7. EVOLUTION DU pH D'UNE SUSPENSION BIOSORBANT/EAU DISTILLEE

Dans un système en mode batch, nous nous sommes intéressés à la détermination de l'évolution du pH au cours du temps pour différents pH initiaux de la solution de biomasse (à une suspension de 0.3%), et ce, dans les conditions suivantes:

Volume de la solution, $V=100$ ml.

Quantité de biomasse, $m_{\text{bio}}=0.3$ g.

Vitesse de rotation, $w=250$ t.p.m.

Température égale à celle ambiante, T=20°C.

L'ajustement du pH initial de l'eau distillée a été réalisé à l'aide de solutions HCl (0.1N) et NaOH (0.1N).

La variation du pH de la solution de biomasse en fonction du temps est illustrée sur la figure 3.

Nous pouvons de cette figure constater que:

1. Pour des valeurs de pH initiales basiques variables entre 7 et 8, le pH diminue pour atteindre une valeur proche de 5.
2. Pour des valeurs de pH initiales acides variables entre 4 et 6, le pH diminue pour atteindre une valeur proche de 4.
3. Pour un pH très acide, le pH ne change pas, il est de 3.

De ces résultats, nous pouvons conclure que quelque soit le pH initial de la suspension de biomasse (variable entre 3 et 8), on observe une diminution du pH au cours du temps vers des valeurs de pH acides. Nous pouvons ainsi affirmer que notre "S. rimosus" possède un caractère acide.

Ce résultat est confirmé par le spectre IR de la biomasse mettant en évidence la présence de groupements acides carboxyliques et aminés.

Ainsi, le traitement chimique par NaOH consistera donc à neutraliser les ions H⁺ libérés par la biomasse dans la phase adsorbât (eau). Il se produit les réactions suivantes:

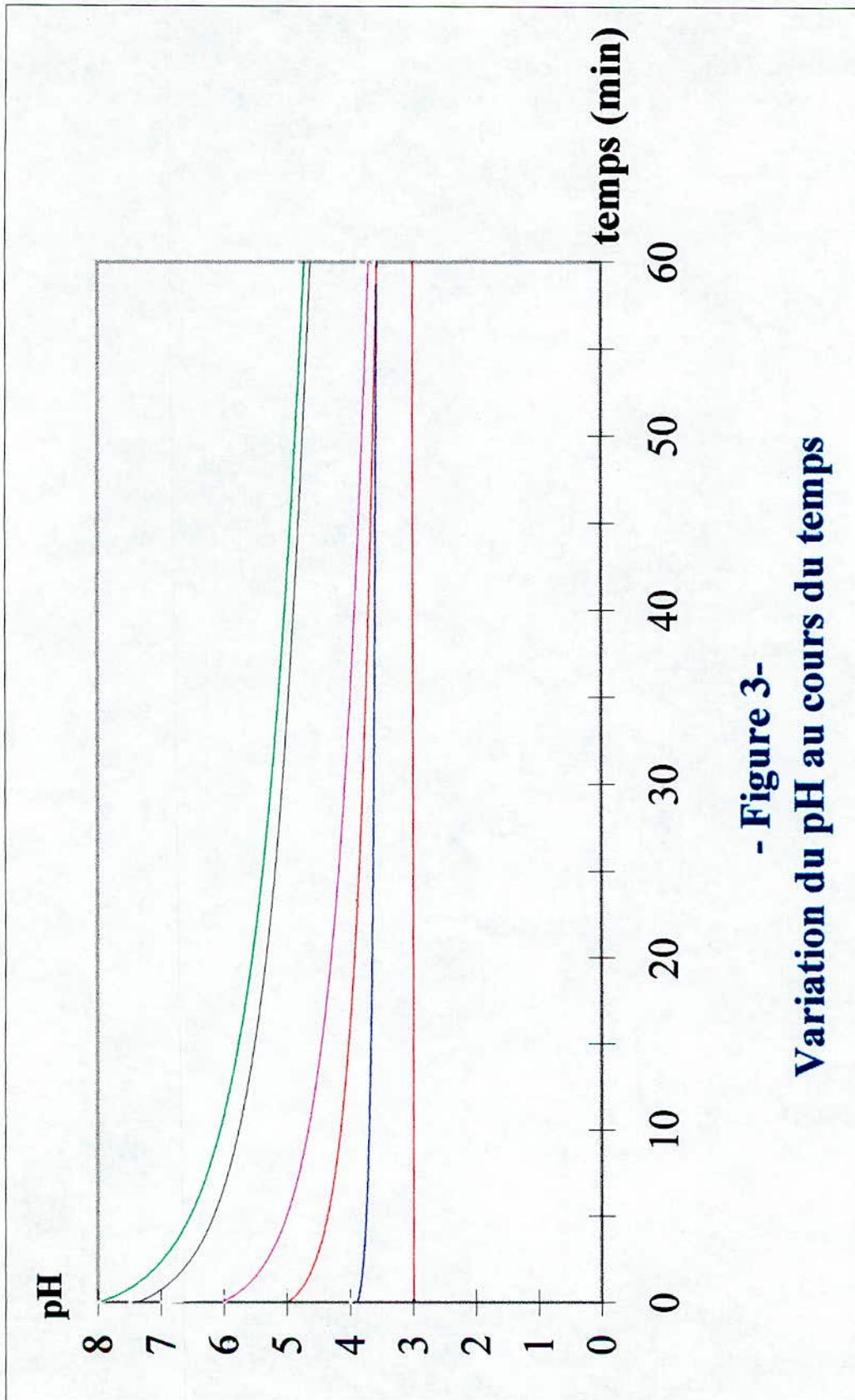
Acidification de la phase adsorbât:



Neutralisation de la phase adsorbât:



Nous en concluons qu'effectivement le traitement chimique ne modifie pas la structure externe du biosorbant, mais élimine les interférences et les effets répulsifs entre les ions H⁺ et les ions métalliques Zn(II) au cours de l'adsorption.



- Figure 3-
Variation du pH au cours du temps

CHAPITRE V

MONTAGES EXPERIMENTAUX ET METHODOLOGIE DE TRAVAIL

V. 1. ADSORPTION EN MODE BATCH

V. 2. ADSORPTION CLASSIQUE SUR COLONNE DE REFERENCE

V. 3. ELECTROSORPTION

V. 4. METHODE D'ANALYSE DU ZINC

Les études d'adsorption sont effectuées sur des eaux chargées artificiellement en zinc par ajout de $ZnCl_2$ à des concentrations désirées.

V. 1. ADSORPTION EN MODE BATCH

L'adsorption en mode batch est effectuée dans un becher contenant la solution de $ZnCl_2$ et le biosorbant, l'agitation mécanique est assurée par un agitateur de type IKAMAG RET à une vitesse de rotation de 250 t.p.m.

Périodiquement, on prélève des échantillons pour l'analyse du zinc et la mesure du pH, cette dernière est effectuée par un pH-mètre de type PHYWE.

Toutes les expériences sont réalisées à température ambiante.

V. 2. ADSORPTION CLASSIQUE SUR COLONNE DE REFERENCE

La cellule d'adsorption, cellule de référence, est représentée sur la figure n° 4, montée en système fermé. C'est une colonne en Néoprène de diamètre intérieur de 1.5 cm et d'une hauteur de 20 cm. L'alimentation se fait de haut en bas par une solution de zinc et à débit maintenu constant à l'aide d'une pompe péristaltique WATSON MARLOW 503 U.

La préparation de la manipulation se fait dans l'ordre chronologique suivant:

1. Peser le biosorbant correspondant à la hauteur du lit voulue.
2. Remplir la colonne avec cette quantité.
3. Alimenter la colonne avec la solution synthétique de zinc jusqu'à ce qu'une hauteur constante se forme pour un débit volumique constant.
4. Prendre périodiquement un échantillon pour l'analyse du zinc et la mesure du pH.

V. 3. ELECTROSORPTION

La cellule d'électrosorption est représentée sur la figure n° 5 en système fermé. La cellule est une colonne en acier inoxydable de diamètre intérieur 1.5cm et d'une hauteur de 20cm remplie d'un lit d'adsorbant.

Les électrodes constituant notre cellule sont:

- La colonne en acier inoxydable qui joue le rôle d'électrode de travail, caractérisée par un potentiel E_{col} / E_{cs} (potentiel de l'électrode au calomel saturé pris comme électrode de référence), l'électrode de référence placée à l'extérieur de la cellule est reliée à la colonne par un pont salin.
- La tige en acier inoxydable placée au centre de la colonne joue le rôle de la contre-électrode ou d'électrode auxiliaire.

- Le potentiel de l'électrode de travail est régulé à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL type PRT 20-2X, ce potentiel est lu sur un millivoltmètre de type METROHM HERISAU E 510.

Le courant I et la différence de potentiel U_p entre les deux électrodes (colonne et tige) sont lus directement sur le potentiostat.

L'alimentation se fait de haut en bas par une solution de zinc avec application d'un potentiel constant et d'un débit maintenu constant à l'aide de la même pompe utilisée lors de l'adsorption classique.

La composition du pont salin de jonction et son mode de préparation sont comme il suit:

- 2 g d'Agar-Agar.
- 10 g de nitrate d'ammonium.
- 25 ml d'eau distillée.

Chauffer doucement le mélange et agiter jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse, remplir un tube en U de cette solution.

V. 4. METHODE D'ANALYSE DU ZINC

On effectue des prélèvements à intervalles réguliers de la solution à analyser, ces échantillons sont filtrés à l'aide d'un papier filtre, dilués puis acidifiés avec quelques gouttes d'acide nitrique 0.5 M avant d'être analysée par S.A.A. (Spectrométrie d'absorption atomique).

La présentation de la méthode est donnée dans l'annexe II.

Les échantillons ont été analysés au niveau de l'institut de chimie à l'U.S.T.H.B., laboratoire de valorisation des minéraux, sur un appareil de type PERKIN-ELMER 2280.

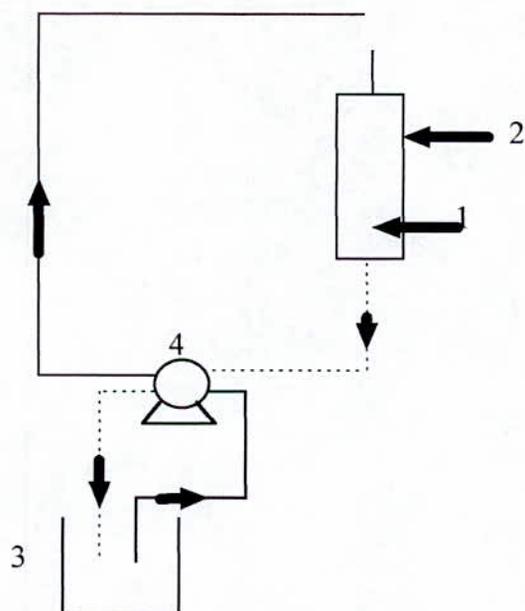


Figure 4 : La cellule d'adsorption, cellule de référence

1. Biosorbant, 2. Colonne en néoprène, 3. Réservoir de sortie de l'eau et réservoir d'entrée d'alimentation, 4. Pompe péristaltique.

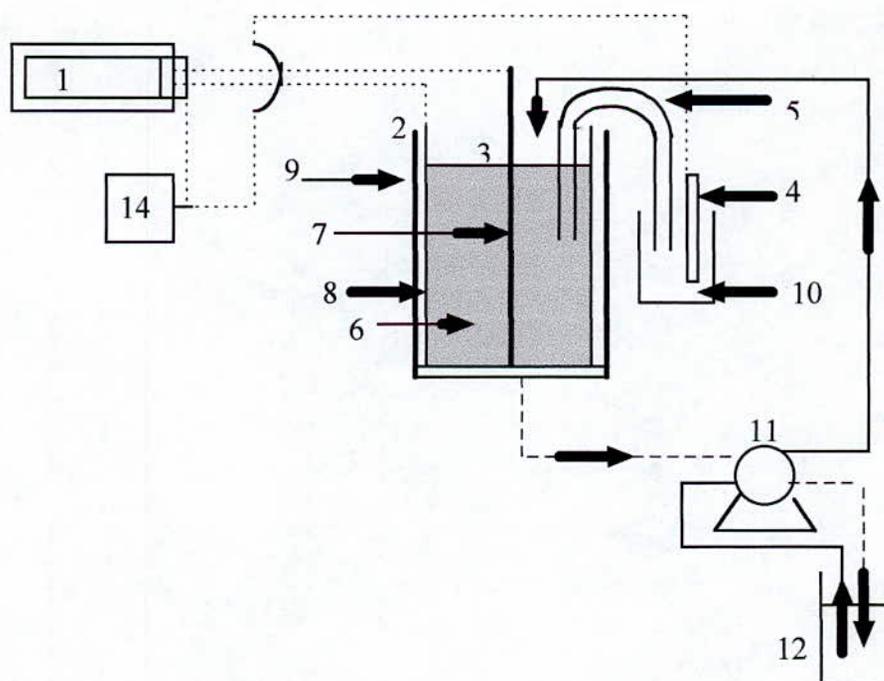


Figure 5 : La cellule d'électrosorption

1. Potentiostat, 2. Electrode de travail, Electrode auxiliaire, 4. Electrode de référence au calomel saturé, 5. Pont salin, 6. Biosorbant (S.r), 7. Tige en inox (électrode auxiliaire, 8. Colonne en inox, 9. Colonne en néoprène, 10. Solution de KCl (3M), 11. Pompe péristaltique, 12. Réservoir de sortie de l'eau et Réservoir d'entrée d'alimentation, 14. Voltmètre

CHAPITRE VI

PRESENTATION DES RESULTATS ET INTERPRETATIONS

VI. 1. AMELIORATION DE LA CAPACITE D'ADSORPTION DU ZINC SUR LE "S. rimosus" PAR TRAITEMENT CHIMIQUE

VI. 1. 1. METHODE DE TRAITEMENT CHIMIQUE EN MODE BATCH

VI. 1. 1. 1. CONDITIONS DE TRAITEMENT

VI. 1. 1. 2. CONDITIONS DE LAVAGE

VI. 1. 1. 3. ESSAIS D'ADSORPTION

VI. 1. 1. 4. COMPARAISON DES RESULTATS ET INTERPRETATION

VI. 1. 2. METHODE DE TRAITEMENT CHIMIQUE EN COLONNE DE REFERENCE

VI. 1. 2. 1. CONDITIONS DE TRAITEMENT

VI. 1. 2. 2. CONDITIONS DE LAVAGE

VI. 1. 2. 3. ESSAIS D'ADSORPTION

VI. 1. 2. 4. COMPARAISON DES RESULTATS ET INTERPRETATION

VI. 2. INFLUENCE DU DEBIT VOLUMIQUE SUR LA CAPACITE D'ADSORPTION SUR COLONNE DE REFERENCE

VI. 3. AMELIORATION DE LA CAPACITE D'ADSORPTION DU ZINC SUR LE "S. RIMOSUS" PAR APPLICATION DU POTENTIEL ELECTRIQUE

VI. 1. AMELIORATION DE LA CAPACITE D'ADSORPTION DU ZINC SUR LE "S. RIMOSUS" PAR TRAITEMENT CHIMIQUE

VI. 1. 1. METHODE DE TRAITEMENT CHIMIQUE EN MODE BATCH

La méthode de traitement chimique que nous avons proposé consiste en ces différentes étapes:

1. Traitement chimique en mode batch du biosorbant à différentes teneurs en NaOH en mode batch.
2. Récupération du biosorbant par filtration classique puis lavage à l'eau distillée.
3. Séchage du biosorbant pour suivre la cinétique d'adsorption.

Dans ce qui suit, nous détaillerons chaque étape en apportant les résultats obtenus.

VI. 1. 1. 1. CONDITIONS DE TRAITEMENT

Le biosorbant subit un traitement chimique à différentes teneurs en NaOH pour un rapport biomasse/solution de NaOH maintenu constant $r = 10\text{g/l}$ (rapport optimisé lors des travaux précédents [15]), dans les conditions opératoires suivantes:

Volume de la solution = 200ml

$m_{\text{bio}} = 2\text{g}$

$w = 250 \text{ t.p.m.}$

temps de contact = 30 min

$T = 25^\circ\text{C}$

Teneurs en NaOH variables: 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} et 1N

Lors du traitement, on observe une forte coloration de la solution.

VI. 1. 1. 2. CONDITIONS DE LAVAGE

Après traitement, le biosorbant est récupéré par filtration sous vide de la suspension qui a duré près de 24h puis lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition totale de la couleur noire et enfin séché à l'étuve à 50°C pendant 2h.

Le traitement par NaOH 1N a complètement dissous la biomasse en la réduisant à l'état de boue, la filtration n'a pas pu se faire à cause du colmatage du filtre, nous n'avons donc pas pu récupérer le biosorbant pour étudier l'efficacité d'adsorption, quoique la littérature [23] révèle que la teneur optimale 1N améliore la capacité d'adsorption du Zn(II) sur plusieurs types de biosorbants.

Nous avons observé que cette méthode de traitement modifie énormément la granulométrie du biosorbant et crée une perte de masse élevée en fonction de la teneur en NaOH.

Après séchage, nous avons calculé les pertes de masse, les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 7.

- Tableau 7 -
Pertes de masse en biomasse en fonction des teneurs en NaOH

Teneur en NaOH (N)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	1
perte de masse (en%)	34.72	28	5.67	/

La perte de masse augmente avec la teneur en NaOH

VI. 1. 1. 3. ESSAIS D'ADSORPTION

Nous avons effectué une adsorption en mode batch après chaque traitement par NaOH dans les conditions opératoires suivantes:

$$[\text{Zn(II)}]_0 = 48\text{mg/l (correspondant à } 100\text{mg/l de ZnCl}_2)$$

$$\text{pH}_0 = 6$$

$$V_{\text{sol}} = 500\text{ml}$$

$$m_{\text{bio}} = 1.5\text{g}$$

$$w = 250 \text{ t.p.m.}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$R = 3 \text{ g/l}$$

$R=3 \text{ g/l}$ est le rapport biosorbant / solution de Zn(II) maintenu constant pour toutes les opérations d'adsorption en mode batch, rapport optimisé lors des travaux précédents. []

Le temps de contact a été de 4h.

Des échantillons ont été prélevés pour la mesure de la concentration résiduelle en Zn(II) et du pH.

Les évolutions de la concentration résiduelle en Zn(II) et du pH en fonction du temps, pour chaque teneur en NaOH sont représentées sur les figures n° 7, 8 et 9.

Afin de mieux visualiser l'efficacité d'adsorption des ions Zn(II), nous avons effectué une adsorption sur une biomasse non traitée, la cinétique d'adsorption est donnée par la figure n° 6.

VI. 1. 1. 4. RESULTATS ET INTERPRETATION

Des figures 6, 7, 8 et 9, nous constatons:

- qu'il y a adsorption des ions Zn(II) sur le "S. rimosus" dans les deux cas (biomasse traitée et non traitée chimiquement).
- qu'il y a variation du pH en fonction du temps à différents teneurs en NaOH, les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure n° 10.

Sans traitement chimique, le pH de la solution diminue de 6 jusqu'à des valeurs acides de pH=3.5.

Avec traitement chimique, le pH varie légèrement de 6 à 7 .

Quelle que soit la teneur en NaOH, il y a adsorption des ions Zn(II) durant les 20 premières minutes comme le montre la figure n° 11, un palier se forme à partir de 120min, il représente la concentration résiduelle du Zn(II) dans la solution.

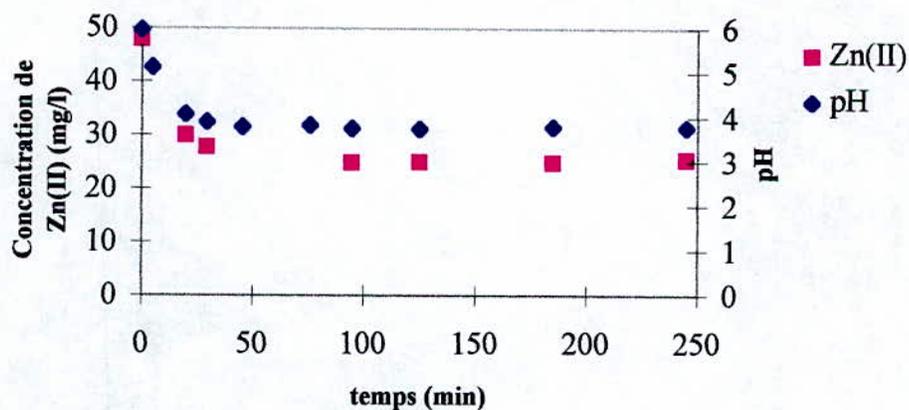
L'évolution du pH de la solution influe sur l'adsorption du Zn(II) sur le "S. rimosus". En effet, l'adsorption est meilleure lorsque le pH de la solution varie entre 5 et 6, mais dès que le milieu devient acide (entre 3 et 4), l'adsorption s'arrête et c'est la désorption qui est favorisée.

Nous en concluons que le traitement par NaOH neutralise les ions H⁺ libérés par le biosorbant et diminue ainsi les interférences et la compétition entre les ions H⁺ et les cations métalliques Zn(II) présents dans la solution favorisant ainsi l'adsorption.

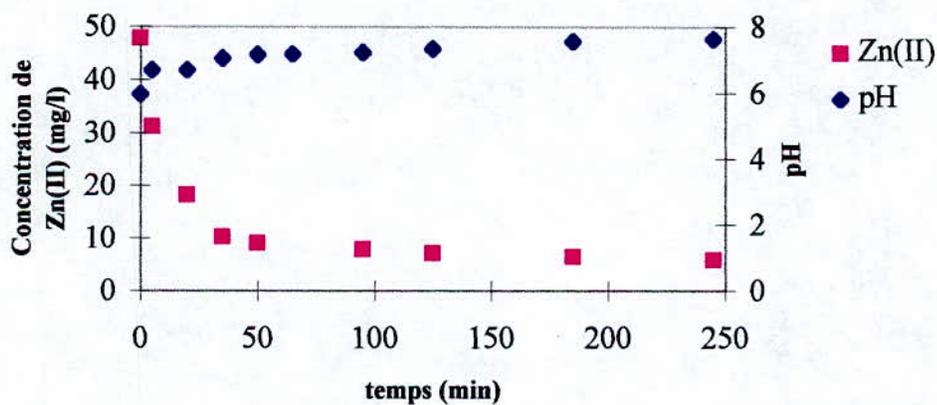
L'efficacité d'adsorption sur une biomasse traitée par NaOH 0.1N est supérieure à celle obtenue pour les autres teneurs, cependant, la perte de masse est la plus grande (34.72%), un compromis doit donc être fait pour avoir le meilleur rapport (capacité d'adsorption / masse d'adsorbant à utiliser).

Le calcul de la capacité d'adsorption montre que le traitement chimique avec NaOH 0.1N du "S. rimosus" augmente de 78% par comparaison à l'adsorption sans traitement chimique.

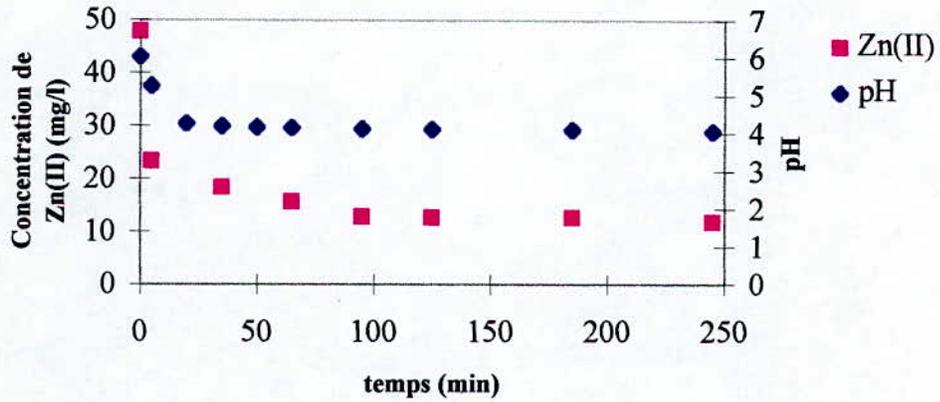
Ce résultat est bien illustré sur l'histogramme n° 1.



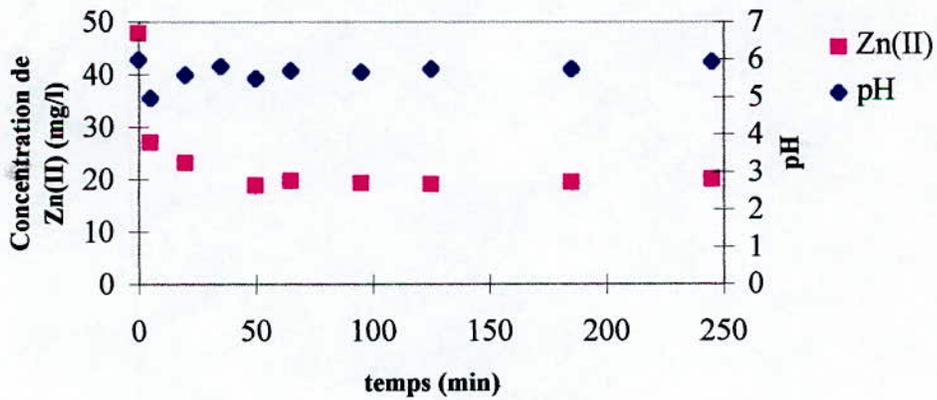
- Figure 6 -
Evolution de la concentration en Zn(II) et du pH pour la biomasse non traitée



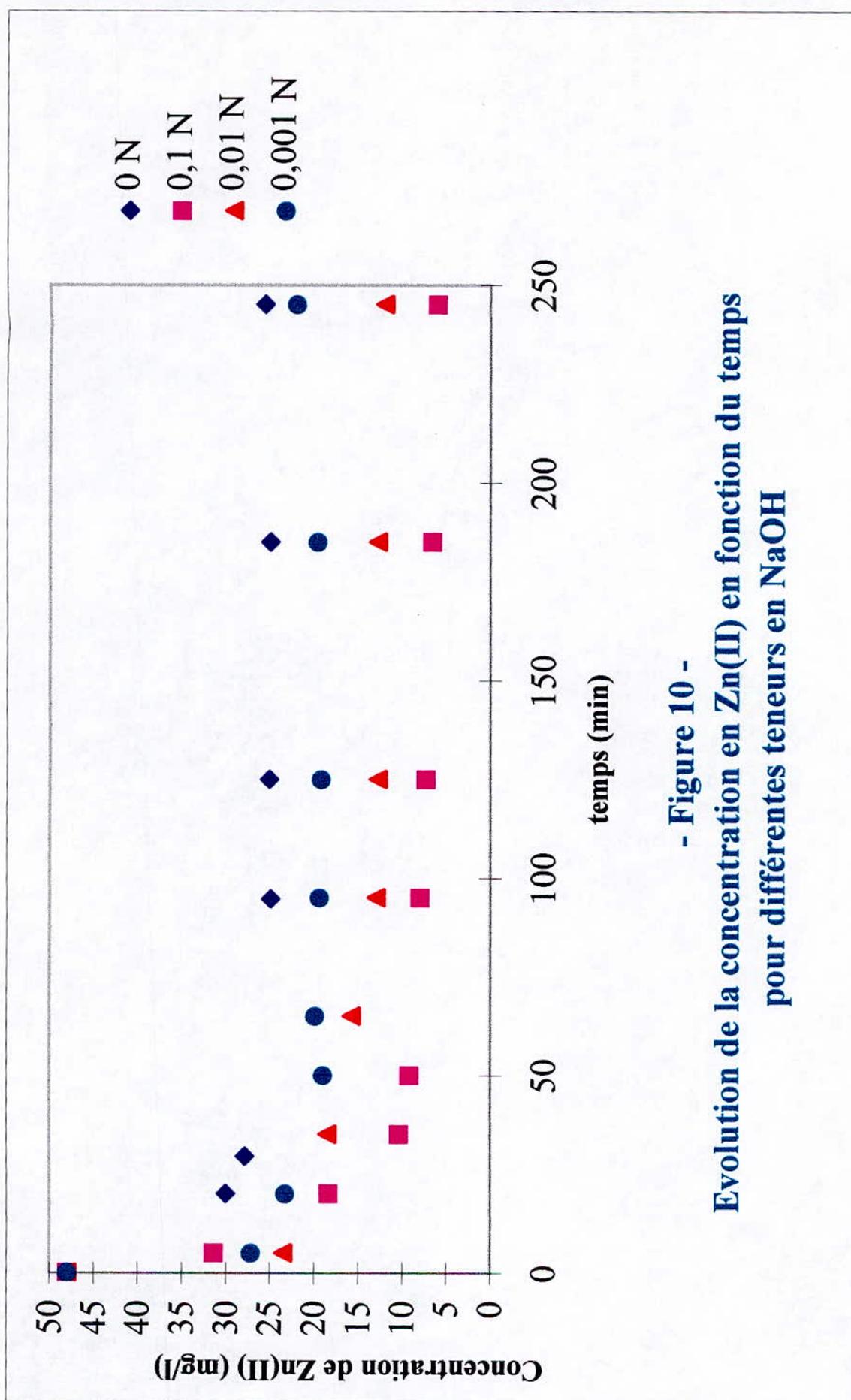
- Figure 7 -
Evolution de la concentration en Zn(II) et du pH pour la biomasse traitée par NaOH 0.1N



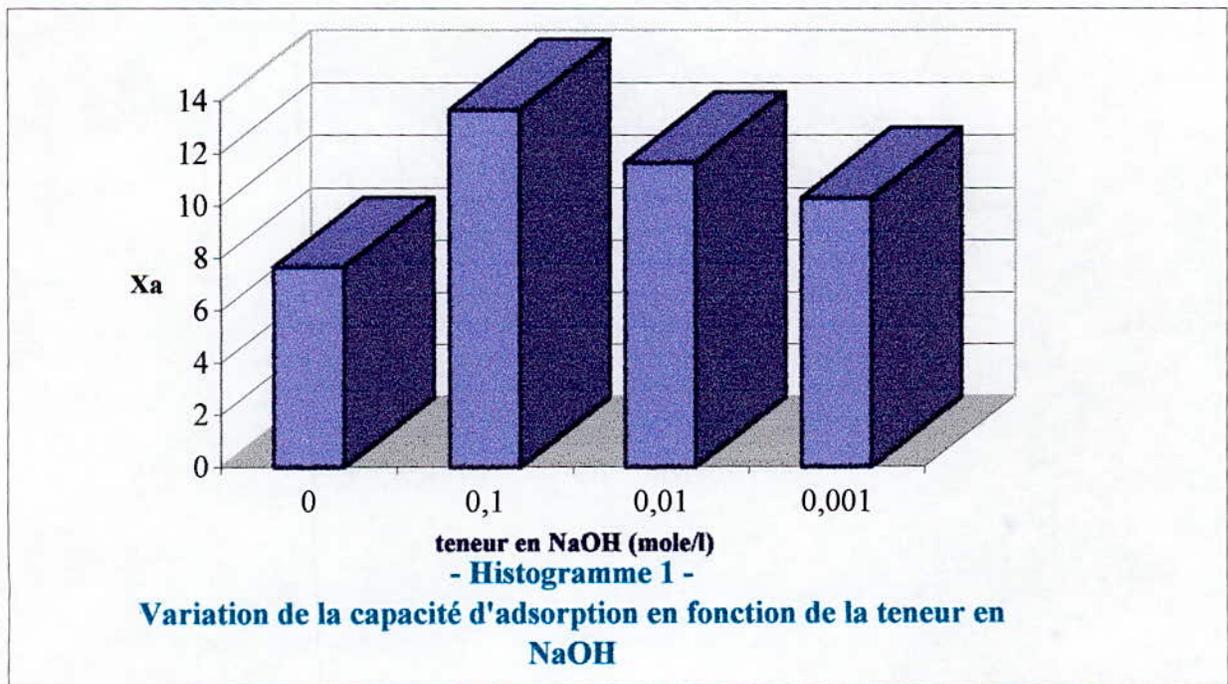
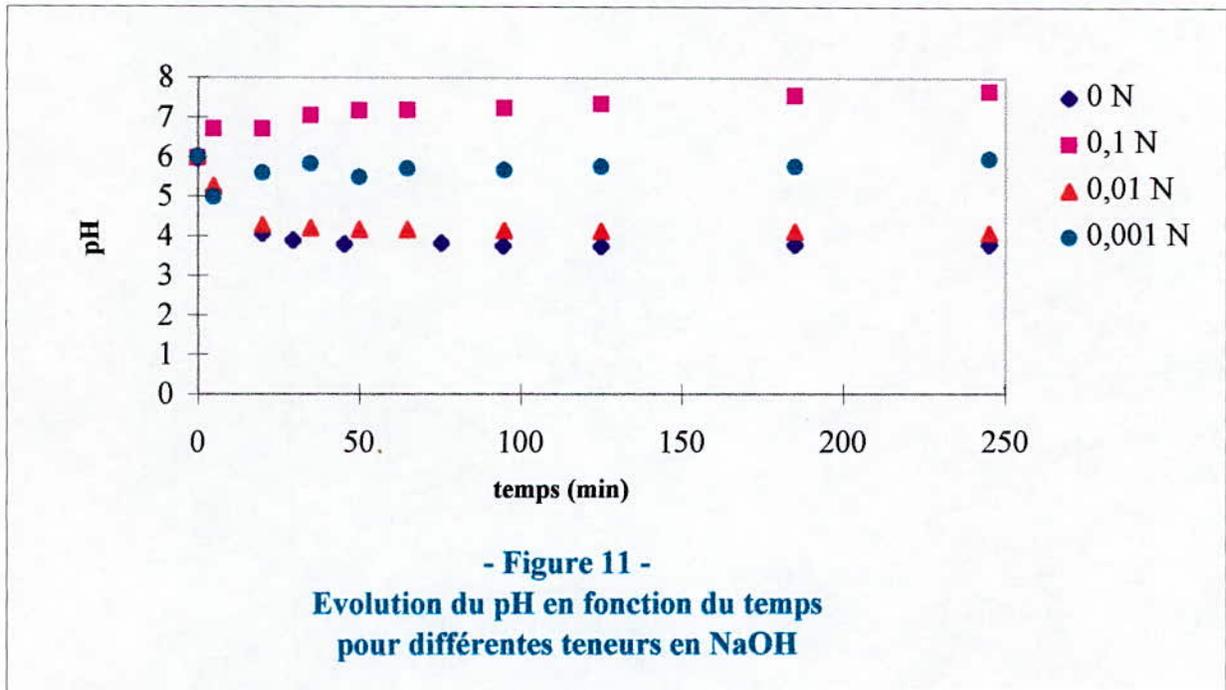
- Figure 8 -
Evolution de la concentration en Zn(II) et du pH pour la biomasse traitée par NaOH 0.01N



- Figure 9 -
Evolution de la concentration en Zn(II) et du pH pour la biomasse traitée par NaOH 0.001N



- Figure 10 -
Evolution de la concentration en Zn(II) en fonction du temps
pour différents teneurs en NaOH



VI. 1. 2. METHODE DE TRAITEMENT CHIMIQUE SUR COLONNE EN SYSTEME FERME

La méthode de traitement chimique que nous avons proposé se fait comme suit :

- Traitement du biosorbant par NaOH 0.1N sur colonne.
- Lavage du biosorbant à l'eau distillée sur colonne.
- Essais d'adsorption.

VI. 1. 2. 1. CONDITIONS DE TRAITEMENT

Sur la colonne de référence (figure 4), nous avons effectué le traitement du biosorbant dans les conditions suivantes :

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

$$V_{\text{sol}} = 200 \text{ ml}$$

$$m_{\text{bio}} = 2 \text{ g}$$

$$H = 2 \text{ cm}$$

$$D = 51 \text{ V/V/h}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

Après plusieurs essais de traitement, nous avons remarqué qu'il y a colmatage du lit à partir de 15 min, nous avons donc optimisé ce temps à 10 min.

VI. 1. 2. 2. CONDITIONS DE LAVAGE

Nous avons proposé de laver le lit du biosorbant en alimentant la colonne avec de l'eau distillée à un débit de 51 V/V/h.

Nous signalons que l'opération de lavage a été difficile à réaliser car il y a eu colmatage du lit à partir de 15min, et ce, avant que le biosorbant ne soit complètement lavé, le passage à travers le lit de la solution de Zn(II) ne sera donc plus possible.

Nous avons donc pensé à récupérer le biosorbant et effectuer le lavage comme en mode batch.

VI. 1. 2. 3. ESSAI D'ADSORPTION

Après lavage du biosorbant, une partie de la biomasse a été séchée à 30°C pendant 2h, et pour comparer l'efficacité du séchage, nous avons effectué l'adsorption en mode batch avec une biomasse séchée et non séchée dans les conditions opératoires suivantes:

$[Zn(II)] = 48 \text{ mg/l}$

$pH_0 = 6$

$V_{\text{sln}} = 500 \text{ ml}$

$m_{\text{bio}} = 1.5 \text{ g (R=3 g/l)}$

$w = 250 \text{ t.p.m}$

$T = 25^\circ\text{C}$

temps d'adsorption = 4 h

Nous avons suivi les cinétiques d'adsorption dans les deux cas et nous avons remarqué que le séchage du biosorbant n'influe pas sur la capacité d'adsorption.

Cependant du point de vue pratique, il est intéressant de sécher le biosorbant avant l'essai d'adsorption sur colonne pour éviter tout colmatage, le séchage diminue l'humidité du biosorbant et atténue l'adhérence entre particules. D'autre part, on pourrait mélanger notre biosorbant à du sable et appliquer une fluidisation pour de meilleurs résultats d'adsorption sur colonne.

VI. 2. INFLUENCE DU DEBIT VOLUMIQUE SUR LA CAPACITE D'ADSORPTION DU "S. RIMOSUS" SUR COLONNE DE REFERENCE

Pour deux débits volumiques différents (25 et 51 V/V/h), nous avons effectué l'adsorption sur colonne de référence en système fermé dans les conditions opératoires suivantes:

$[Zn(II)] = 48 \text{ mg/l}$

$pH_0 = 6$

$V_{\text{sln}} = 670 \text{ ml}$

$m_{\text{bio}} = 2 \text{ g (R=3 g/l)}$

$H = 2 \text{ cm}$

$w = 250 \text{ t.p.m}$

$T = 25^\circ\text{C}$

temps d'adsorption = 3 h

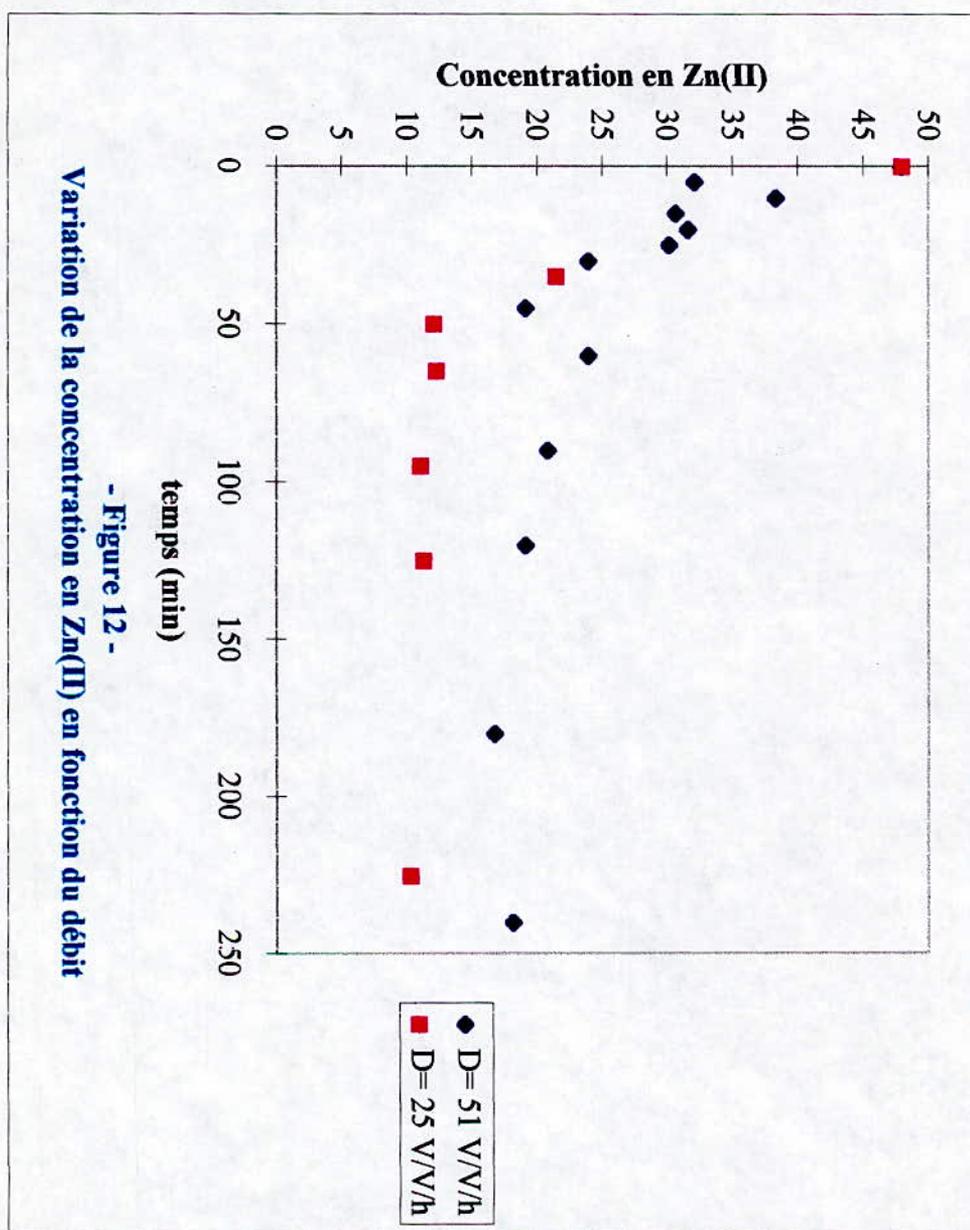
La biomasse utilisée n'est pas traitée chimiquement.

Pour chaque débit, l'évolution de la concentration en Zn(II) en fonction du temps est représentée sur la figure n°12.

De ces résultats, nous constatons que la capacité d'adsorption du Zn(II) par le "S. rimosus" est plus élevée lorsque le débit volumique est faible. La capacité d'adsorption pour un débit de 25 V/V/h atteint 3.8 mg/g alors qu'elle n'est que de 2.3 mg/g pour un débit de 51 V/V/h, soit une amélioration de 65%.

Il existe alors un temps de séjour du Zn(II) dans le lit pour lequel la capacité d'adsorption est la plus élevée.

Le débit de 25 V/V/h sera choisi pour la suite des expériences afin d'augmenter la capacité d'électrosorption.



- Figure 12 -
Variation de la concentration en Zn(II) en fonction du débit

VI. 4. AMELIORATION DE LA CAPACITE D'ADSORPTION DU ZINC SUR "S.RIMOSUS" PAR APPLICATION DU POTENTIEL ELECTRIQUE

Afin d'étudier l'effet du potentiel électrique sur l'adsorption du Zn(II) sur "S.rimosus", nous avons effectué des adsorptions en système fermé sur les deux cellules des figures n°4 et 5 .

Les expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes:

$$[\text{Zn(II)}] = 48 \text{ mg/l}$$

$$V_{\text{sln}} = 200 \text{ ml}$$

$$m_{\text{bio}} = 2 \text{ g}$$

$$H = 2 \text{ cm}$$

$$D = 25 \text{ V/V/h}$$

$$\text{pH}_0 = 6$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$w = 250 \text{ t.p.m}$$

Nous avons fixé trois valeurs de potentiel: +800 mV/Ecs , +400 mV/Ecs et -500 mV/Ecs.

Pour chaque potentiel, nous avons les conditions suivantes:

E/Ecs (mV/Ecs)	I (mA)	ΔV (mV)	U_P (V)
+800	I = 4.85	+2240	2.44
+400	I = 0.538	1570	1,57
-500	I = -0.187	-1700	-1.698

Les évolutions de la concentration du Zn(II) et du pH au cours du temps ont été suivies pour chacune des valeurs du potentiel électrique choisies (+800, +400et -500) ainsi que pour celle en absence du potentiel. Les résultats sont représentés sur les figures n°14,15,16 et 17 respectivement.

A partir de ces courbes, nous constatons:

- Qu'il y a adsorption du zinc aussi bien en adsorption classique qu'en électosorption.
- Le pH de la solution diminue au cours de l'adsorption en absence et en présence du potentiel électrique, l'adsorption des ions Zn(II) s'arrête

lorsque le pH devient acide (3.5), ce même résultat a été constaté en mode batch.

- nous avons observé un fort dégagement de gaz lorsque le potentiel +800mV/Ecs est appliqué avec augmentation du pH de 6 à 7, contrairement de ce qui est obtenu en adsorption classique et pour des valeurs de +400 mV/Ecs et -500 mV/Ecs.

On pourrait attribuer cela à l'électrolyse de l'eau qui se fait d'après la réaction suivante :



L'apparition de l'hydrogène expliquerait le dégagement du gaz formé et les ions OH⁻ confirmeraient l'élévation du pH de 6 à 7.

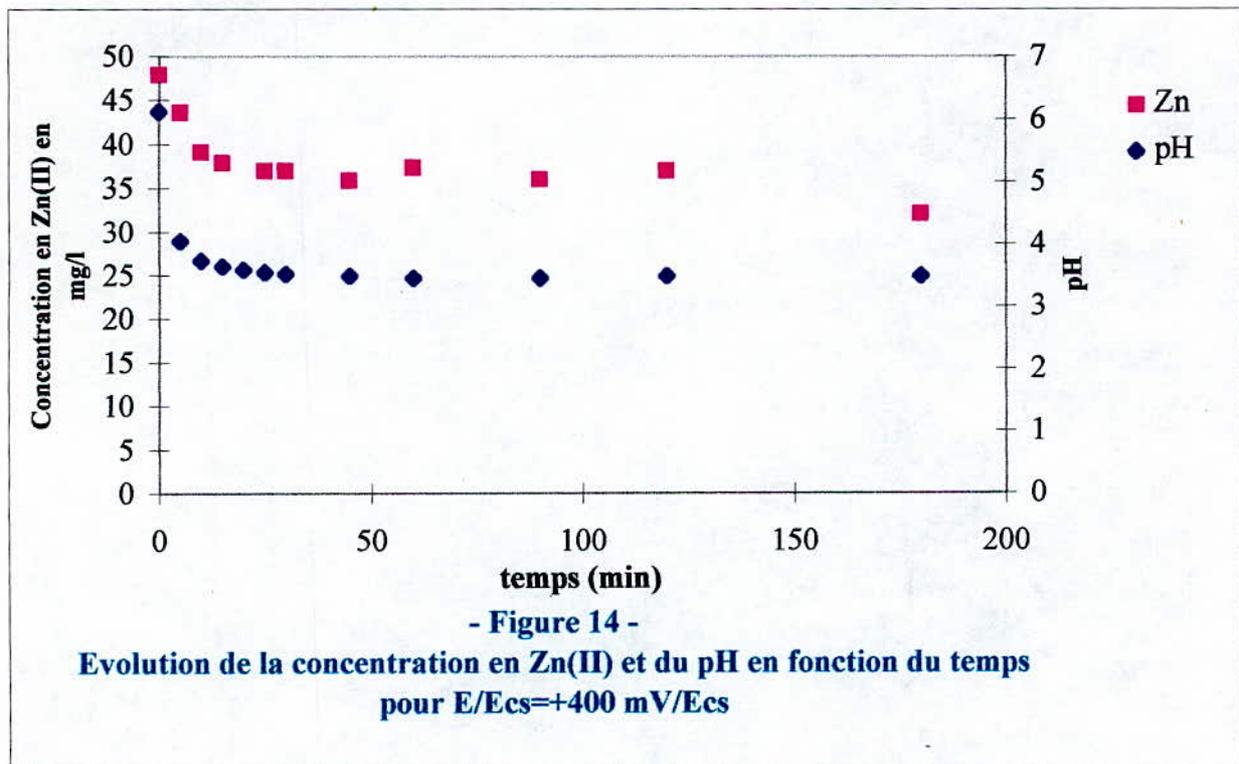
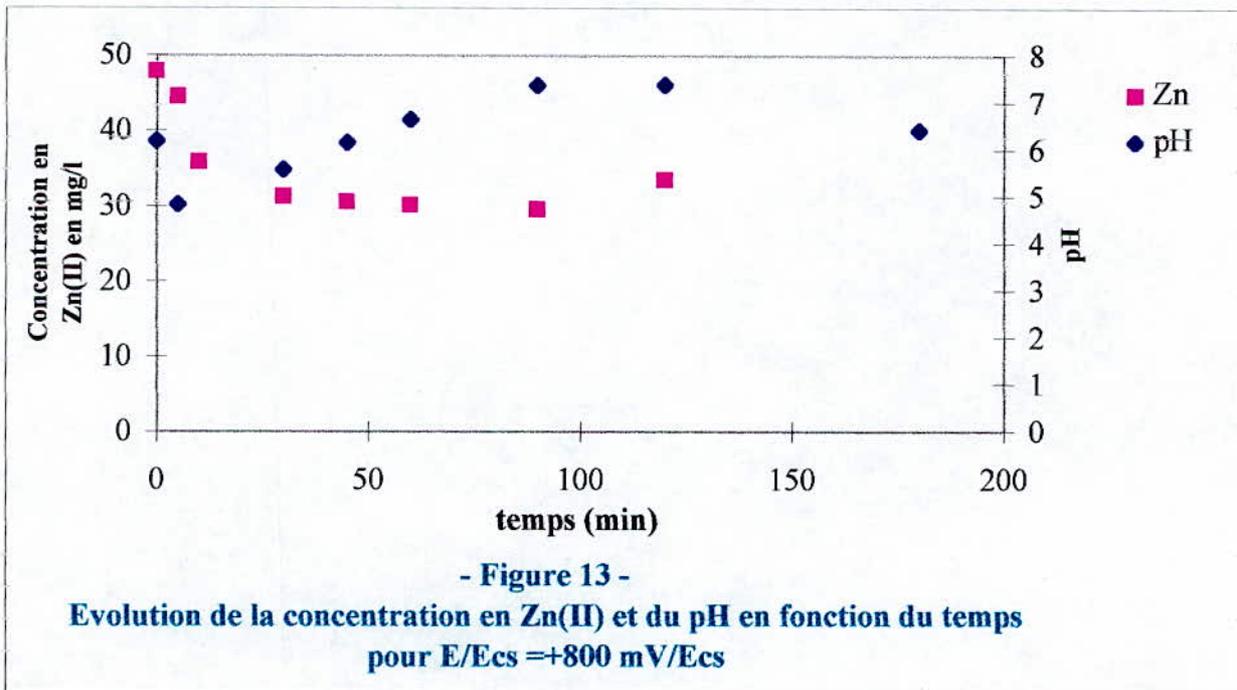
La figure n° 17 résume l'évolution du pH au cours des quatre adsorptions, nous voyons bien que l'évolution du pH pour un potentiel de +800 mV/Ecs est différente de celle des autres potentiels.

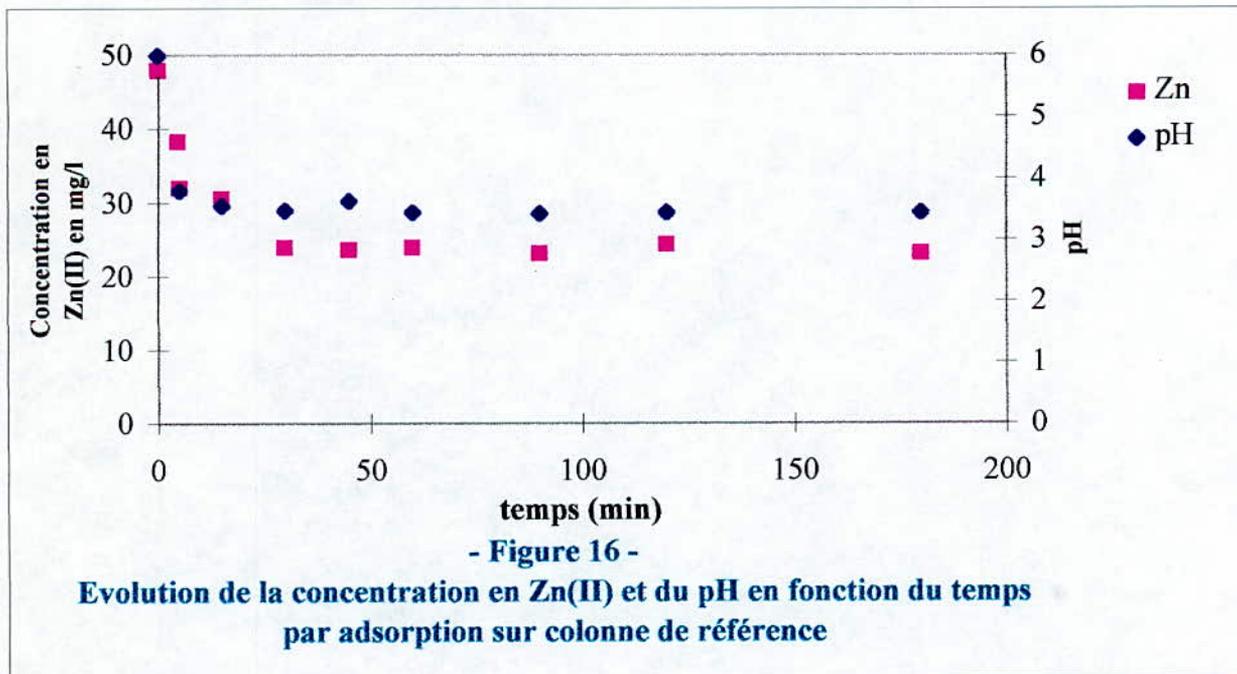
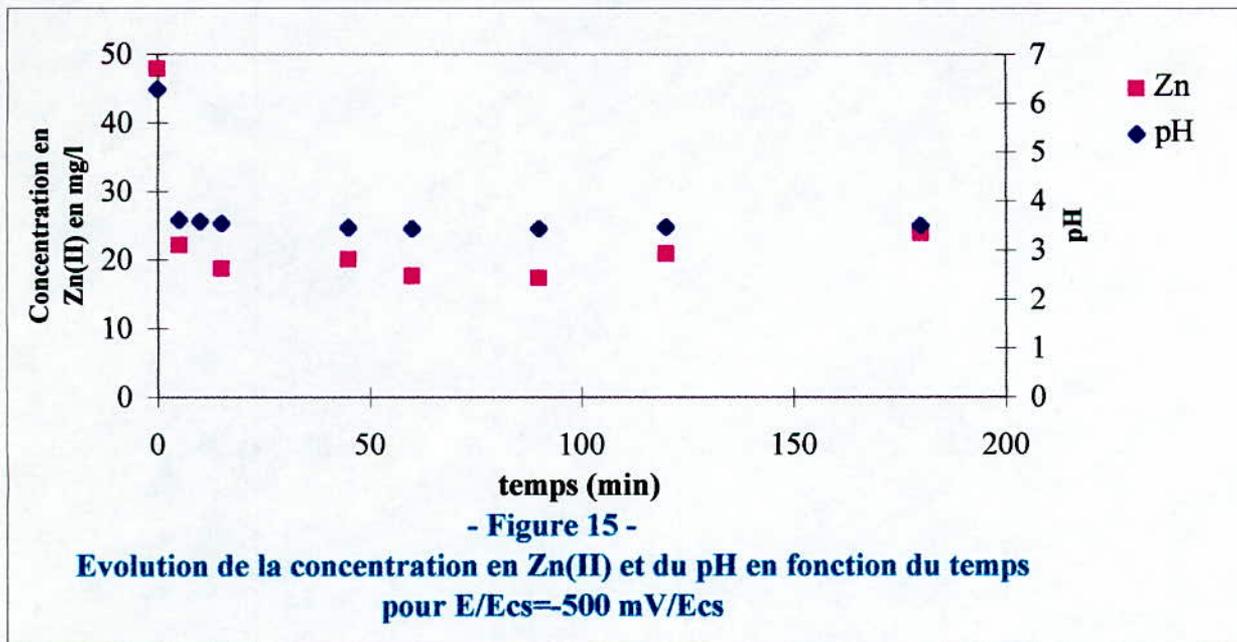
L'effet du potentiel électrique sur l'adsorption du Zn(II) sur "S. rimosus" est mis en évidence sur la figure n° 18, nous constatons qu'il y a effectivement une amélioration de l'adsorption en présence du champ électrique.

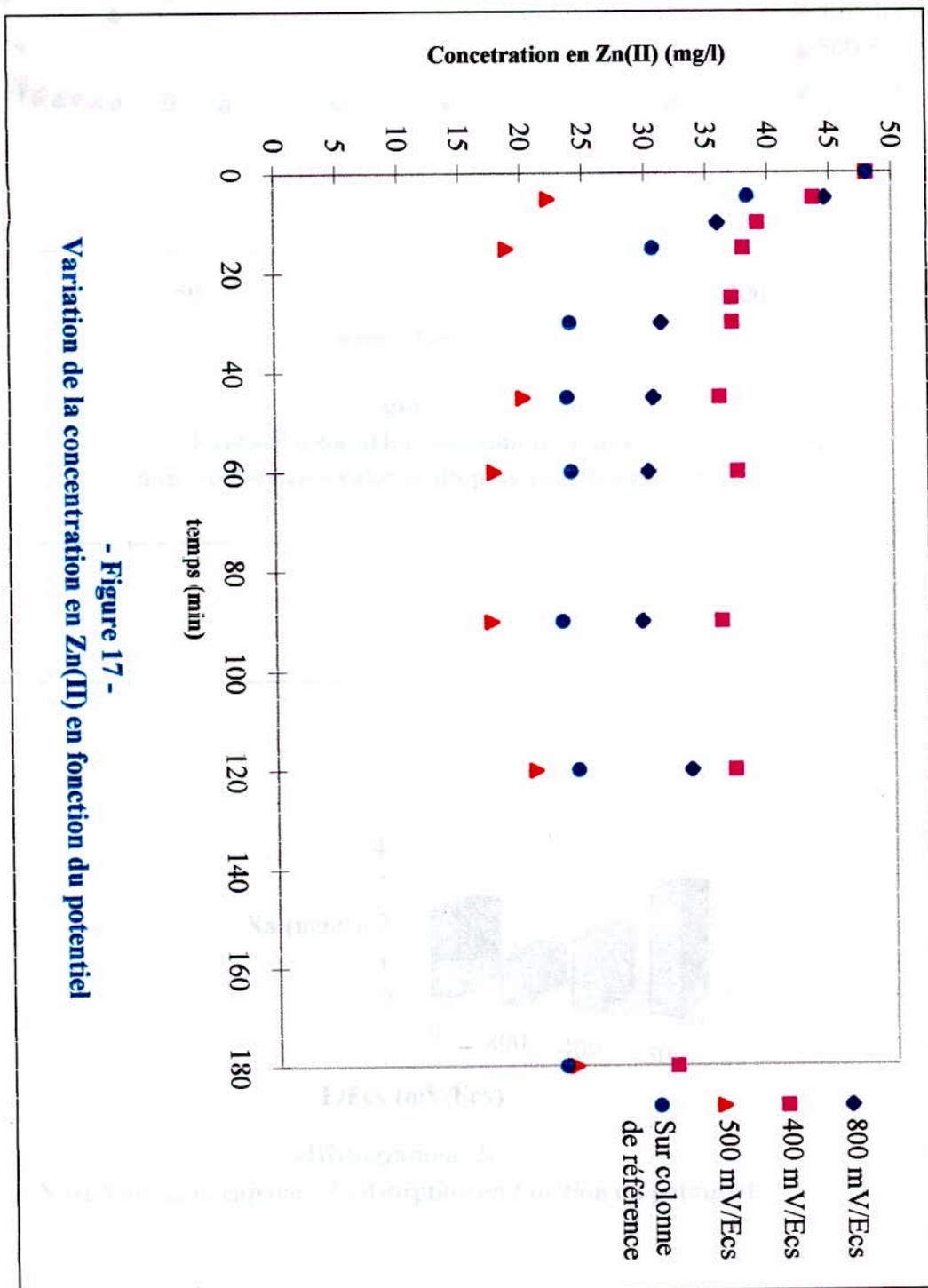
En comparant les capacités d'adsorption à partir de l'histogramme 2, nous constatons que:

- la plus grande capacité est obtenue pour le potentiel cathodique - 500 mV/Ecs, en effet il y a amélioration de 35% par rapport à l'adsorption classique sur colonne.

! pour les potentiels électriques élevés, l'électrolyse de l'eau gêne l'adsorption du Zn(II) sur le biosorbant.







- Figure 17 -
Variation de la concentration en Zn(II) en fonction du potentiel

Conclusion

Nous nous sommes intéressés, dans le cadre de notre travail, à valoriser un rejet de l'industrie pharmaceutique issu du complexe pharmaceutique de SAIDAL utilisé pour la fabrication des antibiotiques, : « le *Streptomyces rimosus* ».

Pour ce faire, nous avons étudié dans une première étape, les caractéristiques physiques et microbiologiques de la biomasse , des essais de germination ont été effectués et ont révélé que la biomasse est encore, une matière vivante.

Pour augmenter sa capacité, on lui fait subir un traitement chimique par de la soude en mode batch, celle-ci n'altère pas la structure externe du biosorbant comme le montrent les résultats des spectres Infra Rouge à Transformée de FOURIER, mais fait augmenter la capacité d'adsorption des ions de Zn (II) de 78 % de plus (à une teneur en NaOH 0.1 N) , par rapport à la biomasse non traitée chimiquement.

L'effet de colmatage induit par le prétraitement chimique avec de la soude a rendu l'adsorption sur colonne en système fermé, une opération très ardue et difficile, ce qui nous a mené à trouver des parades. L'une d'elles est le pré-séchage de la biomasse pour faire diminuer le taux d'adhérence interparticulaire. C'est cette méthode que nous avons adoptée , et elle a donné les résultats escomptés. Une autre alternative serait de mélanger la biomasse avec du sable pour améliorer les conditions hydrodynamiques.

Pour améliorer, encore, la capacité d'adsorption, nous nous sommes proposé d'appliquer le potentiel électrique conjointement avec l'adsorption. Pour ce faire, nous avons appliqué différentes valeurs de potentiels électriques et le calcul des capacités d'adsorption nous montre qu'effectivement le potentiel électrique a un effet sur la capacité d'adsorption des ions Zn(II) sur la biomasse "*Streptomyces rimosus*": l'adsorption est meilleure pour une valeur de potentiel électrique de -500 mV/Ecs où, la capacité d'adsorption est améliorée de 35 % par rapport à l'adsorption classique sans application du potentiel.

Pour compléter l'étude, il aurait été intéressant de déterminer l'isotherme d'adsorption, celle-ci n'a pu se faire à cause des problèmes d'analyse rencontrés, nous n'avons pu analyser qu'un nombre limité d'échantillons.

Nous suggérons également de réguler le pH à des valeurs de 6-7 durant toute l'opérations d'adsorption afin d'éviter la désorption lorsque le milieu s'acidifie.

Nous remarquons, par contre que la qualité du rejet que constitue la biomasse mycélienne (Qualité de la souche utilisée pour la fabrication de l'antibiotique, conditions opératoires) influe sur la nature physico-chimique de notre biosorbant, en effet, le biosorbant utilisé lors des études précédentes [6,15] ne donne pas la même capacité d'adsorption.

Enfin, nous pensons que la biosorption et l'électrobiosorption constituent un axe recherche prometteur qu'il faut améliorer pour pouvoir l'appliquer à l'échelle industrielle à l'élimination des métaux lourds issus des eaux résiduaires métallifères.

Annexes

Annexe I

LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU BIOSORBANT

a. L'humidité

Le biosorbant de masse M_0 est mis à l'étuve à 110°C à sécher jusqu'à une masse constante M_1 , celle-ci a été obtenue après 24h.

L'humidité est calculée par la relation suivante:

$$H=(M_0-M_1)/M_1 \text{ (\%)}$$

M_0 : masse du biosorbant avant séchage, en g;

M_1 : masse du biosorbant après séchage, en g.

b. la densité réelle

Le biosorbant est mis dans une étuve à 110°C pour le déshydrater. Une quantité de ce biosorbant sec est mise dans un pycnomètre taré, il est ensuite rempli de méthanol et pesé.

La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol nous permet d'accéder au poids du biosorbant utilisé, et connaissant le volume du pycnomètre, nous en déduisons la densité.

Soit:

M_0 : masse du produit à analyser, en g;

ρ :masse volumique du méthanol, $\rho = 0.792 \text{ g/cm}^3$

P_1 : poids du méthanol à ajouter à M_0 pour remplir le pycnomètre;

P_2 : poids du méthanol remplissant le pycnomètre.

La densité réelle du biosorbant est donnée par:

$$d_R=(M_0.\rho)/(P_2-P_1) \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

c. La densité apparente

La méthode consiste à mettre une quantité du biosorbant correspondant à un volume V , dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Il est nécessaire de secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des

particules sur les parois de l'éprouvette. La connaissance de la tare et de la masse totale nous permet de connaître la masse de l'échantillon M.

La densité apparente est calculée par:

$$d_{app} = M/V \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

d. le volume poreux total

Le volume poreux total est déterminé à partir de la densité volumique apparente (d_{app}) du solide adsorbant et de la densité volumique réelle (d_r) de la phase constitutive de l'adsorbant par:

$$V.P.T = (1/d_{app}) - (1/d_R) \text{ (cm}^3\text{/g)}$$

e. La porosité

La porosité est définie comme étant le rapport du volume du vide (V_1) sur le volume total (V_T). Pour la mesure de la porosité (ε), nous utilisons une éprouvette de 10ml que nous remplissons jusqu'à un volume de 2ml, soit alors une masse totale M_1 . Nous ajoutons du méthanol jusqu'à un volume V_T de 4ml, soit alors la masse M_2 .

La porosité se calcule par la relation suivante:

$$\varepsilon = V_1/V_T = (((M_2 - M_1)/\rho_{m\acute{e}th}) - V_2)/V_T$$

$$V_T = 4\text{ml}$$

$$V_2 = (4 - 2)\text{ml}$$

$$\rho_{m\acute{e}th} = 0.792\text{g/cm}^3$$

f. La surface spécifique

Les moyens de notre laboratoire ne nous ont pas permis de mesurer la surface spécifique de notre biosorbant.

Nous signalons qu'en cours de l'étude de l'adsorption dynamique du zinc sur la biomasse, la connaissance de la surface spécifique est indispensable pour affirmer l'efficacité du traitement par adsorption.

Annexe II

LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

La méthode d'analyse par absorption atomique est une des techniques disponibles à ce jour pour l'analyse minérale des éléments en solution. Dans la plupart des cas, les limites de détection avoisinent le $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, à l'heure actuelle, la maîtrise des interférences permet de réaliser l'analyse de milieux fort complexes et chargés de sel. [33].

1. Principe

Le principe est basé sur la capacité que possèdent les atomes neutres d'un élément à absorber les radiations qu'ils sont capables d'émettre.

Quand un faisceau parallèle de lumière monochromatique traverse une flamme dans laquelle l'élément à analyser est introduit sous forme de fines gouttelettes, une partie du flux énergétique incident est alors absorbé par la vapeur atomique produite par la flamme.

La spectrométrie d'absorption atomique est donc basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état E_0 peut absorber des photons d'énergie $h\nu$ et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser.

Pour une intensité incidente I_0 et une intensité transmise I à travers le nuage électronique, on définit l'absorbance A comme suit:

$$A = \log (I / I_0) = K C$$

K : constante

C : concentration de l'analyte. [33]

L'absorbance est directement proportionnelle à la concentration de la solution et indépendante de l'intensité incidente.

2. Appareillage

Tout instrument d'absorption atomique contient les mêmes éléments de base à savoir:

- Une source de lumière (source primaire) qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde λ_0 ;
- Un système pour moduler le rayonnement provenant de la source;

- Un atomiseur dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental;
- Un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celles à la longueur d'onde λ_0 ;
- Un détecteur couplé à un système électronique pour enregistrer et traiter les signaux.

La sensibilité de la S.A.A. pour l'élément du zinc est de $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, sa longueur d'onde caractéristique est de 21308 nm. [33]

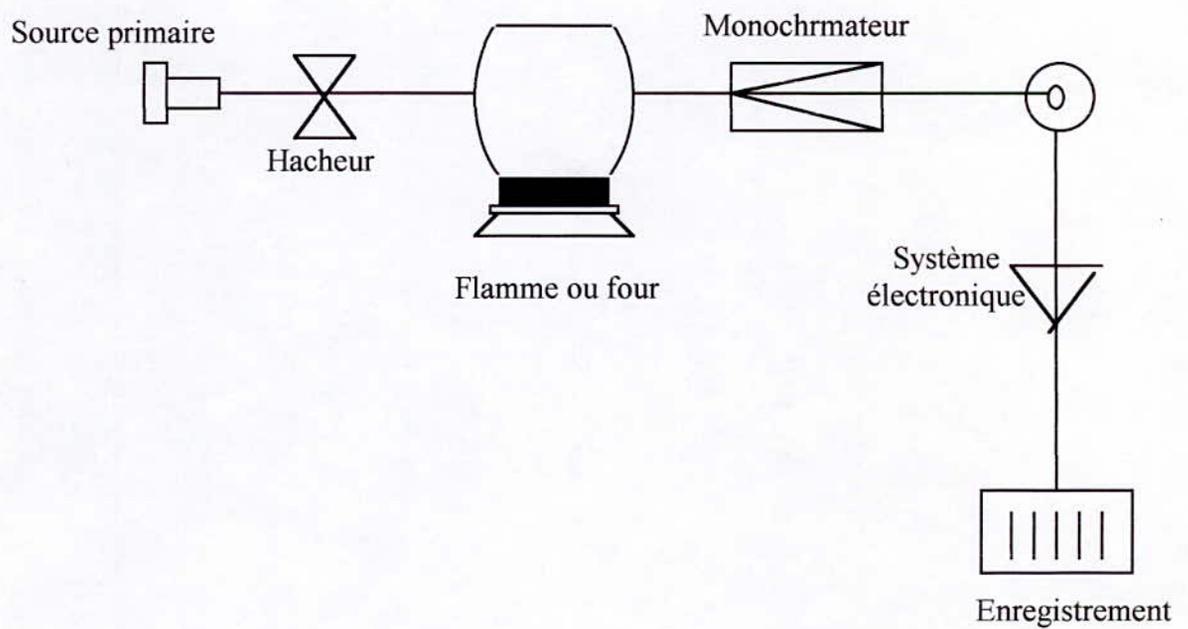


Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique. [33]

Bibliographie

- [1] J. Berthelin : Des bactéries pour extraire des métaux, la recherche 1987.
- [2] F. Ramade: Ecotoxicologie;ed Masson 1979
- [3] L. Levesque: les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles;rapport n°4, le zinc et le cadmium, AFEE 1978
- [4] L. Levesque: Les micropolluants dans les eaux continentales et superficielles; rapport n°3, le Pb et le Sb, AFEE 1976
- [5] I. bourdial: Tous empoisonnés aux métaux lourds; science et vie n°852, septembre1988,pp 25-30
- [6] S. Souag: Dépollution des eaux chargées en métaux lourds par biosorption sur une biomasse mycelienne;Projet de fin déétudes, génie de l'environnement,ENP 1995
- [7] L. Levesque: Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles; rapport n°1, le mercure,AFEE 1975
- [8] A. Aouissi: Les métaux lourds:toxicité,Séminaire 4° année, génie de l'environnement,ENP 1995
- [9] L. Levesque: Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles;rapport n°6, lecuivre, le chrome et le nickel, AFEE 1979
- [10] B. Sellali :Influence des rejets urbains et industriels sur l'environnement littoral- Quelques exemples en Algerie, symbiose n°2 Septembre-Octobre 1995,pp 23-26
- [11] Degremont: Memento technique de l'eau; Degremont,ed 1989

- [12] R. Weiner: Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux, ed Eyrolles 1975.
- [13] L. Bekkouche: Traitement des eaux résiduaires de l'unité ANABIB 3 petits tubes. Récupération des métaux lourds. Recyclage des eaux; Projet de fin d'études Génie de l'environnement, ENP 1987
- [14] J. Zerrouk: Traitement des rejets liquides industriels par résine échangeuse d'ions; Symbiose n°2 Septembre-Octobrs 1995, pp 29-33
- [15] A.Talbi: dépollution des eaux chargées en Zinc par adsorption sur une biomasse mycelisne pré-traitée; Projet de fin d'études, génie de l'environnement, ENP 1996.
- [16] M.Chelghoum: Defluoruration par électro-adsorption à l'aide d'une colonne d'alumine activée, Projet de fin d'études Génie de l'environnement, ENP 1987
- [17] M. Humeau: Le traitement électrolytique ds eaux et des effluents. Tribune du CEBEDEAU,n°3 1989, pp 45-55.
- [18] D. Horbez, G. Valentin, K.T CHUE, G. Grévillot;Deux mises en oeuvres de l'électrosorption : stockage d'énergie électrique et séparation moléculaire, Nouvelles applications du génie des procédés 1985.
- [19] C. Chitour : Physico-chimie des surfaces, Volume II, édition O.P.U 1992.
- [20] S. Bouchtaoui : Cours de chimie physique; ENP 1994.
- [21] A.E.K Naamane : Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique du système phénol-charbon actif, Thèse de magistère, ENP 1991.
- [22] L. Adour : Amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée par application du potentiel électrique, Thèse de magistère, ENP 1996
- [23] M. Tsezos et B. Volesky, The mecanism of uranium biosorption by Rhizopus arrhizus, Biotechnology and bioengineering 1982.

- [24] E. Fourest et J.C Roux : Heavy metal biosorption by fungal mycelian by-products: mechanisms and influence of pH, Appl microbiol biotechnology 1992.
- [25] A. Kapoor et T. Viraraghavan : Fungal biosorption on alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters : a review; Bioresource technology 1995.
- [26] H. Lecerc et D. Izard : Microbiologie générale, 2^o édition Paris 1983, Doin éditeurs.
- [27] M.J.Pelczar,Jr et Jules Fontaine : Eléments de microbiologie, Les éditions HRWItée 1982.
- [28] H. Lecerc et D. Izard, Microbiologie générale 2^o
- [29] . Tsezos : The rôle of chitine in uranium adsorption Rhizopus arrhizus, Biotechnologie and bioengineering 1993.
- [31] Rapilly : La technique de mycologie et de pathologie végétale, Annales de Epiphytes Vol 19, INRA, PARIS France 1968.
- [32] J.R.M Larpent et Larpent-Gourgand : Manuel pratique de microbiologie. Coll Hermon, Paris France 1985.
- [33] J Vandegans : Spectrométrie d'adsorption atomique, Ti Mars 1997.

LISTE DES SYMBOLES UTILISES

V_{sol} : Volume de la solution, en ml.

M_{bio} : Quantité de biomasse, en g.

w : Vitesse de rotation, en t.p.m.

T : Température égale à celle ambiante $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$.

$[\text{Zn(II)}]_0$: Concentration initiale en Zn(II), en mg/l.

pH_0 : pH initial de la solution.

pH : pH instantané de la solution.

H : hauteur du biosorbant dans la colonne, en cm.

D : Débit exprimé en $V/V/h$ (débit en (m/min)/Volume du biosorbant (cm^3))

E/E_{cs} : Potentiel électrique appliqué par rapport à l'électrode de référence, électrode au calomel saturé, en mV/ E_{cs} .

I : Intensité du potentiel, en mA.

ΔV : Différence de potentiel entre l'électrode de travail et celle de référence, en mV.

U_p : Potentiel électrique affiché sur le potentiostat, en V.

C_p : Concentration de percée du lit.

C_s : Concentration de saturation du lit.

t_p : temps de percée correspondant à la concentration de percée.

t_s : temps de saturation correspondant à la concentration de saturation.

Liste des figures utilisées

Figure 1 : Les isothermes d'adsorption de I à V

Figure 2 : Progression du front de la ZTM à travers un lit d'adsorbant.

Spectre I : Spectre IRTF du "S. rimosus" à l'état brut.

Spectre II : Spectre IRTF du "S. rimosus" traité avec du NaOH 0.1N.

Figure 3 : Variation du pH au cours du temps.

Figure 4 : La cellule d'adsorption, cellule de référence.

Figure 5 : La cellule d'électrosorption.

Figure 6 : Evolution de la concentration en Zn(II) et du pH pour la biomasse non traitée.

Figure 7: Evolution de la concentration en Zn(II) et du pH pour la biomasse traitée par NaOH 0.1N.

Figure 8 : Evolution de la concentration en Zn(II) et du pH pour la biomasse traitée par du NaOH 0,01N.

Figure 9 : Evolution de la concentration en Zn(II) et du pH pour la biomasse traitée par du NaOH 0,001N.

Figure 10 : Evolution de la concentration en Zn(II) en fonction du temps pour différentes teneurs en NaOH.

Figure 11 : Evolution du pH en fonction du temps pour différentes teneurs en NaOH.

Figure 12 : Variation de la concentration en Zn(II) en fonction du débit.

Figure 13 : Evolution de la concentration en Zn(II) et du pH en fonction du temps pour $E/E_{cs}=+800 \text{ mV}/E_{cs}$.

Figure 14 : Evolution de la concentration en Zn(II) et du pH en fonction du temps pour $E/E_{cs}=+400$ mV/Ecs.

Figure 15 : Evolution de la concentration en Zn(II) et du pH en fonction du temps pour $E/E_{cs}=-500$ mV/Ecs.

Figure 16 : Evolution de la concentration en Zn(II) et du pH en fonction du pH par adsorption sur colonne de référence.

Figure 17 : Variation de la concentration en Zn(II) en fonction du potentiel.

Figure 18 : Evolution du pH en fonction du temps pour différentes valeurs du potentiel électrique.

Histogramme 1 : Variation de la capacité d'adsorption en fonction de la teneur en NaOH.

Histogramme 2 : Variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel.

LISTE DES TABLEAUX UTILISES

- Tableau 1 : Concentration de toxiques détruisant la faune piscicole d'un cours d'eau.
- Tableau 2 : Concentration en métaux lourds dans la baie d'Alger.
- Tableau 3 : Valeurs maximales des paramètres de rejet des installations de déversement industriels.
- Tableau 4 : Les relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lit fixe.
- Tableau 5 : Biosorption des métaux lourds par diverses espèces de champignons.
- Tableau 5* : Les caractéristiques physico-chimiques du "S. rimosus".
- Tableau 6 : Identification des spectres IRTF.
- Tableau 7 : Perte de masse en fonction des teneurs en NaOH.

ERRATUM

Page 57 : Figure 11 au lieu de figure 10.

Page 66 : Figure 13, 14, 15 et 16 au lieu de figure 14, 15, 16 et 17.

Page 67 :



au lieu de



- Figure 18 au lieu de figure 17.

- Figure 17 au lieu de figure 18.

Page 70, 71 : Figure 17 et 18 : sur colonne de référence au lieu de 0 E/Ecs.

Conclusion Paragraphe 4 :

C'est une méthode que nous proposons pour de pouvoir étudier la cinétique d'adsorption.

au lieu de

C'est cette méthode que nous avons adoptés et elle a donné les résultats escomptés.

(Errare humanum est)

