

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Département : Génie de l'Environnement

Laboratoire des Biotechnologies

Mémoire présentée pour l'obtention du:

Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Environnement



**VALORISATION D'UN DECHET
BIOLOGIQUE POUR LE TRAITEMENT D'UNE
EAU CHARGEE EN ZINC**

MEMBRE DU JURY:

<i>Président :</i>	<i>M^{me} K. Moussaoui</i>	<i>M.C</i>
<i>Examineurs:</i>	<i>M^{me} R. Derriche</i>	<i>M.C</i>
	<i>M K. Naamane</i>	<i>C. C</i>
	<i>M H. Lounici</i>	<i>C. C</i>
<i>Promoteurs:</i>	<i>M N. Mameri</i>	<i>M.C</i>
	<i>M^{elle} L. Adour</i>	<i>C. C</i>

Présenté par:

M. OULEBSIR Salim

Promotion : 1998

E.N.P 10, avenue Hacén Badi El- Harrach - Alger

من اجل تطبيق تقنية جديدة لتنقية المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة، قمنا بسلسلة تجارب تهدف الى حذف شوارد الزنك Zn(II) بواسطة اجسام بيولوجية "Streptomyces rimosus" طبيعية و معالجة كيميائيا .

في هذه البحث درسنا تأثير مختلف العوامل الفيزياؤ-كيميائية و الهيدروديناميكية على حركية و سعة إمتزاز شوارد الزنك في كل من النظام الستاتيكي و الحركي .
بالإضافة إلى هذا حاولنا شرح ميكانيزمات هذا الإمتزاز البيولوجي .

Résumé

Dans la perspective de la mise en oeuvre d'un procédé de traitement d'effluent métallifère, des essais de biosorption ont été réalisés sur un matériau biologique issu des fermentations industrielles. Cette étude porte sur la biosorption des ions Zn(II) sur une biomasse " Streptomyces rimosus" brute et prétraitée chimiquement.

L'influence des paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques sur la cinétique et la capacité de biosorption a été étudié en mode batch et continu.

Nous avons également essayé de définir le mécanisme de la biosorption.

Abstract

In order to set a process of purifying wastewater with low heavy metal concentration, biosorption experiments on a biological material resulting from industrial fermentations were realized. The aim of this study is the biosorption of Zn(II) ions on a mycelial biomass "Streptomyces rimosus" crude and chemically treated.

The influence of physical, chemical and hydrodynamical factors on the kinetics and the biosorption capacity using batch and continuous process is studied.

We have also attempted to describe the biosorption mechanism.

*Les connaissances acquises sous toutes les formes
n'ont d'intérêt réel
que par l'utilisation qu'on en fait.*

R. AMATO

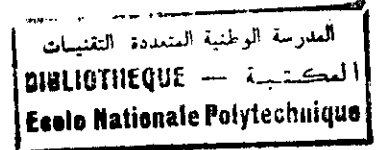
DEDICACES

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Je dédie ce travail à :

- La mémoire de mes grands-parents et de mon oncle.
- Ce que j'ai de plus cher sur cette terre : ma mère et mon père.
- Ma sœur, mes frères et ma belle sœur.
- Mes tantes et mes oncles.
- Et à tous mes amis.

REMERCIEMENTS



Mes remerciements vont à :

* M^{elle} L. ADOUR pour m'avoir encadré et aidé à effectuer ce travail.

* M N. MAMERI, M H. GRIB et M M. DERROUCHE pour leurs conseils.

Je remercie les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Je remercie spécialement mes amis.

Je remercie également M et M^{me} KAIDI, M et M^{me} REMICHI, M et M^{me} HENNI
et M^{me} ABDULHAMID.

LE PLAN



Liste des symboles

Introduction

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : la pollution métallique

I-1-Bréf historique.....	2
I-2-Définition des métaux lourds.....	2
I-3-Sources de pollutions par les métaux lourds.....	3
I-4-La toxicité des métaux lourds.....	5
I-5-La toxicité des métaux lourds vis à vis des végétaux	7
I-6-Etude de la pollution par les métaux lourds en Algérie.....	8
I-7-Normes de rejet des eaux et des sédiment chargés en métaux lourds.....	10
I-8-Le Zinc	13

Chapitre II : Les méthodes de traitement des eaux métallifères

II-1-Les méthodes classiques	15
II-2-Les méthodes électrochimiques	16

Chapitre III : L'adsorption

III-1-La classification des isothermes.....	17
III-2-Cinetique d'adsorption	18
III-3-L'adsorption dynamique	20

Chapitre IV : La biosorption

IV-1-Les domaines d'applications de la biosorption	23
IV-2-Quelques résultats expérimentaux de biosorption des métaux lourds	25
IV-3-La biosorption dynamique.....	26
IV-4-Les mécanismes de biosorption	26
IV-5-Effet de compétition entre ions	29
IV-6-Le prétraitement de la biomasse.....	29

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre V :Etude de biosorbant "Streptomyces rimosus"

V-1-Présentation de la biomasse sélectionnée.....	32
V-2-Structure chimique de la paroi cellulaire de Streptomyces rimosus.....	32
V-3-Characterisation de la biomasse sélectionnée.....	33

Chapitre VI :Montages expérimentaux et méthodologie de travail

VI-1-Adsorption en mode batch	36
VI-2-Adsorption dynamique.....	36
VI-3-Méthode d'analyse	36

Chapitre VII :Présentation des résultats et interprétations

VII-1-Influence du prétraitement chimique	38
VII-2-Influence de la concentration du TEA.....	42
VII-3-Influence du rapport biomasse/volume du TEA.....	44
VII-4-Influence de la granulométrie	47
VII-5- Influence de la température	48
VII-6- Influence du temps de contact.....	50
VII-7- Equilibre de biosorption de Zn(II).....	51

Chapitre VIII : La biosorption dynamique

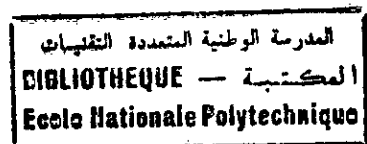
VIII-1- L'étude hydrodynamique.....	57
VIII-2- La dégazéification.....	57
VIII-3- Amélioration du prétraitement chimique.....	59

Chapitre IX : Mécanisme de biosorption de Zn(II) par *Streptomyces rimosus*

IX-1- L'échange d'ions	61
IX-2- Le rôle de certains groupements cellulaires	65
IX-3- Résultats de l'analyse spectroscopique IR.....	67

CONCLUSION GENERALE	71
ANNEXES.....	73
BIBLIOGRAPHIE	77
Liste des figures	81
Liste des tableaux.....	84

Liste des symboles



Anc : ancien port.

[C] : concentration collectée (mg/l).

C_0 : concentration de départ (mg/l).

C_i : concentration initiale (mg /g)

C_{cor} : concentration corrigée (mg/l).

C_{TEA} : concentration du TEA (g/l).

D : débit volumique (ml/mn).

DCO : demande chimique en oxygène (mg/l).

H : hauteur du lit (cm).

m_{bio} : masse du biosorbant (g).

m_{bio}/V_{TEA} : rapport biomasse/volume de la solution du TEA (g/l).

m_T : masse du biosorbant prétraité (g).

Nv : nouveau port.

[Na^+] : concentration de Na^+ (g/l).

[NaOH] : teneur en NaOH (N).

pH₀ : pH initial de la solution de Zn(II).

q : capacité d'adsorption (mg/g).

S.r : Streptomyces rimosus.

T : température (°C).

t : temps.

V : volume de la solution (ml).

V_{NaCl} : volume de la solution de NaCl (ml).

V_{NaOH} : volume de la solution de NaOH (ml).

V_{sol} : volume de la solution de $ZnCl_2$.

V_{TEA} : volume de la solution du TEA (ml).

[Zn(II)] : concentration de la solution de Zn(II).

% fraction < 63 μm : pourcentage de la fraction fine inférieure à 63 μm .

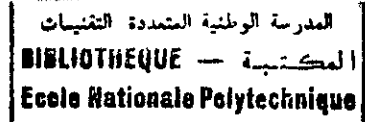
% MO : pourcentage de matière organique.

α, β, γ : constantes correctifs.

ω : vitesse d'agitation (trs/mn).

ϕ : diamètre intérieur de la colonne (cm).

INTRODUCTION



Les métaux lourds dont les effets toxiques ne sont plus à démontrer, ont largement dépassé, dans certains effluents industriels, les seuils de toxicité. Dans le but de freiner cette pollution, un traitement adéquat de tout rejet toxique s'impose. Les méthodes conventionnelles de traitement telles que la précipitation chimique, le traitement électrochimique, l'échange d'ions sur résines s'avèrent coûteuses et peu performantes ; elles peuvent également engendrer de grandes quantités de boues et la valorisation des métaux est difficile.

C'est pourquoi de nombreux travaux de recherche ont été réalisés cette décennie pour mettre au point un procédé plus efficace et économique utilisant la capacité que possède certains micro-organismes (champignons filamenteux, bactéries, levures, algues ...) à fixer les cations métalliques dissous dans les solutions aqueuses grâce à la composition particulière de leur paroi cellulaire.

Le but de ce travail est d'étudier la capacité de biosorption du Zinc par une biomasse.

Partie théorique

Chapitre I : La pollution métallique

L'utilisation des métaux pour les besoins du développement industriel entraîne un accroissement de la dissémination des résidus toxiques dans l'environnement. C'est à l'état de traces que chaque année des milliers de tonnes de métaux lourds se dispersent dans l'atmosphère, l'hydrosphère et la lithosphère, ce qui perturbe les équilibres biochimiques. Il en résulte un danger important pour les organismes vivants du fait de l'accumulation de ces métaux dans la chaîne alimentaire.

Depuis plusieurs années, des équipes de chercheurs tentent de dresser un inventaire global des sources de contamination de l'environnement en général et de l'eau en particulier par les métaux lourds .

L'estimation des taux d'émission des métaux lourds dans l'environnement varie suivant le type d'industrie considéré, sa technologie, l'origine de sa matière première et de sa position géographique voir géologique [1].

I-1 - Bref historique

Entre 1950 et 1960, quarante huit habitants du village de « MINAMATA » au sud du JAPON sont morts après avoir consommé des poissons contaminés par du mercure. Ce dernier rejeté par une usine de production de chlorure de vinyle à plusieurs dizaines de kilomètres en amont était à l'état de traces dans les eaux de la baie. Des consommateurs ont été atteints non seulement dans leur santé mais aussi dans leur descendance [1].

I-2- Définition des métaux lourds

Sous la dénomination " métaux lourds" sont rassemblés le plus fréquemment le Zinc, le Cadmium, le Mercure, le Cuivre, l'Argent, le Plomb et le Cobalt. En fait, ce terme n'est pas précisément défini. La définition connaît d'importantes nuances selon les disciplines scientifiques. Du point de vue physique, le plus général ce terme se rapporte aux éléments de densité supérieure à 5. Il s'agit de tous les éléments de transition y compris Lanthanides et Actinides (blocs d et f de la classification de « Mendéléiev », à l'exception du Scandium , du Titane et de l'Yttrium). On classe de même parmi les métaux lourds les éléments intermédiaires

les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels on retrouve le Plomb et l'Etain. Au nombre de 64, ces éléments appartiennent à de nombreux groupes de propriétés chimiques variables (tableau I-1).

Le terme métaux lourds est aussi souvent employé par les géologues pour désigner des éléments présents à l'état de traces dans l'environnement (inférieurs à 0,1 % de la lithosphère)[1].

Tableau I-1 : Classification périodique des éléments [1]

<i>Bloc s</i>												<i>Bloc p</i>					
		<i>Bloc d</i>															
			V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge					
		Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb				
		La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	—	Pb	Bi	Po		
	Ra	Ac	<i>Bloc f</i>														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Actinides			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

I-3- Sources de pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds sont naturellement présents dans la croûte terrestre. Des phénomènes naturels (érosion, volcanisme...) les disséminent dans tous les milieux [1]. Des processus géologiques comme le dégazage relargue 25.000 à 125.000 tonnes de mercure par an [2].

Les sources d'origines artificielles qui sont de loin les plus importantes émettrices des métaux lourds dans la biosphère, sont les industries d'extractions minières et les fonderies. Les procédés utilisés par ces industries (broyage, filtration, lavage, fusion, raffinage...) génèrent des relargages importants dans les effluents et l'atmosphère. Il existe aussi d'autres sources telles que

les industries de transformations utilisant les métaux sous une quelconque forme (métallurgie, galvanoplastie, tanneries, chimie...), les activités de combustions des énergies fossiles (centrales thermiques, industrie automobile...) et les usines d'incinération ou de traitement des déchets.

Le secteur agricole utilise aussi des milliers de tonnes de métaux lourds chaque année comme micro-nutriments, impurétés dans les fertilisants phosphatés ou composants des pesticides. D'autres causes importantes de pollution des eaux par les métaux lourds sont l'épandage des boues industrielles des stations d'épuration d'effluents domestiques ou industriels, ainsi que le phénomène de corrosion [1].

Le tableau I-2 donne les valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde[3].

Tableau I- 2: Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde .

<i>Métal</i>	<i>Teneur dans l'écorce terrestre (%)</i>	<i>Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds (T / an)</i>	
		Sources Naturelles	Sources Artificielles
Chrome (Cr)	0,02	44 000	30 777
Cuivre (Cu)	0,005	28 000	38 189
Nickel (Ni)	/	30 000	55 642
Plomb (Pb)	0,002	12 000	33 185
Zinc (Zn)	/	45 000	131 866

I-4- La toxicité des métaux lourds

De nombreux métaux sont utiles à l'homme pour des applications industrielles, agricoles ou médicales; quelques uns sont des éléments essentiels, indispensables à des fonctions physiologiques et des mécanismes biochimiques. Ils peuvent être dangereux pour les travailleurs des mines, de nombreuses activités industrielles et pour la santé des populations par leur présence dans la nourriture, l'eau ou l'air [2].

I-4-1- caractéristiques communes

Les métaux ont une large gamme de toxicité, certains comme le Plomb et le Mercure, sont très toxiques, d'autres, comme le Titane, sont pratiquement dépourvus de toxicité. Les propriétés toxiques sont très variables, néanmoins certaines sont valables pour la plupart des métaux [2].

I-4-2- Facteurs modulant la toxicité

a) Niveau et durée de l'exposition

Les effets des métaux sont liés au niveau et à la durée de l'exposition. En général, plus le niveau est élevé, plus la durée est longue, et plus importants seront les effets toxiques [2].

b) Forme chimique

Un exemple remarquable est fourni par le Mercure : les formes inorganiques sont essentiellement des toxiques rénaux, tandis que le méthylmercure et l'éthylmercure sont plus toxiques pour le système nerveux [2].

c) Facteurs physiologiques

Comme pour beaucoup de toxiques, les animaux jeunes ou âgés sont plus sensibles que les adultes aux métaux. Les jeunes enfants apparaissent particulièrement sensibles au Plomb. Il y a des preuves évidentes que les enfants exposés pendant la période prénatale sont plus fortement atteints que leurs mères [2].

I-4-3- Effets toxiques généraux

a) Cancérogénicité

De nombreux métaux sont considérés comme cancérigènes pour l'homme, les animaux, ou les deux.

Les métaux tels que l'Arsenic et ses composés, certains dérivés du Chrome, le Nickel et ses dérivés, et quelques autres, exerceraient leurs effets cancérigènes par des mécanismes d'action tels que le remplacement du Zn^{2+} , Co^{2+} ou Cd^{2+} dans les protéines transformées ou des atteintes du cytosquelette affectant ainsi la fidélité de la polymérase impliquée dans la biosynthèse de l'ADN [2].

b) Fonction immunitaire

L'exposition à certains métaux peut entraîner l'inhibition de fonctions immunitaires.

D'autres métaux comme le Béryllium, le Chrome, le Nickel, l'Or, le Mercure, le Platine et le Zirconium peuvent induire des réactions d'hypersensibilité tels que: l'Asthme, la protéinurie ... etc [2].

c) Système nerveux

En raison de sa sensibilité, le système nerveux est une cible fréquente des métaux. La forme physico-chimique est souvent le facteur déterminant de la toxicité. Les composés organiques du Plomb sont principalement neurotoxiques. Chez l'enfant jeune, une exposition modérée aux dérivés inorganiques du Plomb peut entraîner des troubles psychiques. D'autres métaux comme le Cuivre, le triéthylétain, l'Or, le Lithium et le Manganèse ont des effets neurotoxiques [2].

d) Rein

En tant que principal organe d'élimination, le rein est aussi fréquemment un organe cible. Le Cadmium provoque l'excrétion urinaire de protéines de faible poids moléculaire, d'acides aminés et de glucose [2].

e) Système respiratoire

Le système respiratoire est le principal organe cible de beaucoup de métaux après exposition professionnelle. Dans de nombreux cas, on constate une irritation et une inflammation.

des voies respiratoires. En cas d'intoxication aiguë, le Chrome affecte les voies nasales, l'Arsenic, les bronches et le Béryllium, les poumons [2].

I-5- La toxicité des métaux lourds vis à vis des végétaux

La majorité des oligo-éléments indispensables aux plantes peuvent, lorsqu'ils sont absorbés en quantité trop importante, devenir très rapidement toxiques. Cette absorption excédentaire résulte le plus souvent d'apports artificiels au sol, soit en quantité exagérée, soit accidentellement. Cependant l'activité des sols, en provoquant une altération rapide des silicates et en permettant une mobilité accrue des éléments libérés, peut engendrer des prélèvements exagérés par les végétaux [4].

I-5-1- Le Manganèse

Les symptômes d'intoxications se caractérisent par l'apparition de tâches et stries noirâtres qui se développent surtout le long des tissus conducteurs (tige, pétioles, nervures principales). Il convient de signaler que quelques espèces (Riz, Essences forestières adultes, certaines variétés de vigne) accumulent facilement et sans dommage le Manganèse.

La toxicité hautement probable en sol acide a lieu dès que la teneur en manganèse réductible excède 100 mg/ Kg de terre[4].

I-5-2- Le Fer

Les cas de toxicité en fer sont extrêmement rares : c'est à une absorption exagérée de ce métal que serait due une maladie (AKARA ou BRONZAGE) observée sur le riz au Japon et au Srilanka [4].

I-5-3- Le Cuivre

Les jeunes plantations extériorisent très vite les symptômes de toxicité : levée irrégulière, atrophie du système racinaire, ralentissement du développement s'accompagnant parfois de rougissement et de nécroses.

Les symptômes de toxicité se manifestent pour des pH inférieurs à 6 dès que la teneur en Cuivre échangeable dépasse 25 mg/Kg dans les sols sableux, 100 mg/Kg de terre dans les sols argileux [4].

I-5-4 - Les métaux non indispensables au développement des végétaux

Dans ce cas-là, il s'agit évidemment d'éléments qui ont été apportés au sol ou sur les plantes de manière non intentionnelle, par pollution atmosphérique (fonderies notamment) ou par les gaz d'échappement des véhicules qui surchargent en Cadmium et surtout en Plomb les végétaux qui poussent à proximité des axes routiers. La toxicité du Plomb est assez faible mais certaines essences forestières le toléreraient assez mal.

Le Cadmium, le Plomb et Mercure sont des métaux non indispensables aux végétaux et qui peuvent au contraire perturber leur développement. Ces métaux sont non seulement phytotoxiques mais leur accumulation dans les plantes ou leur entraînement dans les nappes phréatiques peuvent contaminer sérieusement la chaîne trophique [4].

I-6 Etude de la pollution par les métaux lourds en Algérie

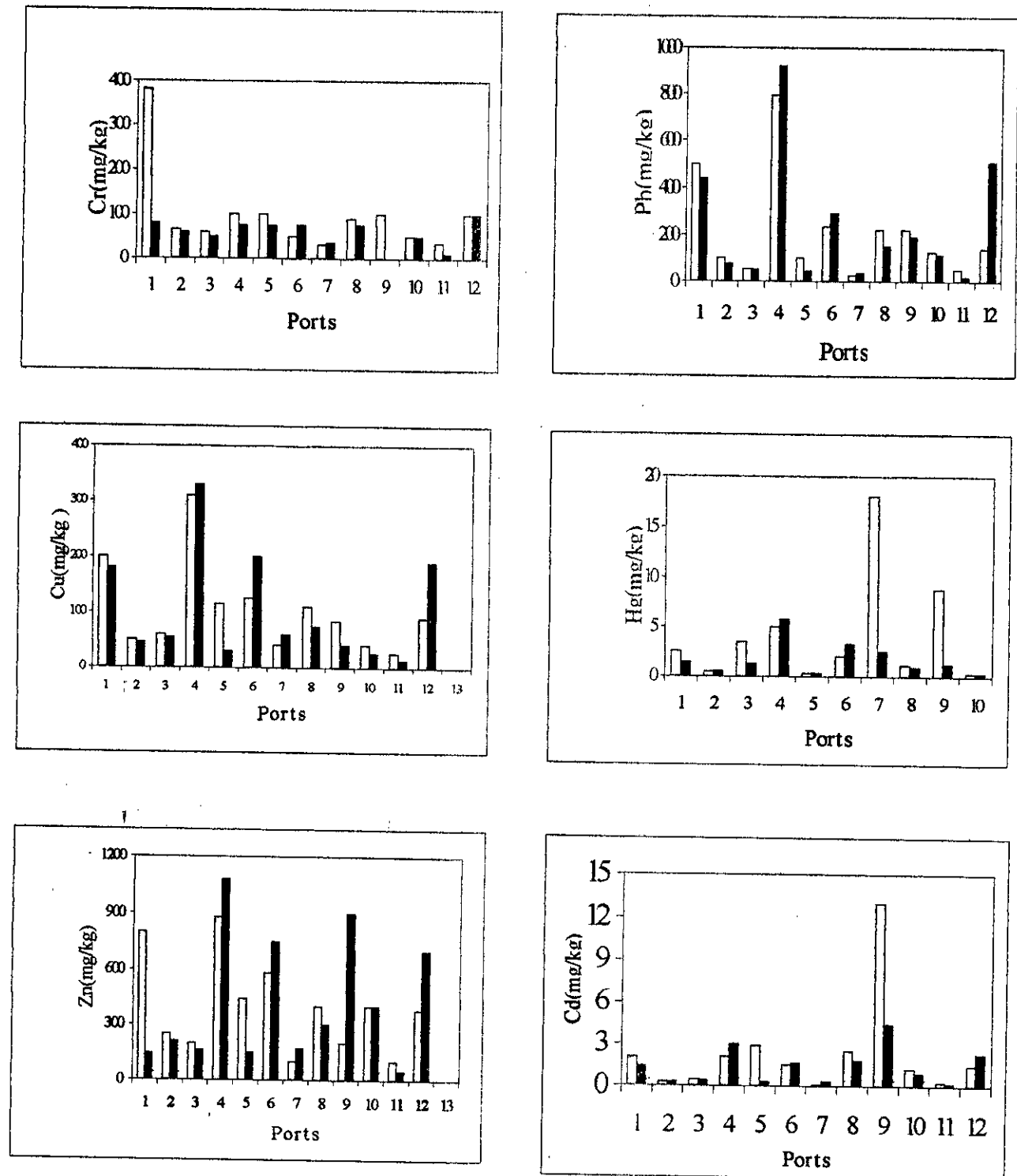
Après la consultation d'histogrammes mettant en évidence la pollution des sédiments au niveau des ports algériens, par les métaux lourds, nous les avons résumés dans la figure I-1 qui donne les ordres de grandeurs des teneurs maximales en mg/Kg de matières sèches.

Sur la base de ces résultats d'analyse, une classification a été établie et donnée sur le tableau I-3, en considérant les degrés de pollution de la manière suivante :

- *** très pollué (dépassent des normes pour la plupart des polluants);
- ** peu pollué à pollué (dépassent des normes pour certains polluants à certains endroits);
- * pas pollué à très peu pollué (les degrés de pollution restent inférieurs aux normes, ou bien, la pollution est limitée à une faible zone) [5].

Tableau I- 3 : Degrés de pollution des sédiments des différents ports algériens [5].

Ports	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Degré	***	*	**	***	*	**	***	**	***	*	*	**



- | | | | |
|---------------|----------------|---------------|-----------------|
| 1: Oran | 5 : Bejaia | 9 : Ghazaouet | |
| 2: Arzew | 6 : Anc Skikda | 10 : Ténès | □ En surface |
| 3: Mostaganem | 7 : Nv Skikda | 11 : Bethioua | ■ En profondeur |
| 4: Alger | 8 : Annaba | 12 : Jijel | |

Figure I-1 : Les teneurs des métaux lourds dans les sédiments des différents ports algériens [5].

Une autre étude menée dans l'Oued de Reghaia a permis de mesurer des teneurs en métaux lourds dans les sédiments secs, très élevées (figure I-2) : 18 fois la norme algérienne pour le Chrome, 3 fois pour le Cuivre, 2 fois pour le Plomb et 15 fois pour le Zinc [6].

I-7 Normes de rejet des eaux et des sédiments chargés en métaux lourds

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

Les autorités hollandaises utilisent trois valeurs de référence A, B et C par rapport aux taux de pollution d'un sédiment, ces limites sont reportées sur le tableau I-4, le sédiment dont la teneur en polluant ne dépasse pas la limite A, appartiendra à la classe 1 (sédiment naturel non pollué) et pourra être déchargé directement en mer.

Pour des concentrations comprises dans l'intervalle A-B (classe 2), il y a lieu de procéder à une appréciation minutieuse de la contamination et à une analyse des effets qu'auront les polluants sur l'environnement de décharge, avant de décider si l'immersion est acceptable.

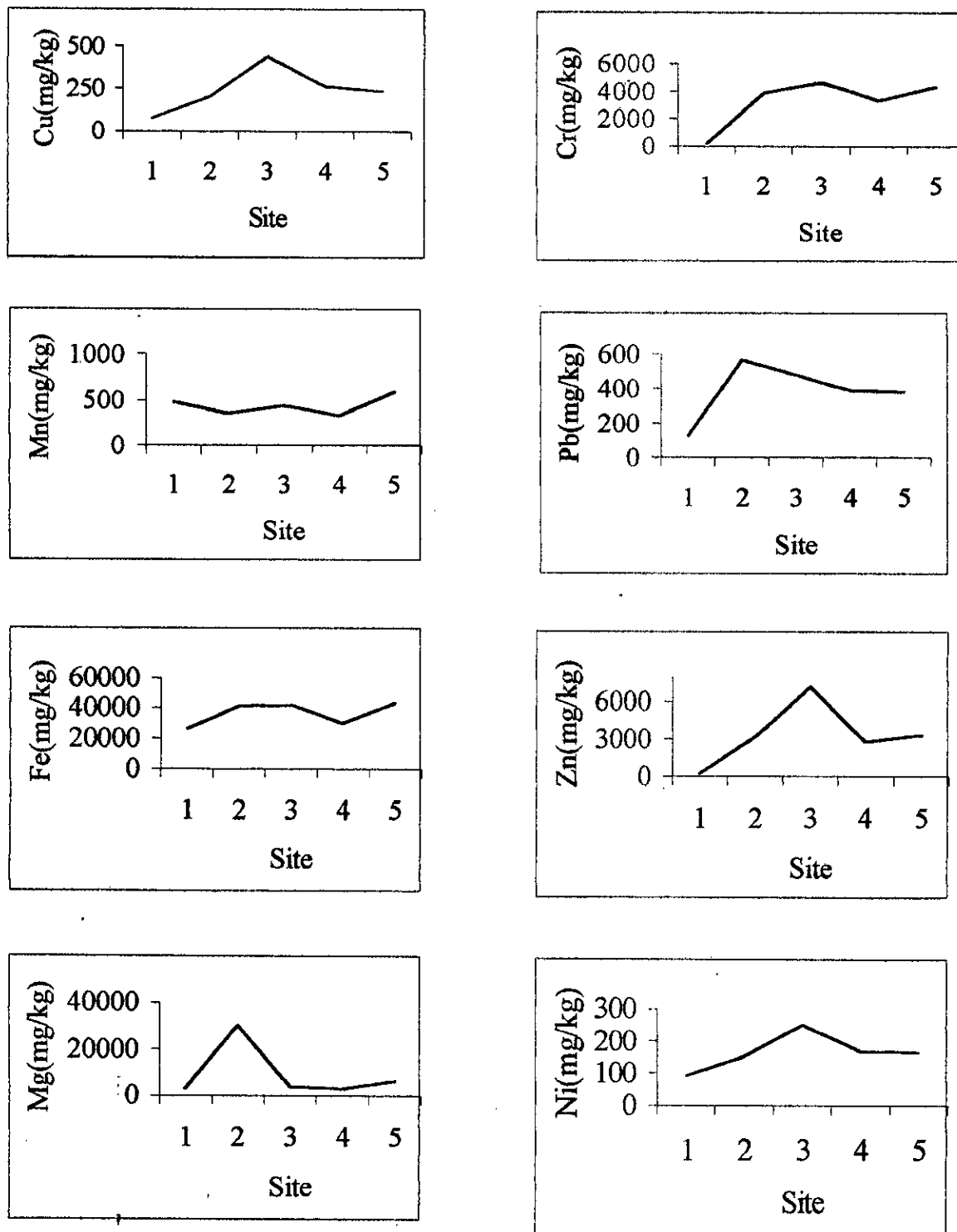
Dans l'intervalle B-C, qui correspond à un sédiment appartenant à la classe 3, seule une décharge en site contrôlé est acceptable, les conditions de décharge étant fonction du degré de contamination.

Pour les sédiments dont les teneurs en polluants excèdent la limite C (classe 4), la mise en décharge, sous contrôle strict, s'impose (isolation, surveillance).

Les données brutes collectées [C] pour les métaux ont été corrigées (C_{cor}) selon la formule suivante :

$$C_{cor} = \frac{[C] \cdot (\alpha + \beta \cdot 25 + \gamma \cdot 10)}{(\alpha + \beta \cdot (\% \text{ fraction} < 63 \mu\text{m}) + \gamma \cdot (\% \text{ MO}))} \quad (1)$$

Pour laquelle les constantes α , β et γ sont fonctions des éléments et sont précisées dans le tableau I-5.



1,2,3,4,5 :Sites de prélèvement

Figure I-2 : Les teneurs en métaux lourds dans les sédiments de l'Oued de Reghaia

Les limites d'utilisation de cette formule consistent en un pourcentage minimum de matière organique de 2 % et au maximum de 30 %. En ce qui concerne le pourcentage de la fraction fine inférieure à 63 μm , aucune limite d'utilisation n'existe [5].

Tableau I-4 : Les normes hollandaises et algériennes pour l'évaluation des pollutions présentes dans les sédiments des ports (en mg/Kg de matière sèche)[5]

Classe	Normes hollandaises			Normes algériennes
	Référence	Test	Alarme	
	>>1<<	>>2<<	>>3<<	
Métal	Limite A	Limite B	Limite C	
Cd	0,8	7,5	30	3
Cr	100	480	1000	250
Cu	36	90	400	150
Hg	0,3	1,6	15	1,5
Pb	85	530	1000	250
Zn	140	1000	2500	500

Tableau I- 5 : Les constantes utilisées par les calculs correctifs des données brutes collectées.

METAL	CONSTANTES		
	α	β	γ
Cd	0,4	0,007	0,021
Cr	50	2	0
Cu	15	0,6	0,6
Hg	0,2	0,0034	0,0017
Pb	50	1	1
Zn	50	3	1,5

Concernant les normes algériennes de rejet des eaux industrielles elles sont présentées dans le tableau I- [6] :

Tableau I- 6 : Normes algériennes de rejet des eaux industrielles.

<i>Métal</i>	<i>Concentration (mg/l)</i>
Cadmium Cd ²⁺	0,2
Chrome Cr ³⁺	3,0
Chrome 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 ²⁺	3,0
Zinc Zn ²⁺	5,0

I-8 Le Zinc

Le Zinc est un mot d'origine allemande [8], définissant un métal blanc bleuâtre, de masse volumique voisine de 7 Kg/dm³, fondant à 420 °C, malléable, peu résistant (R = 100 à 200 N/mm²).

On le trouve dans la nature surtout à l'état de sulfure ou blende et de carbonate ou calamine.

Le Zinc entre dans la construction de nombreux alliages où il n'est pas l'élément le plus abondant : laitons, maillechort, antifricition. Les alliages très riches en Zinc sont appelés "Zamak" [9].

Les sources de pollution par le Zinc sont :

- Les mines de Zinc ;
- La métallurgie du Zinc ;
- L'opération de galvanisation représente l'emploi le plus important du Zinc ;
- Les alliages ;
- L'emploi de pigments et sels à base de Zinc.

La toxicité du Zinc dans l'industrie résulte de l'exposition aux fumées d'oxyde de Zinc responsable de la fièvre des fondeurs de laiton. Les sels de Zinc sont astringents, corrosifs pour la peau, irritants pour le tractus digestif. Ce sont des émétiques quand ils sont administrés par voie orale [10].

Concernant la végétation, des accidents dus à un excès de Zinc ont été observés sur des cultures de cotonnier en sol acide précédemment occupé par des plantations de pêchers traités avec des sels de Zinc ; les symptômes d'intoxications (croissance défectueuse et chlorose ferrique). En sol sableux, neutre, pauvre en matière organique, un apport de 250 Kg/ Ha de Sulfate de Zinc entraîne une chute sensible du rendement d'une culture de pomme de terre, une application de 1500 Kg/Ha dans le même type de sol ne provoque aucun effet dépressif sur une culture de maïs [4].

Chapitre II : Les méthodes de traitements des eaux métallifères

II-1 Les méthodes classiques

Plusieurs méthodes de traitement des eaux polluées par les métaux lourds existent. Dans le tableau II-1 on en a regroupé quelques-unes.

Tableau II- 1 : Méthodes classiques de traitement des eaux métallifères.

<i>Méthodes</i>	<i>Principe</i>	<i>Application</i>
Echange d'ions [11]	Il s'agit de résines synthétiques qui se présentent généralement sous forme de particules sphériques, et qui possèdent des groupements actifs, greffés sur la matrice, capables d'échanger leurs ions mobiles avec les ions de même signe contenu dans la solution à traiter.	* Régénération d'une passivation chromique, d'un rinçage mort après chromage, et d'un bain chlorhydrique de décapage de fer.
Evaporation [11]	Elle permet de supprimer les pertes par entraînement issu d'un bain et de travailler en circuit fermé.	* Elle est adaptée aux bains qui produisent un effet joule important.
Neutralisation [12]	Elle correspond à amener les eaux à un pH sans danger et à convertir les métaux dissous en hydroxydes très peu solubles.	
Précipitation [13]	Elle se fait par l'action de réactifs appropriés, de composés insolubles qui peuvent être éliminés par une technique appropriée.	
Osmose inverse [11]	Il se fait par application à la solution la plus concentrée d'une pression mécanique supérieure à la pression osmotique pour inverser le sens normal du flux.	* Récupération du Nickel, du Chrome, du Cuivre et du Zinc dans l'industrie métallurgique.
Photocatalyse [14]	Sous l'action de radiation lumineuse (UV) et en présence de certain élément (Catalyseur), on obtient une réduction des métaux lourds sous une forme précipitante.	

II-2 Les méthodes électrochimiques

Toutes ces méthodes font appel à l'électricité qui améliore de loin les performances des méthodes classiques de traitement des eaux. On en citera quelques-unes dans le tableau II-2

Tableau II-2 : Méthodes électrochimiques de traitement des eaux métallifères.

<i>Méthodes</i>	<i>Principe</i>	<i>Application</i>
Electrolyse [11]	Elle est réalisée en faisant circuler le bain à traiter sur une cellule d'électrolyse dont les anodes seront en matériau insoluble dans le milieu considéré en phase anodique	* Récupération du Cu des bains de décapage sulfurique des pièces du cuivre
Electrodialyse [11]	Elle permet d'extraire les ions contenus dans une solution par migration à travers des membranes sélectives, sous l'influence d'un champ électrique.	* séparation de certains ions d'une solution. * Concentrer une solution * Récupération des électrolytes chauds
Electro-Electrodialyse [11]	Elle compte les effets de l'électrolyse et de l'électrodialyse en interposant une membrane d'électrodialyse entre deux électrodes.	* Régénération de l'Acide chromique dans les bains de rinçage.
Electrocoagulation-Floculation [11]	L'action du champ électrique a pour effet de mettre en mouvement les particules colloïdales chargées. Ce sont ici les plus petites et les plus chargées qui sont mises en mouvement.	
Electrodécantation [11]	Elle inclue 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

Chapitre II : L'adsorption

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force attractif. Ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques Å), mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situées au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface, ce phénomène est appelé : ADSORPTION [16].

III-1 La classification des isothermes

Si on opère à température constante on peut tracer la courbe de variation de la quantité de gaz ou de liquide adsorbée par unité de masse de solide en fonction de la pression ou la concentration d'équilibre. On obtient une isotherme d'adsorption [17].

III-1-1 Isotherme de type I

Elle représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètre inférieur à 25 Å [16].

III-1-2 Isotherme de type II

Elle s'obtient par la formation des couches polymoléculaires. Celles-ci n'apparaissent que lorsque la surface est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Ce type d'isotherme est valable pour les solides peu poreux [16].

III-1-3 Isotherme de type III

Elle indique la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption et avant que la surface ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire [16]. En fait la surface n'est pas homogène et il existe des sites énergétiques préférentiels sur lesquels les forces d'attraction sont plus intenses et seront donc les premiers à attirer les molécules de gaz ou de liquide [17].

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

III-1-4 Isothermes de type IV et V

Elles sont similaires respectivement aux isothermes de type II et III [16]. Elles s'obtiennent pour des solides poreux (diamètre entre 15 et 500 Å°).

Une fois que les pores sont complètement remplis, l'adsorption se localise à la surface des grains et ne varie plus que faiblement d'où apparition d'un palier.

La courbe de désorption ne coïncide pas avec celle obtenue pendant l'adsorption, c'est le phénomène d'HYSTERESIS observé aux concentrations élevées [16,17].

III-2 Cinétique d'adsorption [16, 17]

Plusieurs types d'équations ont été proposés, selon que l'adsorption se fait en monocouche localisée avec ou sans interaction intermoléculaire ou que l'adsorption a lieu en multicouches. Parmi toutes ces équations on citera celles qui sont les plus appliquées.

III-2-1 Equation de Freundlich

C'est une équation empirique caractéristique d'une adsorption en monocouche localisée sans interaction intermoléculaire :

$$X/m = KC^n \quad (2)$$

Avec :

X: quantité de soluté adsorbée;

m: masse de l'adsorbant ;

C: concentration du soluté à l'équilibre;

K, n : constantes positives fonction de la température, et de la nature de l'adsorption dont la détermination se fait en passant à la forme logarithmique.

$$\text{Log } X/m = \text{Log } K + n \text{ Log } C \quad (3)$$

III-2-2 Equation de Langmuir

Il a émit les hypothèses suivantes :

- 1)- Les molécules s'adsorbent sur des sites déterminés, chaque site ne pouvant adsorber qu'une seule molécule.
- 2)- La surface est énergiquement uniforme, ainsi tous les sites sont identiques, et la chaleur

d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement.

- 3)- Les molécules n'interagissent pas entre elles.
- 4)- Le nombre de centres d'adsorption est une constante donnée caractéristique d'une surface donnée. Le nombre total de sites ne change pas avec la température et ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface.

Ainsi l'équation est donnée par la formule suivante :

$$X/m = Q_m (b C_e) / (1 + b C_e) \quad (4)$$

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

Q_m : capacité ultime.

C_e : concentration de la matière dissoute à l'équilibre.

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

$1/b = K_d$: constante de dissociation de l'adsorbât

La linéarisation de l'équation donne :

$$C_e / (X/m) = K_d / Q_m + C_e / Q_m \quad (5)$$

III-2-3 Théorie de Brunauer, Emet et Teller (BET)

Elle est relative à une adsorption par couches multiples de différentes épaisseurs (monocouche, bicouche, etc...).

La théorie de BET a étendu le raisonnement de Langmuir à l'adsorption en multicouche, en mettant les hypothèses suivantes :

- 1)- Les sites d'adsorption sont identiques et la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement.
- 2)- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- 3)- La coexistence de diverses couches de différentes épaisseurs est possible.

$$X/m = \frac{Q_m A C}{(C_s - C) [1 + (A-1) C / C_s]} \quad (6)$$

X/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant;

Q_m : capacité ultime;

A : constante;

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

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

Sous la forme transformée, on obtient :

$$\frac{C}{[X(C_s - C)]} = \frac{1}{(Q_m A)} + \frac{(A-1) C}{Q_m A C_s} \quad (7)$$

III-3 L'adsorption dynamique

L'adsorption sur colonne est un procédé efficace et économique ; à cause de son double rôle qui se résume d'une part dans l'adsorption des particules qui présentent une affinité à l'adsorbant et d'autre part, à un filtre, empêchant le passage des matières organiques et de nombreux composé.

L'adsorption sur lit fixe est le procédé de contact solide-fluide le plus utilisé. L'adsorbant est disposé en vrac dans des colonnes, et ses particules ont une granulométrie étroite mais leur taille moyenne peut se trouver entre 60 μm et 5mm suivant les opérations [19].

III-3-1 L'approche mathématique

Nous, nous intéressons à l'étude de l'adsorption dynamique en lit fixe appliquée à un mélange binaire constitué par un solide et un fluide [19].

La concentration de l'adsorbât change simultanément dans les phases mobile et stationnaire. Le soluté est transféré de la phase liquide à la phase solide premièrement à la surface de la particule (diffusion externe) et par la suite il diffusera dans les micros et macropores (diffusion interne) [20].

Dans les études classiques, on caractérise le phénomène de transfert de matière par une courbe appelée courbe de perçage ou de rupture, donnant l'évolution au cours du temps, de la concentration de l'adsorbât à la sortie de la colonne. La caractéristique fondamentale qui distingue toutes les courbes est le temps de percée au bout duquel une concentration notable en soluté est obtenue [19].

III-3-2- Théorie de l'adsorption dynamique en lit fixe

La méthode simple et efficace qui permet de trouver rapidement des corrélations pour les systèmes d'adsorption dynamique en lit fixe a été élaborée par Mickaels pour des lits de résines échangeuses d'ions puis appliquée aux lits d'adsorbants par Luckhis [19].

Les différentes relations décrivant le comportement de cette adsorption et permettant de caractériser le système sont obtenues à partir de la courbe de percée.

Ces relations sont rassemblées dans le tableau III-1.

Tableau III-1: Les relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lit fixe [19].

<i>Relations</i>	<i>Notations</i>	<i>Définitions</i>	<i>Calculs mathématiques</i>
La Capacité fractionnaire d'un lit	F	Mesure l'efficacité d'élimination de l'adsorbant	$F = \frac{V_s}{V_p} \int (C_o - C) dV$ $C_o (V_s - V_p)$
Hauteur de la zone de transfert de matière	H _z	Mesure la vitesse d'élimination du soluté par le lit	$H_z = \frac{(V_s - V_p).H}{V_p + F (V_s - V_p)}$
La vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière	U _z	Mesure la vitesse de saturation du lit	$U_z = \frac{H}{V_p + F (V_s - V_p)}$
Volume au temps de percée	V _p	Mesure la quantité d'eau traitée jusqu'au temps de percée	$V_p = D.t_p$
Volume au temps de saturation	V _s	Mesure la quantité d'eau traitée jusqu'au temps de saturation	$V_s = D.t_s$
Capacité d'élimination au temps de percée	X _p	Mesure la quantité de soluté adsorbée, jusqu'au temps de percée en (mg) par unité de masse d'adsorbant	$X_p = \frac{V_p}{m} \int (C_o - C) dV$
Capacité d'élimination au temps de saturation	A _s	Mesure la quantité de soluté adsorbée, jusqu'au temps de saturation en (mg) par unité de masse de l'adsorbant	$A_s = \frac{V_s}{M} \int (C_o - C) dV$

Avec :

t_p : Temps de percée ;

t_s : Temps de saturation ;

D : Débit de l'écoulement ;

M : Masse de l'adsorbant.

Chapitre IV : La biosorption

La biosorption est un terme qui décrit la capacité de certains micro-organismes à adsorber des métaux et des radionucléides. Les procédés d'accumulation des ions métalliques par les cellules microbiennes sont divers : il peut s'agir d'un phénomène purement physico-chimique ou d'une accumulation dépendante de l'activité métabolique. Les sites de fixation peuvent être : externe à la cellule (bio-polymères, capsules), en surface cellulaire (paroi) ou interne (via le métabolisme cellulaire) [18].

L'utilisation de ces micro-organismes s'est avérée plus économique que l'emploi des matériaux classiques, puisqu'il s'agit de sous produits déjà valorisés par d'autres industries [21].

Brierley et al [22] ainsi que Kuyucak [23] ont effectué une étude comparative entre différentes techniques de traitement des eaux métallifères qu'on regroupe dans le tableau IV-1.

On a estimé au minimum à 20 000 tonnes par an la quantité de résidus fongiques secs produits par les pays de la communauté européenne. L'utilisation de cette biomasse permettrait de fixer, en vue de les récupérer 500 à 2000 tonnes par an de métaux sans régénération et plusieurs fois cette valeur si on la régénère[21].

L'élimination des métaux par biosorption est jusqu'à nos jours au stade de la recherche.

IV-1 Les domaines d'application de la biosorption

Les établissements industriels qui produisent des composés par voie biochimique, tels que les producteurs d'enzymes, d'acides organiques, d'antibiotique ou de certaines vitamines, rejettent des boues microbiennes qui sont difficiles à traiter et n'ont pas trouvé, jusqu'à présent, de valorisation intéressante. Leur utilisation semble être particulièrement intéressante dans les domaines d'applications suivants :

- Détoxification des eaux usées riches en métaux.
- Décontamination des eaux usées radioactives.
- Récupération des métaux des solutions des processus de minerais, de traitement de surface.

- Récupération des métaux précieux en solutions très diluées.

Tableau IV-1 : comparaison entre diverses techniques de traitement des eaux métallifères.

Méthode	Dépend de la concentration	Dépend du pH	Solide en suspension	Concentration de l'effluent (mg/l)	Production de boues	Régénération
Biosorption	Oui	Oui	Oui	<1	Non	Oui
Echange d'ions	Oui	Un peu	Non	<1	Oui	Oui
Evaporation	Oui	Oui	Oui	1 - 5	Non	/
Osmose inverse	Non	Un peu	Non	1 - 5	Non	Non
Adsorption sur charbon actif	Oui	Un peu	Oui	1 - 5	Non	Oui
Précipitation par hydrolyse	Non	Non	Oui	2 - 5	Oui	Non
Précipitation par sulfure	Non	Non	Oui	<1	Oui	Non

Les avantages que présente le traitement par les biomasses sont :

- 1- La capacité d'adsorber les métaux à des concentrations très faibles (quelques $\mu\text{g/l}$)[23].
- 2- Biomasse bon marché et peu valorisée.
- 3- Facilité de réutilisation et de régénération du biosorbant[24].

IV-2 Quelques résultats expérimentaux de biosorption des métaux lourds [18,26-31]

Plusieurs biosorbants ont été utilisés pour décontaminer les eaux chargées en métaux lourds. Le tableau IV-2 regroupe les résultats de biosorption obtenus sur quelques micro-organismes.

Tableau IV-2: Biosorption des métaux lourds par divers micro-organismes.

	Organisme	Capacité d'adsorption
Algues	Ascophyllum nodosum (morte)	160 mg Cd ²⁺ /g (après 16h de contact)
	Chlorelle vulagris	4,16 mg Cd ²⁺ /g
	Chlomydomonas reinhardtii	3,71 mg Cd ²⁺ /g
Bactéries	Pseudomonas putida (vivante et morte)	12 à 24 mg Cd ²⁺ /g
	Escherichia coli k -12	0,178 μ moles Co ²⁺ /mg
	Bacillus cereus	2,188 μ moles Cu ²⁺ /g
Champignons	Rhizopus arrhizus	40 mg Cd ²⁺ /g ; et 65 mgZn ²⁺ /g
	Saccharomyces cerevisiae	0,556 m mole Ag ⁺ /g
	Aspergillus niger (vivante et morte)	5,0 mg Cu ²⁺ /g et 1,9 mgCu ²⁺ /g
	Penicillium notatum	80 mg Cu ²⁺ /g et 23 mgZn ²⁺ /g

IV-3 La biosorption dynamique

Des essais de biosorption dynamique sont menés en vue d'une application industrielle. La société BERLIN essaye actuellement un pilote de 150 litres. Deux réacteurs en lits fluidisés au fonctionnement alterné (adsorption / régénération) sont associés à des stockages annexes pour mycelium et la solution de régénération.

Les procédés mis en œuvre dans ce projet porte principalement sur le Zinc. Il sera applicable aux traitements de rejets industriels contenant d'autres métaux pour des teneurs allant de quelques dizaines de microgrammes à quelques centaines de milligrammes par litre [32].

Une étude comparative entre la biosorption en batch et la biosorption en lit fixe a donné les résultats suivants :

- En batch : en une minute les grains de 200 à 400 μm ont adsorbé 4,7 mg de Zn par gramme et ceux de 100 à 200 μm 6,85 mg/g soit un gain de 46%.
- En lit fixe : Le volume de solution de ZnSO_4 (50 mg de Zn /l) totalement épurée en sortie de la colonne est de 392 ml pour les grains de 200 à 400 μm et de 540 ml pour ceux de 100 à 200 μm , ce qui représente un gain de 38%. A la saturation, la quantité de Zinc fixée est de 14,5 mg/g, ce qui recoupe les résultats obtenus en batch.

De cette même étude, on conclut qu'un compromis est nécessaire entre des fines particules favorisant une adsorption rapide, donc un temps de séjour court, d'où un débit plus important, et des impératifs technologiques évitant le colmatage des filtres, le compactage des colonnes ou l'entraînement des particules les plus légères [24].

IV-4 Les mécanismes de biosorption

IV-4-1 La biosorption par les Algues marines

Lors de l'adsorption de quelques radio-nucléides : Radium, Uranium, Thorium par une algue marine tropicale, deux hypothèses ont été suggérées :

- Un échange d'ion.
- La formation d'un complexe avec des protéines azotées ou autre élément de la fraction organique.

A ces deux mécanismes on additionne une accumulation biologique du métal basée sur la capacité microbiologie de réduction.

Une grande capacité de réduction du Au^{2+} par l'algue brune a été observée aussi bien que celle du Mo^{3+} par une micro-algue verte [33].

Blumneisinger et al [34] ont rapporté que les protéines et les polysaccharides de la paroi cellulaire de l'algue renferment les sites de liaison avec le métal. Le nombre et la nature des sites dépendent de la composition chimique de la paroi.

La séquestration du métal basée sur la complexation ou l'échange d'ion est d'un intérêt particulier puisqu'elle est facilement réversible.

D'après N. Kuyucak et B. Volesky [27], l'échange d'ion est le mécanisme prédominant responsable de la biosorption du cobalt par *A. nodosum*.

IV-4-2 La biosorption par les bactéries

Pour Beveridge et Koval [35], lorsque des métaux polyvalents solubles sont ajoutés à des cellules cultivées leur surface électronégative est convertie en une surface électropositive.

Le mécanisme de biosorption diffère selon que les bactéries sont Gram⁻ ou Gram⁺.

L'Alcaligènes eutrophus bactérie Gram⁻ dont la paroi cellulaire est constituée seulement de peptidoglycane, combine trois processus de récupération des métaux :

- La précipitation du métal à l'extérieure de la cellule, résultat du métabolisme oxydo-réducteur de la bactérie.
- La bioadsorption ionique sur des structures membranaires.
- La bioaccumulation sur les protéines spécifiques du cytoplasme[36].

Dans le cas des bactéries Gram⁺, l'adsorption du métal par *B. Subtilus* apparaît être un processus complexe de surface impliquant en premier un échange stœchiométrique ou réaction chimique, suivi par une précipitation ou réduction chimique du métal. Les groupes carboxyliques du peptidoglycane sont largement responsables de la liaison avec le métal [37].

Des études approfondies effectuées par Galdiero et al [35] ont déterminé que les Grams⁻ adsorbent beaucoup moins que les bactéries Grams⁺. La capacité d'adsorption des bactéries Grams⁻ est approximativement de 1/10 de celle d'adsorption des bactéries Grams⁺. Ceci est attribué à la grande quantité et à la densité de charge élevée du peptidoglycane dans les parois des bactéries Grams⁺ [37].

IV-4-3 La biosorption par les champignons filamenteux

L'adsorption des métaux par une biomasse mycélienne implique deux processus fondamentaux : le premier concerne les organes vivants où la biosorption dépend de l'activité métabolique, et le deuxième traduit que la biosorption par les biomasses mortes et vivantes est le résultat de groupements fonctionnels de la cellule et particulièrement de la paroi cellulaire. Il est à noter que pour les cellules vivantes, les deux processus peuvent avoir lieu simultanément [36].

La paroi cellulaire est le premier contact de l'ion métallique en solution où il peut être déposé à la surface ou dans la paroi cellulaire avant d'interagir avec le matériel cytoplasmique ou d'autres parties de la cellule [39].

La biosorption par la paroi cellulaire est largement basée sur deux mécanismes :

- Une assimilation dirigée par le groupement fonctionnel (amine, phosphate, carboxylique ...).
- Des interactions inorganiques physico-chimiques dirigées par un phénomène d'adsorption.

Le mécanisme de biosorption des radionucléides résulte de la combinaison de plusieurs processus dont les deux précités, tandis que pour les métaux lourds le premier processus semble jouer un rôle important [40].

En 1982 Tsezos et Volesky[41] ont proposé trois étapes pour décrire la biosorption de l'Uranium par les cellules mortes de *R. arrhizus* :

- **Processus A** : La formation d'un complexe entre l'Uranium dissout et la chaîne de chitine de la paroi cellulaire de *Rhizopus arrhizus*.
- **Processus B** : L'adsorption de l'Uranium sur la paroi cellulaire.
- **Processus C** : L'hydrolyse du complexe Uranium - chitine formée durant le processus et la précipitation hydrolysée (hydroxyde d'Uranyle) dans la paroi cellulaire.

Une autre hypothèse est donnée dans les cas du système *Rhizopus arrhizus* / 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 [42].

Les deux processus apparaissent indépendants, contrairement au système *Rhizopus arrhizus* / Uranium [41], [42].

IV-4-4 La biosorption par les actinomycètes

Les actinomycètes sont des bactéries filamenteuses ramifiées communément rencontrées dans la nature et en particulier dans le sol, leur forme végétative est mycélienne [43].

Comme tous les actinomycètes sont des bactéries Gram⁺, le mécanisme de biosorption de ces derniers est équivalent à celui des bactéries Gram⁺ détaillé antérieurement [44].

IV-5 Effet de compétition entre ions

Il est bien évident que la présence de quelques ions en compétition peut affecter l'adsorption d'ions métalliques sur une biomasse et réduire l'efficacité de biosorption [25].

Trois types de réception des métaux existent : additive, synergique et antagoniste, elles dépendent toutes de la distribution des métaux, de la biomasse et de la concentration relative de chaque métal par rapport aux autres métaux [45].

L'effet de la présence de co - ions dans une solution lors de l'adsorption du Cobalt par *Ascophyllum nodosum* a été étudiée en additionnant séparément différents métaux : K⁺, Ca²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Pb²⁺, Cr²⁺. A un pH de 4,5 beaucoup de cations, sauf K⁺, Ca²⁺ et Fe²⁺ ont un effet appréciable sur la capacité d'adsorption du Co²⁺ par la biomasse sans égard à la concentration du co - ion.

Les ions monovalents sont adsorbés à des degrés moindres que les ions polyvalents[33].

Pour Tobin, Cooper et Neufeld [46], les ions métalliques alcalins (Na⁺, K⁺, Rb⁺ et Cs⁺) ne sont pas adsorbés par *Rhizopus arrhizus* parce qu'ils ne forment pas de complexe avec la plupart des ligands.

IV-6 Le prétraitement de la biomasse

Plusieurs chercheurs ont tenté d'améliorer la capacité d'adsorption des biomasses en leurs imposants différents types de prétraitement (physique ou chimique). Des résultats obtenus par quelques méthodes de prétraitement sont rassemblés dans le tableau IV-3.

TableauIV-3 : Différents prétraitements chimiques de la biomasse [27].

Conditions de prétraitements chimiques de la biomasse	Diminution de la capacité d'adsorption en %	Perte de masse après prétraitement en %
Eau chaude (60 °C, 1h)	17	5
Bouillie dans l'eau	36	7
Acide dilué (0,01 N HCl)	74	11
Acide concentré (6N HCl)	81	17
Méthanol/chloroforme (1/3, 2/3, 30h)	3	2
KSCN (0,1 N)	19	13

Un prétraitement physique de *Phormidium laminosum* par auto - clavage à 120 °C pendant 15 minutes n'a pas amélioré le pouvoir de biosorption [25].

Les prétraitements chimiques sont effectués en utilisant différents produits chacun séparément : acide, base, formaldéhyde, détergents[25, 30, 47].

Pour *P. laminosum* un prétraitement acide avec du CH_2COOH ou HNO_3 s'est avéré inefficace et même qu'il a diminué la capacité d'adsorption. Un résultat similaire a été obtenu par Kuyucak et Volesky [27]., lorsque l'algue *Ascophyllum nodosum* a été pré traité par du HCl (0,01 et 6 N) ; il a été noté une perte de masse de 11 et 17% ainsi qu'une diminution de la capacité d'adsorption de 74 et 81% respectivement.

Le prétraitement alcalin augmente souvent la capacité d'adsorption de (5 à 34 % selon le métal pour *P. laminosum*), et le NaOH est généralement le produit chimique le plus utilisé [25,27, 30, 47]. Mais néanmoins, il cause une perte de masse élevée dans beaucoup de cas [25].

Le prétraitement alcalin a pour effet de démembrer la paroi cellulaire, exposant ainsi les fonctions additionnelles des groupes, et de solubiliser certains constituants de la cellule tels que les lipides qui ne possèdent pas une grande capacité de liaison avec les métaux. Cependant le traitement par NaOH ne signifie pas une modification de la structure de la paroi cellulaire bien qu'on ait une baisse de masse appréciable (>30%). De plus la fuite de pigment photosynthétique, surtout chlorophyllique, vers l'extérieur peut être attribuée à une modification dans l'enveloppe cellulaire.

En tout cas, l'effet le plus important du prétraitement par le NaOH, (prétraitement alcalin en général) sont les grands degrés de déprotonation des groupements de liaison. Ceci a deux effets clairs dans le processus d'adsorption :

- Une augmentation du nombre de sites accessibles aux ions métalliques.
- Une alcalinisation ultérieure de l'environnement.

Ainsi, l'utilisation d'un milieu tamponné devient non nécessaire et une application industrielle est prévisible.

Le prétraitement acide implique les mêmes effets sur la biomasse (i.e. dislocation de la structure cellulaire et/ou simple modification des sites de liaison). La diminution de la capacité d'adsorption après prétraitement acide est peut être dû à un effet de compétition entre les protons liés et les métaux dissous [25].

Partie expérimentale

**Chapitre V : Etude du biosorbant
"Streptomyces rimosus "**

V-1 Présentation de la biomasse sélectionnée

Streptomyces rimosus est une bactérie mycelienne Gram⁺ du groupe des actinomycètes de l'ordre des actinomycetales de la famille des Streptomyceataceae du genre *Streptomyces*. Il possède la particularité d'avoir une organisation qui se rapproche le plus de celle des champignons, de même que l'aspect morphologique de leurs colonies. [44]

Le biosorbant utilisé lors de notre étude "*Streptomyces rimosus*" nous parvient de l'unité de fabrication des antibiotiques du complexe "SAIDAL" de MEDEA, il est utilisé pour la production de "l'oxytétracycline" [26]. Il subit un traitement chimique avec de l'acide sulfurique à 35 % jusqu'au pH de 1,6 à une température de 10 °C. Par la suite, il est filtré et rincé à l'eau adoucie et finalement incinéré [48].

Nous avons récupéré une partie du biosorbant rejeté au mois de Décembre 1994, et nous l'avons utilisé pour notre étude.

V-2 Structure chimique de la paroi cellulaire de *Streptomyces rimosus*

La biosorption étant un phénomène qui a lieu à la surface, c'est donc la paroi de la cellule qui joue un rôle prépondérant [26]. Chez *S. rimosus*, elle est constituée d'un polymère appelé peptidoglycane et d'acides téchoïques comme le montre le schéma de la figure V-1 [49] :

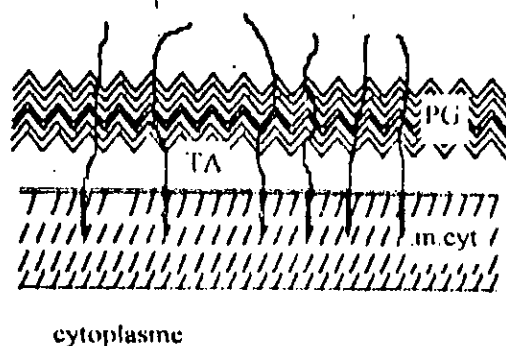


Figure V-1 : Structure de la paroi des cellules gram⁺.

Chez les procaryotes, la structure rigide de la paroi est déterminée par le peptidoglycane.

C'est un hétéropolymère dont la chaîne principale est faite de deux sucres aminés : N-acétylglucosamine (NAG) et l'acide N-acétylmuramique (NAM) . On y rencontre en outre sur des chaînes latérales des acides aminés :

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

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

- Le polyriptomol phosphate ;
- Le polyglucérol phosphate [44].

La propriété des acides téchoïques qui peut être déterminante pour leur fonction est leur nature ionique. Le rôle physiologique de ces polymères a été associé à l'échange d'ions dans la cellule [50].

Il existe également les oses simples tels que le glucose et le manose ainsi que des lipides présents en faible quantité et parfois même absents [44].

V-3 Caractérisation du biosorbant

V-3-1 Traitement physique du biosorbant

Le traitement consiste en un lavage répété avec l'eau du robinet, la biomasse est ensuite séchée à l'air libre, broyée et tamisée pour obtenir différentes granulométries allant de 140 à 710 μm .

V-3-2 Propriétés physico-chimiques du biosorbant

Avant d'entamer l'étude de la biosorption des ions Zn(II) sur S.rimosus, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques physico-chimiques, parmi elles, on note l'humidité, les masses volumiques réelle et apparente, le volume poreux total, le pH et la porosité.

La méthode de détermination de chaque paramètre est donnée dans l'annexe I.

Les résultats des caractéristiques physico-chimiques du "Streptomyces rimosus" sont rassemblés dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Caractéristiques physico-chimiques du "S.rimosus".

Propriétés	Valeurs
pH(biomasse/eau distillée)	4,1
Humidité, (%)	6,44
Masse volumique réelle, (g/cm ³).	1,43
Masse volumique apparente, (g/cm ³).	0,53
Porosité, (%)	30
V.P.T, (cm ³ /g).	1,17

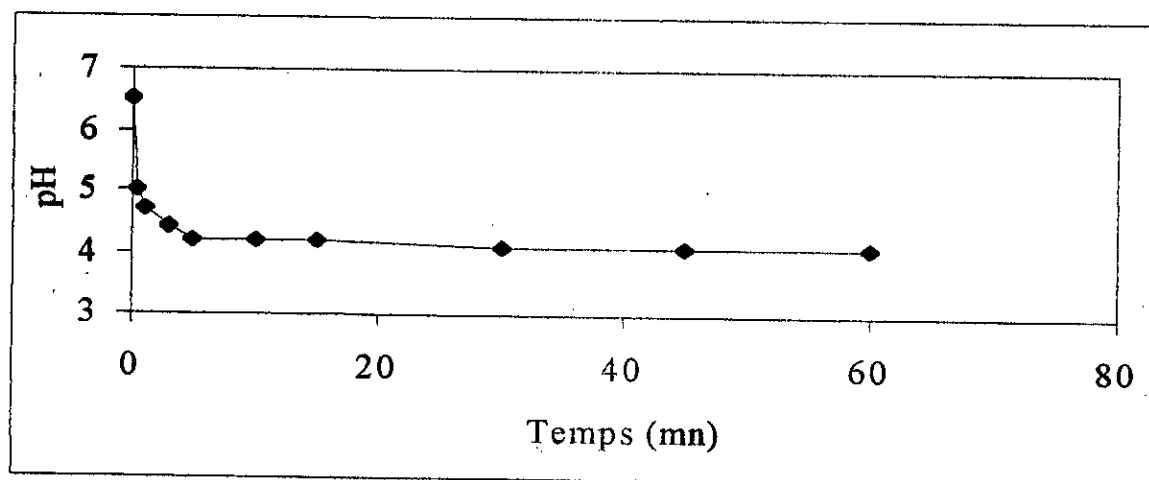


Figure V-2: Variation du pH de la suspension biosorbant/eau distillée en fonction du temps.

D'après la figure V-2 représentant la variation du pH de la suspension biomasse /eau distillée en fonction du temps, nous constatons que le pH diminue de 6,5 jusqu'à atteindre une valeur de 4,1; nous avons également observé que le biosorbant s'est réaggloméré causant ainsi une

mauvaise répartition du biosorbant dans la solution. Ces résultats confirment le caractère acide de notre biomasse et la présence de groupement hydrophobe dans la structure de la biomasse.

V-3-3 Propriétés structurales du biosorbant

Afin de préciser plus amplement la structure du biosorbant, nous avons effectué une analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de FOURIER (FTIR).

A- Matériels et méthodes

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge permettant de mettre en évidence les groupements chimiques structuraux du biosorbant, consiste à préparer des pastilles par compression du biomatériau sec avec du bromure de potassium (KBr) comme support. On broie ainsi, intimement 300mg de KBr pur et sec avec 100mg du solide biosorbant. La pastille ainsi obtenue est fixée délicatement sur un support et placée sur le trajet du faisceau infrarouge.

Les résultats de l'analyse sont représentés dans le chapitre IX.

Chapitre VI : Montages expérimentaux et méthodologie de travail

VI-1 Adsorption en mode batch

L'adsorption en mode batch est effectuée dans un bêcher contenant la solution de $ZnCl_2$ et le biosorbant, l'agitation mécanique est assurée par un multi-agitateur de type JANKE & KUNKELWEER.

La mesure du pH est effectuée par un pH-mètre de type PROMINENT-DULCOMETRE PHD.

Toutes les expériences sont réalisées à la température ambiante $T=18^{\circ}C$.

VI-2 Adsorption dynamique

La cellule d'adsorption montée en système ouvert est représentée sur la figure VI-1. C'est une colonne de diamètre intérieur de 4 cm et d'une hauteur de 25 cm. L'alimentation se fait en sens ascendant par une solution de $ZnCl_2$ à un débit maintenu constant à l'aide d'une pompe péristaltique

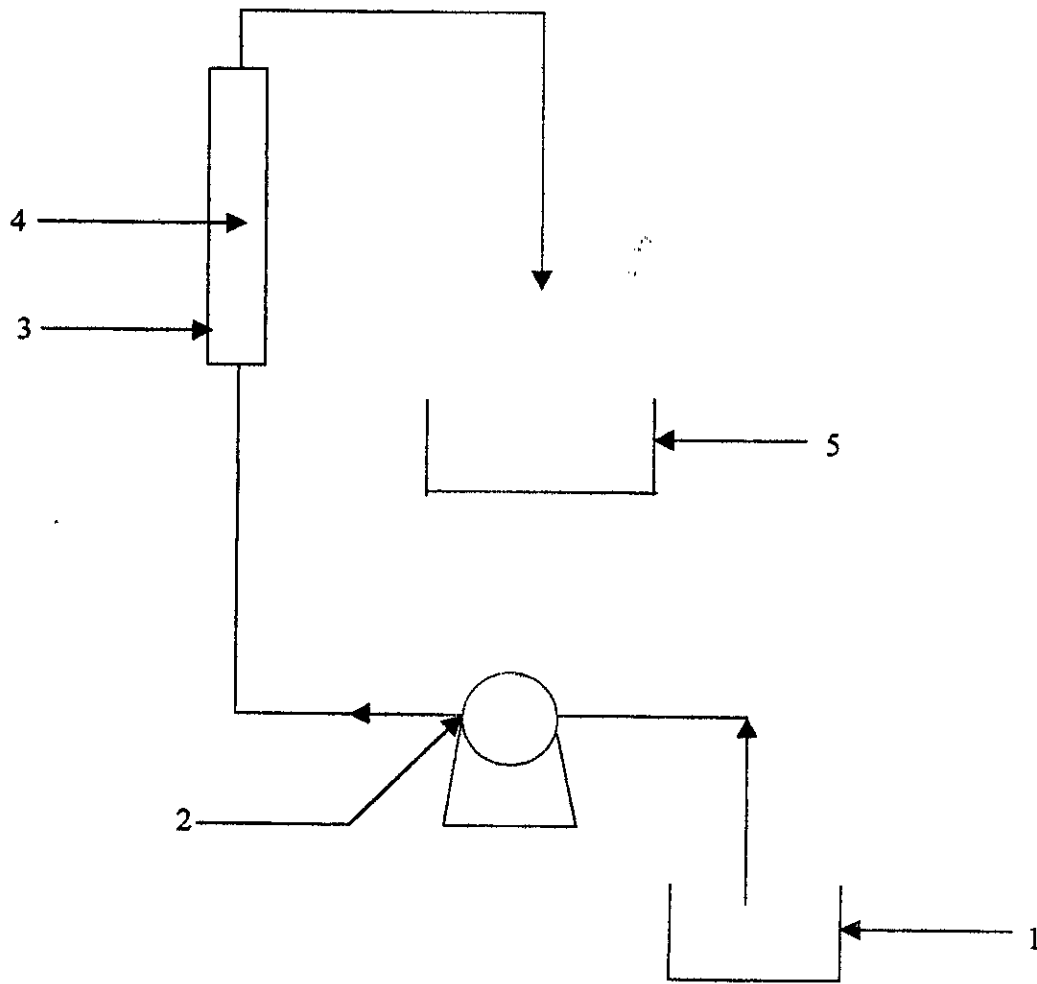
La préparation de la manipulation se fait dans l'ordre chronologique suivant :

1. Remplir la colonne avec le biosorbant en versant de l'eau en même temps jusqu'à atteindre la hauteur du lit voulue.
2. Alimenter la colonne avec la solution synthétique de $ZnCl_2$.
3. Prélever à différents temps un échantillon pour l'analyse du zinc et la mesure du pH .

VI-3 Méthode d'analyse

Pour chaque échantillon, on a prélevé 25 ml qu'on a filtré et analysé par la méthode potentiométrique.

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



1 : Réservoir d'alimentation, 2 : Pompe péristaltique, 3 : Colonne en verre, 4 : Biosorbant
5 : Réservoir de récupération

Figure VI-1 : La cellule d'adsorption dynamique.

Chapitre VII : Présentation des résultats et interprétations

Lors de travaux effectués précédemment [18][26][43], l'étude de la biosorption des ions métalliques Zn(II) sur "Streptomyces rimosus" a mis en évidence l'intérêt pratique de notre biosorbant. Dans notre travail nous allons essayer d'améliorer ces résultats.

VII-1- Influence du prétraitement chimique du biosorbant

Dans le but d'améliorer la capacité d'adsorption de notre biosorbant, nous avons testé différents prétraitements (tableau VII-1) dans les conditions opératoires suivantes :

- granulométrie 450 - 560 μ m
- masse du biosorbant $m_{\text{bio}}=2$ g
- volume de la solution V= 200 ml
- vitesse d'agitation $\omega=250$ trs/mn
- température T= 18°C

Tableau VII-1: Conditions opératoires des différents prétraitements du biosorbant

Prétraitements	Concentrations	Durées
NaOH	1M	½ heure
NaOH	0,1M	½ heure
NaOH	0,01M	½ heure
NH ₄ OH	1M	½ heure
TEA*	10 g/l	½ heure
KOH	1M	½ heure
TAA**	1,5 g/l	½ heure
Formol	1M	½ heure
Ethanol	60%	1 heure
Eau 60°C	/	1heure
Lavage à l'eau	/	6 jours

* TEA : Tensio-actif enzymatique anionique.

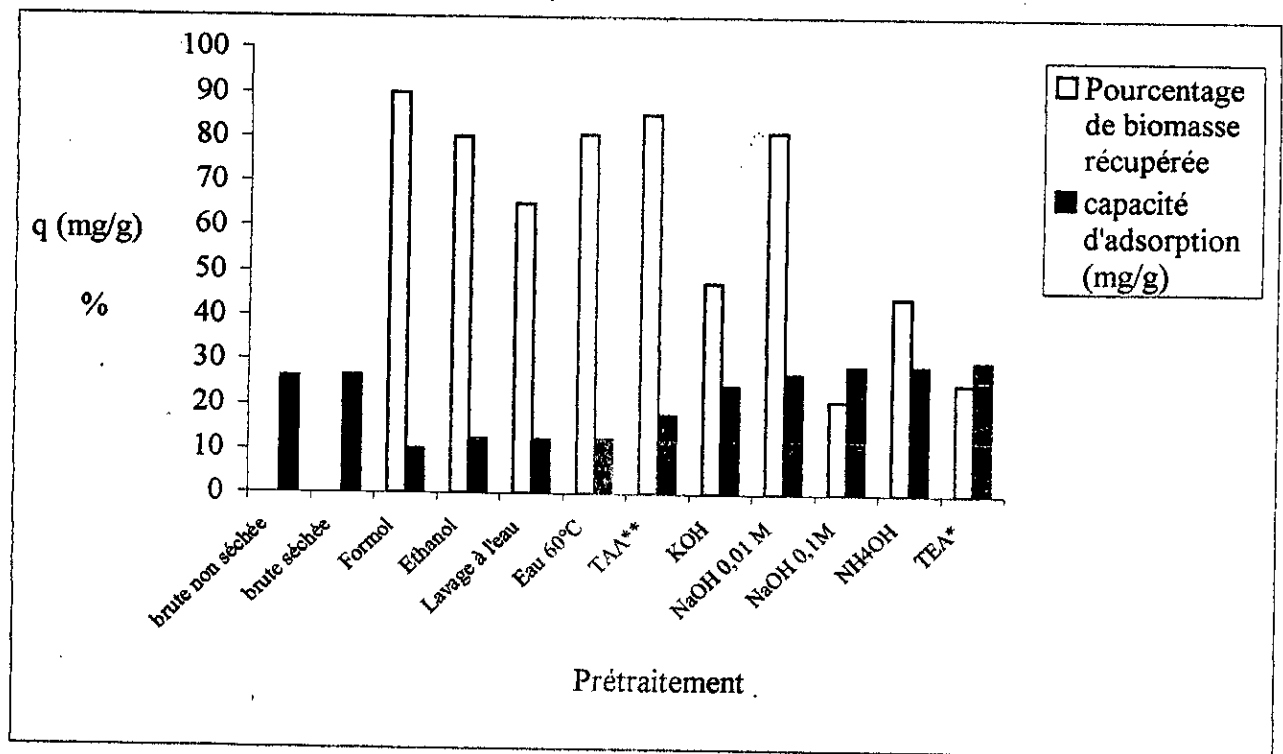
** TAA : Tensio-actif anionique.

Après chaque prétraitement nous avons effectué un lavage à l'eau et un séchage à 60°C.

Pour chacun des prétraitements, un essai d'adsorption a été effectué dans les conditions expérimentales suivantes :

- masse du biosorbant prétraité $m_T = 0,3 \text{ g}$
- volume de la solution de Zn(II) $V_{sol} = 100 \text{ ml}$
- concentration initiale de Zn(II) $[Zn^{2+}] = 100 \text{ mg/l}$
- pH initial de la solution de Zn(II) $pH_0 = 6$
- vitesse d'agitation $\omega = 250 \text{ trs/mn}$
- durée d'adsorption $t = 4 \text{ h}$
- température $T = 18^\circ\text{C}$

Les résultats donnant la capacité d'adsorption et le pourcentage de biomasse récupérée après le prétraitement sont représentés dans l'histogramme VII-1-



Histogramme VII-1: La capacité d'adsorption de Zn(II) et le pourcentage de biomasse récupérée pour les différents prétraitements de *S.rimosus*.

* TEA: Tensio-actif enzymatique anionique.

**TAA: Tensio-actif anionique.

Nous constatons que la capacité d'adsorption de la biomasse brute séchée et non séchée est la même ($q = 26,25 \text{ mg/g}$). De cela nous concluons que le prétraitement physique du biosorbant (séchage à $T = 60^\circ\text{C}$) n'améliore pas la capacité d'adsorption de Zn(II) par S.R.

Comparé à la biomasse brute, les prétraitements avec le NaOH (0,01M et 0,1M), le NH_4OH et le TEA ont augmenté la capacité d'adsorption de 2,3% ; 9,1% ; 9,1% et de 16% respectivement, alors que les autres prétraitements (formol, éthanol, lavage à l'eau, eau à 60°C , tensio-actif anionique et KOH) l'ont diminuée.

Le TEA s'est avéré être le meilleur prétraitement, néanmoins il présente un faible taux de biomasse récupérée. Ainsi, nous allons continuer notre étude dans le but d'optimiser les différents paramètres qui peuvent intervenir dans l'adsorption.

Dans certains cas, nous avons constaté une coloration des solutions de prétraitement et celle de la solution de Zn(II) après adsorption. Le tableau VII-2- résume les colorations dues aux prétraitements et les problèmes de filtration rencontrés lors de la récupération de la biomasse.

Tableau VII-2: Les colorations et les problèmes de filtration rencontrés au cours des prétraitements chimiques.

Prétraitements	Colorations		Filtrations
	Durant le prétraitement	Durant l'adsorption	
NaOH (0.01M)	Claire moyenne	Transparente	Lente
NaOH (0.1M)	Moins foncée	Transparente	Difficile et lente
NaOH (1M)	Très foncée	Transparente	Très difficile et très lente(impossible)
NH_4OH	Foncée	Transparente	Difficile et lente
TEA	Très foncée	Transparente	Lente mais possible
KOH	Foncée	Claire	Difficile et lente
TAA	Légèrement claire	Transparente	Facile
Formol	Très claire	Claire	Facile
Ethanol	Claire moyen	Transparente	Facile et très rapide
Eau 60°C	Claire	Transparente	Facile et très rapide
Lavage à l'eau	Transparent	Transparente	Facile et très rapide

Pour chaque prétraitement et essai d'adsorption, nous avons mesuré le pH au début et à la fin de chaque expérience. Les figures VII-1- et VII-2- représentent les variations du pH en fonction du temps lors du prétraitement et de l'adsorption respectivement.

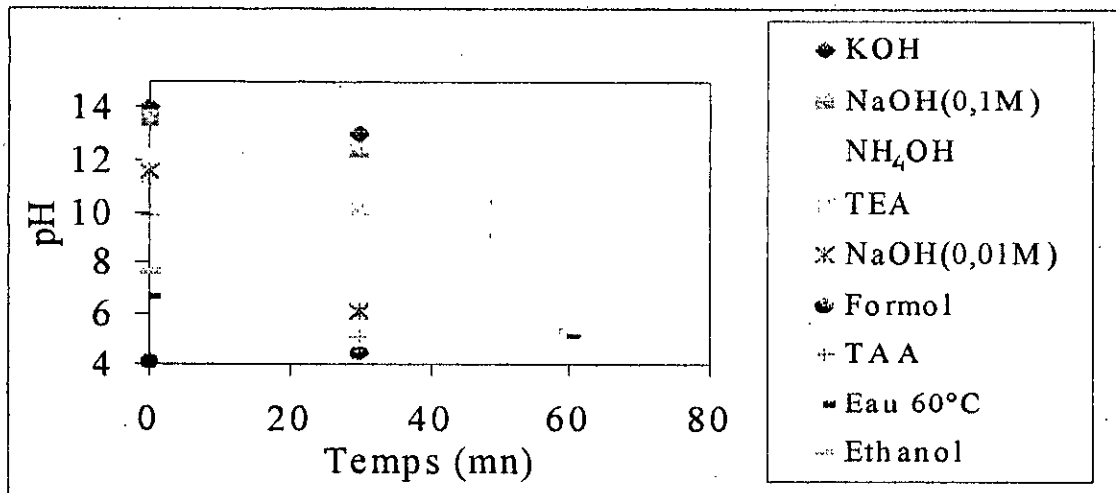


Figure VII-1: Variation du pH des solutions de prétraitement en fonction du temps.

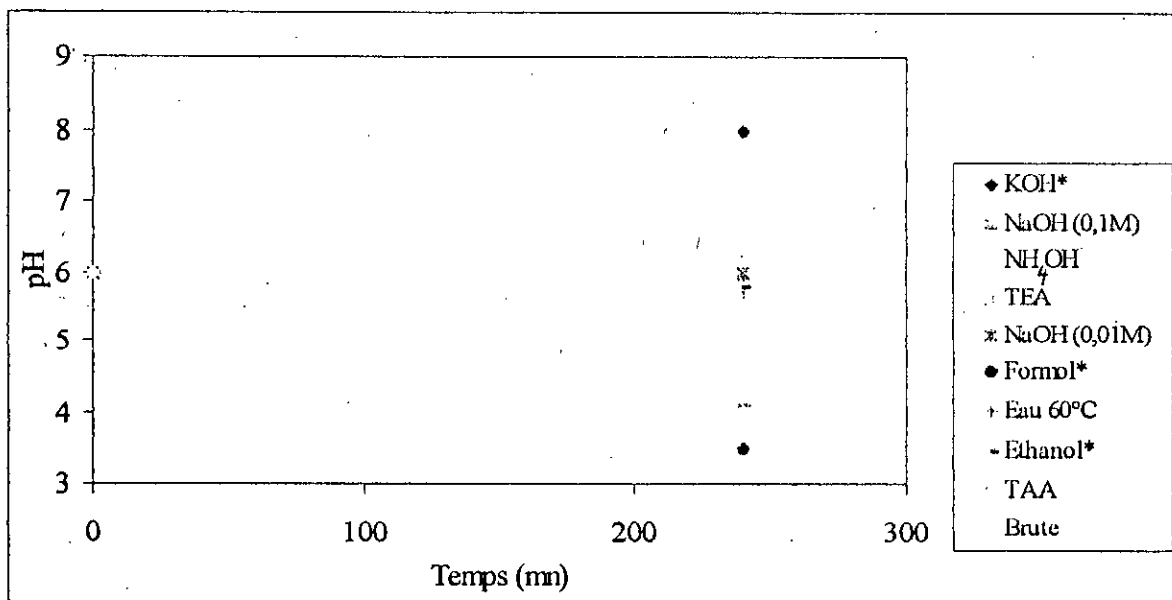


Figure VII-2 : variation du pH lors des essais d'adsorption en fonction du temps.

* : La biomasse n'a pas été rincée à l'eau après le prétraitement.

Nous constatons d'après les figures VII-1- et VII-2- que durant la majorité des prétraitements, le pH décroît alors que lors des essais d'adsorption il ne varie pas (pH=6). Ce résultat confirme le caractère acide de *S.rimosus* qui a déjà été démontré [18,26].

De cela, nous pouvons dire que les prétraitements effectués avec NaOH 0,01M, le NaOH 0,1M, le NH_4OH et le TEA sont suffisants pour neutraliser les ions H^+ provenant de la biomasse, éliminant ainsi les interférences et les effets répulsifs avec les ions métalliques Zn(II) au cours de l'adsorption.

En conclusion, le prétraitement chimique a permis de :

- Maintenir le pH de la solution de Zn(II) constant (pH=6) contrairement à une biomasse brute où le pH de la solution de Zn(II) a atteint une valeur de 4,1.
- Augmenter la capacité d'adsorption de *S.rimosus*.

Le prétraitement par le TEA s'avère être plus efficace du point de vue pratique que le NaOH (1M) [18]. Néanmoins ce dernier a montré des difficultés lors de filtration et a nécessité beaucoup d'eau.

VII-2- Influence de la concentration du TEA

Le but de cette expérience est de trouver un compromis entre la capacité d'adsorption et le pourcentage de biomasse récupérée pour différentes concentrations du TEA; pour cela nous avons opéré dans les conditions opératoires suivantes :

* Le prétraitement

- | | |
|-------------------------------------|---|
| • granulométrie | 450 - 560 μm |
| • masse du biosorbant | $m_{\text{bio}}=2 \text{ g}$ |
| • volume du TEA | $V_{\text{TEA}}= 200 \text{ ml}$ |
| • vitesse d'agitation | $\omega=250 \text{ trs/mn}$ |
| • durée de prétraitement | $t= 30 \text{ mn}$ |
| • différentes concentrations du TEA | $C_{\text{TEA}}=0,01 \text{ à } 15 \text{ g/l}$ |
| • température | $T= 18^\circ\text{C}$ |

Pour l'essai d'adsorption, nous avons travaillé dans les mêmes conditions citées auparavant.

La figure VII-3- représente les variations de la capacité d'adsorption et du pourcentage de biomasse récupérée en fonction de la concentration de TEA.

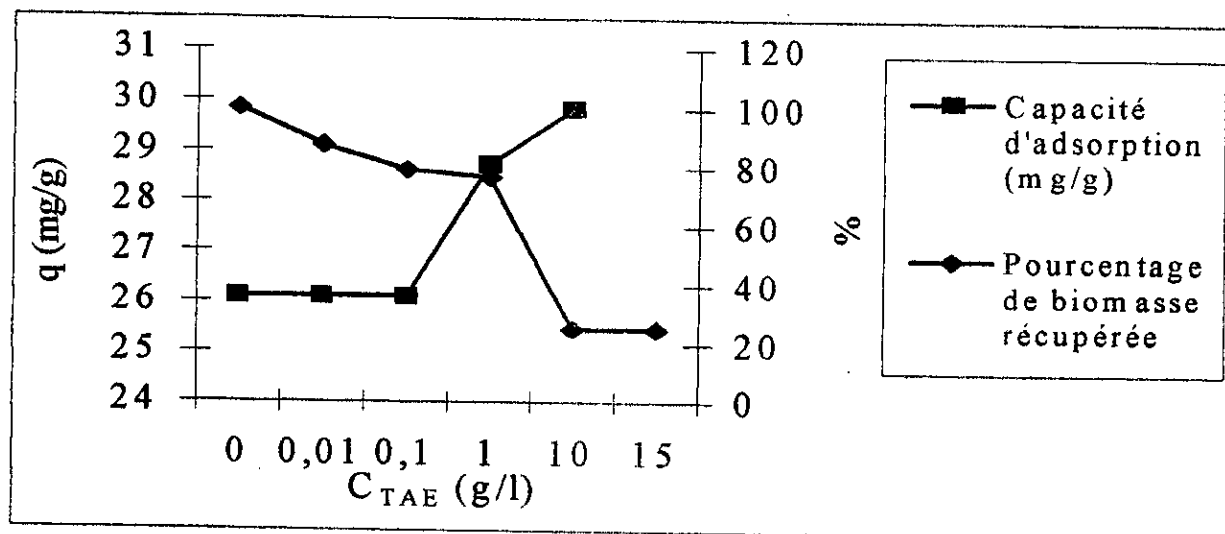


Figure VII-3: Evolutions de la capacité d'adsorption et du pourcentage de biomasse récupérée en fonction de la concentration du TEA.

Nous constatons que pour des concentrations du TEA croissantes, la capacité d'adsorption des ions Zn(II) augmente, alors que le pourcentage de biomasse récupérée après prétraitement décroît jusqu'à atteindre un palier de 25%.

Après chacun des prétraitements, nous avons mesuré le pH. Les valeurs sont représentées sur la figure VII-4.

D'après nos résultats, on constate (figure VII-3-) que pour une concentration $C_{TEA}=10$ g/l la capacité d'adsorption est la plus élevée $q = 29,82$ mg/g, mais avec un pourcentage de biomasse récupérée après prétraitement chimique le plus faible : 25% et un pH de la solution du prétraitement après filtration très élevé $pH=10,1$ (figure VII-4); par contre, la concentration $C_{TEA}=1$ g/l pourrait être plus intéressante avec une capacité d'adsorption de 28,72 mg/g, un pourcentage de biomasse récupérée de 76% et un pH du filtrat neutre ($pH=7$).

Le palier obtenu à partir de $C_{TEA}=10$ g/l dans la figure VII-4 peut être expliqué par la faible dissolution du TEA observé à partir de $C_{TEA}=1$ g/l.

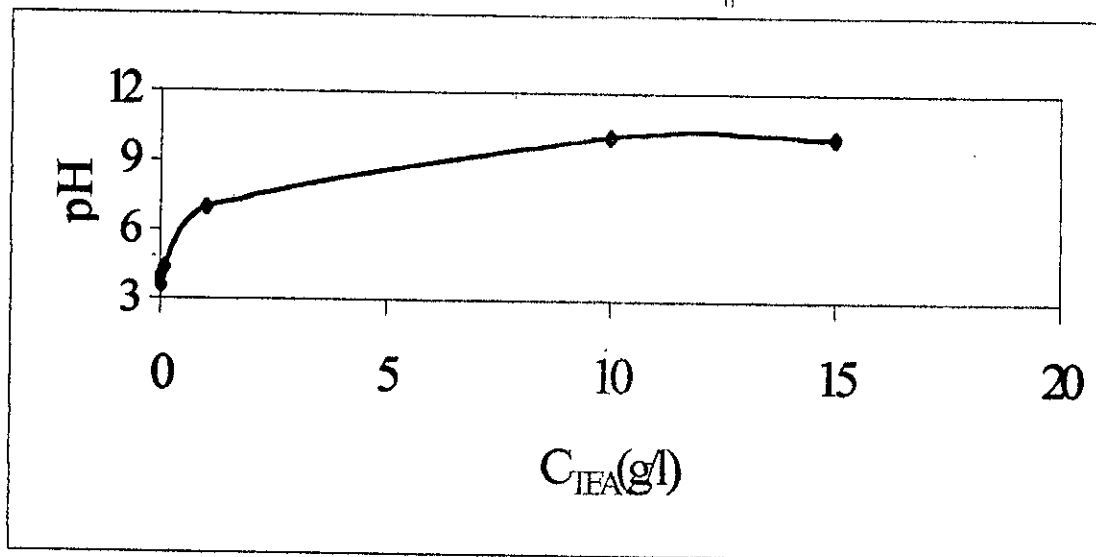


Figure VII-4: Evolution du pH du filtrat après prétraitement en fonction de la concentration en TEA.

VII-3- Influence du rapport biomasse/volume de TEA

Nous avons étudié l'influence du rapport masse biosorbant /volume de la solution du TEA sur la capacité de fixation des ions Zn(II) pour deux granulométries différentes de notre biomasse : 280 - 315 μm et 450 - 560 μm dans les conditions expérimentales suivantes :

- | | |
|---|--|
| • concentration du TEA | $C_{TEA}=1 \text{ g/l}$ |
| • volume de la solution du TEA | $V_{TEA}=200 \text{ ml}$ |
| • vitesse d'agitation | $\omega=250 \text{ trs/mn}$ |
| • durée de prétraitement | $t=30 \text{ mn}$ |
| • température | $T=18^\circ\text{C}$ |
| • rapport biomasse/volume de la solution de TEA | $m_{\text{bio}}/V_{TEA}=1 \text{ à } 15 \text{ g/l}$ |

Pour les essais d'adsorption, nous avons travaillé dans les mêmes conditions que celles déjà citées en VII-1.

La quantité de Zn(II) fixée par gramme de biosorbant et le pourcentage de biomasse récupérée en fonction du rapport biomasse/volume de la solution du TEA sont présentés dans les figures VII-5 et VII-6 respectivement. On constate que les maximums pour les deux granulométries sont obtenus pour un rapport de 10g/l. Ce résultat est aussi intéressant vu qu'on obtient un pH de filtrat neutre : pH=7 (figure VII-7).

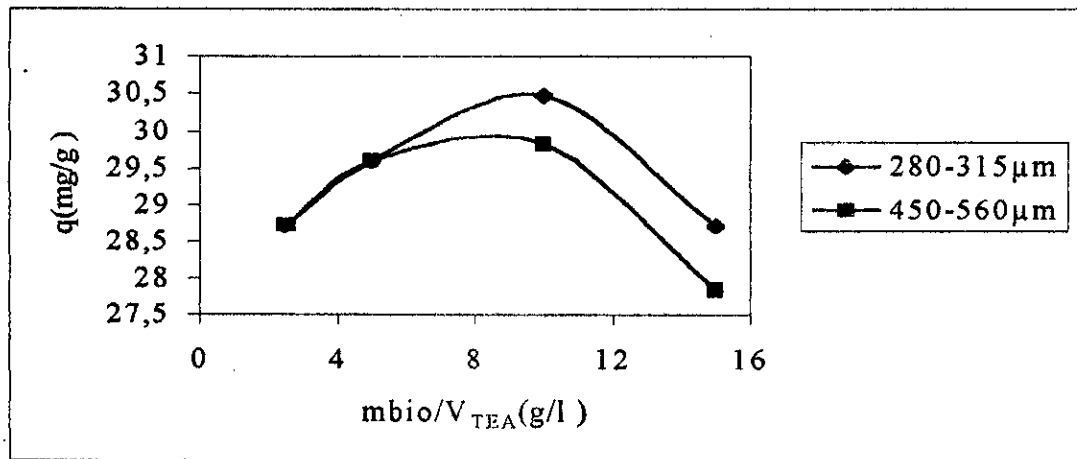


Figure VII-5: Evolution de la capacité d'adsorption des ions Zn (II) en fonction du rapport de biosorbant/volume du TEA pour deux granulométries.

D'après les figures VII-5, VII-6 et VII-7, on constate qu'un rapport biomasse/volume du TEA égal à 10 g/l correspond à une capacité d'adsorption de 30,6 mg/g et 29,7 mg/g, un pourcentage de biomasse récupérée de 80% et 90%, et un pH du filtrat neutre de 7,1 et 7 pour les granulométries de 280 - 315 µm et 450 - 560 µm respectivement.

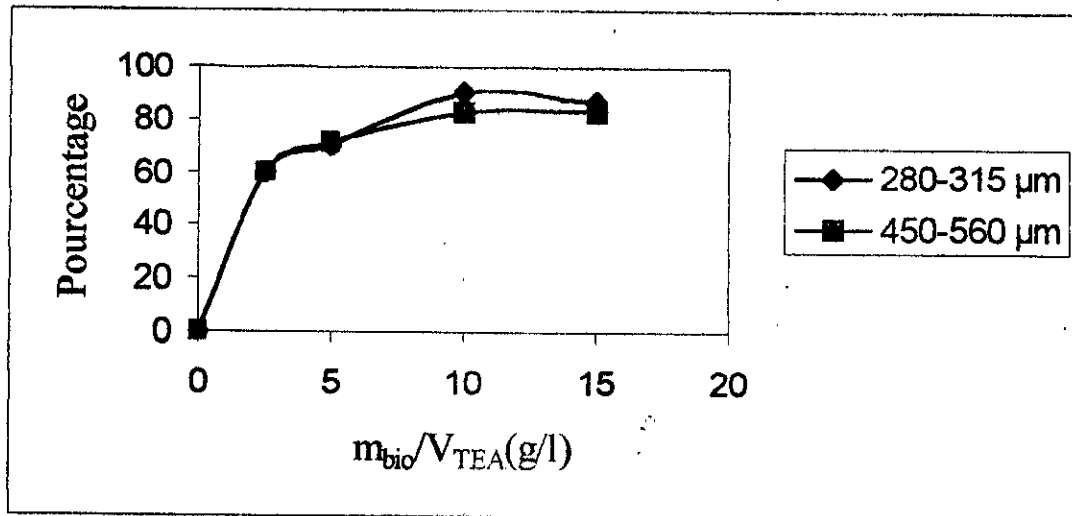


Figure VII-6: Evolution du pourcentage de biomasse récupérée en fonction du rapport de biosorbant/volume du TEA pour deux granulométries.

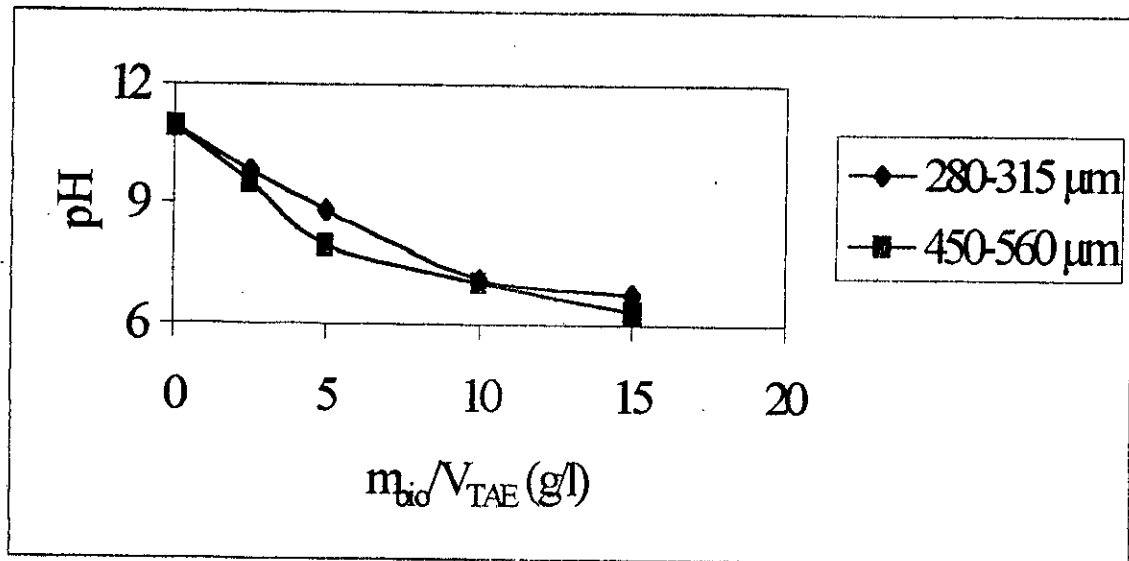


Figure VII-7: Evolution du pH du filtrat en fonction du rapport de masse du biosorbant/volume du TEA pour deux granulométries.

VII-4- Influence de la granulométrie

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

Les capacités d'adsorption ont été déterminées pour différentes granulométries :

140 - 250 μm ; 250 - 280 μm ; 280 - 315 μm ; 315 - 450 μm ; 450 - 560 μm et 560 - 710 μm à l'état brut (sauf pour 140-250 μm et 560-710 μm) ou prétraitée chimiquement dans les conditions opératoires déjà optimisées.

D'après la figure VII-8, on constate que les capacités d'adsorption varient légèrement pour les biomasses brutes et prétraitées par le TEA.

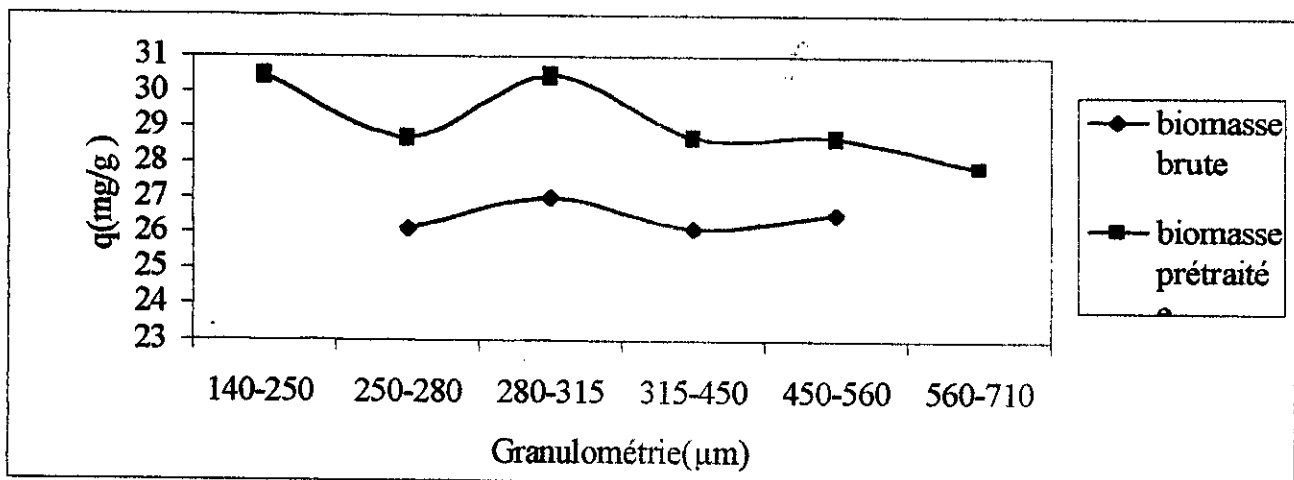


Figure VII-8: Variations de la capacité d'adsorption des ions Zn (II) en fonction des différentes granulométries pour une biomasse brute et prétraitée par le TEA.

Théoriquement, la capacité d'adsorption est inversement proportionnelle à la granulométrie [16]. D'après la figure VII-8, on constate que les capacités d'adsorption des ions Zn(II) sur la biomasse brute pour différentes granulométries sont approximativement égales à la moyenne de 26,4 mg/g, alors que celles obtenues sur la biomasse prétraitée par le TEA, varient légèrement entre 27,85mg/g pour une granulométrie de 560-710 μm et 30,47 mg/g pour les granulométries de 140-150 μm et 280-315 μm .

Pour expliquer ces légères variations, quelques explications se présentent:

- On a une réagglomération des grains due au caractère hydrophobe du biosorbant;

- La surface spécifique accessible aux ions $Zn(II)$ est inférieure à la surface spécifique réelle; chose due à la présence de petites cavités ou de petits pores dont les diamètres sont inférieurs au diamètre de l'ion de Zinc ($\phi_{Zn(II)} = 0,1 \text{ \AA}$);
- Le nombre de sites contenus dans la biomasse est insuffisant pour éliminer les ions $Zn(II)$ présents dans la solution à traiter;
- Les pores remplis de bulles d'air peuvent empêcher les ions $Zn(II)$ d'y pénétrer et de s'approcher des sites (mauvaise diffusion interne).

VII-5 Influence de la température

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi la cinétique de biosorption de $Zn(II)$ sur une biomasse brute et prétraitée par le TEA (même condition que VII-3) pour deux températures différentes. Les conditions opératoires sont citées ci-dessous :

- | | |
|--|--|
| • masse du biosorbant (brute ou prétraité) | $m_{bio} = 0,3 \text{ g}$ |
| • volume de la solution de $Zn(II)$ | $V_{sol} = 100 \text{ ml}$ |
| • concentration initiale de $Zn(II)$ | $[Zn(II)] = 100 \text{ mg/l}$ |
| • pH initial de la solution de $Zn(II)$ | $pH_0 = 6,0$ |
| • vitesse d'agitation | $\omega = 250 \text{ trs/mn}$ |
| • températures | $T = 18^\circ\text{C}$ et 28°C |

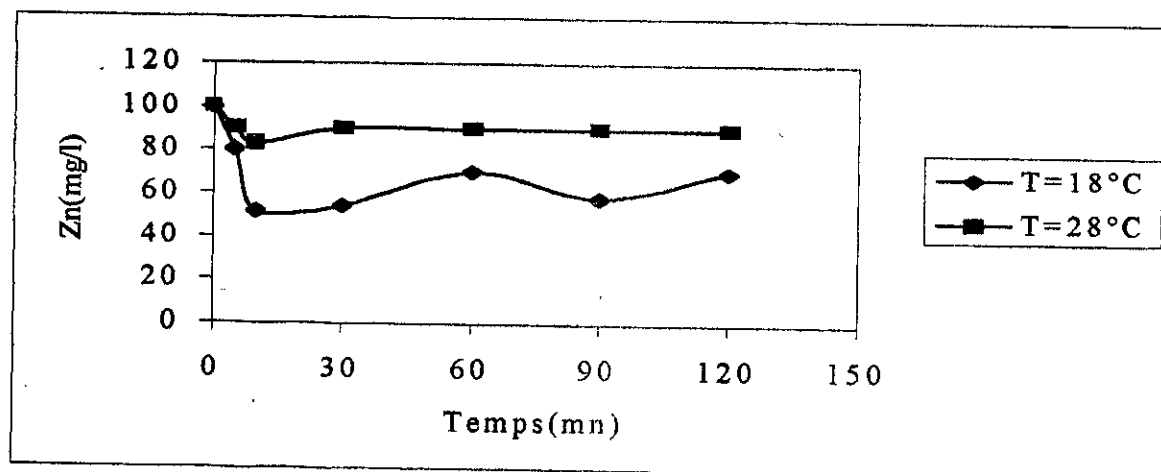


Figure VII-9: Evolution de la concentration de $Zn(II)$ en fonction du temps pour différentes températures lors des essais d'adsorption sur la biomasse brute.

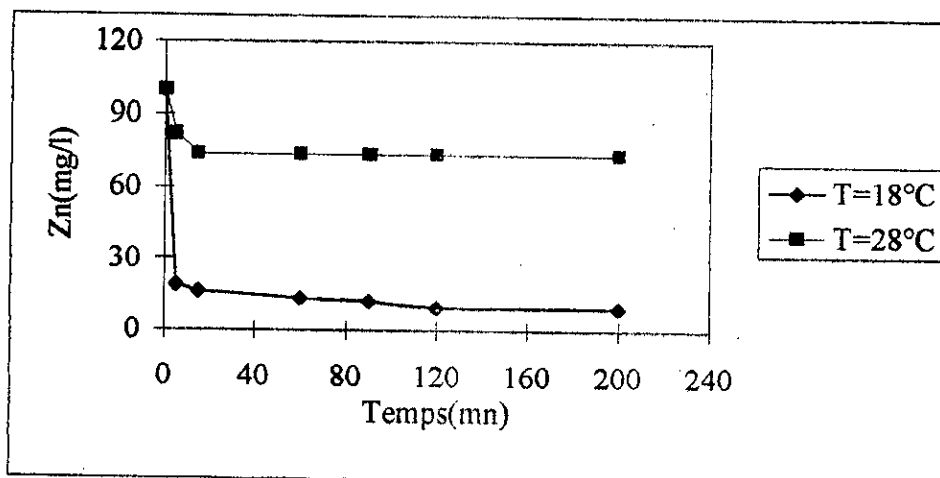


Figure VII-10: Evolution de la concentration de Zn(II) en fonction du temps pour différentes températures lors des essais d'adsorption sur la biomasse prétraitée par le TEA.

Les résultats obtenus et portés dans les figures VII-9 et VII-10 indiquent que l'élévation de la température provoque une diminution considérable de la capacité d'adsorption de Zn(II) (tableau VII-3). La meilleure capacité de biosorption a été obtenue pour une température de 18°C.

Tableau VII-3: Les capacités de biosorption des ions Zn(II) en fonction de la température pour une biomasse brute et prétraitée par le TEA.

		T=18°C	T=28°C
Capacité d'adsorption q(mg/g)	Biomasse brute	26,25	6,08
	Biomasse prétraitée	30,03	8,80

Pour des températures plus élevées, la composition chimique est influencée. En effet KUYUCK [33] a constaté que pour une température de 60°C, la structure de la biomasse d'une algue marine commence à changer.

VII-6 Influence du temps de contact

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre et afin de fixer la durée de l'adsorption, nous avons étudié la variation de la capacité d'adsorption des ions Zn (II) par le biosorbant prétraité en fonction du temps (figure VII-11) dans les conditions opératoires suivantes :

*Le prétraitement

- granulométrie 250-315 μ m
- concentration de la solution du TEA $C_{TEA} = 1\text{g/l}$
- rapport biomasse/volume de la solution de TEA $m_{bio}/V_{TEA} = 10\text{g/l}$
- durée du prétraitement $t = 30\text{mn}$
- vitesse d'agitation $\omega = 250\text{trs/mn}$
- température $T = 18^\circ\text{C}$

*L'essai d'adsorption

- masse du biosorbant prétraité $m_T = 3\text{g}$
- volume de la solution de Zn(II) $V_{sol} = 1\text{l}$
- concentration initiale de Zn(II) $[\text{Zn}^{+2}] = 100\text{mg/l}$
- pH initial de la solution de Zn(II) $\text{pH}_0 = 6$
- vitesse d'agitation $\omega = 250\text{trs/mn}$
- température $T = 18^\circ\text{C}$

D'après la figure (VII-11) on constate que la fixation maximale est atteinte au bout de 200mn. Au delà de cette durée, la capacité d'adsorption n'évolue plus, ceci s'explique par l'établissement d'un équilibre chimique entre la phase solide et la phase liquide.

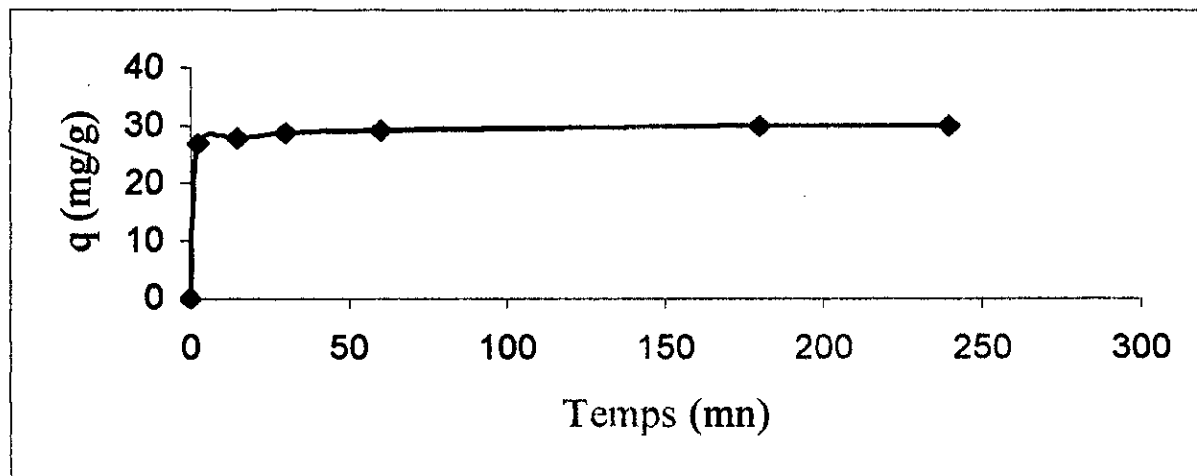


Figure VII-11: Evolution de la capacité d'adsorption des ions Zn (II) par S.rimosus prétraitée par le TEA en fonction du temps.

Pour un rapport biomasse/ volume de la solution de Zn (II) de 3g/l, le temps de contact pour les trois types de biomasse : brute, prétraitée par NaOH (1M) [18, 26] et prétraitée par le TEA est identique (200 mn).

Donc, nous pouvons dire à partir de ce résultat que le prétraitement chimique de notre biosorbant n'influe pas sur le temps au bout duquel l'équilibre est atteint entre les ions Zn(II) et la phase solide. Dans la pratique on peut limiter le temps de contact à une durée de 10 à 30 mn.

VII-7 Equilibre de biosorption de Zn(II)

Dans cette partie, nous avons déterminé les capacités de biosorption des ions Zn(II) par le biosorbant brute à 28°C et prétraité par le TEA à 18°C et 28°C à partir de différentes concentrations initiales jusqu'à obtention de l'équilibre et dans les conditions opératoires suivantes :

* Le prétraitement

- granulométrie 250-315 μ m
- concentration de la solution du TEA $C_{TEA}=1\text{g/l}$
- rapport biomasse/solution du TEA $m_{bio}/V_{TEA}=10\text{g/l}$
- vitesse d'agitation $\omega=250\text{ trs/mn}$

* L'essai d'adsorption

- masse du biosorbant prétraité $m_T=3\text{g}$
- volume de la solution de Zn(II) $V_{sol}=1\text{l}$
- concentration initiale de Zn(II) $[Zn^{+2}]=15\text{ à }250\text{mg/l}$
- pH initial de la solution de Zn(II) $pH_0=6$
- vitesse d'agitation $\omega=250\text{ trs/mn}$
- température $T=18^\circ\text{C et }28^\circ\text{C}$

VII-7-1 L'équilibre de biosorption sur la biomasse brute

L'isotherme illustrée par la figure VII-13 ($R^2=1$) représente, à l'équilibre, une augmentation de la capacité de fixation de Zn(II) aux faibles concentrations et un palier de saturation quand la concentration d'équilibre augmente. L'apparition d'un palier traduit une adsorption en monocouche jusqu'à saturation des sites actifs.

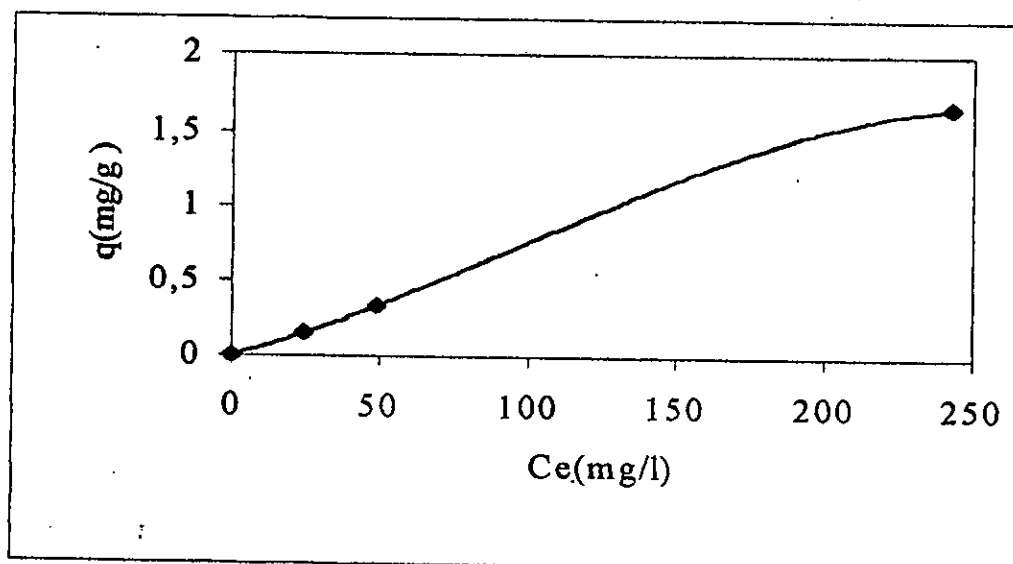


Figure VII-13 : Isotherme d'adsorption des ions Zn(II) par *S.rimosus* brute à $T=28^\circ\text{C}$.

Le coefficient de corrélation obtenu lors de l'application du modèle de Freundlich ($R^2=0,9936$) étant supérieur à celui du modèle de Langmuir ($R^2=0,8243$). Nous déduisons que le modèle de Freundlich est plus représentatif pour décrire cette adsorption. Les constantes de Freundlich n et K obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\ln(q)$ en fonction de $\ln(C_e)$ (figureVII-1) sont respectivement 1,38 et $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ (mg/g)/(mg/l)}^{1,38}$.

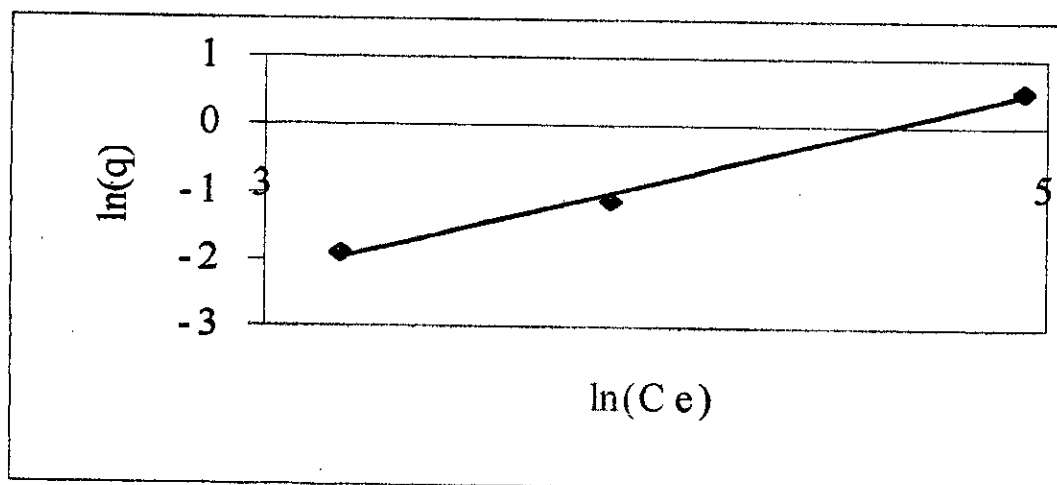


Figure VII-14 : transformée linéaire de l'équation de Freundlich pour la biomasse brute à 28°C.

VII-7-2 L'équilibre de biosorption sur la biomasse prétraitée par le TEA

Les isothermes d'adsorption des ions $Zn(II)$ sur la biomasse prétraitée par le TEA dans les conditions optimales à 18°C et 28°C, représentées par les figures VII-15-et VII-16 respectivement, possèdent la même allure que celle obtenue en utilisant la biomasse brute. Ces isothermes suivent le modèle de Langmuir. On constate d'après la figure VII-17 représentant l'influence de la concentration initiale de $Zn(II)$ sur la capacité d'adsorption, qu'au-delà d'une concentration de 100mg/l à une température de 28°C et de 200mg/l pour une température de 18°C, l'accumulation des ions $Zn(II)$ reste pratiquement constante, ce qui traduit la saturation de la biomasse. L'utilisation des matériaux biosorbants est envisagée pour le traitement des solutions relativement peu concentrées de l'ordre de 1 à 100mg/l.

Les capacités ultimes d'adsorption à 18 et 28°C, déterminées grâce à la transformée linéaire de Langmuir (figure VII-18($R^2=0,9704$) et VII-19($R^2=0,9998$)) ont atteint des valeurs de 96,15 et 15,74 mg/g et la constante de Langmuir $b=0,025$ et 0,15 l/mg respectivement..

Les isothermes obtenues suivent moins bien le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélation $R^2=0,8871$ et $0,899$ respectivement.

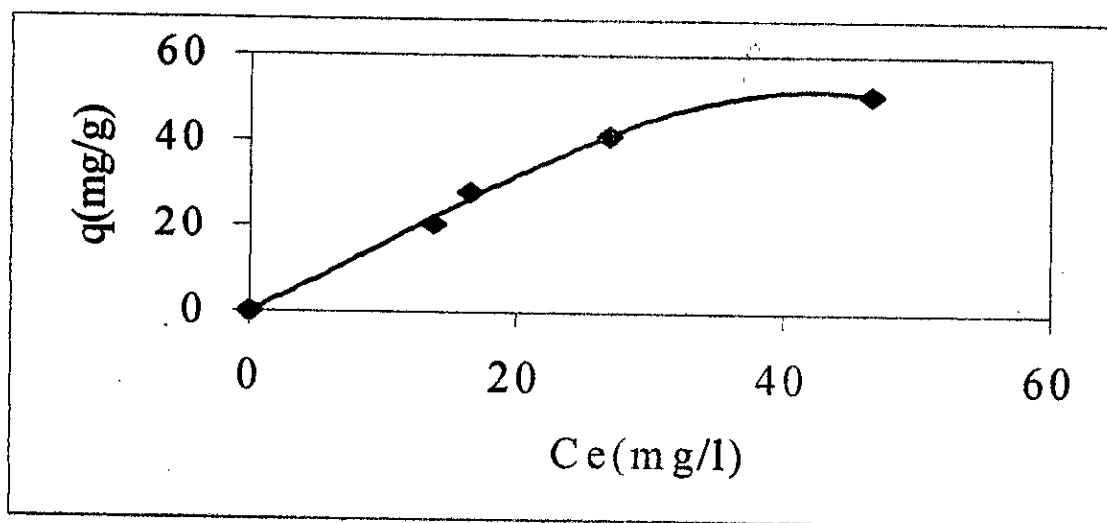


Figure VII-15 : Isotherme d'adsorption des ions Zn(II) par *S.rimosus* prétraitée par le TEA à $T=18^\circ\text{C}$.

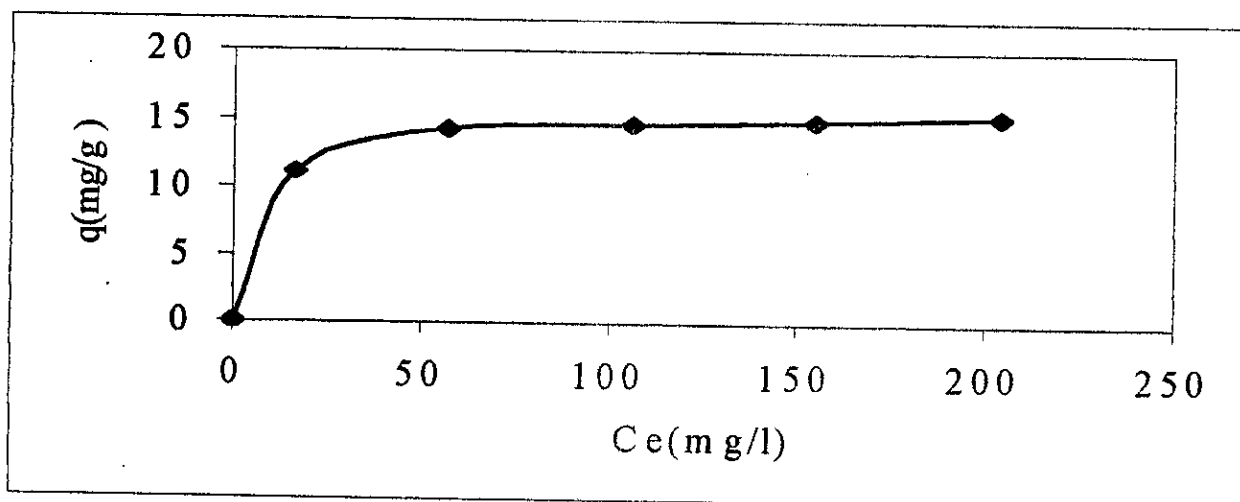


Figure VII-16 : Isotherme d'adsorption des ions Zn(II) par *S.rimosus* prétraitée par le TEA à $T=28^\circ\text{C}$.

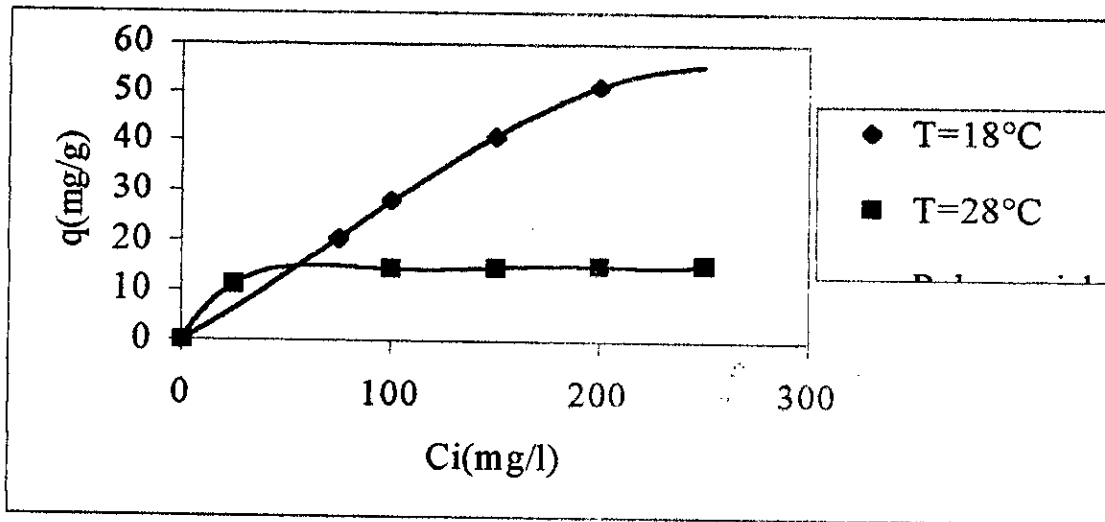


Figure VII-17 : influence de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions Zn(II) par la biomasse prétraitée par le TEA à deux températures différentes.

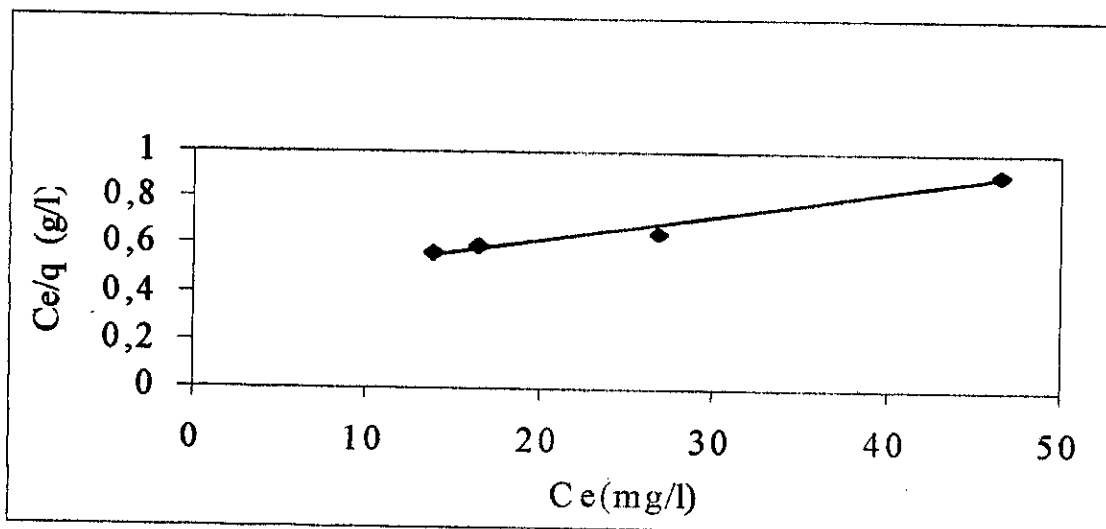


Figure VII-18 : transformée linéaire de l'équation de Langmuir pour la biomasse prétraitée par le TEA à 18°C .

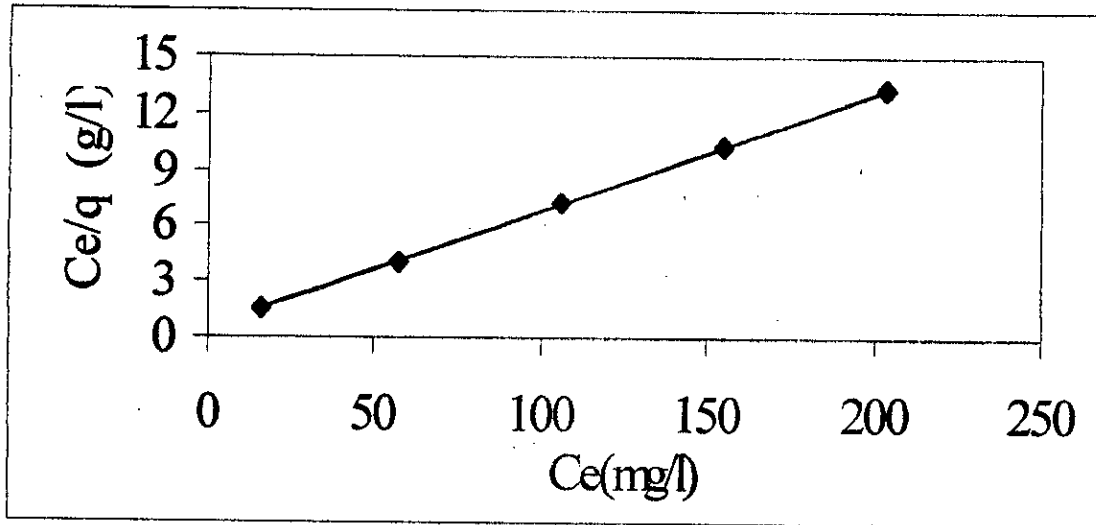


Figure VII-19 : transformée linéaire de l'équation de Langmuir pour la biomasse prétraitée par le TEA à 28°C.

On constate d'après ces résultats que le prétraitement chimique par le TEA a permis dans les conditions opératoires optimales d'améliorer la capacité d'adsorption ultime des ions Zn(II) par la biomasse brute de 27,4 mg/g [18] à 96,15 mg/g pour une biomasse prétraitée par le TEA, ce qui correspond à une augmentation de 251%.

Chapitre VIII : L'adsorption dynamique

Le mode continu est utilisé de manière préférentielle en industrie, parce qu'il est plus rentable et d'une utilisation plus simple.

Pour cela, nous avons effectué une série d'expériences selon le mode opératoire suivant:

- 1) Remplissage de la colonne et formation du lit de biosorbant.
- 2) Prétraitement chimique du lit du biosorbant par NaOH (le choix de ce prétraitement est de poursuivre le travail effectué lors d'un magistère à savoir améliorer le procédé de traitement d'une eau chargée en zinc en mode continu[18]).
- 3) Lavage à l'eau du lit après le prétraitement chimique par le NaOH(0,01 M).
- 4) Essai d'adsorption.

Pour toutes ces opérations, l'alimentation s'est faite en sens ascendant; ce choix a été pris suite au problème de colmatage rencontré antérieurement lors d'essais d'adsorption dynamique en sens descendant effectué dans le cadre de projet de fin d'étude [18,26].

VIII-1-L'étude hydrodynamique

Le but de cet essai est de déterminer à partir de quel débit le lit de biosorbant est fluidisé.

Pour une hauteur du lit de 10 cm et un diamètre intérieur de la colonne de verre de 4 cm, nous avons remarqué qu'un débit de sortie voisin de 40 ml / mn cause non pas une fluidisation mais le décollement entier du lit sous forme d'un bouchon.

Ainsi, pour plus de précaution, nous suggérons pour la suite des opérations de travailler à de faible débit (inférieur à 40 ml/mn).

Une des explications que nous pouvons apporter sur le phénomène de décollement du lit de biosorbant en forme de bouchon est la présence de bulles d'air dans les pores du biosorbant, qui à partir d'un certain débit celles-ci se déplacent vers le haut de la colonne entraînant avec elles les grains de biosorbant. Pour éliminer toutes ces bulles nous proposons de dégazifier la biomasse.

VIII-2-La dégazéification

Pour une quantité de 55g du biosorbant, nous avons d'abord effectué une dégazéification sous vide, ensuite un prétraitement chimique par le NaOH (0,01M) et enfin un essai d'adsorption dans les conditions opératoires suivantes:

*Le prétraitement chimique sur colonne (le lit n'est pas mélangé)

- | | |
|--|----------------------------------|
| • diamètre intérieur de la colonne | $\phi=4\text{cm}$ |
| • teneur en NaOH [28] | $[\text{NaOH}]=0,01\text{N}$ |
| • hauteur du lit | $H=11\text{cm}$ |
| • débit | $D=17\text{ ml/mn}$ |
| • durée du prétraitement | $t=60\text{mn}$ |
| • température | $T=18^\circ\text{C}$ |
| • débit d'alimentation | $D=10\text{ml/mn}$ |
| • concentration initiale de solution de Zn(II) | $[\text{Zn(II)}]=100\text{mg/l}$ |
| • pH initiale de solution de Zn(II) | $\text{pH}_0=6$ |

Nous avons suivi la concentration des ions Zn(II) à la sortie de la colonne en fonction du temps. La courbe de percée représentée à la figure VIII-1 ($R^2=0,9866$) montre que la saturation du lit est rapidement atteinte (au bout de 90mn) avec une capacité de biosorption à la saturation de : $A_s=0,78\text{mg/g}$.

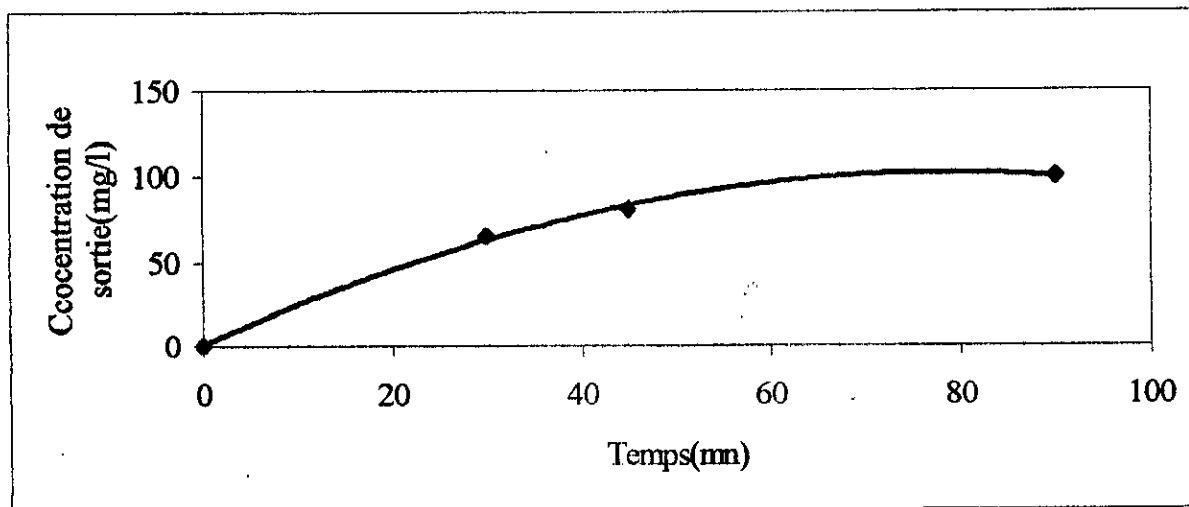


Figure VIII-1: Courbe de percée de la biomasse dégazifiée.

VIII-3-Amélioration du prétraitement chimique

Dans cet essai, nous avons effectué un prétraitement chimique par NaOH 0,01N pendant 1 heure, mais cette fois en mélangeant périodiquement (chaque 5mn) le lit d'adsorbant. Les conditions opératoires sont les suivantes:

- hauteur du lit (biomasse dégazifiée) H=6cm
- débit d'alimentation D=10ml/mn
- concentration initiale de solution de Zn(II) [Zn(II)]=100mg/l
- pH initiale de solution de Zn(II) pH₀=6

Les résultats donnant la concentration de sortie de Zn(II) en fonction du temps sont représentés dans la figure VIII-2 ($R^2=0,9839$).

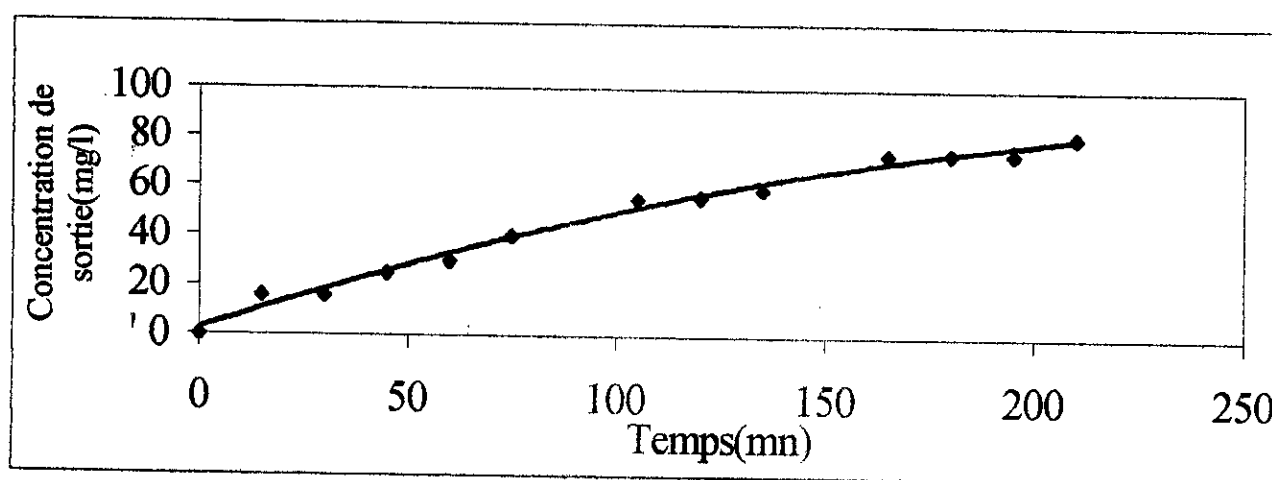


Figure VIII-2: Courbe de percée de la biomasse prétraitée en colonne.

Nous remarquons qu'il y a eu une amélioration importante de la capacité de biosorption à la saturation : $A_s=2,26$ mg/g; néanmoins nous avons observé la présence de chemins préférentiels. Ceci nous a mené à effectuer un prétraitement en mode batch. Les conditions expérimentales sont citées ci-dessous:

***Le prétraitement en mode batch**

- masse du biosorbant $m_{\text{bio}}=20\text{g}$
- teneur en NaOH [NaOH]=0,01N
- volume de la solution de NaOH $V_{\text{NaOH}}=2\text{l}$
- durée du prétraitement $t=30\text{mn}$
- vitesse d'agitation $\omega=250\text{trs/mn}$

- température T=18°C
- *L'adsorption
- hauteur du lit H=5cm
- débit d'alimentation D=10ml/mn
- concentration initiale de la solution de Zn(II) [Zn(II)]=100mg/l
- pH initiale de la solution de Zn(II) pH₀=6
- température T=18°C

D'après la figure VIII-3 ($R^2=0,9847$), nous avons constaté que le temps nécessaire à la saturation est très grand et que ce mode de prétraitement a permis d'augmenter la capacité d'adsorption jusqu'à : $A_s=12,61\text{mg/g}$.

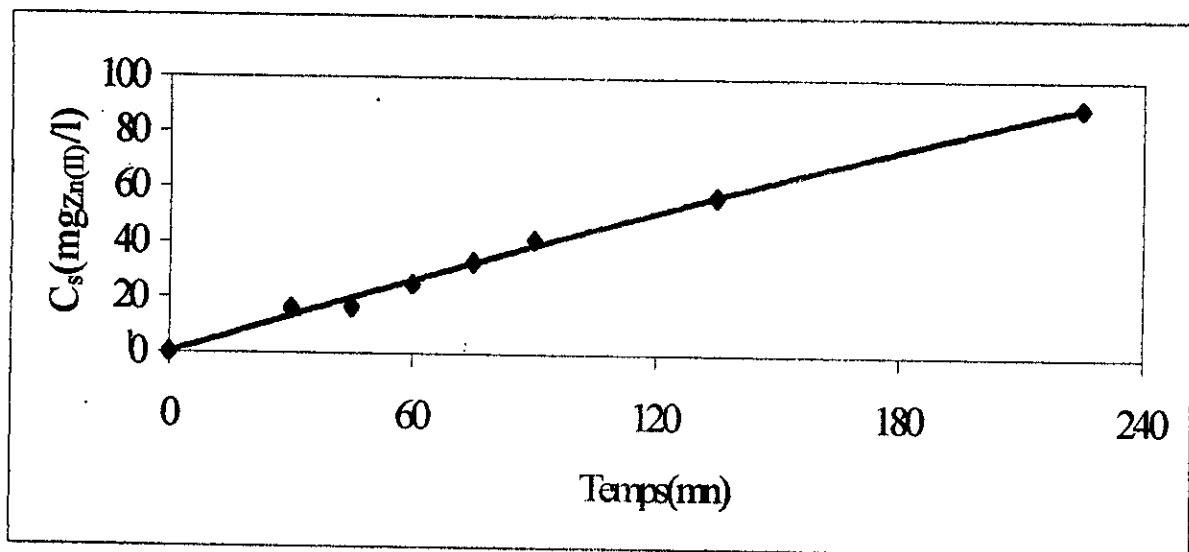


Figure VIII-3: Courbe de percée de la biomasse prétraitée en mode batch.

D'après les résultats de ces essais, on peut dire qu'il y a peut être une possibilité d'améliorer la biosorption du Zn(II) sur colonne et d'augmenter sa capacité en effectuant d'abord le prétraitement par le NaOH en batch et ensuite étudier les différents paramètres qui peuvent y intervenir tels que: la hauteur du lit, le débits d'alimentation, le pH₀, la concentration initiale,.....etc.

Chapitre IX : Mécanisme de biosorption de Zn(II) par *Streptomyces rimosus*

Etude et analyse des métaux légers : Na^+ et K^+ durant la biosorption des ions Zn(II) sur *S. rimosus*

Dans le but d'améliorer la capacité d'élimination des ions Zn (II) par "*S. rimosus*", nous avons tenté de définir le mécanisme d'adsorption par l'étude expérimentale suivante :

IX-1 L'échange d'ions

Pour certains chercheurs, la biosorption des métaux lourds par les actinomycètes implique un échange d'ions [37].

IX-1-1 L'hydrogène H^+

Pour mettre en évidence l'implication ou non des ions H^+ dans la biosorption, nous avons suivi l'évolution du pH au cours de l'adsorption des ions Zn (II) sur une biomasse brute et prétraitée par le TEA et le NaOH (1M) dans les conditions expérimentales suivantes :

* granulométrie

140 - 250 μm pour le NaOH (1M)

450 - 560 μm pour le TEA

* Le prétraitement

- concentration du TEA $C_{\text{TEA}} = 10 \text{ g/l}$
- rapport biomasse/ volume du TEA ou NaOH (1M) $r = 10 \text{ g/l}$
- durée du prétraitement $t = 30 \text{ mn}$
- vitesse d'agitation $\omega = 250 \text{ trs/mn}$

* L'adsorption

- masse du biosorbant traité $m_T = 0,3 \text{ g}$
- volume de la solution de Zn(II) $V_{\text{sol}} = 100 \text{ ml}$
- concentration initiale de Zn(II) $[\text{Zn}^{+2}] = 100 \text{ mg / l}$
- pH initial $\text{pH}_0 = 6.0$
- durée de l'adsorption $t = 4 \text{ h}$
- vitesse d'agitation $\omega = 250 \text{ trs /mn}$
- température $T = 18^\circ\text{C}$

Le suivi du pH lors des essais d'adsorption est représenté dans la figure IX-1.

On constate que le pH diminue rapidement les 30 premières minutes jusqu'à atteindre un palier fixe de 4,1 et 4,4 dans le cas des suspensions biomasse brute/eau distillée et biomasse brute/solution de Zn(II) respectivement; alors que pour la biomasse prétraitée par le NaOH et le TEA le pH reste stable durant la biosorption.

De cela on peut dire que la libération des ions H^+ ne peut être due qu'au caractère acide de la biomasse et qu'elle ne contribue pas à l'échange d'ions avec Zn(II).

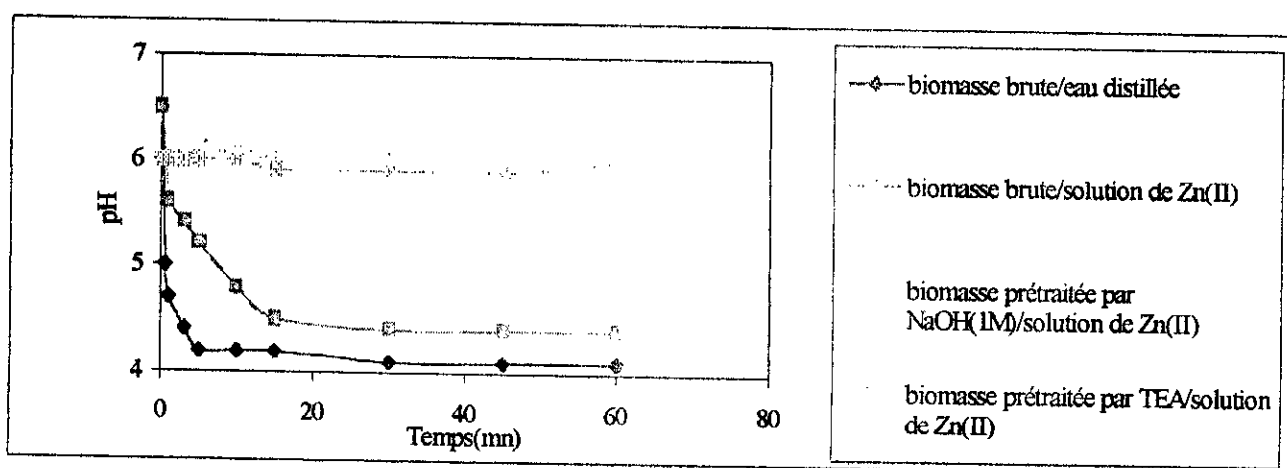


Figure IX-1: Evolution du pH des suspensions biomasse prétraitée et brute/solution de Zn (II) et biomasse brute/eau distillée.

IX-1-2 Le sodium Na^+

Pour vérifier le rôle des ions Na^+ dans le mécanisme d'adsorption des ions Zn(II) sur "*S.rimosus*", nous avons suivi l'évolution de la concentration des ions Na^+ échangés par la biomasse lors des essais d'adsorption du Zn (II) sur une biomasse prétraitée par le TEA. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles citées dans le chapitre VII.

La figure IX-2 représente l'évolution de la concentration de Na^+ et de Zn(II) en fonction du temps lors de l'essai d'adsorption des ions Zn(II) sur la biomasse prétraitée par le TEA.

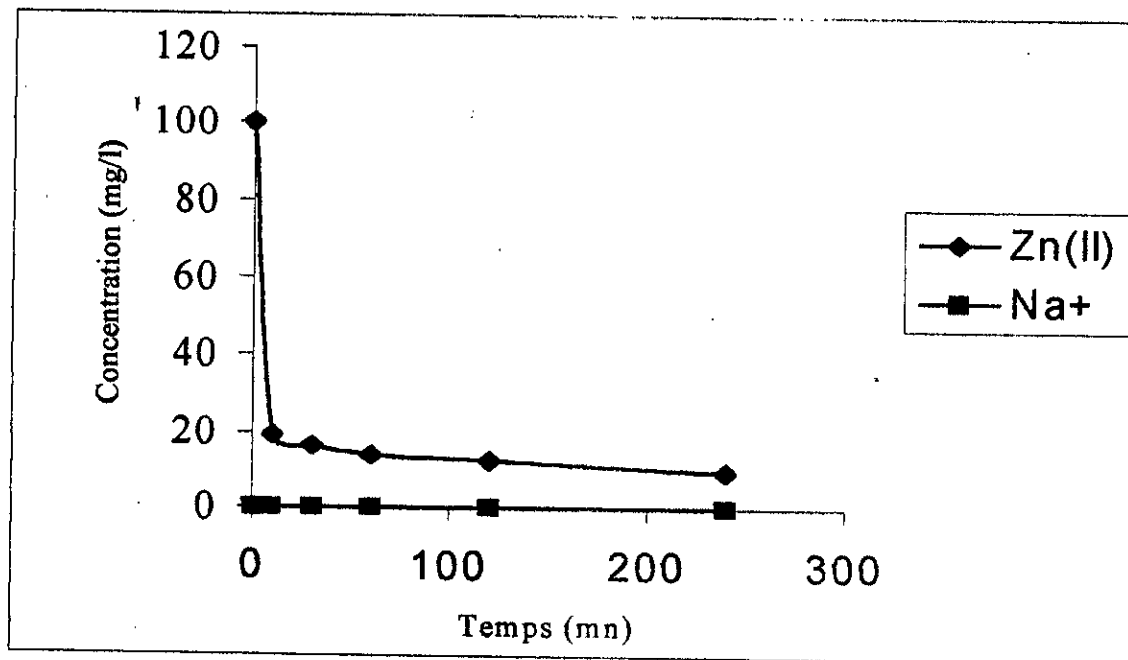


Figure IX-2: Evolution de la concentration des ions Na^+ et de Zn (II) en fonction du temps lors de l'essai d'adsorption des ions Zn (II) sur la biomasse prétraitée.

On remarque que durant l'adsorption des ions Zn(II), la concentration de Na^+ est nulle; ce qui nous conduit à dire qu'il n'y a pas d'échange d'ions entre Na^+ et Zn(II).

Pour confirmer notre résultat nous avons effectué un essai d'adsorption des ions Na^+ sur la biomasse brute dans les conditions opératoires suivantes :

- granulométrie 140 - 250 μm
- masse du biosorbant $m_{\text{bio}} = 0.3 \text{ g}$
- volume de la solution de NaCl $V_{\text{NaCl}} = 100 \text{ ml}$
- vitesse d'agitation $\omega = 250 \text{ trs / mn}$
- concentration initiale de Na^+ $[\text{Na}^+] = 0.17 - 17 \text{ g/l}$

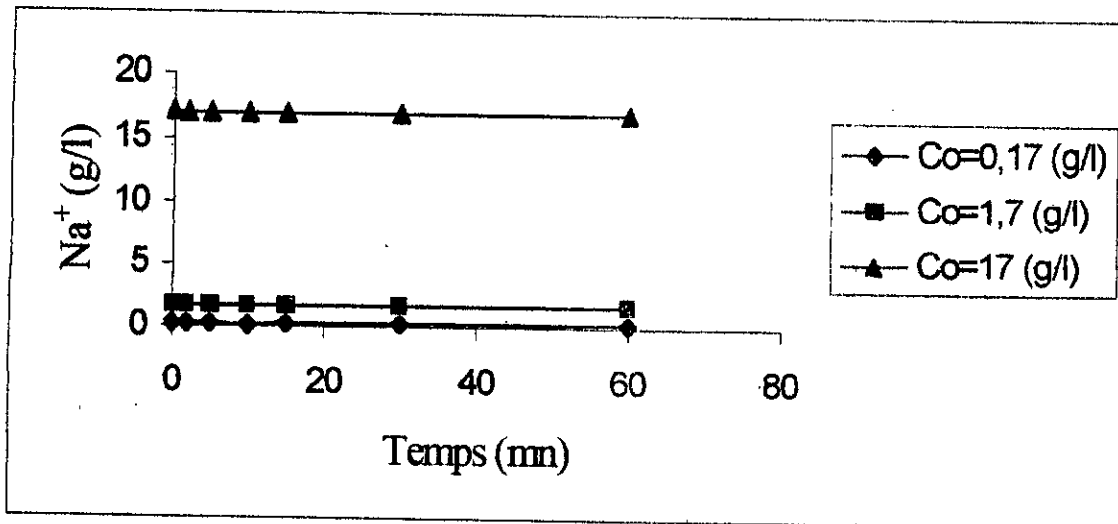


Figure IX-3: Evolution de la concentration de Na^+ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales.

Ainsi d'après la figure IX-3, nous déduisons que "*S.rimosus*" ne possède aucune affinité vis à vis du sodium et que le mécanisme de biosorption de Zn(II) ne peut s'agir d'un échange d'ions entre le sodium et le zinc.

IX-1-3 Le potassium K^+

Lors de l'essai d'adsorption des ions Zn(II) sur notre biosorbant prétraité par le TEA (chapitre VII-6), nous avons suivi l'évolution de la concentration de K^+ en fonction du temps.

D'après la figure IX-4 on remarque aucune variation de la concentration de K^+ en fonction du temps.

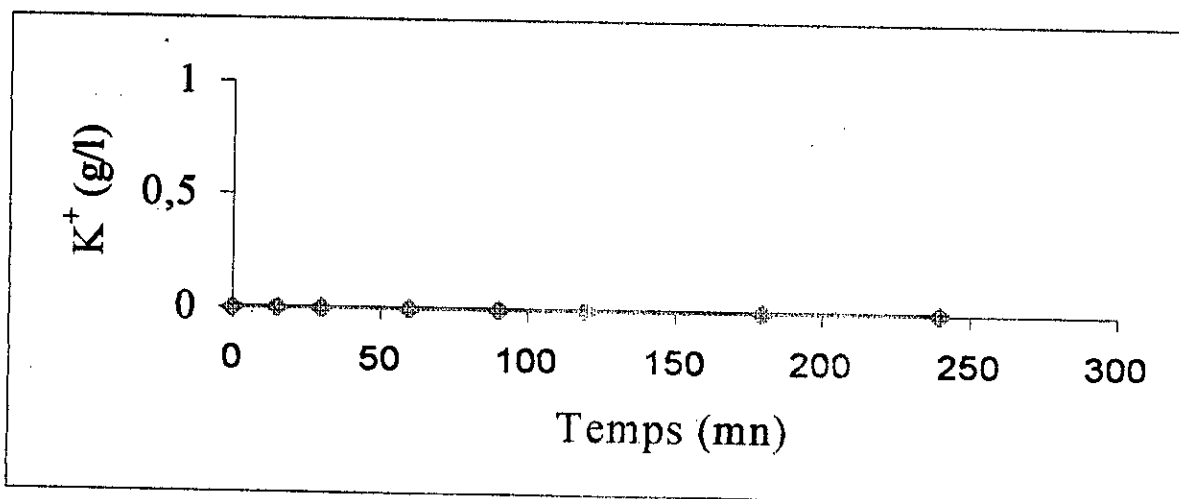


Figure IX-4: Evolution de la concentration des ions K^+ lors de l'essai d'adsorption des ions Zn(II) sur la biomasse prétraitée par le TEA

Suite aux résultats obtenus nous pouvons dire que l'adsorption des ions Zn(II) sur *S.rimosus* n'est pas basée sur un échange d'ions avec les métaux légers Na⁺ et K⁺.

IX-2 Le rôle de certains groupements cellulaires

Dans cette partie, nous avons tenté de vérifier l'intervention de certains composés de la cellule dans la fixation des ions Zn(II) par *S.rimosus*.

IX-2-1 méthode expérimentale

La méthode employée a consisté en l'utilisation d'une série de technique d'elution suggérée par Suterland et Wilkinson [51].

Le schéma correspondant aux différentes opérations d'extraction est représenté par la figure IX-5:

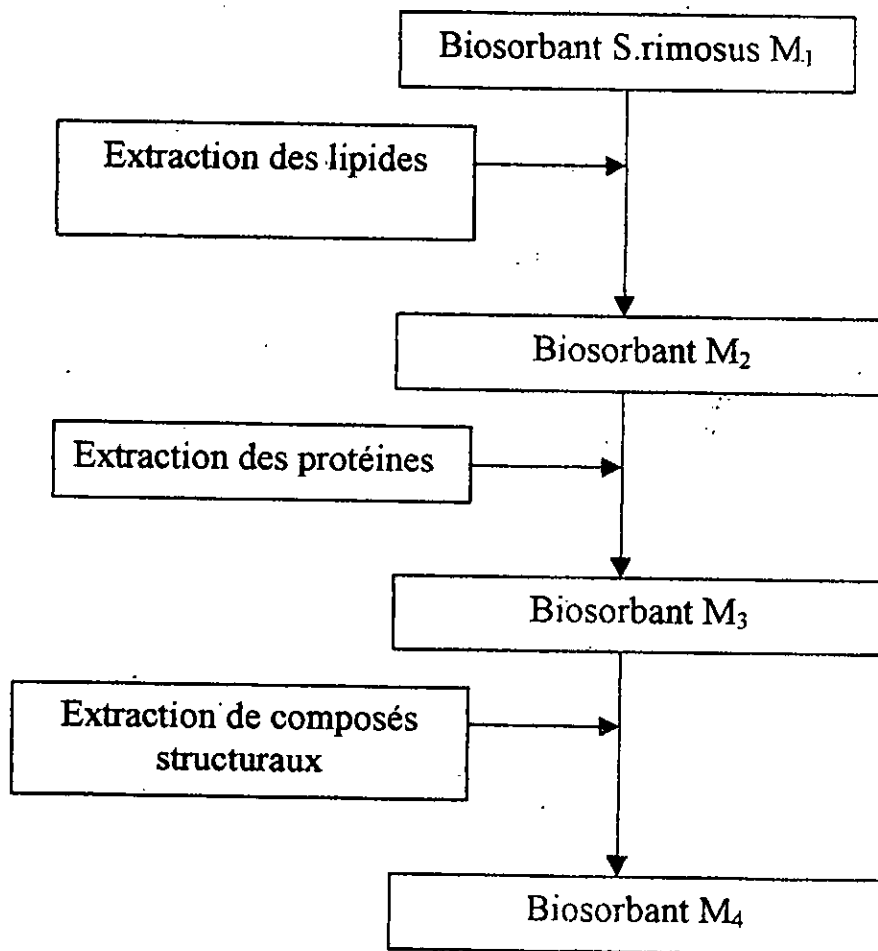


Figure IX-5: Différentes extractions effectuées sur *S.rimosus*.

Le mode opératoire de ces différentes extractions est présenté dans l'annexe 3.

Après chaque extraction, nous avons effectué un essai d'adsorption des ions Zn(II) dans les conditions expérimentales suivantes:

- masse du biosorbant $m_{bio} = 0,3g$
- volume de la solution de Zn(II) $V_{sol} = 100ml$
- concentration de la solution de Zn(II) $[Zn(II)] = 100mg/l$
- pH initial de la solution de Zn(II) $pH_0 = 6$
- température $T = 18^{\circ}C$

Les résultats donnant la capacité d'adsorption et le pourcentage de perte de masse après chaque extraction sont rassemblés dans le tableau IX-1:

Tableau IX-1: Résultats des différentes extractions effectuées.

Biosorbants	Capacité d'adsorption (mg/g)	Pourcentage de perte de masse
M ₁ (biomasse brute)	26,25	/
M ₂	26,9	29,13
M ₃	33	46,05
M ₄	27,33	27

D'après ces résultats, on remarque que:

- Les lipides n'interviennent presque pas dans la fixation du métal sur notre biosorbant (M₂).
- Après l'élimination des protéines (M₃), il y a eu une augmentation de la capacité de fixation des ions Zn(II); cette amélioration indique le rôle d'inhibition joué par les protéines.
- Pour le biosorbant traité par l'alcalin chaud (M₄), on a obtenu une légère augmentation de la capacité d'adsorption. Ce traitement qui est sensé éliminer des composés de la paroi cellulaire n'a pas été très efficace.

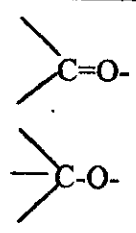
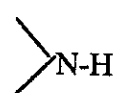
En conclusion on peut dire que les protéines gênent la biosorption des ions Zn(II) sur S.r

et doivent être éliminés pour permettre une meilleure biosorption alors que les composés de la paroi cellulaire participent au mécanisme de biosorption de Zn(II).

IX-3- Résultats de l'analyse spectroscopique

L'analyse spectroscopique infrarouge de la biomasse brute (figure IX-6) et de la biomasse prétraitée par le TEA (figure IX-7) a permis l'identification des groupements fonctionnels constituant la biomasse qui sont en parfaites conformités avec la composition chimique donnée par la littérature. Les principaux groupements sont regroupés dans le tableau IX-2.

Tableau IX-2 : Identification des spectres infrarouges

Nombre d'onde(cm ⁻¹)	Identification	Origine
3442	—OH	Eau
2854		NAG, NAM Acides carboxyliques que constituent les différents acides aminés et les acides teichoïques.
1384	—CH	Groupement CH ₃ peptidoglycane et
1453		Groupement CH ₂ acides teichoïques
2925		Groupement CH ₁
1693		NH ₂ -C=O (peptidoglycane)
1711		Acides carboxyliques
1745		
1155		
1643		Amine secondaire de NAG et NAM
1155	Groupement phosphorés oxygénés	Acides teichoïques

Nous constatons que nous retrouvons les mêmes groupements chimiques dans les deux spectres, sauf que certains pics sont plus intenses dans le spectre IR de la biomasse prétraitée par le TEA que dans celui de la biomasse brute. De cela nous pouvons dire que le TEA a éliminé les impuretés qui viennent gêner les groupements responsables de l'adsorption de Zn(II) sur par notre biosorbant.

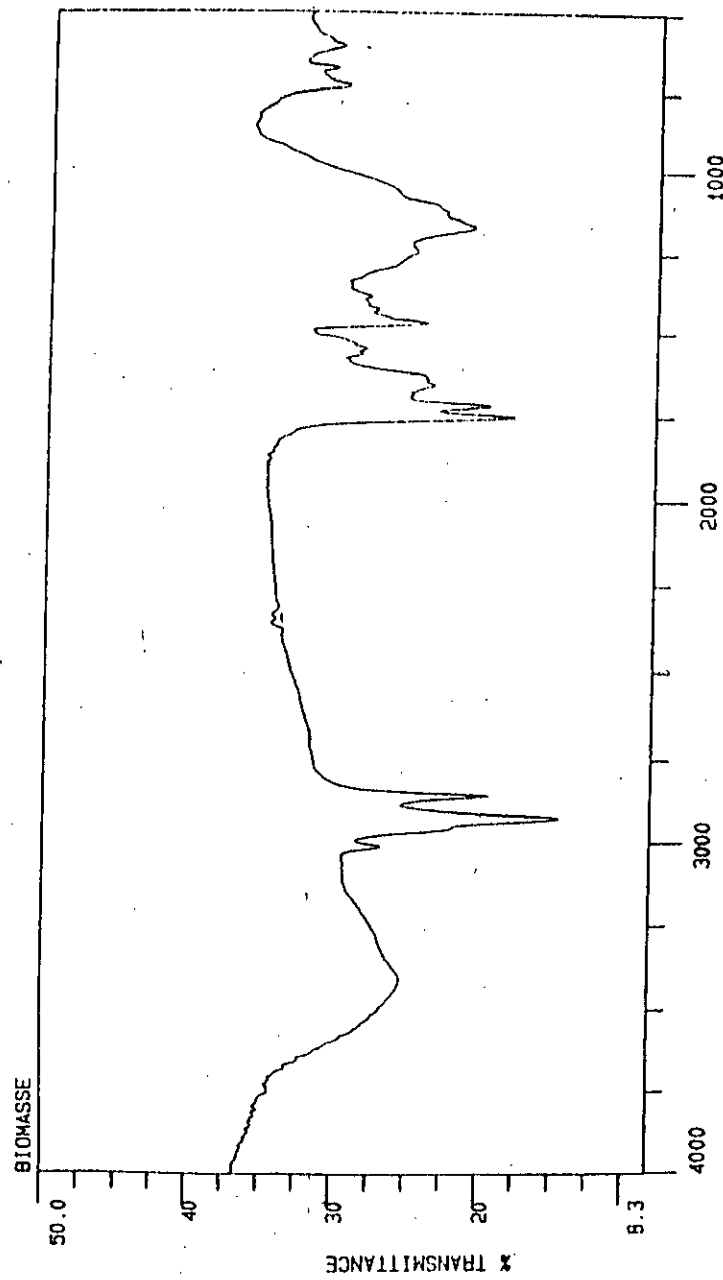


Figure IX-6 : Spectre IRTF de la biomasse brute.

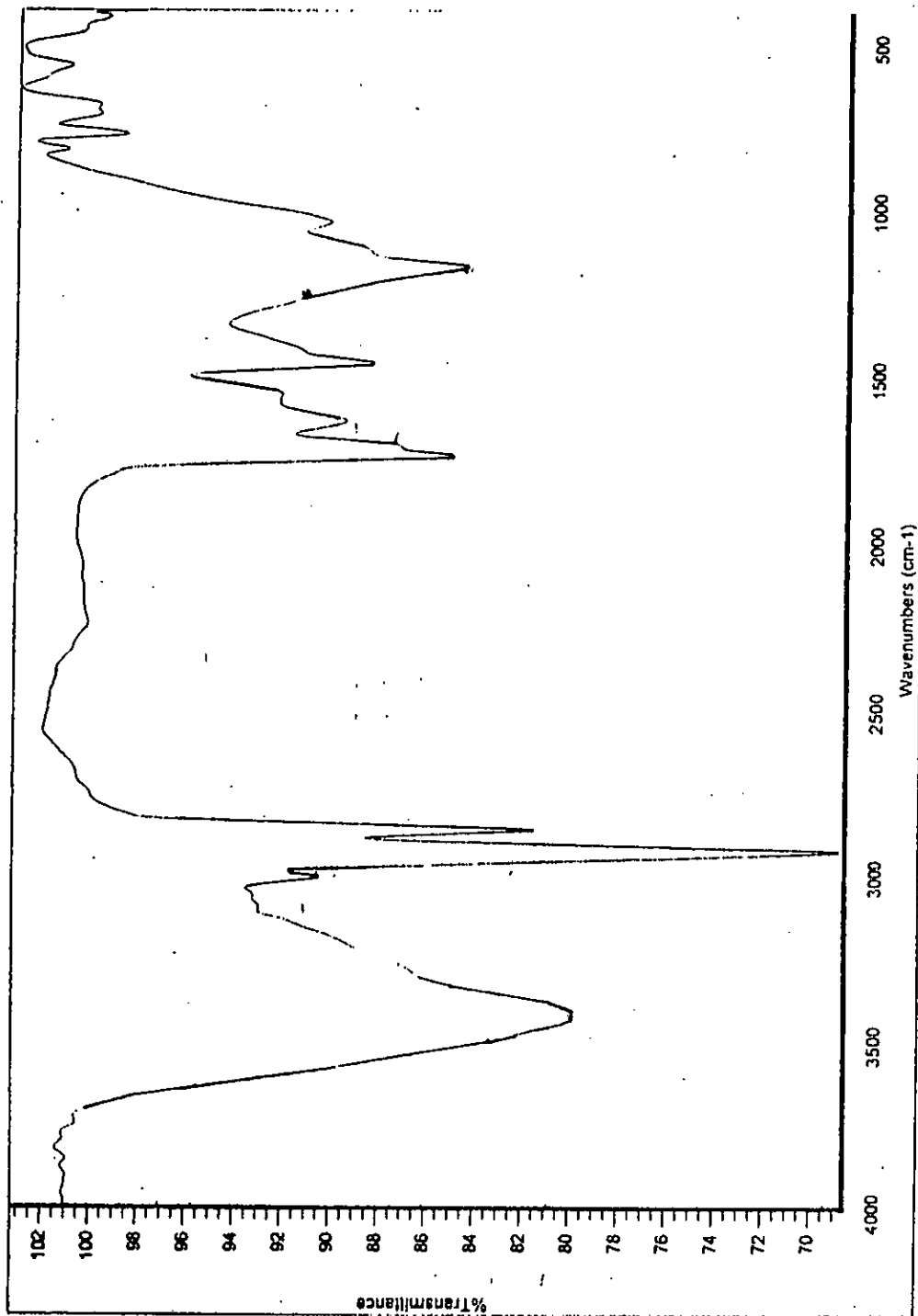


Figure IX-7 : Spectre IRTF de la biomasse prétraitée par le TEA.

Conclusion générale

L'objectif de notre étude était d'optimiser les performances d'élimination des cations métalliques du Zinc par un sous produit de la fermentation industrielle productrice d'antibiotiques : " *Streptomyces rimosus* ".

Pour ce faire, nous avons étudié les caractéristiques physico-chimiques qui ont montré que le biosorbant possède un caractère acide et hydrophobe.

Afin d'augmenter la capacité de biosorption, nous avons testé différents prétraitements chimiques. Lors de ces essais nous avons observé la diminution du pH des solutions de prétraitement alors que le pH des suspensions biomasse prétraitée/solution de Zn(II) été resté stable (pH=7). Ce résultat vient confirmer le caractère acide déjà présenté. Le tensio-actif enzymatique anionique (TEA) s'est avéré être le meilleur et a amélioré la capacité de biosorption des ions Zn(II) par *S.rimosus* de 19%. Lors Par la suite nous avons étudié l'influence des paramètres liés au prétraitement chimique et à l'adsorption, les meilleurs rendements d'élimination des ions Zn(II) ont été obtenus dans les conditions suivantes : une concentration du TEA de 1 g/l, un rapport de biomasse/volume du TEA de 10 g/l, une granulométrie comprise entre 140-250 μm et 280-315 μm et une température de 18°C.

La cinétique de biosorption de Zn(II) a indiqué l'établissement de l'équilibre au bout de 3 à 4 heures.

Les isothermes de biosorption obtenues ont été décrites par le modèle de Freundlich à 28°C pour la biomasse à l'état brute et celui de Langmuir à 18°C et 28°C pour la biomasse prétraitée par le TEA, ces modèles qui traduisent une adsorption du type (I) en monocouche jusqu'à saturation des sites actifs. Le TEA a permis d'améliorer la capacité d'adsorption ultime de 251%.

L'étude de la biosorption dynamique en sens ascendant des ions Zn(II) par le biosorbant prétraité chimiquement en batch par du NaOH [0,01N] s'est avéré être très intéressant et plus pratique que la biosorption statique. Cette étude doit être poursuivie afin de permettre une application à l'échelle pilote.

La biosorption des ions Zn(II) par *S.r.* a montré que l'échange d'ions avec Na^+ , K^+ et H^+ n'est pas le mécanisme responsable et que le biosorbant ne possède aucune affinité pour les métaux légers (Na^+ , K^+).

L'extraction des différents constituants de la biomasse nous a conduit à dire que les lipides n'interviennent pas dans cette biosorption et que l'élimination des protéines a amélioré la capacité de biosorption de 25,71%.

Pour la suite de cette étude nous suggérons d'étudier la biosorption des ions Zn(II) par notre biosorbant à l'état vif pour mieux expliquer le mécanisme.

Enfin nous pensons que la biosorption constitue un axe de recherche intéressant dans le domaine de la biotechnologie et un bon moyen de traitement des eaux polluées par les métaux.

Annexes

ANNEXE 1

Les propriétés physico-chimiques du biosorbant[18,26]

A- L'humidité.

Le biosorbant de masse M_0 est mis à l'étuve à $110\text{ }^\circ\text{C}$ à sécher jusqu'à une masse constante M_1 , celle-ci a été obtenue après 24h.

L'humidité est calculée par la relation suivante :

$$H = (M_0 - M_1) / M_0 \quad (\%) \quad (1)$$

M_0 : masse du biosorbant avant séchage, en g ;

M_1 : masse du biosorbant après séchage, en g.

B- La masse volumique réelle

Le biosorbant est mis dans l'étuve à $110\text{ }^\circ\text{C}$ 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 déduisons la masse volumique.

Soit :

$$Dr = (M_0 \cdot \rho) / (P_2 - P_1) \quad (\text{g/cm}^3) \quad (2)$$

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.

C- La masse volumique apparente

La méthode consiste à mettre une quantité de 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 masse volumique apparente est calculée par :

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

D- Le volume poreux total

Le volume poreux total est déterminé à partir de la masse volumique apparente du solide adsorbant et de la masse volumique réelle de la phase constitutive de l'adsorbant par :

$$V.P.T = (1/D_{app}) - (1/D_r) \quad (\text{cm}^3 / \text{g}) \quad (4)$$

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 10 ml 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_1 de 4ml, soit alors la masse M_2 .

La porosité se calcule par la relation suivante :

$$\varepsilon = V_1 / V_t = (((M_2 - M_1) / \rho) - V_2) / V_t \quad (5)$$

$$V_1 = 4\text{ml}$$

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

$$\rho = 0.792 \text{ g/cm}^3$$

F- pH de la suspension biosorbant/ eau distillée.

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

Masse du biosorbant, $m_{bio}=0.3$ g.

Vitesse de rotation, $\omega= 250$ trs/mn.

ANNEXE 2

Le Dosage des ions Zn (II) par la méthode potentiométrique

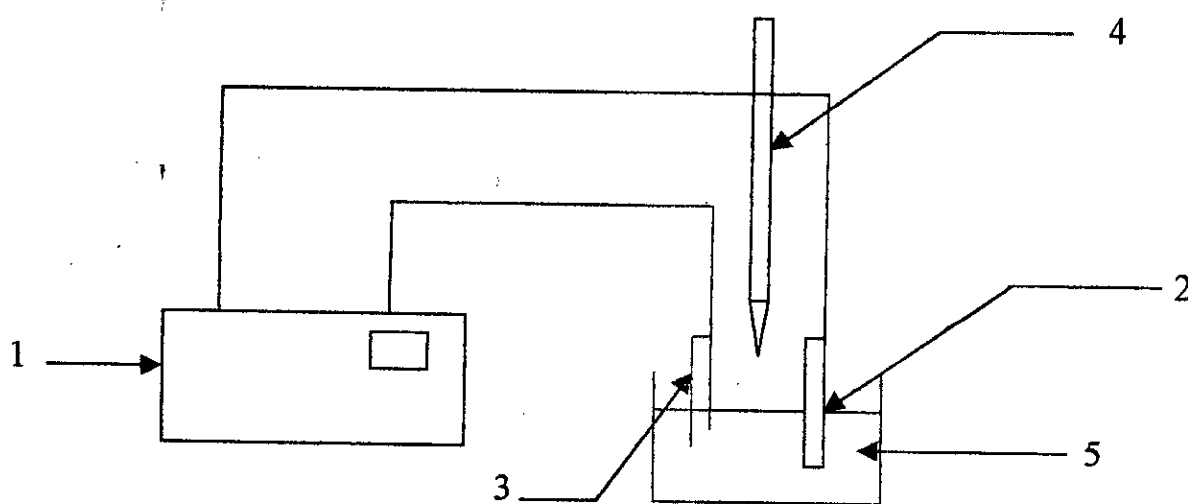
A- Principe

Lorsque l'ion Zn (II) est présent à des concentrations supérieures à une concentration de 50 millimoles/l, ces cations peuvent être dosés par l'EDTA avec suivi potentiométrique (électrode indicatrice à cupule de Hg, électrode de référence ECS) :

- 20 ml d'échantillon contenant les ions Zn (II) est ramené à 50 ml par une solution tampon ACIDE ACETIQUE / ACETATE 1 M de pH = 4,8. De l'EDTA titré 1 /20 N est introduit par petites fractions, sous agitation, de façon à ramener la FEM de la pile Hg / ECS du potentiel initial à un potentiel final inférieur correspondant à l'équivalent de concentration de Zn (II).

B- L'appareillage

L'appareillage utilisé est schématisé dans la figure 1 :



- 1 : Potentiomètre, 2 : électrode à cupule de Hg, 3 : électrode de référence,
4 : Burette pour EDTA, 5 : échantillon tamponné à analyser

Figure 1 : Schéma de l'appareillage du dosage potentiométrique du Zn (II).

ANNEXE 3

Les techniques d'élution suggérées par Sutherland et Wilkinson [51]

A- Extraction des lipides

L'extraction est réalisée par un mélange de méthanol- chloroforme.

9 g de biosorbant sec (M_1) est agité avec 100ml de CH_3Cl et 200ml de CH_3OH pendant 2mn; on additionne 100ml de CH_3Cl en mélangeant pendant 30 secondes. Après décantation le résidu est séparé par filtration, lavé avec de l'eau distillée et puis séché à $40^\circ C$ pendant 24h. Ce produit est désigné par le biosorbant M_2 .

B- Extraction des protéines

20 g du biosorbant M_2 est mélangé avec 100ml de $NaOH$ 2N à la température ambiante de la pièce. Ce résidu est séparé par filtration et lavé avec de l'eau distillée et séché à $40^\circ C$ pendant 24h.

Le résidu est référé à l'adsorbant M_3 .

C- Traitement par un alcalin chaud

20 g de biosorbant (M_3) est mélangé avec 200 ml de $NaOH$ à 40%, et le mélange est chauffé à $128^\circ C$ pendant 4 heures. Après cela, le mélange est refroidi à la température ambiante. Le résidu est séparé par filtration, lavé avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH neutre. Le produit (M_4) est séché à $40^\circ C$ pendant 24 heures.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **H BENAÏSSA** La pollution des eaux par des métaux lourds : un problème d'actualité. L'eau : une réalité, une urgence, un défi. 2^{ème} colloque national climat - environnement.
- [2] **F.C.LU** Toxicologie : Données générales, procédures d'évaluation, organes cibles - évaluation du risque, 2^{ème} édition Masson (1992).
- [3] **R, LEYGONIE** Les métaux lourds dans l'air, Sources, émissions, mesure, effets. Pollutions atmosphériques juillet - sept 63 - 70 (1993).
- [4] **M.BONNEAU, B.SOUCHER** Péchologie2 : constituants et propriétés du sol (1979).
- [5] **ISMAL** Etude de protection contre la pollution des ports et du littoral algérien, rapport final (1994).
- [6] **J.ARRAR** Contribution à l'étude de la pollution de Oued Reghaïa par les métaux lourds, thèse de magister E.N.P. Alger (1992).
- [7] Journal officiel de la RADP, décret exécutif 93 - 160 du 10 juillet 1993.
- [8] Dictionnaire Petit Larousse en couleurs, édition 1980.
- [9] **C.CHAUSSIN, G.HILLY** Métallurgie : Alliages métalliques tome1 X^{ème} édition de Durant (1976).
- [10] **R.LAUWERYS** Toxicologie industrielle et intoxication professionnelle 3^{ème} édition.
- [11] Lutte contre la pollution engendrée par les ateliers de traitement de surface, document de la direction de l'environnement juin 1990.
- [12] **R.WEINER** Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux, édition Eyrolles (1975).
- [13] **L.LEVESQUE** Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielles ; rapport n°6 le Cu, le Cr et le Ni (1979).
- [14] **M.N.DALACHI** Décontamination de l'eau par adsorption et photocatalyse. Séminaire (1998).
- [15] **M.HUNEAU** Le traitement électrique des eaux et des effluents. Tribune du CEBEDEAU, n°3, pp45 - 46 (1989).
- [16] **C.E.CHITOUR** Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse, 2^{ème} édition OPU(1981).
- [17] **S.BOUCHTAOUI** Cours de chimie physique ENP Alger (1996).
- [18] **N.BOUDRIES** Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycelienne, thèse de magister ENP Alger (1997).

- [19]**L.ADOUR** Amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée par application de potentiel électrique, thèse de magister ENP Alger (1996).
- [20]**A.K.NAAMANE** Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique du système phénol – charbon actif, thèse de magister ENP Alger (1991).
- [21]**C.ROUX** La dépollution des eaux contaminées par des métaux lourds à l'aide de résidus de fermentation fongique CEA. CENG, 1 et 2.
- [22]**J.A.BRIERLEY, C.L & GOYAK, G.M** AMT Biochaim™: A new wastewater treatment and metal recovery technology, In fundamental & applied biohydrometallurgy, édition R.W.Lawrence, R.M.R.Branion & H.G.Ebner, Elsevier, Amsterdam, pp.291–304 (1986).
- [23]**KUYUKAL.N.** Feasibility of biosorbents application, in biosorption of heavy metals, édition B.Volesky. CRC Press. Boca Raton, Florida, pp 371 – 380 (1990).
- [24]**N.MILAND, J.C.ROUX, E.FOUREST** utilisation des champignons filamenteux pour la récupération des métaux dans les effluents industriels, recent progrès en génie des procédés, n°25 volume7 (1993).
- [25]**MIGUEL.A, SAMPEDRO, ALICIA BLANCO, MARIA.J.LIAMA & JUAN. L. SERRA** Sorption of heavy metals to phormidium haminosum biomass biotechnol, applied biochem 22, pp355 – 366 (1995).
- [26]**M.BEKRI** Valorisation d'une biomasse mycelienne dans le traitement des eaux chargées en zinc, PFE ENP Alger (1997).
- [27]**N.KUYUCAK & B.VOLESKY** The mechanism of cobalt biosorption biotechnology and bioengineering, volume 33, pp 823 – 831 (1989).
- [28]**G.SANTEL, C.ROULPH, P.LE CLOIREC** Biofixation du cadmium par la bactérie pseudomonas puptida, recents progrès en génie des procédés, volume 5 – 15, pp 203 – 208 (1991).
- [29]**M.D.MULLEN, D.C.WOLF, F.G.FERRIS, T.J.BEVERIDGE, C.A.FLEMMING & G.W.BAILEY** Bacteriel sorption of heavy metals applied and environmental mmmicrobiology, pp 3143 – 3149 (dec1989).
- [30]**J.CROUX, B.L'homme, E.FOURENT** IX international symposium biohydro metallurgy, Troka Portugal.
- [31]**P.SIMMOUS, L.SINGLETON** A method to increase silver biosorption by an industrial strain of saccharomyces orrivisial applied microbiotechnol, 45, pp 278 – 285 (1996).
- [32]**J.C.ROUX, E.FOUREST & N.MILAND** Le champignon prise le métal, Biofutur (Dec1993).
- [33]**N.KUYUKCAK & B.VOLESKY** Accumulation of Cobalt by marine Alga, Biotechnology & Bioengineering, Volume 33, pp 809 – 814 (1989).

- [34] **M.BLUMREISING, D.MEINDL & E.LOOS** *Phytochemistry*, 22, 1603 (1983).
- [35] **T.J.BEVERIDGE & S.F.KOVAL** Binding of metals to cells envelopes of *Escherichia coli* K-12 *Applied and environmental microbiology*, volume 42 N°2 pp325-335 (1981).
- [36] **F.LATTUDY** La précipitation des métaux lourds, *Biofutur* 93 ; sept 36 – 37 (1990).
- [37] **S.G.WALKER, C.A.FLEMMING, F.G.FERRIS, T.J.BEVERIDGE & G.W.BAILEY** Physicochemical interaction of *Escherichia coli* cells envelopes and *Bacillus subtilis* cell walls with two clays and ability of the composite to immobilize heavy metals from solution, *Applied and environmental microbiology*, volume 55 N°11 pp 2976 – 2984 (1989).
- [38] **G.M.GADD** The uptake of heavy metals by fungi and yeasts : the chemistry and physiology of the process and applications for biotechnology in immobilisation of ion by biosorption. Edition H.H.ECCLES & S.HUNT.ELLIS. HARWOOD. Chichester, UK pp 135 – 147 (1986).
- [39] **G.M.GADD** Fungi and yeasts for metals accumulation in microbial mineral recovery. Edition H.L.Ehrlich & C.L.Brierly. Mc Graw Hill. New York, pp 249-276 (1990).
- [40] **A.KAPOOR & T.VIRARA GHAVAN** Fungal biosorption – An alternative treatment option for heavy metal bearing wastwaters : A review *Biosource technology* 53 pp195-206 (1995).
- [41] **M.TSEZOS & B.VOLESKY** The mechanism of Uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotech. Bioeng* 24,385-405 (1982).
- [42] **M.TSEZOS & B.VOLESKY** The mechanism of Thorium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotech. Bioeng* 23,583-604 (1981).
- [43] **A.TALBI** Dépollution des eaux chargées en Zinc par adsorption sur une biomasse mycelienne péétraitée, PFE ENP Alger (1996).
- [44] **H.LECEREC & D.IZARD** *microbiologie générale*, 2^{ème} édition, Paris, Doin éditeurs (1983).
- [45] **J.WANG, M.ZHANG, J.XU & Y.WANG** Reciprocal effect of Cu, Cd, Zn on a kind of Alga *Pergamon Wat. Res* volume 29 N°1 pp 209-214 (1984).
- [46] **J.M.TOBIN, D.G.COOPER & R.J.NEWFELD** Uptake of metal ions by *Rhizopus Arrhizus* biomass, *Applied and environmental microbiology*, pp 821-824 (1984).
- [47] **N.HAFEZ, A.S.ABDELRAZEK & M.B.HAFER** Accumulation of some heavy metals on *Aspergillus flavus*, *J. Chem. Tech Biotechnol* 68, pp 19-22 (1997).
- [48] Documentation interne SAIDAL Medea.
- [49] **J.PELMONT** Bactéries et environnement. Edition PUG, Grenoble (1993).

[50] **I.NAUMOVA** The teichoic acids of actinomycetes. *Microbiol. Sci*, 5,9,pp 275-278 (1988).

[51] **SUTHERLAND I.W** and **WILKINSON J.F**, Chemical extraction methods of microbial cells. In : *Methods in Microbiology Vol 5B*, **NORRIS J.R** and **RIBBONS D.W** (eds), Academic Press, London UK, pp 345-383 (1997).

Liste des figures

- Figure I-1: Les teneurs des métaux lourds dans les sédiments des différents ports algériens.
- Figure I-2: Les teneurs en métaux lourds dans les sédiments de l'Oued de Reghaia
- Figure V-1: Structure de la paroi des cellules *grams*⁺.
- Figure V-2: Variation du pH de la suspension biosorbant/eau distillée.
- Figure VI-1 : La cellule d'adsorption dynamique.
- Figure VII-1: Variation du pH des solutions de prétraitement en fonction du temps.
- Figure VII-2 : variation du pH lors des essais d'adsorption en fonction du temps.
- Figure VII-3: Evolution de la capacité d'adsorption et du pourcentage de biomasse récupérée en fonction de la concentration du TEA.
- Figure VII-4: Evolution du pH du filtrat après prétraitement en fonction de la concentration en TEA.
- Figure VII-5: Evolution de la capacité d'adsorption des ions Zn (II) en fonction du rapport de biosorbant/volume du TEA pour deux granulométries .
- Figure VII-6: Evolution du pourcentage de biomasse récupérée en fonction du rapport de biosorbant/volume du TEA pour deux granulométries.
- Figure VII-7: Evolution du pH du filtrat en fonction du rapport de biosorbant/volume du TEA pour deux granulométries.
- Figure VII-8: Variations de la capacité d'adsorption des ions Zn (II) en fonction des différentes granulométries pour les biomasses brute et prétraitée par le TEA.
- Figure VII-9 Evolution de la concentration de Zn(II) en fonction du temps pour différentes températures lors des essais d'adsorption sur la biomasse brute.
- Figure VII-10: Evolution de la concentration de Zn(II) en fonction du temps pour différentes températures lors des essais d'adsorption sur la biomasse prétraitée par le TEA.

Figure VII-11 : Evolution de la capacité d'adsorption des ions Zn (II) par S.rimosus prétraitée par le TEA en fonction du temps.

Figure VII-12 : Isotherme d'adsorption des ions Zn(II) par S.rimosus prétraitée chimiquement par le TEA.

Figure VII-13 : Isotherme d'adsorption des ions Zn(II) par S.rimosus brute à T=28°C.

Figure VII-14 : transformée linéaire de l'équation de Freundlich pour la biomasse brute à 28°C.

Figure VII-15 : Isotherme d'adsorption des ions Zn(II) par S.rimosus prétraitée par le TEA à T=18°C.

Figure VII-16 : Isotherme d'adsorption des ions Zn(II) par S.rimosus prétraitée par le TEA à T=28°C.

Figure VII-17 : influence de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des ions Zn(II) par la biomasse prétraitée par le TEA à deux températures différentes.

Figure VII-18 : transformée linéaire de l'équation de Langmuir pour la biomasse prétraitée par le TEA à 18°C.

Figure VII-19 : transformée linéaire de l'équation de Langmuir pour la biomasse prétraitée par le TEA à 28°C.

Figure VIII-1: Courbe de percée de la biomasse dégazifiée.

Figure VIII-2: Courbe de percée de la biomasse prétraitée en colonne.

Figure VIII-3: Courbe de percée de la biomasse prétraitée en mode batch.

Figure IX-1: Evolution du pH des suspensions biomasse prétraitée et brute/solution de Zn (II) et biomasse brute / eau distillée.

Figure IX-2: Evolution de la concentration des ions Na⁺ et de Zn (II) en fonction du temps lors de l'essai d'adsorption des ions Zn (II) sur la biomasse prétraitée.

Figure IX-3: Evolution de la concentration de Na⁺ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales.

Figure IX-4: Evolution de la concentration des ions K⁺ lors de l'essai d'adsorption des ions Zn(II) sur la biomasse prétraitée par le TEA.

Figure IX-5: Différentes extractions effectués sur *S.rimosus*.

Figure IX-6 : Spectre IRTF de la biomasse brute.

Figure IX-7 : Spectre IRTF de la biomasse prétraitée par le TEA.

Histogramme VII-1: La capacité d'adsorption de Zn(II) et le pourcentage de biomasse récupérée pour les différents prétraitements de *S.rimosus*.

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Classification périodique des éléments .

Tableau I-2 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde.

Tableau I-3 : Classification des polluants des sédiments portuaires .

Tableau I-4:Les normes hollandaises et algériennes pour l'évaluation des polluants présentes dans les sédiments des ports (en mg/Kg de matière sèche).

Tableau I-5 :Les constantes utilisées par les calculs correctifs des métaux lourds.

Tableau I-6 :Normes algériennes de rejet des eaux industrielles.

Tableau II-2 :Méthodes électrochimiques du traitement des eaux métallifères.

Tableau II-1:Méthodes classiques du traitement des eaux métallifères.

Tableau III-1:Les relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lit fixe .

Tableau IV-1:Comparaison entre diverses techniques de traitement des eaux métallifères.

Tableau IV-2: Biosorption des métaux lourds par divers micro-organismes.

Tableau IV-3:Différents prétraitements chimiques de la biomasse .

Tableau V-1:Caractéristiques physico-chimiques du "S.rimosus".

Tableau VII-1:Conditions opératoires des différents prétraitements du biosorbant

Tableau VII-2:Les colorations et les problèmes de filtration rencontrés au cours des prétraitements chimiques.

Tableau VII-3:Les capacités de biosorption des ions Zn(II) en fonction de la température pour une biomasse brute et prétraitée par le TEA.

Tableau IX-1:Résultats des différentes extractions effectuées.

Tableau IX-2:Identification des spectres infrarouges.