

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Environnement

Thème

*Régénération d'une biomasse saturée en
métaux lourds par électrodéposition*

Proposé et dirigé par :
Pr. N. MAMERI
Dr. H. LOUNICI

Etudié par :
M^{lle} ABDELOUAHAB Malya

Soutenu devant le jury

Pr. N. MAMERI
Dr. Ing. N. ABDI
Mr. L. BENHABILES
Mr. S. OUSSEDIK
Pr. N. MAMERI
Dr. H. LOUNICI

Président
Examinatrice
Examinateur
Examinateur
Promoteur
Promoteur

Promotion 2003/2004

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi, B.P.182 EL HARRACH, ALGER

Sommaire

Introduction	1
Partie théorique	
Chapitre I : Propriétés des métaux lourds	
I.1 DEFINITION DES METAUX LOURDS	5
I.2 SOURCES DE POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS	5
I.2.1 Source d'origine naturelle	5
I.2.2 Sources d'origine artificielle	5
I.3 LA TOXICITE DES METAUX LOURDS	6
I.3.1 Notion du toxique	6
I.3.2 Mode de pénétration du toxique dans l'organisme	6
I.3.3 Caractéristiques communes	7
I.3.4 Facteurs modulants la toxicité	7
a. Niveau et durée de l'exposition	7
b. Forme chimique	7
c. Complexe métal-protéine	7
d. Facteurs physiologiques	7
I.4 ORIGINE ET EFFETS TOXIQUES DES METAUX LOURDS	8
I.4.1 Le zinc	8
A/ Origine	8
B/ Toxicité	8
I.4.2 Le cuivre	9
A/ Origine	9
B/ Toxicité	9
I.5 ETAT DE LA POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS EN ALGERIE	10

Chapitre II : Traitements des rejets chargés en métaux lourds

II.1 METHODES CHIMIQUES	13
A/ Traitement par neutralisation	13
B/ Traitement par précipitation	13
C/ Traitement par oxydoréduction	14
II.2 LES METHODES ELECTROCHIMIQUES	15
A/ Electrolyse	15
B/ Electrodialyse	16
C/L'Electrocoagulation -Floculation	16
II.3 LES TRAITEMENTS MEMBRANAIRES	16
A/ Osmose inverse	17
B/ Electrodialyse	17
II.4 LES TRAITEMENTS PHYSICO-CHIMIQUES	17
A/ Traitement par échange d'ions	17
B/ La sorption	18
B.1 L'adsorption	18
B.2 La biosorption	18

Chapitre III: Adsorption

III.1 DEFINITION	20
III.2 ORIGINE ET TYPE DU PHENOMENE D'ADSORPTION	20
III.2.1 Origine du phénomène	20
III.2.2 Type d'adsorption	20
A/ Adsorption physique	20
B/ Adsorption chimique	21
III.3 FACTEURS INFLUENÇANT LES PHENOMENES D'ADSORPTION	22
III.3.1 Surface spécifique	22
III.3.2 Nature de l'adsorbat	22
III.3.3 pH	22
III.3.4 Température	22
III.3.5 Cas des mélanges	22
III.3.6 Nature de l'adsorbant	22
III.4 MODES DE MISE EN ŒUVRE DE L'ADSORPTION	23

III.4.1 Adsorption statique	23
III.4.2 Adsorption dynamique	23
III.5 LES DONNÉES DE MESURE DE L'ADSORPTION	23
III.5.1 Classification des isothermes	24
A/ Isotherme de type I	24
B/ Isotherme de type II	24
C/ Isotherme de type III	24
D/ Isothermes de type IV	24
E/ Isotherme de type V	24
III.5.2 Equations des différentes isothermes d'adsorption	27
A/Adsorption en monocouche	27
B/ Adsorption en multicouches	28
III.6 APPLICATION DE L'ADSORPTION	28
III.7 DESORPTION	29
Chapitre IV: La biosorption	
IV.1 DEFINITION DE LA BIOSORPTION	31
IV.2 MECANISME DE LA BIOSORPTION	32
IV.2.1 La biosorption par les algues marines	32
IV.2.2 La biosorption par les bactéries	32
IV.2.3 La biosorption par les champignons filamenteux	33
IV.2.4 La biosorption par les actinomycètes	34
IV.3 LES DOMAINES D'APPLICATIONS DE LA BIOSORPTION	34
Chapitre V: Généralités sur les streptomyces	
V.1 HISTORIQUE	37
V.2 CARACTERES MORPHOLOGIQUES	38
V.3 BIOMASSE SELECTIONNEE : Streptomyces rimosus	39
V.3.1 Structure chimique de la paroi cellulaire de streptomyces rimosus	39
a) Peptidoglycane	40
b) Acides teichoïques	41
V.4 IMPORTANCE DANS LE DOMAINE INDUSTRIEL	42
Partie expérimental	
Chapitre VI :Materiels et méthodes	
VI.1 MATERIELS	45
VI.1.1 Matériel biologique	45

VI.1.2 Matériels non biologiques	45
a) Solutions et produits utilisés	45
b) Petit matériel	45
c) Appareillages	45
VI.2 METHODES	46
VI .2.1 Prétraitement physique du biosorbant	46
VI.2.2 Caractérisation physico-chimique du biosorbant	46
a. Caractéristiques particulières du biosorbant	46
b. pH du biosorbant	48
c. Détermination de la matière organique et de la matière minérale	48
VI.2.3 Essai de biosorption	48
VI.2.4 Essai de régénération – électrodéposition	49
a. Essai de faisabilité	49
b. Essai d'optimisation	52
VI.2.5 Analyse des échantillons	54
 Chapitre VII : Résultats et discussions	
VII.1. PREPARATION DU BIOSORBANT	57
VII.2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU BIOSORBANT	58
VII.2.1. Les caractéristique particulière du biosorbant	58
VII.2.2. Evolution du pH de la biomasse traitée et non traitée	58
VII.2.3. Détermination de la matière organique et la matière minérale	59
VII.3. ESSAIS DE BIOSORPTION	62
VII.3.1. Le choix de la biomasse	62
VII.4. ESSAIS DE REGENERATION-ELECTRODEPOSITION	70
VII.4.1. Essai de faisabilité	70
VII.4.2. Essais d'optimisation	73
a. Optimisation de la nature chimique du désorbant	73
b. Optimisation du pH du désorbant	77
c. Optimisation de l'intensité du courant	82
d. Bilan	84
Conclusion	85
Annexes	87
Bibliographie	91

Liste des tableaux

- Tableau I.1 :** Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde.
- Tableau I.2 :** Teneurs limites des éléments à caractère toxique dans l'industrie du traitement des surfaces dans les principaux pays et en Algérie.
- Tableau III.1 :** Différences principales entre l'adsorption physique et chimique.
- Tableau VI.1 :** Les conditions opératoires d'une biomasse chargée en cuivre.
- Tableau VI.2 :** Les conditions opératoires de l'électrolyse.
- Tableau VI.3 :** Les conditions opératoires de l'électrodéposition du cuivre.
- Tableau VII.1 :** pH et conductivité des eaux de lavages.
- Tableau VII.2 :** Caractères physico-chimiques du biosorbant traité et non traité.
- Tableau VII.3 :** Les rendements de l'électrodéposition.
- Tableau VII.4 :** Les rendements de l'électrodéposition à différents pH.

Liste des figures

- Figure III.1 :** Les isothermes d'adsorption de I à V.
- Figure V.1 :** Structure de la paroi des cellules gram-positives.
- Figure V.2 :** principe de l'architecture du peptidoglycane.
- Figure V.3 :** structure chimique du glycérol phosphate.
- Figure VI.1 :** Dispositif utilisé pour la récupération du métal adsorbé.
- Figure VII.1:** Evolution du pH de la biomasse non traité dans de l'eau distillée (témoin Aluminium).
- Figure VII.2 :** Evolution du pH de la biomasse traité dans de l'eau distillée (témoin Cuivre).
- Figure VII.3 :** Evolution du pH de la biomasse traité dans de l'eau inc).
- Figure VII.4 :** Proportion des différents constituants de la biomasse.
- Figure VII.5 :** Evolution de la concentration en Aluminium.
- Figure VII.6:** Courbe de solubilité en fonction du pH.
- Figure VII.7:** Comparaison. Essai d'adsorption –Témoin (pH varié par NaOH)
- Figure VII.8:** Comparaison. Essai d'adsorption- Témoin (biomasse + eau distillée pHi 2 et pHi 4).
- Figure VII.9 :** Cinétique de désorption de l'Aluminium.
- Figure VII.10:** Evolution du pH à différentes teneurs en biomasse traitée.
- Figure VII.11 :** Isotherme d'adsorption de Cu(II).
- Figure VII.12 :** Influence du pH initiale dans l'évolution du pH.
- Figure VII.13 :** Influence du pH sur la cinétique de désorption du cuivre.
- Figure VII.14 :** Cinétique de l'électrodéposition du cuivre.
- Figure VII.15:** Influence de la nature de l'anode sur la cinétique d'électrodéposition du cuivre.

- Figure VII.16 :** Influence de la nature du désorbant sur la capacité de désorption.
- Figure VII.17 :** Evolution du pH au cours de la désorption.
- Figure VII.18:** Influence du désorbant sur la cinétique d'électrodéposition du cuivre.
- Figure VII.19:** Influence du pH sur la capacité de désorption du cuivre.
- Figure VII.20:** Influence du pH sur le taux de régénération.
- Figure VII.21:** Evolution du pH au cours de la désorption.
- Figure VII.22:** Influence du pH sur la cinétique d'électrodéposition.
- Figure VII.23:** Influence du pH sur la perte en biomasse et les rendements d'électrodéposition.
- Figure VII.24:** Influence de l'intensité de courant sur la cinétique d'électrodéposition du cuivre.
- Figure VII.25:** Influence de l'intensité de courant sur le rendement de l'électrodéposition.

Liste des symboles

T :	Température absolue (°C)
d_{app} :	Densité apparente.
d_r :	Densité réelle (g/cm ³)
V.P.T :	Volume poreux total (cm ³ /g).
ε :	Porosité.
m_{th} :	Masse théorique.
X_d :	Capacité de désorption (mg/g)
T_r :	Taux de régénération en %.
R :	Rendement Faradique.
W :	Vitesse d'agitation (tr/min).

INTRODUCTION



L'eau est une substance indispensable à la pérennité de tous les êtres vivants : hommes, animaux et plantes, tous ont besoin de leur rations quotidienne d'eau.

Mais l'eau est également une ressource essentielle au développement des sociétés humaines. Celles-ci se sont d'ailleurs fixées de tout temps au bord des cours d'eau comme l'atteste l'implantation de la très grande majorité des centres urbains. Grâce à ses propriétés exceptionnelles, l'eau est en effet nécessaire à toutes les activités humaines, ou quasiment. Pour cela il est nécessaire de la préserver et protégée de toute sorte de pollution [1].

Il est presque impossible d'imaginer la vie sans les minéraux, les métaux et les composés métalliques, des 92 éléments d'origine naturelle, 70 sont des métaux, et un grand nombre sont essentiels aux plantes, aux animaux et aux êtres humains. Ces substances sont intimement liées à l'activité humaine depuis que des morceaux de cuivre ont été transformés en outils simples, environs 6000 avant J.- C.

Aujourd'hui, la société utilise les minéraux et les métaux à des fins de plus en plus nombreuses. Les minéraux industriels tels que le mica sont des composants essentiels des matériaux industriels de pointe. Les exploitants agricoles ne pourraient se passer des engrais, minéraux. Les métaux entrent dans la fabrication du béton des machines dont ont besoin les industries pour leurs usines de fabrication. Aucun avion, automobile, ordinateur, ou appareil électrique ne peut être construit sans métaux.

Les métaux continueront de répondre aux besoins des générations futures grâce aux nouvelles applications qui apparaîtront dans les domaines de l'électronique, des télécommunications et de l'aérospatiale [2].

En parallèle de leur grande participation dans le développement industriel, leurs inconvénients sont aussi grands. Leurs résidus sont toxiques pour l'environnement et leur accumulation dans la chaîne alimentaire fait d'eux un danger pour les organismes vivants.

Plusieurs méthodes physico-chimiques classiques ont été utilisées pour la récupération des métaux lourds. Ces méthodes, non seulement elles engendrent beaucoup d'inconvénients (génération de boues toxiques, suppression incomplète du métal...), mais en plus elles sont onéreuses.

C'est ainsi qu'on s'est intéressés à une autre méthode qui est plus économique et plus efficace, appelée "la biosorption". Elle consiste en l'utilisation des matériaux biologiques encombrants afin d'adsorber les métaux lourds.

L'objectif de notre travail est de régénérée une biomasse mycélienne : "streptomyces rimosus " et cela en couplant entre la désorption et l'opération de l'électrodéposition qui permet la récupération des cations métalliques désorbés sous forme d'un dépôt cathodique.

Ainsi la biomasse régénérée subit un nouveau cycle d'adsorption. Le fait qu'elle soit un déchet n'explique pas son gaspillage.

Pour cela, nous avons consacré la première partie de notre travail à :

1. définir les propriétés des métaux lourds ;
2. étudier les méthodes de traitements des rejets chargés en métaux lourds ;
3. définir le phénomène d'adsorption et les équations qui le régissent ;
4. voir différents mécanismes de biosorption ;
5. connaître les généralités sur les streptomyces.

I.1 DEFINITION DES METAUX LOURDS :

Un métal est une matière, issu le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal. Il est bon conducteur de chaleur d'électricité. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes, les métaux caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5g/cm^3 .

Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général on quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents « en traces ». Ils sont aussi « la trace » du passé géologique et de l'activité de l'homme.

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation « éléments en traces métalliques » ou « éléments traces » [3].

I.2 SOURCES DE POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS [4] :

Chaque année, des millions de tonnes de métaux lourds sont extraits et ensuite dispersés dans la biosphère [4]. Les sources peuvent être d'origine naturelle ou artificielle.

I.2.1 Source d'origine naturelle :

Elles sont dues essentiellement aux éruptions volcaniques, aux météorites, à l'érosion des roches ainsi qu'à la biolixiviation.

I.2.2 Sources d'origine artificielle :

Elles sont de loin les plus importantes, et sont générées principalement par les industries minières, les installations de traitement des minerais et les industries de transformation des métaux comprenant les laminoirs, les décaperies, les galvanoplasties et les traitements de surface.

Le tableau I.1 ci-dessous donne les teneurs des principaux métaux lourds dans l'écorce terrestre [5- 8], ainsi que les valeurs moyennes des émissions des métaux lourds de sources naturelles et artificielles (tonnes/ an) dans le monde [4].

Tableau I.1 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde [5- 8].

Métal	Teneur dans l'écorce terrestre (%)	Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds (T/an)	
		Sources naturelles	Sources artificielles
Chrome (Cr)	0,02	44.000	30.777
Cuivre (Cu)	0,01	28.000	38.189
Nickel (Ni)	-	30.000	55.642
Plomb (Pb)	0,002	12.000	331.854
Zinc (Zn)	0,02	45.000	131.866

I.3 LA TOXICITE DES METAUX LOURDS :

I.3.1 Notion du toxique :

La toxicité résulte d'un ensemble de phénomènes complexes mettant en jeu des substances néfastes pour le développement normal des organismes vivants.

Des effets pourront être directement perceptibles (mort, apparition de malformations ou de tumeurs...) ou plus sournois, telles des difficultés de reproduction, la disparition de certaines espèces animales ou végétales peu visibles, voir la perte des facultés de concentration et de réflexions ou la survenance de stress chez l'homme. Ces effets peuvent être décelés au niveau cellulaire (dégradation dégenérescence de membrane...) sur l'organisme entier (difficulté de se mouvoir) sur l'espèce (diminution du nombre d'individus) et enfin sur tout le système écologique (disparition de prédateur et déséquilibre des groupes vivants).

La toxicité peut être générée par de nombreuses substances chimiques présentes dans l'eau à très faible concentration (inférieure au mg/l) [9].

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

En toxicologie, on distingue trois modes de contaminations :

1. La voie respiratoire : c'est le mode prépondérant de contamination par les polluants atmosphériques.

2. La voie transtégumentaire : par les tissus.
3. La voie trophique : absorption radicaire chez les plantes, ou digestive chez les animaux [10].

I.3.3 Caractéristiques communes :

Pour être dangereux, les métaux lourds requièrent trois caractères indispensables :

- La toxicité
- La bioaccumulation dont les facteurs de concentration peuvent atteindre plusieurs dizaines de milliers.
- La rémanence, afin que ces molécules ne soient pas détruites ni rejetées par l'organisme [9].

I.3.4 Facteurs modulants la toxicité :

a. Niveau et durée de l'exposition :

Comme pour les autres toxiques, 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 important seront les effets toxiques [7].

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 [11].

c. Complexe métal-protéine :

Divers complexe métal-protéines sont formés dans l'organisme, et sont peut être des mécanismes protecteurs [11].

d. 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 à cause d'une sensibilité généralement plus grande, d'une plus grande absorption gastro-intestinale et d'une prise de nourriture plus abondante par unité de poids corporel (la nourriture est la principale source de contamination par le plomb).

La toxicité du plomb et du cadmium est augmentée par des facteurs nutritionnels comme des déficiences en protéines et en vitamines C et D.

Quelques métaux comme le plomb et le mercure, peuvent traverser le placenta et atteindre le fœtus [11].

I.4 ORIGINE ET EFFETS TOXIQUES DES METAUX LOURDS :

I.4.1 Le zinc :

A/ Origine :

Le zinc représente 0.02% de la croûte terrestre, c'est un métal blanc- bleuâtre, peu ductile et faiblement malléable à température ordinaire. Le zinc se ternit rapidement à l'air avec formation d'une couche de carbonate basique.

Les principales sources de contamination de l'air et des eaux par le zinc sont :

- Les mines du zinc et de plomb.
- Les raffineries de zinc.
- Les rejets industriels, surtout les ateliers de galvanoplastie.
- Les engrais phosphatés et les insecticides.
- Les pigments.
- Le trafic routier (présence de zinc dans les huiles pour automobiles) [12].

Les aliments constituent la source la plus importante de zinc. Les eaux de surface renferment rarement de concentration de zinc $>$ à 0,1 mg/L, alors que l'eau du robinet peut renfermer une teneur beaucoup plus grande à cause de l'utilisation du zinc en plomberie. L'eau contenant des concentrations de zinc $>$ à 5,0mg/l prend un goût indésirable à cause de son astringence et peut devenir opalescent et former une pellicule grasseuse après ébullition. L'objectif de qualité esthétique pour le zinc dans l'eau potable recommandé par l'OMS est donc \leq 5 mg/L [13].

B/Toxicité :

Le zinc réduit l'activité de la microflore des rivières à des concentrations de 0,05 ppm. C'est un métal toxique vis à vis des bactéries et des protozoaires, mais aussi sur les huîtres, les œufs et les larves de poissons et les poissons eux mêmes.

Le zinc a également des effets inhibiteurs sur la végétation, les taux peuvent parfois être considérables : 8000 ppm dans des feuilles d'ormes poussant dans une fonderie [12].

Les sels solubles de zinc sont toxiques par ingestion. Ils peuvent provoquer des irritations des muqueuses gastro-intestinales (chlorure de zinc). L'inhalation de leurs fumées peut également provoquer des irritations des muqueuses

respiratoires, des dermatoses et ulcération de la muqueuse nasale (chromate de zinc).

L'inhalation des fumées d'oxyde de zinc peut entraîner les effets connus sous le terme de « fièvre du fondeur ». Le chromate de zinc est aussi soupçonné d'avoir une action cancérogène pour l'homme [14].

I.4.2 Le cuivre :

A/ Origine :

Le cuivre est un métal ductile, malléable, très bon conducteur de l'électricité. Il représente 0,01% de la croûte terrestre et il est présent entre 0,001 et 0,02 ppm dans l'eau de mer.

Il est utilisé depuis l'âge de bronze, car il existe à l'état natif, il se rencontre sous forme de sulfure de cuivre (CuS), disulfure de cuivre (Cu₂S), et d'oxyde de cuivre (Cu₂O). Le minerai le plus important est la chalcopirite (Cu₂S, Fe₂S₃)

Ce métal est considéré comme un élément essentiel à la biologie des plantes, des animaux et de l'homme, il est ubiquitaire. On le trouve aussi dans certains charbons [12].

Le cuivre est apporté principalement par les métaux (86%) il peut se présenter sous forme d'alliages avec le zinc, ou l'étain (bronze) dans des pièces décoratives, des médailles et autres pièces mécaniques [14].

B/ Toxicité :

Les sels de cuivre solubles sont toxiques par ingestion. Ils peuvent provoquer des intoxications graves avec vomissement et syndrome dysentérique entraînant un collapsus. L'inhalation des fumées de cuivre peut être aussi responsable de la « fièvre du fondeur » (frissons, nausées et parfois vomissement et courbatures) qui s'accompagne d'une fatigue, de douleurs diffuses de maux de tête.

Malgré l'élimination de la plus grande partie du cuivre l'intoxication peut se poursuivre avec apparition :

- d'une anémie hémolytique aigue.
- d'une hépatite toxique.
- d'une insuffisance rénale aigue.

Parmi les intoxications chroniques liées au cuivre, il y a la maladie de WILSON, qui est une maladie héréditaire, à transmission autosomique

récessive, liée à L'accumulation de cuivre dans le foie et les noyaux gris centraux [12].

Une dose de 0,5 mg/l de sulfate de cuivre à une action toxique vis à vis de tous les micro-organismes et 0,1 mg/l est toxique pour les bactéries. Sous la forme métallique, le cuivre dans l'eau n'est pas toxique pour les poissons [15].

I.5 ETAT DE LA POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS EN ALGERIE :

La pollution industrielle en Algérie augmente de façon sérieuse depuis que beaucoup d'usines déversent leurs effluents dans les eaux sans épuration ni détoxification préalable.

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

Les cas d'industries générant ce genre de pollution sont nombreux : unité d'électrolyse de zinc de Ghazaout, industrie papetière de Mostaganem et Baba Ali, tanneries de Djelfa et Jijel, textile de Draa Ben Khedda, sidérurgie d'Annaba ..., tandis que les capacités d'épuration des effluents industriels représentent environ 20 millions de m³/an, soit quelques 10% du volume d'eau résiduaires[16].

I.6 NORMES DE REJET DES METAUX LOURDS :

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

Généralement tout effluent traité, indépendamment de son niveau d'épuration, doit avoir une température inférieure à 30°C (inférieure à 25°C pour un débit supérieure à 10L/s) et un pH compris entre 5,5 et 8,5. Il ne doit pas entraîner la destruction de la faune aquatique à 50m en aval du point de rejet [17].

Dans le tableau ci-dessous, nous résumons, les normes de rejets des eaux résiduaires de l'activité du traitement de surface dans quelques pays industrialisés.

Tableau I. 2 : Teneurs limites des éléments à caractère toxique dans l'industrie du traitement de surface dans les principaux pays industrialisés et en Algérie [9, 18].

Paramètres de pollution	Concentration maximale (en mg/L)						
	France	Allemagne	Angleterre	Suisse	Etats-Unis	Japon	Algérie
Aluminium	5,0	–	–	10,0	–	–	5,0
Cadmium	0,2	3,0	0,2 à 2,0	0,2	1,2	0,1	0,2
ChromeVI	0,1	0,5	–	0,1	–	0,5	0,1
Chromelll	3,0	–	–	2,0	–	–	3,0
Cuivre	2,0	1,0	0,5 à 5,0	0,1	4,5	3,0	3,0
Fer	5,0	2,0	5,0	1,0	–	–	5,0
Nickel	5,0	3,0	0,5 à 2,0	2,0	4,1	3,0	5,0
Plomb	1,0	–	0,5 à 2,0	1,0	0,6	1,0	1,0
Zinc	5,0	3,0	–	2,0	4,2	5,0	5,0

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

On classe ces méthodes comme suit : méthodes chimiques, méthodes électrochimiques, méthodes membranaires et les méthodes physico-chimiques.

II.1 METHODES CHIMIQUES :

A/ Traitement par neutralisation :

La neutralisation est un traitement qui consiste à modifier le pH d'une eau résiduaire pour l'amener à une valeur d'environ 7,5 à 8,5 avant de la rejeter dans l'émissaire [19].

Il s'agit d'une opération dans laquelle on ajoute à une eau à caractère basique ou acide une quantité suffisante soit d'acide soit de base, de manière à réaliser un échange protonique complet entre les deux constituants [20].

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

La neutralisation des eaux résiduaires répond à deux buts :

- D'une part elle doit amener les eaux résiduaires à un pH ne présentant pas de danger pour les processus biologiques.
- D'autre part, la neutralisation doit convertir les métaux lourds toxiques dissous en hydroxydes très peu solubles ou en sels basiques, ce qui permet de les éliminer des eaux résiduaires [19].

B/ Traitement par précipitation :

La précipitation est une méthode très largement utilisée pour éliminer les composés solubles, le plus souvent minéraux, contenus dans les rejets, en l'occurrence les sels (carbonates, sulfates, fluorures...), les phosphates à l'origine de l'eutrophisation et les métaux lourds à caractère toxique (Cu, Pb, Cd, Fe...)

La précipitation consiste à ajouter à l'eau résiduaire un réactif appelé précipitant de manière à ce que le produit de la réaction présente une solubilité aussi faible que possible et puisse de cette façon, être séparé de l'eau sous forme solide [20].

Les métaux sont précipités généralement sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de la chaux jusqu'au pH de solubilité minimale [20].

La précipitation des métaux concerne, la précipitation des métaux dissous rencontrés principalement dans les effluents de traitement de surface, les lixiviats d'hydrométallurgie et les eaux de lavage de gaz de combustion de charbon et d'ordures ménagères [17].

Lorsqu'il s'agit de traiter des eaux contenant des métaux lourds, il est souvent nécessaire de les prétraiter en vue d'éliminer les composés qui interfèrent avec la précipitation. Si on veut obtenir une teneur résiduelle en métal très faible, il peut être nécessaire, dans certains cas, de prévoir une filtration de l'effluent en vue de retenir les floccs d'hydroxyde s'échappant du poste de précipitation.

Par simple précipitation et clarification, les teneurs résiduelles peuvent être aussi élevées que 1 à 2 mg/l ; par filtration on peut descendre en dessous de 0,5 mg/l [21].

C/ Traitement par oxydoréduction :

L'oxydoréduction est une opération par laquelle, on ajoute à une eau contenant une substance à caractère oxydant ou réducteur, une quantité suffisante soit d'un réducteur soit d'un oxydant de manière à réaliser un échange électronique complet entre les deux constituants. Ces réactions chimiques sont mises en œuvre en particulier dans le traitement de détoxification des effluents de galvanoplastie pour la réduction des chromates (Cr^{6+}), par le méthydro-génosulfite de sodium en milieu acide, en chrome trivalent (Cr^{3+}) précipitable sous forme d'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou pour l'oxydation en milieu basique, par le chlore ou par les paracides, des cyanures (Cn^-) en cyanates (CnO^-) puis en CO_2 et azote gazeux.

Notons que la réaction d'oxydation est utilisée en traitement de finition pour la désinfection des rejets urbains (par le chlore Cl_2) et la décoloration des rejets de l'industrie textiles (par l'ozone O_3 et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2) [20].

La définition et le contrôle du pH de la réaction ont une importance primordiale :

1. pour faire passer un élément d'une forme dissoute à une forme gazeuse.
2. Pour transformer un corps en plusieurs corps plus simple et dont la présence dans l'eau est acceptable.
3. Pour transformer un corps non biodégradable en plusieurs corps plus simple dont l'assimilation bactérienne est possible lors d'un traitement ultérieur [17].

II.2 LES METHODES ELECTROCHIMIQUES :

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

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

A/ Electrolyse :

Ces méthodes sont mises en œuvres dans certains procédés industriels (par exemple pour débarrasser les effluents tels que le cuivre). Mais aussi en électrosynthèse, et dans certaines méthodes de séparation ou d'analyse. Les cellules à circulation comprennent une électrode de travail de grande surface constituée par exemple d'une toile métallique à maille fine ou d'un lit à matériaux conducteur (par exemple des grains de graphite ou de carbone vitreux, des billes ou une poudre métallique).

Comme c'est le cas lors du dépôt de métaux, il n'est pas nécessaire de séparer les compartiments, la contre électrode peut être combinée avec l'électrode de travail avec une simple séparation pour les isoler [22].

L'électrolyse est l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement : les cations se dirigent vers la cathode, les anions vers l'anode [17].

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



L'électrolyse peut être appliquée à la récupération du nickel. Néanmoins l'efficacité du traitement est relativement faible permettant dans le meilleur des cas, la récupération de seulement 65 à 70% du nickel présent dans les effluents traités [8].

B/ Electrodialyse:

L'électrodialyse consiste en l'élimination des ions minéraux par application d'un champ électrique qui entraîne la migration des cations et des anions respectivement vers la cathode et l'anode. En disposant alternativement des membranes perméables aux anions et aux cations, on crée une série de compartiments à faible et à forte concentration en sels.

Pour réduire le colmatage des membranes et leurs assurer de longues périodes de service, il est essentiel d'éliminer les matières en suspensions, les colloïdes et les matières organiques résiduelles avant admission des eaux dans les cellules d'électrodialyse, car les ions de ces derniers migrent aussi sous l'effet du champ électrique, vers les membranes et provoquent leur colmatage [21].

On peut dire que l'électrodialyse est une méthode qui paraît moins apte à détoxifier des eaux résiduaires fortement diluées, qu'à débarrasser des solutions concentrées des métaux gênants dont elles se sont chargées au cours de leur utilisation. Car ces eaux résiduaires concentrées, précisément, constituent un problème onéreux en particulier si elles renferment aussi des substances fortement toxiques, comme par exemple l'acide chromique [19].

L'une des applications de l'électrodialyse est le recyclage des effluents de galvanoplastie contenant les sels métalliques. Elle permet la récupération de matières premières dans les bains de chromage du zinc et du cadmium ainsi que la régénération des solutions [19].

C/L'Electrocoagulation -Floculation :

Ce procédé électrochimique utilisé sur certaines eaux résiduaires réalise essentiellement une floculation selon les processus suivants :

- Création d'un champ électrique entre électrode favorisant les rencontres entre charges présentes dans l'effluent.
- Libération des ions métalliques (Fe, Al) par dissolution d'anodes solubles, ions qui génèrent des hydroxydes favorables à la formation des floccs [17].

Contrairement à ce qui se passe par agitation mécanique, ce sont ici les plus petites et les plus chargées qui sont mises en mouvement [23].

II.3 LES TRAITEMENTS MEMBRANAIRES:

Ces procédés sont des traitements poussés de purification de l'eau, encore appelés « traitement de raffinage », leur emploi nécessite un traitement préalable

de la ressource en eau, afin d'éviter un colmatage trop rapide de la membrane et d'optimiser l'élimination des composés indésirables [24].

A/ Osmose inverse :

Le procédé d'osmose inverse a été étudié tout d'abord en vue du traitement de l'eau de mer ou des eaux saumâtre et a été amené au stade de maturité technique, de sorte qu'aujourd'hui déjà, il existe diverses installations assez importantes fonctionnant selon ce procédé. Cette méthode a également donné des résultats encourageants pour le traitement des eaux résiduaires industrielles [19].

L'osmose inverse est un système comportant une membrane semi-perméable séparant une solution aqueuse saline moins concentrée. La membrane semi-perméable a la propriété de laisser passer l'eau pure (solvant) et non les corps en solution (ions).

L'osmose inverse consiste à appliquer à la solution saline une pression supérieure à la pression osmotique, il y a transfert du solvant vers le compartiment contenant le solvant pur, ceci conduit à un enrichissement en sel de la solution [21].

L'une des applications de l'osmose inverse est la récupération du nickel, le chrome, le cuivre et le zinc dans l'industrie métallurgique [25].

B/ Electrodialyse :

Méthode déjà relatée dans la partie « traitement électrochimique ». Voir le paragraphe II.2 Méthodes électrochimiques.

II.4 LES TRAITEMENTS PHYSICO-CHIMIQUES:

A/ Traitement par échange d'ions :

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles, minérales ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique, qui comportent des fonctions acides ou basiques susceptible d'échanger leurs ions mobiles avec les ions de même signe contenus dans les solutions avec les quelles ils sont mis en contact.

Cette permutation, ne modifie ni l'aspect, ni la structure, ni le caractère insoluble de l'échangeur d'ions. Par contre elle permet de modifier la composition ionique du liquide, objet du traitement, sans modification du nombre total d'ions existant dans ce liquide au début de l'échange [26].

Les échangeurs d'ions ne réalisent donc pas l'élimination ou la destruction des éléments toxiques de l'eau résiduaire, mais ne font que les extraies de l'eau résiduaire et, à partir, d'une solution fortement diluée, les amènent à une forme infiniment plus concentrée. La capacité de rendement de l'installation d'échangeurs, dépend à très haut degré de la pollution des eaux résiduaires [19].

Il faut se méfier des ions polluants, tels le fer ou l'aluminium qui peuvent précipiter dans le filtre, et des matières colloïdales et en suspensions [27].

Ce procédé convient pour le traitement des eaux résiduaires d'ateliers de galvanoplastie et des usines d'affinages d'or et d'argent ainsi que pour les eaux de mines contenant du cuivre du nickel et du plomb [21].

B/ La sorption :

B.1 L'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de fixation superficielle sur un corps solide appelé « adsorbat », d'un gaz, d'une vapeur, d'un liquide, ou d'un soluté, appelé « adsorbé ». L'adsorption en phase liquide utilisée en traitement des eaux résiduaires, essentiellement en finition, permet l'élimination de composés organique peu ou pas biodégradables constituant la DCO. L'adsorbant industriellement utilisé par suite de sa très grande surface spécifique est le charbon actif. Pouvant être mis en œuvre à l'état pulvérulent, ou mieux, sous forme de grains disposés en lits fixes dans les colonnes semblables aux filtres à sable [20].

La capacité d'adsorption du solide dépend :

- De la surface développée en surface spécifique du matériau.
- De la nature de la liaison adsorbat- adsorbant.
- Du temps de contact entre le solide et les solutés [17].

B.2 La biosorption :

Nous avons traité en détail cette technique dans le chapitre IV.

III.1 DEFINITION :

Plusieurs définitions ont été données, nous reportons ci-dessous les plus usuelles :

- L'adsorption est un processus au cours duquel des molécules d'un fluide, appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [28].
- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide [29].

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

III.2.1 Origine du phénomène :

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 à une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelque 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 [30].

III.2.2 Type d'adsorption :

Vu que la liaison d'adsorption est assimilable à une véritable liaison chimique, donc on peut classer les liaisons d'adsorption selon le type de force impliquée, liaison de covalence, liaison d'électrovalence, liaison dites de VAN DER WAALS. En fait, on distingue deux types d'adsorption par les solides [31] :

A/ Adsorption physique :

L'adsorption dite physique, ou les liaisons sont du type dit de VAN DER WAALS, analogue à celle qu'on rencontre dans les liquides [31].

L'adsorption physique constitue un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelques kilocalories par mole (de 1 à 10 Kcal/mol) : il consiste essentiellement dans la condensation de molécules dans le pore du solide et cela est favorisé en conséquence par un abaissement de la température, cette adsorption n'est pas spécifique, en ce sens qu'elle est peu influencée par la nature de la surface, elle est multimoléculaire par nature, puis une deuxième, puis une troisième, ... etc., couches adsorbées peuvent recouvrir la première couche [32].

L'adsorption physique est complètement réversible, et un équilibre est établi très rapidement. Elle est aussi d'une faible sélectivité vis-à-vis des solutés.

Le cycle d'adsorption et de désorption se produisent alternativement sous changement de la nature de l'adsorbat [33].

B/ Adsorption chimique :

L'adsorption chimique, où les liaisons sont de covalence, ce processus est irréversible. Il s'agit de l'adsorption spécifique.

Ces liaisons chimiques similaires, à celle se produisant lors d'une réaction chimique. Ce processus est irréversible, il s'agit d'une adsorption spécifique [31].

L'adsorption chimique met en jeu des énergies, en général supérieures à 10Kcal/mol. Elle se traduit par la formation de liens chimiques et superficiels entre les atomes ou molécules adsorbés, et elle est en général favorisée par un accroissement de température. Au cours de l'adsorption chimique, la surface se garnie au maximum de recouvrement d'une couche monomoléculaire de l'adsorbat [32].

Tableau III.1 : Différences principales entre l'adsorption physique et chimique [30].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du Processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physique de VAN DER WAALS	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile

III.3 FACTEURS INFLUENÇANT LES PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION :

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

III.3.1 Surface spécifique :

L'adsorption lui est proportionnelle [29].

III.3.2 Nature de l'adsorbé :

Il est caractérisé par :

- Sa polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire [29].
- Son poids moléculaire.
- Sa taille moléculaire [21].

III.3.3 pH :

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont "minima". De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre [29].

III.3.4 Température :

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut pas avoir lieu. Ceci veut dire en fait les adsorptions sont dans leurs grande majorité des processus exothermiques, d'où de meilleurs résultats sont obtenus à froid. Cependant, dans le cas des chimisorption, des processus endothermiques ont été observés [33].

III.3.5 Cas des mélanges :

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbé. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption [29].

III.3.6 Nature de l'adsorbant :

En règle générale, les solides polaires tels que l'alumine et le silicate adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires, les solides non polaires, tels que le charbon, adsorbent des substances non polaires [15].

III.4 MODES DE MISE EN ŒUVRE DE L'ADSORPTION :

III.4.1 Adsorption statique:

L'adsorption est le phénomène qui se caractérise par des différences entre la concentration de matières aux interfaces, par rapport à la concentration au sein des phases volumiques [33].

Dans ce procédé, les molécules sont fixées à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type VAN DER WAALS. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est donc liée à la concentration résiduelle du soluté.

La vitesse d'adsorption est gouvernée par :

- La diffusion des molécules vers la surface de l'adsorbant au travers du film liquide.
- La diffusion des molécules au sein des micropores de l'adsorbant et l'adsorption sur les sites internes. Dans la plupart des cas, la vitesse globale est contrôlée par le premier mécanisme [21].

III.4.2 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 composés.

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 60µm et 5mm suivant les opérations [34].

III.5 LES DONNÉES DE MESURE DE L'ADSORPTION:

Les isothermes d'adsorption, doivent correspondre à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase gazeuse et l'adsorbat fixé sur le solide, sont généralement représentés dans un diagramme avec en ordonnée la quantité adsorbée (exprimée en masse ou en volume) et en abscisse la pression relative [30].

III.5.1 Classification des isothermes :

L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par divers chercheurs a permis à BRUNNAUER, EMMETT ET TELLER [30, 33] en 1940 de reconnaître qu'aux températures inférieures à la température critique du gaz les isothermes rencontrées se divisent en cinq groupes, qui sont représentés sur la figure III.1.

A/ Isotherme de type I :

L'isotherme de type I représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux « micropores » de diamètre $< 25 \text{ \AA}$ environ. Puisque les diamètres des micropores sont du même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de gaz, les pores se remplissent préférentiellement même aux faibles pressions [30].

B/ Isotherme de type II:

Rencontrée très fréquemment, s'obtient quand les couches polymoléculaires n'apparaissent que lorsque la surface est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Ce type d'isotherme est donné par des solides non poreux ou à macropores supérieure à 500 \AA [30, 33].

C/ Isotherme de type III :

Assez rare, indique la formation de couche polymoléculaire dès le début de l'adsorption, et avant que la surface ait été recouverte, ce comportement suggère que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels ou les forces d'attractions sont les plus intenses [30].

D/ Isothermes de type IV :

Cette isotherme, s'observe dans le cas des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000 \AA . Par augmentation de la pression, il y a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores, et donc remplissage préférentiel de ces derniers. La polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Il arrive un moment où les épaisseurs sur les lèvres des pores se rejoignent pour former un ménisque nécessaire à une plus facile adsorption dans les pores [33].

E/Isotherme de type V :

Cette isotherme, est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions c'est-à-dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. C'est une isotherme très rare, caractéristique du solide

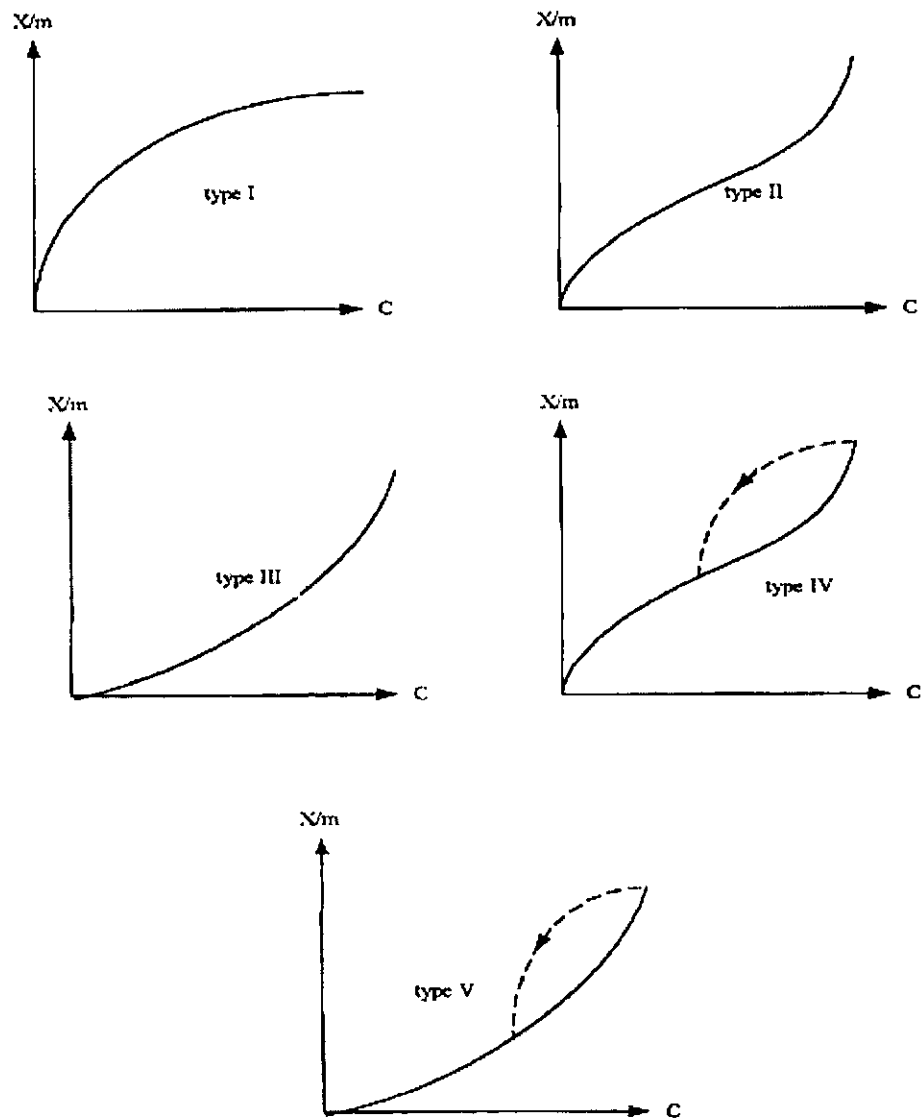


Figure III.1: Les isothermes d'adsorption de I à V [31]

III.5.2 Equations des différentes isothermes d'adsorption :

D'assez nombreux auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isothermes [29].

A/Adsorption en monocouche :

Cette adsorption est caractérisée par la formation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat. Ce type d'isothermes est décrit par les modèles suivants :

- **Isotherme de Langmuir :**

La théorie de Langmuir implique en fait [29] :

- L'existence de sites définis d'adsorption.
- Une et une seule entité adsorbée par site
- Une énergie d'adsorption constante.
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

L'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivante [35] :

$$q = q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e} \dots (1)$$

q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

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

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

b : constante de Langmuir

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée par l'équation (2) permet de déduire la capacité ultime q_m et la constante de dissociation K_D égale à $1/b$.

$$\frac{C_e}{q} = \left(\frac{K_D}{q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right) \dots (2)$$

- **Isotherme de Freundlich :**

L'isotherme de Freundlich est une isotherme empirique qui, contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites.

L'isotherme est décrite par l'équation suivante :

$$q = K C_e^n \dots (3)$$

K et n sont des constantes positives, fonction de la température et de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant. On peut les déterminer à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Log } q = \text{Log } K + n \text{ Log } C_e \dots (4)$$

En général n est compris entre 0.8 et 2 [36].

B/ Adsorption en multicouches :

L'isotherme de B.E.T est un modèle qui admet la formation de multicouche d'adsorbat, et rend compte également du phénomène de saturation. Cette isotherme a peu d'application en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorptions des charbons par l'azote gazeux [29].

○ **B.E.T :**

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante [36] :

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

X : quantité de soluté adsorbée (mg)

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

C_s : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbat.

A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface (mg/l)

X_m : quantité du soluté adsorbée ultime (mg)

III.6 APPLICATION DE L'ADSORPTION:

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

- Décoloration
- Traitement des eaux
- Séparation des mélanges
- Désodorisation de l'air
- L'épuration des contaminants de l'air et de l'eau [33, 37].

III.7 DESORPTION :

Lorsque le bord frontal de la zone d'échange atteint le fond de la colonne, les ions indésirables apparaissent dans l'effluent. Lorsque leur concentration devient trop élevée, l'adsorbant est inefficace et doit être régénéré par désorption.

La désorption peut se faire par élévation de la température, élévation de la pression ou par élution en faisant passer une solution, c'est en générale cette dernière méthode qui est utilisée.

Selon la bibliographie, dans le cas des biosorbants il est préconisé d'utiliser une solution de régénération acide telle que l'acide chlorhydrique HCl [38].

Le choix de la solution de désorption, doit être porté sur la solution qui permet de recueillir la plus concentrée possible en ions indésirables [39].

Les activités d'exploitation minières, les effluents industriels et domestiques sont principalement responsables de l'augmentation de l'espèce métallique réalisée dans l'environnement.

Contrairement aux polluants organiques, qui peuvent être biodégradés, les polluants métalliques ont tendance à persister dans l'environnement et cela en s'accumulent dans la chaîne alimentaire.

L'étude de la suppression/ reprise des métaux lourds dans les solutions aqueuses en utilisant la biosorption, a été encouragée à fin de protéger l'environnement des effets nocifs causés par les métaux lourds.

Les méthodes conventionnelles comme la précipitation, oxydation/ réduction, échange ionique, filtration, membrane et évaporation sont coûteuses ou inefficaces pour la suppression des métaux dans la solution contaminée. Dans ce contexte, la biosorption a été le processus le plus évalué récemment [40].

Il y a des biosorbants puissants, facilement disponibles, qui sont : les algues, les champignons, les bactéries. La source de biomasse, la moins coûteuse et qui sont produits en grande quantité, sont les macro algues marines [41].

IV.1 DEFINITION DE LA BIOSORPTION :

La biosorption est la propriété de certains types de biomasse microbienne, inactive, morte à entourer et concentrer les métaux lourds depuis des solutions aqueuses très diluées. La biomasse exhibe ses propriétés, intermédiaires juste comme une substance chimique, comme un ion échangé d'origine biologique. C'est particulièrement la structure de la paroi cellulaire de certains, algues, champignons, et bactéries qui se trouve responsable de ce phénomène [42].

La biosorption est considérée être un processus physique et/ ou chimique rapide. La vitesse de biosorption dépend du type de processus. La biosorption peut être divisée essentiellement en deux procédés : adsorption des ions sur la surface des cellules, et bioaccumulation à l'intérieur des cellules.

La bioaccumulation des métaux lourds est étroitement liée avec leur toxicité.

De basses concentrations d'ions de métaux lourds sont nécessaires pour la vitalité de toutes les cellules microbiennes et certaines basses concentrations de cuivre et de zinc stimulent la croissance et l'activité du processus métabolique. Des concentrations élevées de métaux lourds peuvent être sévèrement retenus [43].

La biosorption des ions des métaux lourds utilisant les microorganismes est affectée par plusieurs facteurs :

- Les propriétés de la surface spécifique de l'organisme (biosorbant).
- Les paramètres physico-chimiques de la solution tel que : la température, le pH.
- Concentration de l'ion métallique et la concentration de la biomasse.

Les biomasses mortes paraissent plus avantageuses en comparaison avec l'utilisation de micro-organismes vivants. Les cellules mortes peuvent être préservées et utilisées pour une large période. Ils ne sont pas sujets de la toxicité des métaux, et l'approvisionnement des nutriments n'est pas nécessaire [44].

IV.2 MECANISME DE LA BIOSORPTION :

IV.2.1 La biosorption par les algues marines :

La séquestration des métaux lourds par les algues marines est basée sur la complexation ou l'échange d'ions.

Le mécanisme de biosorption du cobalt par l'algue morte *Ascophyllum nodosum* implique de manière prédominante le processus d'échange d'ions. L'expérience a montré que la fixation de Co(II) s'accompagne d'une libération de calcium et de proton par la biomasse. Le rôle important que joue les polysaccharides alginates dans ce processus a été mis en évidence. Ce mécanisme semble être similaire aux processus de fixation d'autres métaux décrit par la littérature [45].

IV.2.2 La biosorption par les bactéries :

Le mécanisme de biosorption diffère selon que les bactéries sont gram négatifs ou gram positifs.

L'*Alcaligenes eutrophus* bactérie gram négatif dont la paroi cellulaire est constituée seulement de peptidoglycane, combine trois processus de récupération des métaux [46] :

- La précipitation du métal à l'extérieur 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.

Les résultats obtenus suite à la biosorption sur les parois cellulaires de *Echerichia coli* bactérie gram négatif, suggèrent que la déposition des métaux s'effectue dans les régions des principaux groupements polaires qui constituent

la membrane ou le long de la couche de peptidoglycane par un processus de complexation et d'échange d'ions. Le peptidoglycane représente en effet un site potentiel pour la déposition des métaux grâce aux groupements carboxyles anioniques des acides D-glutamiques.

Les principaux sites d'interaction avec les métaux sont donc les groupements anioniques acides des polypeptides [47, 48].

Dans le cas des bactéries gram positifs, les parois cellulaires contiennent, en plus du peptidoglycane, les acides techoïques, WALKER [49] a montré que le mécanisme de biosorption par *Bacillus subtilis*, implique un échange d'ions stochiométrique ou une réaction chimique suivie par une précipitation ou une réduction chimique du métal. Les groupements carboxyles sont largement responsables de la fixation des cations métalliques. Il a été reporté qu'ils sont les principaux sites de complexation des métaux divalents [50].

Les bactéries gram négatifs ont une capacité de biosorption inférieure à celle des bactéries gram positifs [47- 50]. Le rapport est souvent de 1/10 [48, 50]. Ceci est attribué à la grande quantité et à la densité du peptidoglycane dans les parois gram positifs.

IV.2.3 La biosorption par les champignons filamenteux :

L'adsorption des métaux par une biomasse mycélienne implique deux processus fondamentaux : le premier concerne les organes vivants ou 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 [46].

La paroi cellulaire est le premier contact de l'ion métallique en solution ou 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 [51].

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 [52].

En 1982 Tsezos et Volesky [53] 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 [54].

Les processus apparaissent indépendants, contrairement au système *Rhizopus arrhizus*/ Uranium [53, 54].

IV.2.4 La biosorption par les actinomycètes :

Les actinomycètes sont des eubactéries mycéliennes. Ils ont une distribution très large dans la nature : air, eau, aliments, sol.

Comme tous les actinomycètes sont GRAM+, le mécanisme de biosorption de ces derniers est équivalent à celui des bactéries GRAM+ détaillé antérieurement [55].

IV.3 LES DOMAINES D'APPLICATIONS DE LA BIOSORPTION :

Il existe des quantités importantes de biomasse qui n'ont pas trouvé jusqu'à présent de valorisation intéressante et qui sont capables d'adsorber naturellement certains éléments toxiques.

Il s'agit de résidus de la fermentation industrielle productrice d'antibiotique, d'enzymes, de vitamines ou d'acides organiques. Ces biosorbants, pouvant être régénérés, s'avèrent sélectifs, performants et très économiques. Leur utilisation semble particulièrement intéressante dans les domaines d'applications suivants [56] :

- ❖ Détoxification des eaux usées riches en métaux,
- ❖ Décontamination des eaux usées radioactives,
- ❖ Récupération des métaux précieux en solution très diluée,
- ❖ Récupération des métaux dans les solutions de traitements des minerais.

Les avantages que présente le traitement par les biomasses sont :

- La capacité d'adsorber les métaux à des concentrations très faibles (quelque $\mu\text{g/l}$) [57].
- Biomasse bon marché et peu valorisée.
- Possibilité de réutilisation et de régénération du biosorbant [58,59].

V.1 HISTORIQUE:

Le premier actinomycète fut décrit en 1875 par Cohn [60]. Harz, en 1877 [61], isola l'agent responsable des actinomycoses du bétail et le nomma actinomycès bovis. En 1909, Orla Yensen [62] crée le genre actinomycès fut inclus dans la famille des actinomycetaceae. Par la suite de nombreuses espèces telluriques furent isolés et décrites. En 1917, Buchanan [63] créa l'ordre des actinomycetales, comprenant la famille des actinomycetaceae et en 1920 Winslow et al. Inclurent également les mycobacteriaceae dans cet ordre [64].

Actinomyces représentait en fait la plupart des genres actuels. Les espèces qui le composaient, étaient très différentes. Certains auteurs ont commencé par scinder ce genre en plusieurs autres.

Ainsi, en 1923 Orskov créa le genre micromonospora, qui comprend les actinomycètes ne produisant pas de mycélium aérien et dont le mycélium du substrat forme des spores isolées [65].

En 1932 Jensen regroupa certains actinomycètes dont le mycélium du substrat se fragmente, dans le genre proactinomyces (actuellement, Nocardia) [66].

En 1943 Waksman et Henrici inclurent dans le genre streptomyces, les actinomycètes dont le mycélium aérien produit des chaînes de spores portées par des sporophores [67].

Le nom de genre actinomycès fut réservé aux actinomycètes anaérobies strictes ou facultatifs ne produisant pas de mycélium aérien, ni de spores dont la plupart sont pathogènes.

En 1958, Pridaam et al. [68], proposèrent un système de classification des streptomyces basé sur la morphologie des chaînes de spores et la couleur du mycélium aérien. En 1958 Ettliger et al. [69], introduisent un autre critère important pour la différenciation des espèces : la production de pigments mélanoides.

A partir de 1958, de nombreux genres et espèces ont été créés et la taxonomie des actinomycètes est devenue de plus en plus complexe et confuse à cause de l'insuffisance des critères de détermination.

Pour améliorer leur systématique, plusieurs auteurs ont proposé de nouveaux critères tels que :

- L'ornementation de la surface des spores.
- L'utilisation des actinophages.
- La détermination du pourcentage en guanine et cytosine de l'ADN.

- La sensibilité aux antibiotiques.

Dans la 8^{ème} édition du Manuel de Bergey (1974) [70], les actinomycètes ont été classés dans huit familles. Ces dernières furent différenciées entre elles surtout grâce à quelques caractères morphologiques. Cette hétérogénéité a conduit les taxonomistes à ne plus considérer les familles telles qu'elles ont été définies dans la 8^{ème} édition du Manuel de Bergey. Aussi tout isolant nouveau fut déterminé directement jusqu'au genre puis à l'espèce, en suivant les règles du code de nomenclature officiel, c'est à dire, en combinant les critères morphologiques aux critères chimiques pour déterminer les genres et les critères physiologiques (mais parfois morphologiques) pour identifier les espèces.

V.2 CARACTERES MORPHOLOGIQUES :

Les streptomycètes forment le genre le mieux connu des actinomycétales à cause de leur large distribution dans le sol, de leur morphologie caractéristique proche des champignons, et aussi de leur capacité à synthétiser des antibiotiques et d'autres métabolites secondaires.

Les actinomycètes ont, durant de longues années, été comparés et rapprochés des champignons à cause de l'aspect de leurs colonies et en raison de leur croissance mycélienne. On connaît actuellement leur appartenance aux bactéries. Ils en ont la structure interne, sont sensibles aux bactériophages, aux antibiotiques antifongiques.

Les actinomycètes sont des bactéries qui forment des filaments ramifiés ou hyphes dont l'ensemble constitue le mycélium est la forme végétative de l'organisme. Il peut persister de façon stable et prendre l'aspect d'un réseau lâche ou compact selon les espèces.

La structure mycélienne est typique chez les streptomycètes, plus rudimentaire avec les genres actinomyces et surtout myobactérium.

Le cycle de développement des streptomycètes est caractérisé par la formation de deux types de mycélium, souterrain ou aérien par l'alternance entre la forme cellulaire végétative et une forme sporulée et par l'autolyse d'une fraction importante du mycélium [71].

Les sporophores peuvent être droits, incurvés ou en spirales, la paroi contient du LL-DAP leur teneur en GC% varie de 69 à 76%. On compte à l'heure actuelle plus de 600 espèces de streptomycètes que l'on reconnaît par les sporophores, le nombre des spores, la morphologie, la couleur du mycélium [55].

V.3 BIOMASSE SELECTIONNEE : *Streptomyces rimosus*

Streptomyces rimosus est une bactérie mycélienne gram positif des actinomycètes de l'ordre des actinomycétales de la famille des streptomycetaceae du genre streptomycètes [55].

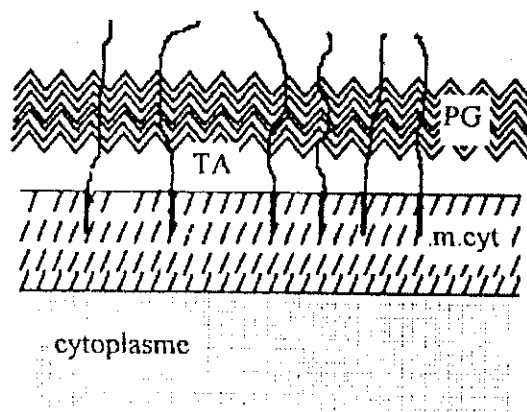
Les streptomycètes sont capables de dégrader de nombreux polymères naturels d'origine végétal ou animal tels que les polysaccharides (amidon, pectine, chitine, cellulose) des protéines (kératine, élastine) et même la lignine, un des constituant principale des bois, dont la structure complexe est difficile à transformer biologiquement. Ils sont peu exigeants, ne nécessitent pas de facteurs de croissances et se satisfont d'une source d'azote inorganique [71].

Leur intérêt ne fait que grandir depuis que WAKSMANN en 1944 a montré qu'une espèce, *streptomyces griseus*, synthétise un antibiotique actif, la streptomycine [55].

V.3.1 Structure chimique de la paroi cellulaire de *streptomyces rimosus* :

La paroi d'une bactérie gram positif, est une couche épaisse de 20 à 80nm, d'aspect homogène.

La paroi est constituée d'un polymère de base, le peptidoglycane appelé encore muréine, associé à d'autres polymères, les acides teichoïques [71].



Gram-positifs

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

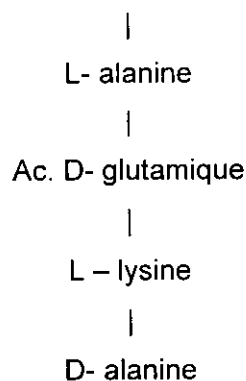
m.cyt.	: Membrane cytoplasmique
PG	: Peptidoglycane
TA	: Acides teichoïques

a) Peptidoglycane :

Le peptidoglycane est l'élément structural de base, il s'agit d'un glycosaminopeptide comportant une molécule de N- acétyl-glucosamine et une molécule d'acide N- acétylmuramique, reliées entre elles par une liaison β -glucosidique, l'acide muramique est en outre associé à une courte chaîne peptidique de quatre acides aminés appelée tetrapeptide : deux alanine, un acide glutamique et une lysine.

La structure de ce mucopeptide qui représente l'élément de base de la paroi peut être schématisée ainsi :

N- acétylglucosamine- Acide N- acétylmuramique



Ces unités mucopeptidiques sont polymérisées grâce à deux principaux types de liaisons. L'acide acétylmuramique en est, en quelque sorte, le ciment : grâce à ses groupements carboxyles libres, il est relié aux chaînes peptidiques, grâce à ses fonctions semi-aldéhydiques, il réunit les molécules d'acétylglucosamine. Ainsi se forme le peptidoglycane, polymère d'un poids moléculaire élevé, structure de base de toutes les parois et qui représente jusque 90% du matériel de cette paroi [55].

La présence de l'acide diaminopimélique (L – DAP) comme constituant majeur, conduit vers le genre streptomyces [71].

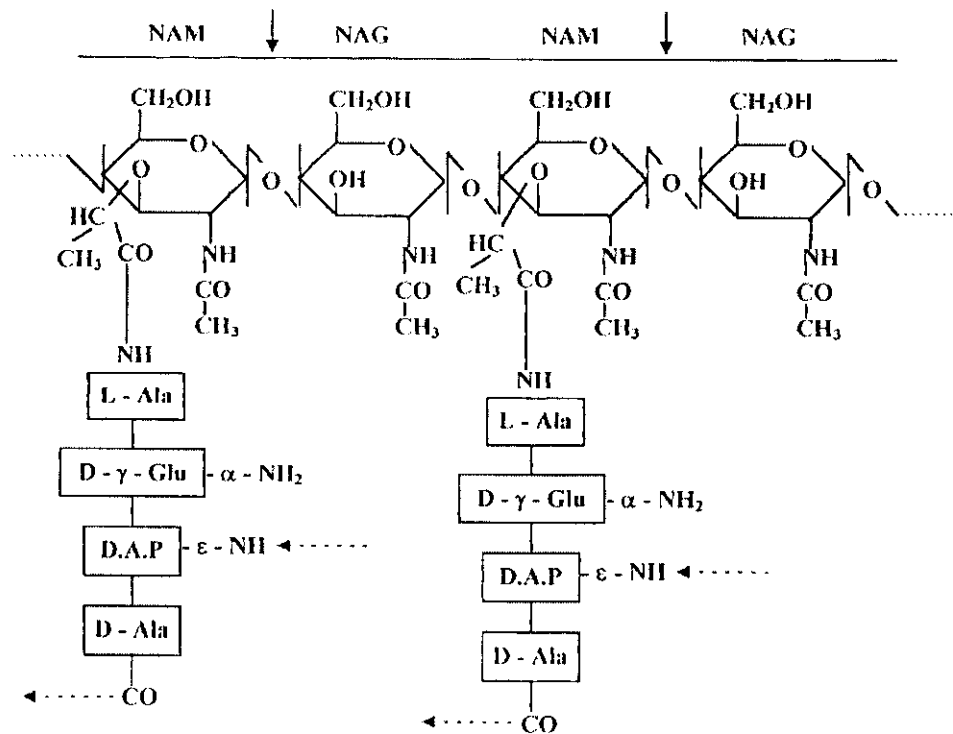


Figure V.2: Principe de l'architecture du peptidoglycane [72]

b) Acides teichoïques :

Les acides teichoïques représentent ce deuxième composant essentiel de la paroi des bactéries gram positifs, ils constituent jusque 50% du poids sec de la paroi et 10% du poids sec de la cellule totale. Ce sont des polymères constitués d'unités glycérol- phosphate liées en 1, 3 ou 1, 2 ou d'unités ribitol- phosphate liées en 1, 5 ou encore d'unités plus complexes dans les quelles le glycérol ou le ribitol est associé à des sucres comme le glucose, le galactose ou la N-acétulglucosamine. Ils contiennent souvent de grandes quantités de D- alanine attachée au glycérol en position 2 ou 3 ou au ribitol en position 3 ou 4.

La localisation exacte des acides teichoïques au niveau des enveloppes est mal connue. Les acides lipoteichoïques de membrane sont unis, par liaison covalente, aux glycolipides membranaire et paraissent concentrés dans les mésosomes.

Du point de vue de l'architecture de la paroi les acides teichoïques paraissent associés étroitement au réseau de peptidoglycane et pour certains d'entre eux (acides lipoteichoïques) à la membrane cytoplasmique. Ils traversent le peptidoglycane de part en part pour émerger à la surface externe [55, 71].

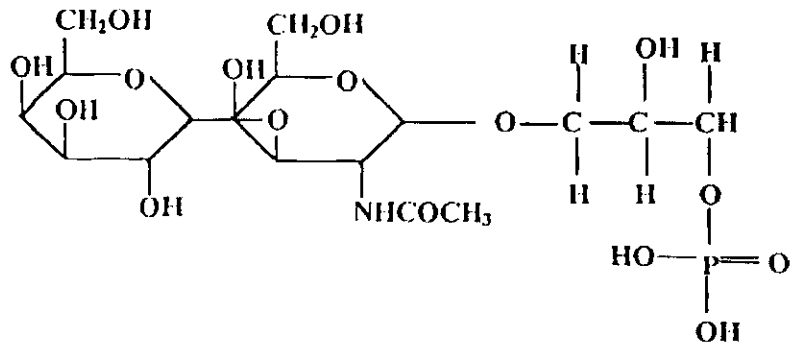


Figure V.3: Structure chimique du glycérol phosphate

V.4 IMPORTANCE DANS LE DOMAINE INDUSTRIEL:

Les streptomycètes peuvent produire non seulement des antibiotiques mais aussi des agents antifongiques, antiviraux, antiparasitaires, antitumoraux, insecticides et herbicides, des enzymes d'intérêt industriel, des inhibiteurs d'enzymes et des immunomodulateurs [71].

VI.1 MATERIELS :

VI.1.1 Matériel biologique :

Le biosorbant utilisé lors de notre étude « streptomyces rimosus » nous parvient de l'unité de fabrication des antibiotiques « SAIDAL » de Médéa, il est utilisé pour la production de « L' oxytétracycline », il est ensuite rejeté puis incinéré.

Nous avons récupéré une quantité de biomasse rejetée au moi de mars 2002, à la sortie des bioréacteurs avant incinération. Elle est sous forme de grands blocs stratifiés, friables, humides, de couleur marron et d'aspect terreux avec une odeur de moisi.

VI.1.2 Matériels non biologiques :

d) Solutions et produits utilisés :

- Sulfate de cuivre 5-Hydraté ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$), type Riedel- Dehaen (99% pur).
- Sulfate d'aluminium 18- Hydraté ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$) de Panreac.
- Pastilles d'analyse d'aluminium, cuivre, fournies par *Palintest®* et *Lovibond*.
- Acide sulfurique (H_2SO_4) Technique, (95% pur).
- Chlorure de sodium.
- Oxyde de sodium.

e) Petit matériel :

- Tamis de différents diamètres : 710, 560 μm conformément, à la norme ISO. R 565 fabriqué par : *Laboratory test bieve*, ENDECOTTS LTD, *London ENGLAND*, et un tamis de diametre 2mm conforme à la norme AFNOR x 11.501, fabriqué par *LABOTEST*.
- Micropipette de 1000 et 100 μl type : *FORTUNA*.
- Mortier en verre.
- Verreries habituellement utilisées au laboratoire.

f) Appareillages :

- Broyeur électrique domestique de type *Moulinex*.
- Etuve type *MEMMERT 40050-IP20*.
- Balance électronique : *Sartorius BP1215*, précision 10^{-4} g.
- Agitateur à plaque type : *JANKE* et *KUNKEL IKA-WERK*.
- Potentiostat type : *P FUNTAINE MC 3030C*.

- Potentiostat type : *Micronics systems 38230 CHAVANOZ*.
- Multimètre type : *DT 830D HAOYUE*.
- pH mètre de type : *CRISON BASIC 20*.
- Conductimètre type : *Phywe*.

VI.2 METHODES :

VI .2.1 Prétraitement physique du biosorbant :

Les feuillets de biomasse sont étalés sur de grands plateaux et laissés à l'air libre. Une fois sec, plusieurs lavages sont effectués jusqu'à éclaircissement de l'eau de rinçage et cela à raison de 1 volume de biomasse pour 2 volumes d'eau distillée.

Après un séchage à l'air libre de 24 heures puis à l'étuve à 50°C pendant 24heures, on entame le broyage mécanique puis le tamisage.

VI.2.2 Caractérisation physico-chimique du biosorbant :

d. Caractéristiques particulières du biosorbant :

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

▪ L'humidité :

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

$$H = (M_0 - M_1) / M_1 (\%) \dots (6)$$

M_0 : Masse du biosorbant avant séchage (g).

M_1 : Masse du biosorbant après séchage (g).

▪ La densité réelle :

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

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

La densité réelle du biosorbant est donnée par :

$$d_R = (M_0 \cdot \rho) / (P_2 - P_1) \text{ (g/ cm}^3\text{)}.... (7)$$

soit :

M₀ : Masse du produit à analyser (g) ;

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

P₁ : Poids du méthanol à ajouter à M₀ pour remplir le pycnomètre ;

P₂ : Poids du méthanol remplissant le pycnomètre.

▪ **La densité apparente :**

La méthode consiste à mettre une quantité du biosorbant correspondant à un volume V, dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Il est nécessaire de secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette. La connaissance de la tare et de la masse totale nous permet de connaître la masse de l'échantillon M. la densité apparente est calculée par :

$$d_{app} = M / V \text{ (g/ cm}^3\text{)}.... (8)$$

▪ **Le volume poreux total :**

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

$$V.P.T = (1/ d_{app}) - (1 / d_r) \text{ (cm}^3/ \text{g)}.... (9)$$

▪ **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 2 ml, soit alors une masse total M_1 , nous ajoutons du méthanol jusqu'à un volume V_T de 4ml, soit alors la masse M_2 . La porosité se calcul par la relation suivante :

$$\varepsilon = V_1/ V_T = ((M_2 - M_1) / \rho_{méth}) - V_2) / V_T (10)$$

e. pH du biosorbant :

Des quantités variables de biomasse traitée ou non traitée (25g, 10g, 7g) sont introduites dans 1 litre d'eau déminéralisée. On laisse agiter pendant au moins une demi heure. Pour avoir le pH de la biomasse on doit mesurer le pH du surnageant. On suit le pH dès l'instant zéro soit à l'introduction de la biomasse dans l'eau jusqu'à obtention d'un palier ce qui indique le pH de la biomasse.

f. Détermination de la matière organique et de la matière minérale :

Ces deux paramètres sont calculés on suivant le protocole suivant [73] :

- Peser une quantité M_0 de biomasse.
- La laisser sécher dans une capsule en porcelaine dans l'étuve à 110°C jusqu'à obtention d'une masse M_1 constante, ainsi on peut déterminer le taux d'humidité (H) :

$$H = (M_0 - M_1) / M_0 \dots(11)$$

- La masse M_1 subit une calcination pendant 2 heures dans un four à 600°C , la masse obtenue représente la matière minérale (MM).
- On déduit la matière organique comme suit :

$$MO = M_1 - MM \dots(12)$$

VI.2.3 Essai de biosorption :

Les expériences en mode batch ont consisté à mettre en contact dans un Becher, sous agitation continue, une quantité précise de biosorbant avec une solution synthétique d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$), de cuivre ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) de volume et de concentration connus. La solution métallifère est préalablement agitée pendant 20 minutes afin de l'homogénéiser. La détermination de la cinétique de biosorption se fait par l'évaluation de la concentration résiduelle de l'ion métallique (Al (III), Cu (II)) à différents intervalles de temps.

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

$$Q = [(C_0 - C_e) V] / M \dots (13)$$

C_0 : Concentration du métal dans la solution a $t=0$ (mg/L)

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

V : Volume de la solution (L)

M : Masse du biosorbant introduit (g)

L'étude de divers paramètres physico-chimiques tel que : la granulométrie, la concentration en biosorbant, l'agitation, la température, le pH, la teneur initiale en ions métalliques ; a été réalisée par un travail ultérieur [74].

VI.2.4 Essai de régénération – électrodéposition :

b. Essai de faisabilité :

C'est un essai qui a pour but de prouver la faisabilité de cette idée, pour cela nous allons suivre les étapes suivantes :

▪ Préparation d'une biomasse chargée en cuivre :

20 échantillons sont préparés dans des conditions similaires à ceux fait par un travail préalable [74].

Tableau VI.1 : Les conditions opératoires d'une biomasse chargée en cuivre.

	Cu(II)
Granulométrie] 250- 560] μm
Masse du biosorbant	2.5 g
Concentration initiale en ions métalliques Cu(II)	200 mg/L
Volume de la solution métallique	250 ml
pH initial de la solution métallique	pHi = 5.80
Vitesse d'agitation	250 tr/min

Pour atteindre l'équilibre, un temps de contact de 24h est nécessaire. Des prélèvements sont effectués au début et a la fin de ce temps afin de déterminer les concentrations d'équilibres et la capacité d'adsorption, les échantillons sont filtrés et la biomasse obtenue est ensuite séchée à 50°C pendant 24h.

▪ **Electrodéposition :**

On prend une quantité connue de biomasse sèche, chargée en cuivre et on la plonge dans une cellule électrolyse contenant une solution conductrice. Ainsi on récupère le cuivre sous forme de dépôt cathodique. Le dispositif d'électrolyse est schématisé sur la **figure VI.1**.

Pour le choix de la solution conductrice et les électrodes les testes suivants ont été effectués :

➤ Le choix de la solution conductrice c'est fait on comparent les deux solutions, acide sulfurique (H_2SO_4 , pH 0.55) et chlorure de sodium (NaCl, 5g/l). Afin de savoir si la solution conductrice doit être en même temps désorbante (donc acide), ou il suffit d'utiliser une solution uniquement conductrice (comme NaCl) pour déposer les ions Cu (II) : dans ce cas c'est le champ électrique qui joue le rôle de désorbant physique en attirant les ions Cu (II) fixés sur la biomasse vers la cathode. Ces deux essais ont été réalisés en utilisant :

- Une cathode en acier.
- Une anode en fer.

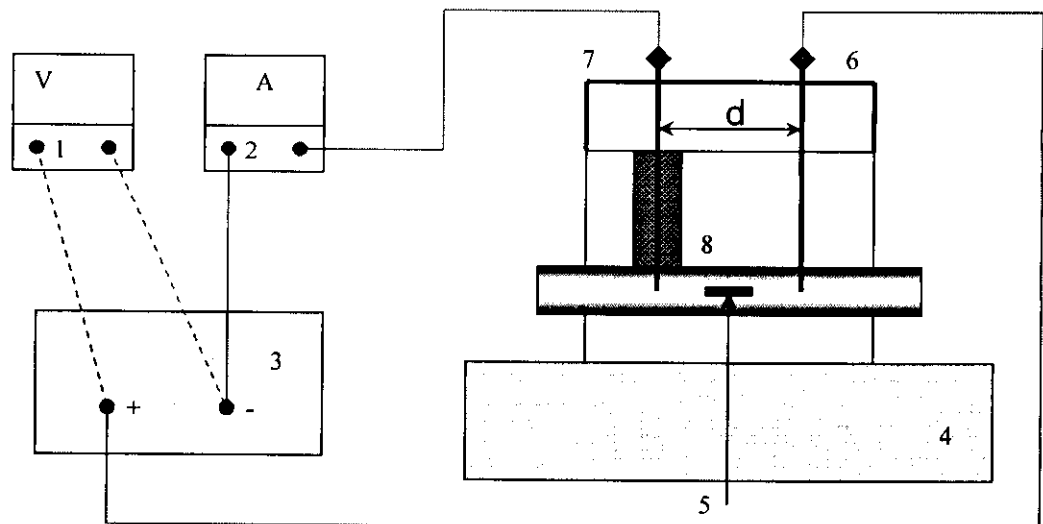
➤ Pour le choix de l'Anode : L'essais a été réalisé en utilisant la solution H_2SO_4 (pH 0.55) avec :

- Une cathode en fer.
- Une anode en acier.

L'électrolyse est exercée dans les conditions suivantes :

Tableau VI.2 : Les conditions opératoires de l'électrolyse.

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



- 1 : Voltmètre
- 2 : Ampèremètre
- 3 : Potentiostat
- 4 : Agitateur magnétique
- 5 : Barreau magnétique
- 6 : Anode
- 7 : Cathode
- 8 : Suspension de biomasse

Figure VI.1 : Dispositif utilisé pour la récupération du métal adsorbé.

b. Essai d'optimisation :

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

Après adsorption du cuivre, les 20 échantillons de biomasse séchées et chargées en cuivre sont mélangés. La charge du mélange exprimée en mg de Cu (II)/ g de biomasse est obtenue à partir de la moyenne des capacités d'adsorption obtenues pour les échantillons mélangés.

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

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

- 1) **Désorption du cuivre adsorbé :**

Afin de suivre la cinétique de désorption du cuivre dans le milieu, on met en contact 2.25g de biomasse avec 500ml d'une solution désorbante et le tout est agité à 500tr/min. Des prélèvements sont effectués à des temps précis.

Les solutions désorbantes utilisées sont H₂SO₄ pH1, HCl pH1, NaOH pH12.

- 2) **Electrodéposition du cuivre désorbé :**

Une fois la phase de désorption atteint son équilibre, on entame l'étape d'électrodéposition on plongeant les électrodes dans le milieu. Selon les conditions opératoires suivantes :

Tableau VI.3 : Les conditions opératoires de l'électrodéposition du cuivre.

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

▪ **Optimisation du pH du désorbant :**

Le pH constitue un facteur important pour la qualité du dépôt métallique, car il joue un grand rôle dans la désorption et il a une influence sur la vitesse et le taux de désorption. Le pH optimum doit assurer aussi bien la performance de la désorption que la qualité du dépôt et les pertes de biomasse engendrées lors de la désorption.

Les solutions utilisées au cours de cet essai sont H₂SO₄ à pH1, pH1.5, pH2, pH3. Les conditions de désorption et d'électrodéposition sont les mêmes que celles utilisées précédemment.

▪ **Optimisation de l'intensité de courant :**

La désorption est réalisée par une solution de H₂SO₄ pH1.5. Au cours de l'électrodéposition on fait varier l'intensité de courant : 0.03A, 0.4A, 0.1A, et on garde toujours les mêmes conditions opératoires.

L'intensité de courant joue un rôle dans la quantité du dépôt. Selon la loi de *Faraday* on a [65] :

$$m_{th} = A \cdot I \cdot t / F \cdot n \dots (14)$$

A : la masse molaire du produit formé ;

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

I : l'intensité de courant exprimée en Ampère ;

t : le temps de la réaction exprimée en secondes ;

F : nombre de *Faraday* 96500c/mol.

Afin d'interpréter nos résultats nous avons déterminé :

1) La capacité de désorption :

Elle est calculée comme suit :

$$X_d = C_d \cdot V / m_{bio} \dots (15)$$

X_d : la capacité de désorption en mg/g ;

C_d : la concentration des cations Cu²⁺ désorbé en (mg/l) ;

V : le volume du désorbant en (L) ;

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

2) Le taux de régénération :

Le taux de régénération est défini par la relation suivante :

$$T_R = m_d / m_b \cdot 100 \dots (16)$$

m_d : masse du cuivre désorbé (mg) ;

m_b : masse du cuivre biosorbé (mg).

3) Le rendement faradique de l'électrodéposition :

$$R = m / m_{th} \dots (17)$$

m : la masse obtenue expérimentalement ;

m_{th} : la masse mise au dépôt.

VI.2.5 Analyse des échantillons :

Des prélèvements de 3ml se font durant les expériences à des temps précis et cela après filtration à l'aide de papier *Wathman n°5*. Les échantillons sont dilués à un volume final de 10ml, afin d'être dans l'intervalle de sensibilité du réactif de dosage qui est de :

- 0.01 à 0.3mg Al (III)/l pour *Lovibond*
- 0.05 à 5 mg Cu(II) /l pour *Palintest®* et *Lovibond*.

Ensuite on passe au dosage de l'échantillon dilué qui se fait par addition :

- de deux pastilles *Lovibond n° 1*(acide) et *n°2* (réactif indicateur : Eriochrome cyanine R + acide ascorbique) pour le dosage de l'Aluminium ;
- de deux pastilles *Palintest®/ Lovibond* cuivre *n°1* (réactif indicateur : Acide 2, 2Biquinoline-4, 4- dicarboxylique) et *n°2* (acide) pour le dosage du Cuivre ;

Les pastilles sont écrasées puis mises dans l'échantillon, après une bonne agitation on a formation:

- d'un complexe rose avec l'aluminium (en milieu acide) dont le maximum d'absorption est situé à $\lambda = 528$ nm. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration d'ion Al(III), allant de l'orange (solutions diluées) au rose (solutions concentrées).

- d'un complexe violet avec le cuivre dont la maximum d'absorption est situé à $\lambda = (520- 528)$ nm. La couleur après complexation varie du blanc jaunâtre pour les échantillons pauvres en cuivre au violet foncé pour les échantillons concentrés.

Le dosage des échantillons se fait par spectrophotométrie d'absorption moléculaire, le principe de cette dernière repose sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière de longueur d'onde spécifique à l'élément recherché, absorbe une fraction de lumière incidente. La quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché, cela d'après la relation de BEER-LAMBERT qui s'exprime comme suit :

$$DO = \text{Log}_{10} I_0 / I = K L C \dots (18)$$

I_0 : intensité du faisceau lumineux monochromatique incident;

I : intensité du faisceau lumineux émergent ;

L : épaisseur de la cuve (1cm) ;

K : coefficient d'extinction moléculaire ;

C : concentration du cors absorbant dans la solution ;

DO : densité optique.

Les concentrations sont obtenues à l'aide des courbes d'étalonnage donnant la DO en fonction de la concentration de l'ion métallique à doser. Ces courbes sont préalablement établies dans l'annexe I.

VII.1. PREPARATION DU BIOSORBANT :

Pour éliminer les résidus et impuretés qui proviennent de la fermentation, la biomasse brute subit plusieurs lavages.

Quant aux autres particules et ions qui sont susceptibles d'interférer dans le phénomène d'adsorption, ils sont majoritairement éliminés par des lavages à l'eau déminéralisée.

L'étude de la biosorption dans un système « multi métallique » est plus complexe et ceci est dû au phénomène de compétition des ions métalliques.

Pour s'assurer de la qualité de lavage, nous relevons les valeurs du pH et de la conductivité de l'eau de lavage, jusqu'à stabilisation de ces dites valeurs. Les mesures du pH et de la conductivité des eaux de lavage sont données dans le tableau VII.1 :

Tableau VII.1 : pH et conductivité des eaux de lavages.

	Premier lavage	Dernier lavage
pH	2.37	3.91
Conductivité (ms/cm)	12.6	0.63

Au cours des lavages successifs, le pH a augmenté ce qui signifie l'abaissement de l'acidité de la biomasse et la conductivité a diminué de manière significative, ce qui indique une élimination ionique considérable évitant ainsi toute interférence éventuelle sur les résultats de l'adsorption au cours des expériences. Le savoir de ces deux paramètres nous permettent de s'assurer de l'efficacité des lavages.

Après le lavage le biosorbant est séché à une température de 50°C, car cette dernière ne modifie pas sa structure.

La quantité d'eau consommée au cours du prétraitement est importante, elle a été estimée à 400 ml/g de biosorbant récupéré à l'état sec. Cette quantité est due :

- Aux pertes de la biomasse lors des premiers lavages. La biomasse a été livrée humide, tendre, facile à s'effriter en contact de l'eau ;
- Au nombre des répétition de lavage ;
- Au rapport bas de (la quantité de biomasse)/ (volume d'eau de lavage).

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

constitué d'une seule espèce polluante, c'est un système complexe et tellement pollué, que le lavage de la biomasse pourrait être un facteur négligeable.

VII.2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU BIOSORBANT :

VII.2.1. Les caractéristiques particulière du biosorbant :

Les résultats des caractéristiques physico-chimiques du biosorbant traité et non traité sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau VII.2 : Caractéristiques physico-chimiques du biosorbant traité et non traité.

	Biosorbant traité	Biosorbant non traité
Humidité (%)	9,18	9,47
d_r	1,41	1,35
d_{app}	0,54	0,46
Porosité	0,60	0,55
V. P. T (cm³/g)	1,14	1,43

D'après ces résultats, on remarque que la biomasse traitée est plus dense que la biomasse non traitée. Le traitement rend la biomasse plus compact et hydrophile, ce qui rend donc le volume poreux apparent plus faible.

VII.2.2. Evolution du pH de la biomasse traitée et non traitée :

Le pH du surnageant (eau distillée) dans lequel se trouve la biomasse après stabilisation, représente le pH de la biomasse [5- 8]. Ce dernier dépend de la quantité de biomasse et du volume d'eau distillée utilisé, donc nous avons optés :

- Le volume d'eau est de 250ml, le volume utilisé dans les essais de biosorption.
- La vitesse d'agitation est de 250tr/min (la même que celle utilisée au cours des essais de biosorption).
- Les quantités du biosorbant sont choisies d'après la thèse de magister de Tassist. A [64], car elles représentent les optima de la granulométrie utilisée le long des essais de biosorption.

Selon la figure VII.1, le pH de la biomasse non traitée est de 4,7. ce qui confirme le caractère acide de la biomasse.

Contrairement à la biomasse non traitée, celle traitée est basique. Cela est prouvé par les résultats obtenus dans la **figureVII.2** où on a un pH = 8,54 et la **figure VII.3** nous donne un pH= 8,89.

VII.2.3. Détermination de la matière organique et la matière minérale :

Les résultats obtenus sont représentés sous forme d'histogramme. Selon l'analyse effectuée, la proportion la plus importante dans notre biosorbant est celle de la matière organique, et elle correspond à la fraction supposée être impliquée dans le phénomène d'adsorption.

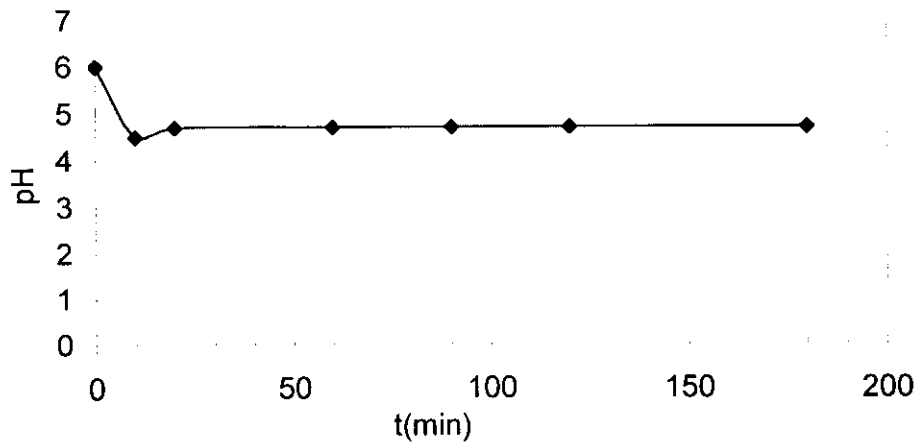


Figure VII.1: Evolution du pH de la biomasse non traitée dans l'eau distillée(témoin aluminium)

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

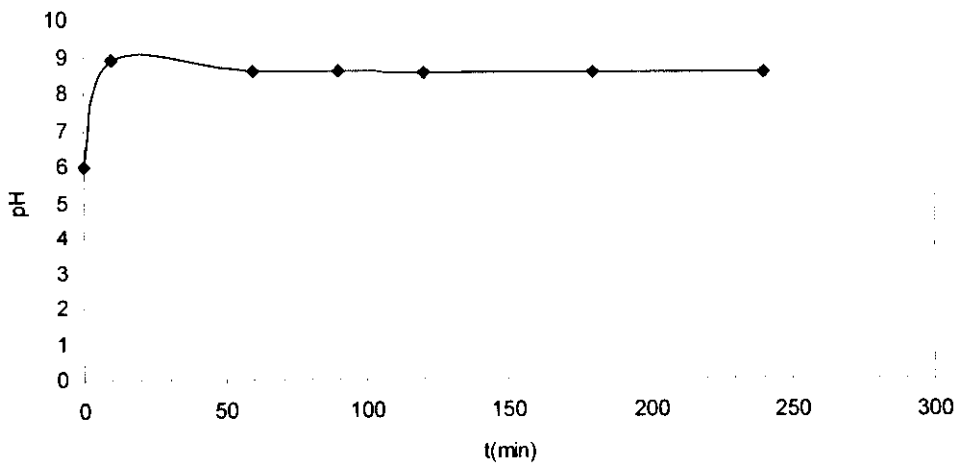


Figure VII.2: Evolution du pH de la biomasse traitée dans de l'eau distillée(témoin cuivre)

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

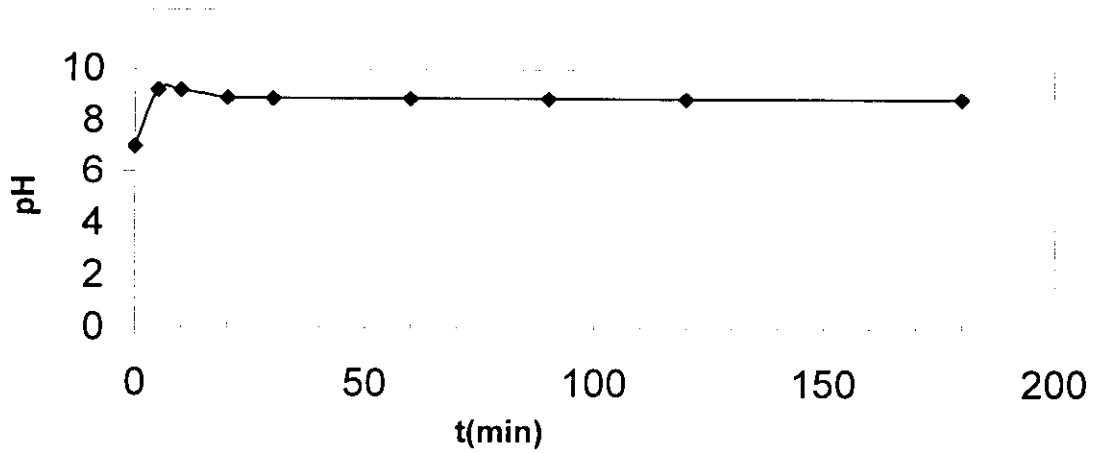


Figure VII.3: Evolution du pH de la biomasse traitée dans de l'eau distillée (témoin zinc)

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

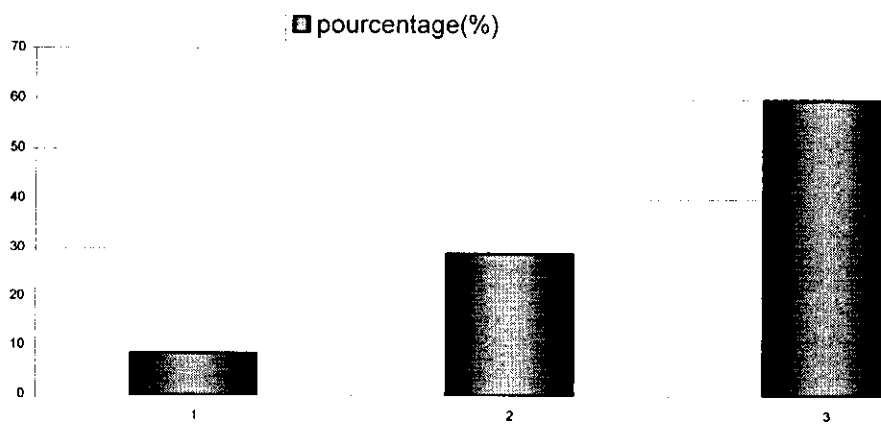


Figure VII.4: proportions des différents constituants de la biomasse.

1: Humidité , 2: Matière minéral, 3: Matière organique.

VII.3. ESSAIS DE BIOSORPTION :

VII.3.1. Le choix de la biomasse :

Sur la **figure VII.5** nous reportons les résultats d'un essai effectué sur l'Aluminium

Nous constatons que la concentration de Al(III) diminue avec le temps, jusqu'à obtention d'une valeur stabilisée aux environs de 5 mg/l. En parallèle, nous relevons les valeurs du pH qui augmente de 4 à 7,3. Nous concluons qu'il s'agit d'une adsorption si l'augmentation du pH exclut les marges de précipitation du métal.

L'évolution du pH va en faveur de la précipitation de l'Aluminium. Pour le prouver, nous avons suivi la série d'essais suivants :

➤ **Etude de la solubilité des ions Al(III) en fonction du pH :**

La **figure VII.6** montre que la précipitation de l'Aluminium est marquée entre les pH 5 et 9, au delà de cette valeur, la solubilisation du précipité commence sous forme d'ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ jusqu'à atteinte de la concentration initiale 30mg/l.

➤ **Préparation d'un témoin chimique :**

Notre témoin est une solution d'Aluminium seule dont le pH varie par addition de la soude (NaOH) et en suit l'évolution atteinte au niveau de l'essai (biomasse + Aluminium). Le témoin et l'essai sont dans les mêmes conditions (agitation, Volume, Température) ainsi que la même solution métallifère. Après dosage des prélèvements nous obtenons la **figure VII.7**, qui nous montre que la cinétique du témoin et de l'essai sont pratiquement superposées. Ce qui prouve qu'il s'agit d'une précipitation chimique.

➤ **Préparation d'un témoin eau distillée :**

Le témoin (biomasse + eau distillée) et l'essai (biomasse+ Al(III)) débutent à partir du même pH initial. Deux pH initiaux ont été testés : 2 et 4. La **figure VII.8** nous montre l'évolution du pH pour l'essai et pour le témoin, et on remarque que le pH de l'essai est plus faible que le pH du témoin, ceci peut être expliqué par le phénomène de précipitation des ions Al(III) sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

➤ **Essai de désorption :**

Après un essai d'adsorption, la biomasse est récupérée, lavée puis désorbée dans 250ml d'acide sulfurique pH 0,5. La **figure VII.9** représente la cinétique de désorption. La concentration d'Aluminium récupérée est de 1mg/l, ce qui correspond à 5% de la quantité supposée être adsorbée.

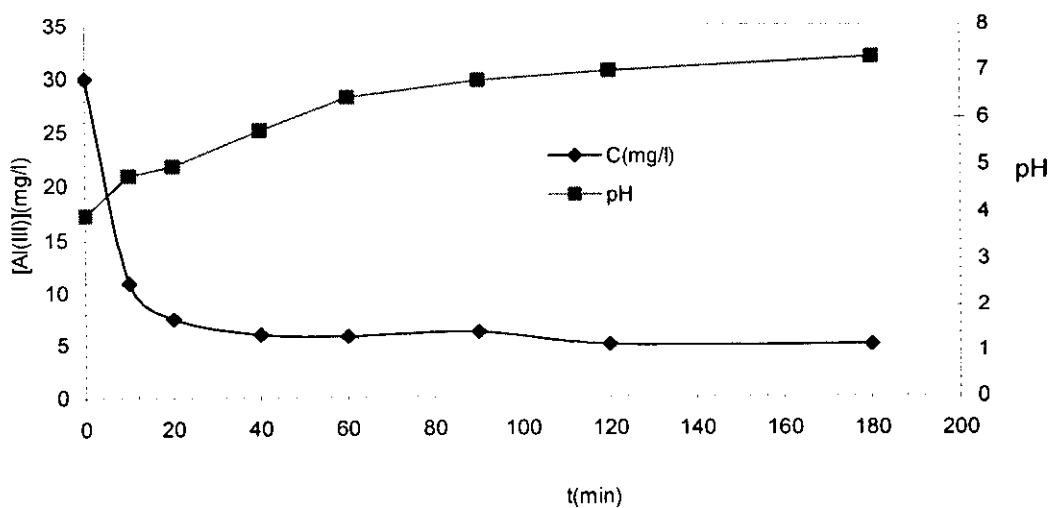


Figure VII.5: Evolution de la concentration en Aluminium.

Condition: [biomasse]=30g/l, [Al(III)]_i= 30mg/l, V=250ml, T°=20-25°C, W= 250tr/min
 pH_i=3.96

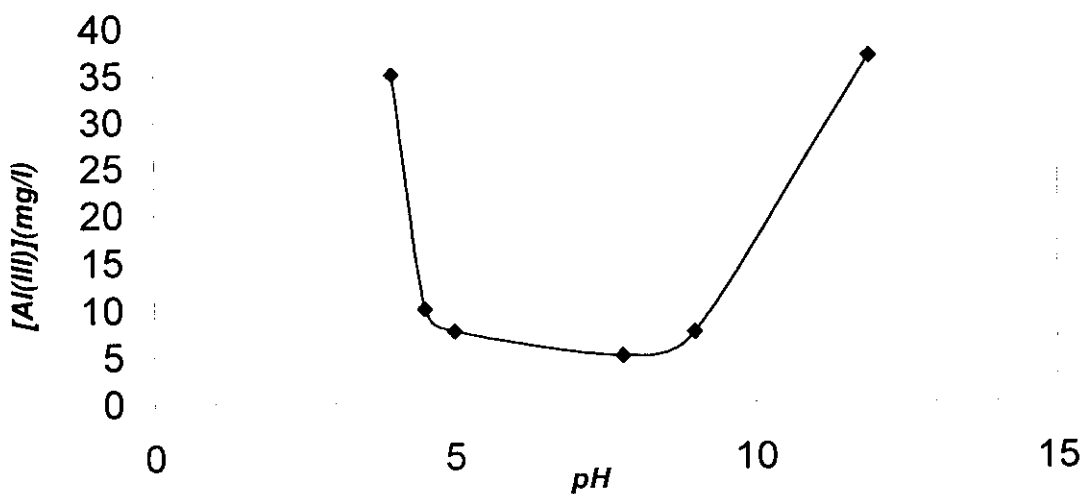


Figure VII.6: Courbe de solubilité en fonction du pH

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

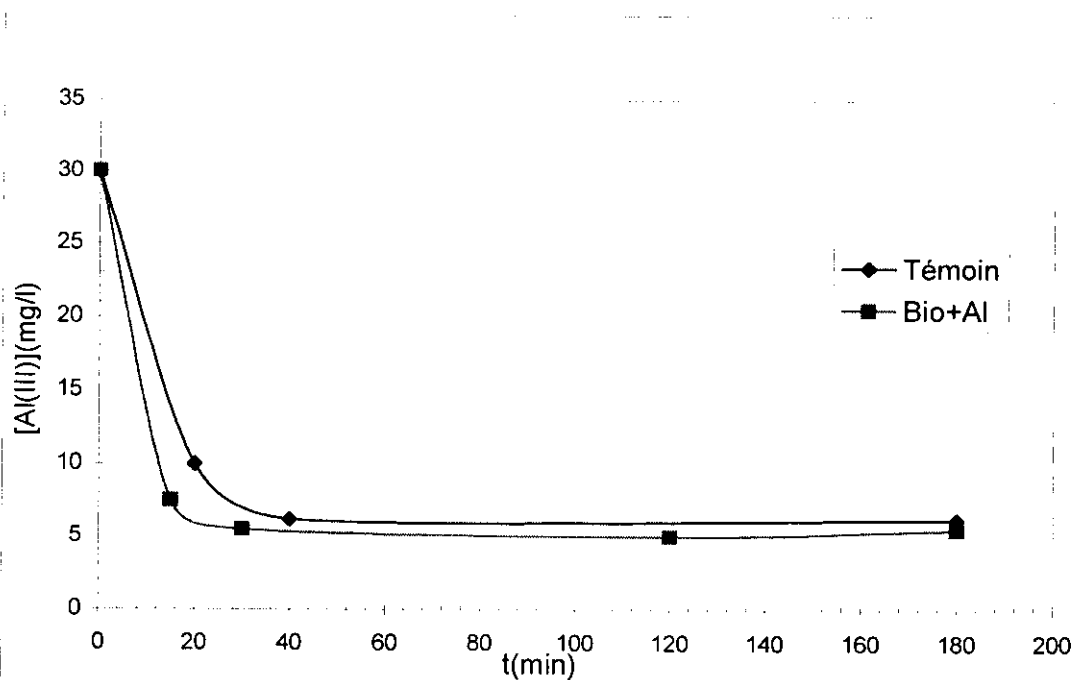


Figure VII.7: Comparaison Essai d'adsorption-Témoin (pH varié par NaOH)

Condition : Essai: [biomasse]=30g/l, Témoin: [biomasse]=0g/l, Essai+Témoin
 [Al(III)]=30mg/l, V=250ml, pH_i=3,96, T°=20-25°C, W=250tr/min

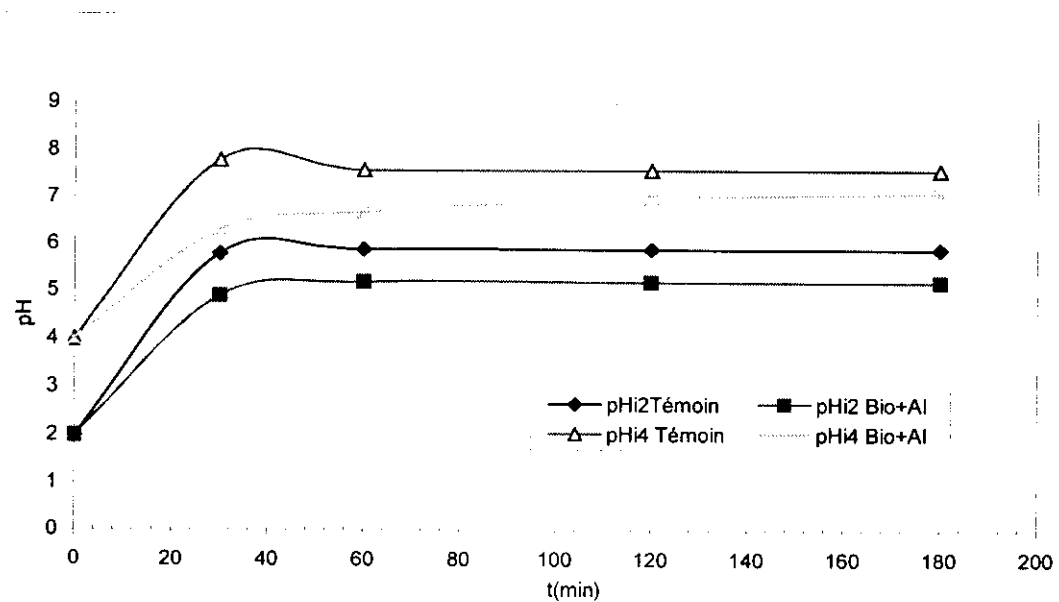


Figure VII.8: Comparaison Essai d'adsorption-Témoin (biomasse+ eau distillée) pH 2 et pH 4

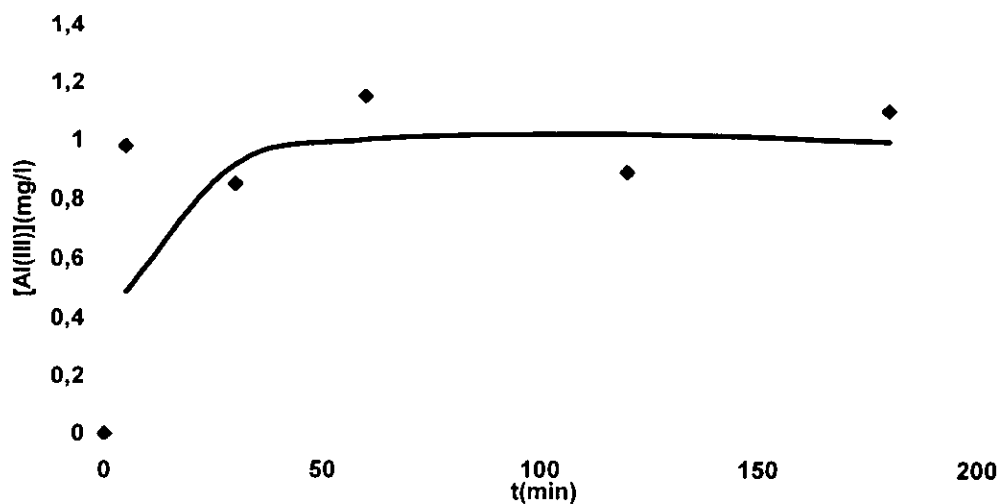


Figure VII.9: Cinétique de désorption de l'Aluminium.

Condition : [biomasse récupérée]=30g/l, V=250ml de H₂SO₄, W=250tr/mi
 T°=20-25°C, pHi=0,5

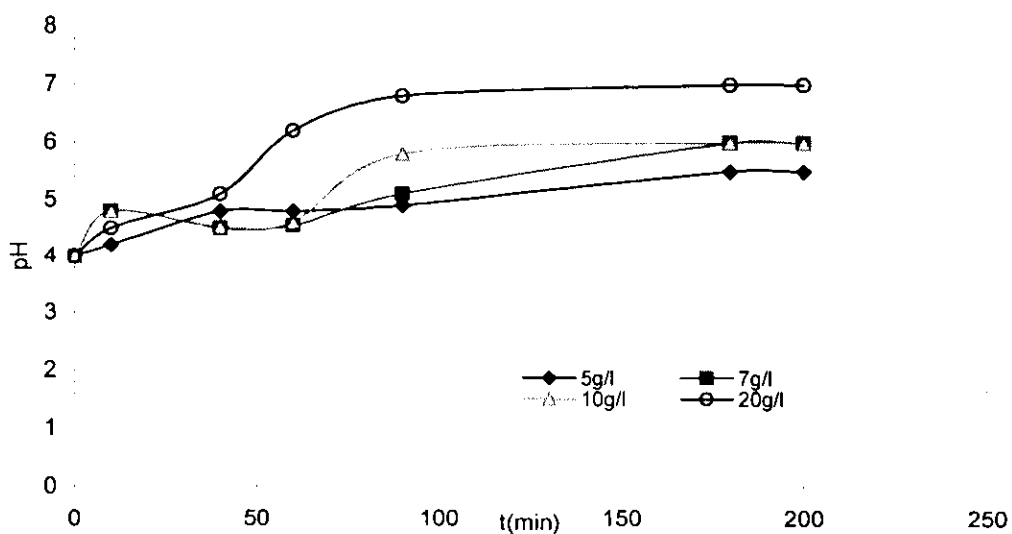


Figure VII.10: Evolution du pH à différentes teneurs en biomasse traitée.

➤ **Essai d'adsorption du cuivre :**

Dans la **figure VII.11** nous avons représenté la variation de la quantité du métal adsorbée par gramme de biosorbant en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e).

D'après les **figures VII.12 et VII.13**, à $pH_i = 1$ le pH n'évolue pas, la capacité d'adsorption des cations $Cu(II)$ est nulle. La cinétique d'adsorption est pratiquement identique aux $pH_i = 3$ et $pH_i = 6$. le caractère basique de la biomasse traitée augmente rapidement le pH du milieu.

Quelque soit le pH_i le pH final ne dépasse pas 7. Jusqu'au pH 7 le cuivre est uniquement sous sa forme cationique : Cu^{2+} .

Pour le Zinc les expériences ont été faite par **Boudries .N (1997)** [76].

Conclusion :

Une biomasse traitée est efficace avec les métaux à pH de précipitation supérieur à pH 8, tels que le Cuivre et le Zinc. Pour l'Aluminium on préconise d'utiliser une biomasse non traitée.

Pour cela, la suite de notre étude ce fait sur la cuivre.

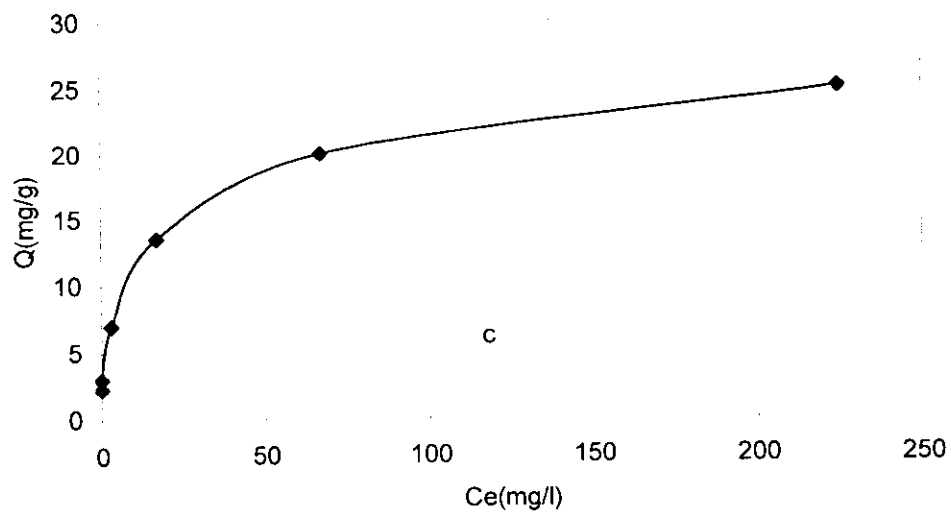


figure VII.11: Isotherme d'adsorption de Cu(II)

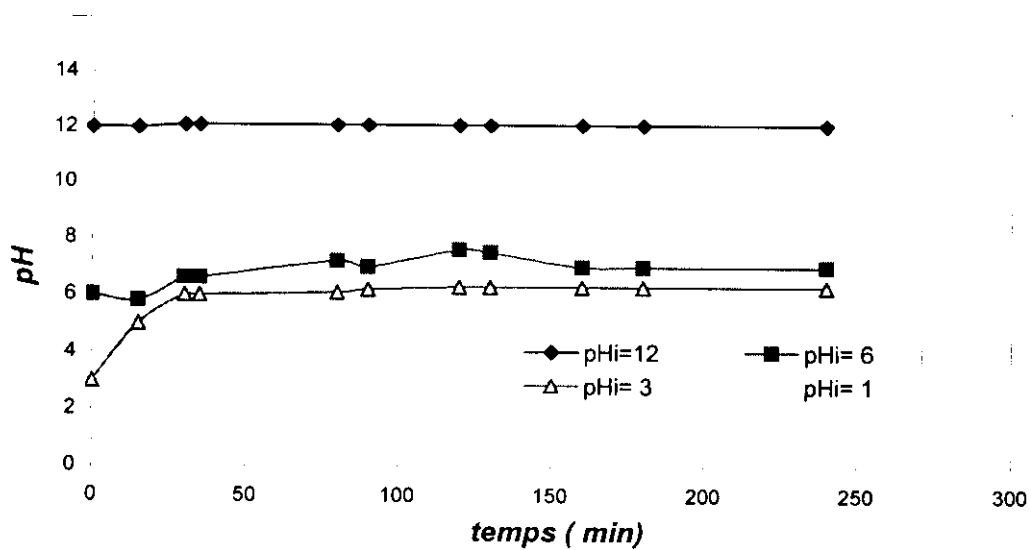


Figure VII.12: Influence du pH initiale dans l'évolution du pH.

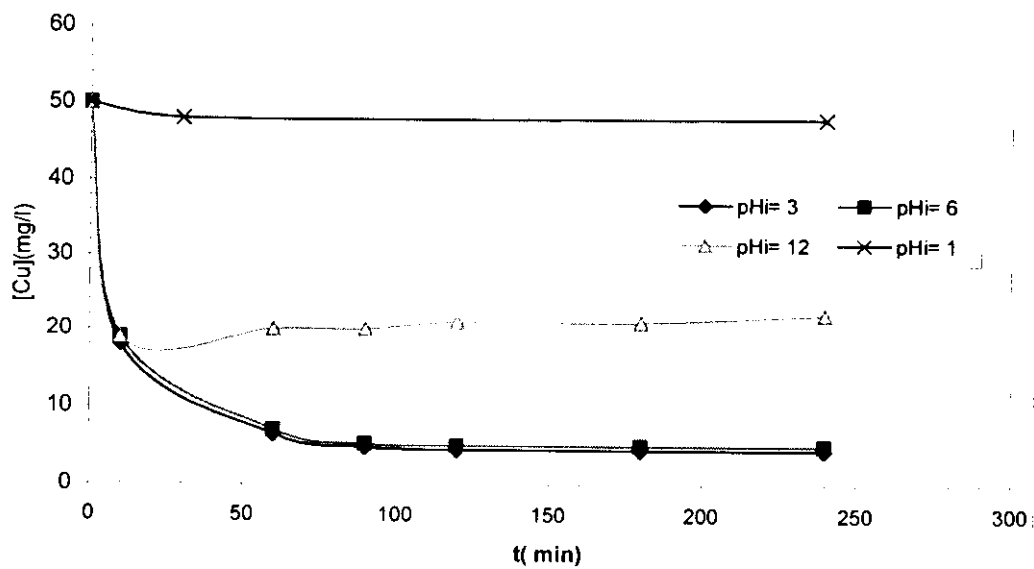


Figure VII.13: Influence du pH sur la cinétique de biosorption du cuivre.

VII.4. ESSAIS DE REGENERATION-ELECTRODEPOSITION :

Le but de notre étude est de régénérer la biomasse afin de subir un nouveau cycle d'adsorption et récupérer les métaux adsorbés sous forme de dépôt cathodique. Ainsi la dépollution, se fait de manière complète.

Le rejet industriel peut être dépolluer directement par l'opération d'électrolyse sans passer par l'adsorption, mais les grandes quantités d'eau à dépolluer rendent cette méthode coûteuse. D'où l'intérêt de l'adsorption- désorption, qui permet de concentrer ces métaux et limite le traitement par électrolyse à des volumes inférieurs.

Le biosorbant choisis, a une certaine spécificité vis- à- vis des métaux. Il permet d'obtenir un dépôt cathodique pur constitué d'une seule entité métallique.

VII.4.1. Essai de faisabilité :

La figure VII.14 représente l'évolution de la masse cathodique au cours de l'électrodéposition pendant 14heures.

Quand, on utilise chlorure de sodium (NaCl) comme conducteur, on remarque une masse cathodique obtenue nulle, contrairement à la solution conductrice d'acide sulfurique (H_2SO_4 , pH0.55), qui augmente la masse cathodique jusqu'à une « stabilité » enregistrée à partir de 11 heures. La masse déposée est de 63,3mg, alors que la masse adsorbée sur l'échantillon de biomasse est de 87,68mg, ce qui nous donne un rendement de récupération de 72,20%.

Sur ce, on déduit que la solution conductrice doit être acide afin d'assurer la désorption du cuivre adsorbé. Et pour assurer le dépôt cathodique des cations Cu^{2+} , on couple entre la désorption et un champ électrique.

L'anode utilisée est en Fer, ce dernier subit une dissolution engendrée par l'électrodéposition, ainsi ce métal nous donne les électrons nécessaires pour la déposition de Cu^{2+} sous la forme métallique. Nous obtenons une réaction d'oxydo-réduction :

Au niveau de l'anode :



Au niveau de la cathode :



Cette méthode est faisable, elle permet de dépolluer mais elle engendre une pollution aux ions Fe^{2+} . Donc notre dépollution est incomplète et pour éviter cette pollution il faut utiliser une anode inerte qui peut conduire le courant sans pour autant intervenir dans la réduction des cations Cu^{2+} .

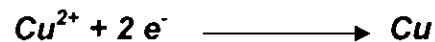
Les résultats obtenus dans **la figure VII.15**, nous prouve que l'utilisation d'une anode en acier rend l'électrodéposition toujours possible, et le rendement de récupération est meilleur car il est de 84,20% au bout de 8,5 heures. Donc on aboutit à une stabilité plus rapidement.

Dans ce cas les réactions mises en jeu sont :

Au niveau de l'anode :



Au niveau de la cathode :



Conclusion :

Pour obtenir une électrodéposition des cations métalliques Cu^{2+} , il faut utiliser une solution conductrice acide.

L'utilisation d'une anode en acier, nous permet d'améliorer le rendement de récupération en réduisant le temps de stabilité et cela sans créer une nouvelle source de pollution.

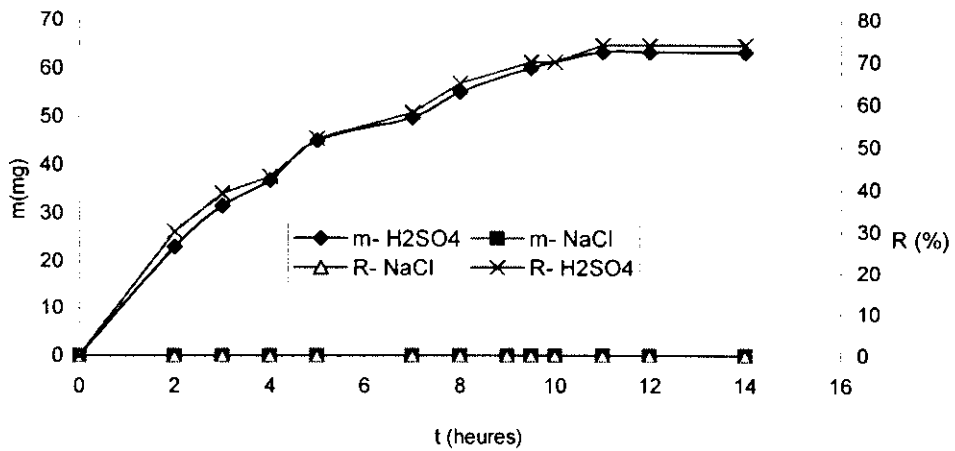


Figure VII.14: Cinétique de l'électrodéposition du cuivre.

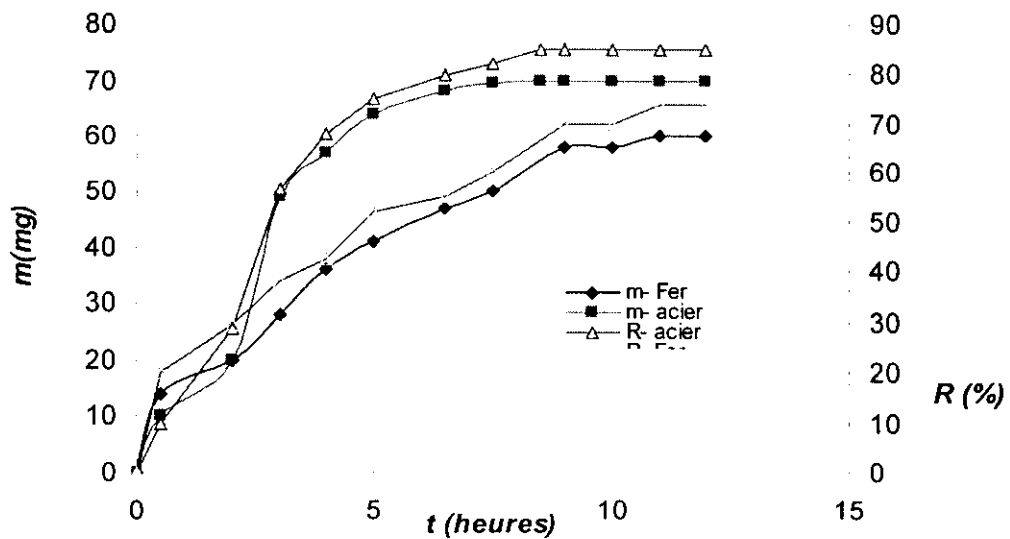


Figure VII.15: Influence de la nature de l'anode sur l'électrodéposition du cuivre.

Condition : Désorbant: H2SO4 pH 0,55, W=500tr/min, d=3cm, I=0,1A, V=500ml, S=27cm².

VII.4.2. Essais d'optimisation :

Afin de pouvoir optimiser chaque étape à part, nous avons décidé de séparer les deux phases : Désorption et Electrodeposition, pour qu'il n'y est pas d'interférence entre les deux.

a. Optimisation de la nature chimique du désorbant :

Pour cette optimisation, nous utilisons un désorbant acide et l'autre basique. Leurs évolutions sont représentées dans la figure VII.16.

Les désorbants utilisés sont :

- Un désorbant acide représenté par : l'acide chlorhydrique (HCl, pH1) et l'acide sulfurique (H_2SO_4 , pH1)
- Un désorbant basique représenté par : hydroxyde de sodium (NaOH, pH12)

On remarque que dans les solutions acides (pHi= 1), la concentration du cuivre désorbé atteint le plateau dès les 10 premières minutes, puis se stabilise à partir de 30 minutes. Par contre la concentration du cuivre désorbé est nulle quand on utilise une solution basique (pH 12). On peut dire que la désorption ce fait instantanément dans une solution acide.

Le taux de régénération maximal 96% est obtenu par l'acide chlorhydrique (pH1) à raison de 16.88mg de Cu^{2+} désorbé par g de biomasse. L'acide sulfurique donne un taux de régénération proche de 91% (16mg/g) ; cependant, l'hydroxyde de sodium (NaOH) a un taux de régénération pratiquement nul (1.40% à raison de 0.24mg/g).

Pour choisir un désorbant il ne faut pas seulement se reposer sur la capacité de désorption, il faut aussi prendre en considération la compatibilité de l'acide utilisé comme désorbant avec l'électrolyse. La figure VII.18 représente l'électrodeposition du cuivre avec comme désorbant l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide chlorhydrique (HCl).

La cinétique d'électrodeposition atteint son équilibre en présence de H_2SO_4 au bout de 5 heures, alors qu'en présence de HCl le dépôt cuivrique atteint son maximum qu'au bout de 6 heures.

Les rendements calculés lors de la désorption son résumé dans le tableau suivant :

Tableau VII.3 : Les rendements de l'électrodéposition.

Rendement	H ₂ SO ₄	HCl
$m / m_d .100$	75%	68%
$(C_d - C_f) / C_d .100$	79.5%	74.61%

m : masse déposée sur la cathode ;

m_d : la masse désorbée= Cd/2 (car V=500ml) ;

C_d : la concentration obtenue au cours de l'étape de désorption ;

C_f : la concentration obtenue à l'équilibre de l'électrodéposition.

De ces résultats, nous déduisons que :

- Le rendement obtenu avec l'acide sulfurique (H₂SO₄) est meilleur que celui obtenu avec l'acide chlorhydrique (HCl).
- Les rendements calculés à partir des masses déposées sont légèrement plus faible que celle calculés avec les concentrations, ceci pourrait être du à :
 - L'erreur enregistrée par la balance ;
 - La durée de l'essai : la quantité du cuivre disponible au dépôt diminue.

Conclusion :

L'acide sulfurique est le désorbant le plus approprié :

- Il permet d'obtenir le meilleur taux de régénération ;
- Nous donne une meilleure cinétique et rendement d'électrodéposition, et cela on conservant l'intégrité de l'anode et la qualité du dépôt.

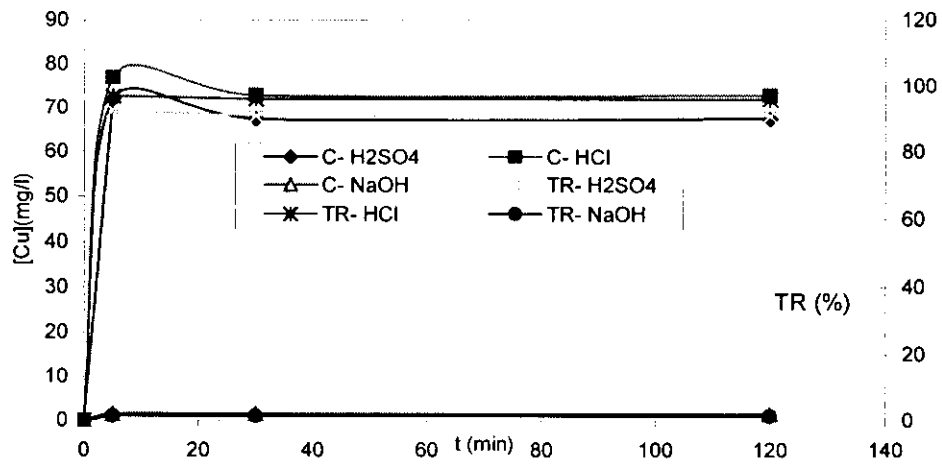


Figure VII.16: Influence de la nature du désorbant sur la capacité de désorption.

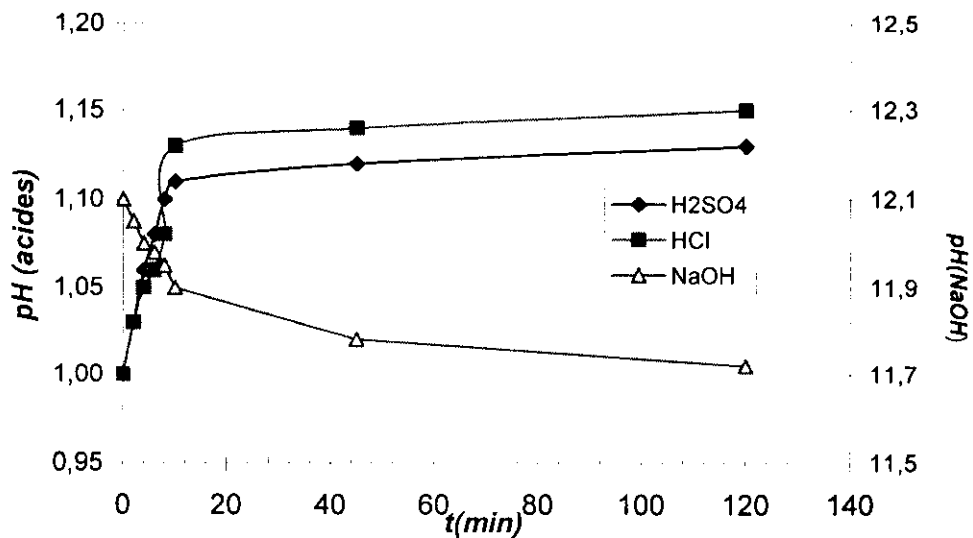


Figure VII.17: Evolution du pH au cours de la désorption.

Conditions : Agitation=500tr/min, V=500ml
 H2SO4: pH_i=1, pH_f=1,15;
 HCl: pH_i=1, pH_f=1,15;
 NaOH: pH_i=12, pH_f=11,72

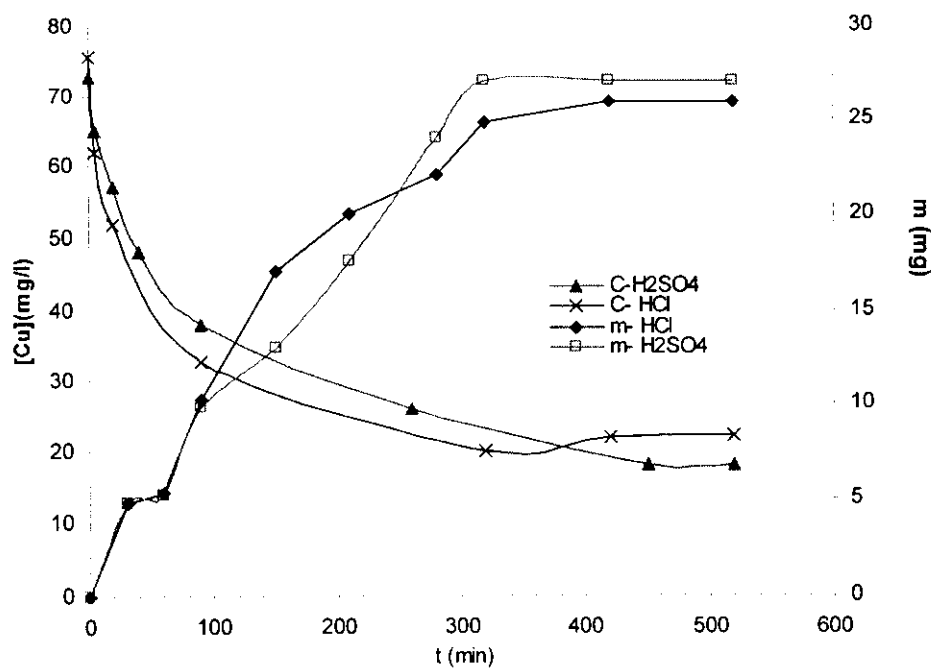


Figure VII.18: Influence du désorbant sur la cinétique d'électrodéposition du cuivre.

Condition : H₂SO₄: pHf=1,14;
 HCl: pHf=1,18;
 Agitation=500tr/min;
 d=3cm;
 S=12,81cm²;
 I=0,1A;
 U(H₂SO₄): de 2,45V à 2,39V;
 U(HCl): de 1,44V à 1,32V

b. Optimisation du pH du désorbant :

Les résultats des figures VII.19 et VII.20 nous montre l'amélioration du taux de régénération et la capacité de désorption, quand le pH augmente de 1 à 2.

On a un taux de régénération qui augmente de 92% (pH 1) à 98% (pH 1.5) et 97.5% (pH 2). Ainsi que les capacités de désorption qui passent de 15.30mg/g (pH 1) à 16.33mg/g (pH 1.5) et 16.25 mg/g (pH 2).

A partir de pH 2, le taux de régénération commence à décliner, il atteint 45,23% à pH 3 ce qui correspond à une capacité de 7,53 mg/l.

On entame une deuxième phase d'électrodéposition pour chaque pH, les résultats sont représentés dans la figure VII.21.

La cathode est pesée à partir de 5 heures, car l'étape d'électrodéposition a beau être une phase prédominante, elle est lente.

Les rendements obtenus après 7 heures d'électrodéposition sont :

Tableau VII.4 : les rendements d'électrodéposition à différents pH.

Rendement	pH 1	pH 1,5	pH 2	pH 3
$m / m_d \cdot 100$	70.57%	78.36%	120.86%	0
$(C_d - C_f) / C_d \cdot 100$	72.50%	82.00%	78.50%	0

Les concentrations résiduelles obtenues pour les différents pH sont de : 18,93 mg/l (pH 1), 15,01mg/l (pH 2), 12,51mg/l (pH 1,5).

Le rendement massique pour le pH 2 est supérieur à 100%, nous supposons qu'il y a eu un autre dépôt que celui du cuivre sur la cathode (probablement du Fer), car cette dernière présente un noircissement avec le dépôt cuivrique.

On conclue que l'anode en acier n'est pas totalement inerte, sa dissolution est plus rapide avec l'augmentation du pH et à un potentiel > 5 volt, un dépôt des métaux dissous s'effectue en parallèle du cuivre. C'est pour cette raison que le rendement calculé à partir des concentrations pour le pH 2 est inférieur à celui calculé pour le pH 1,5.

On choisissant pH 1,5 comme pH optimal, nous obtenons une dissolution moyenne de l'anode. Pour confirmer notre choix en calcul le pourcentage de perte en biomasse (figure VII.23). A pH 1,5, la perte en biomasse est estimée à 34% et 26% de la biomasse est perdue pour un pH 2. La perte est encore plus minime à pH 3, mais la récupération du cuivre est impossible.

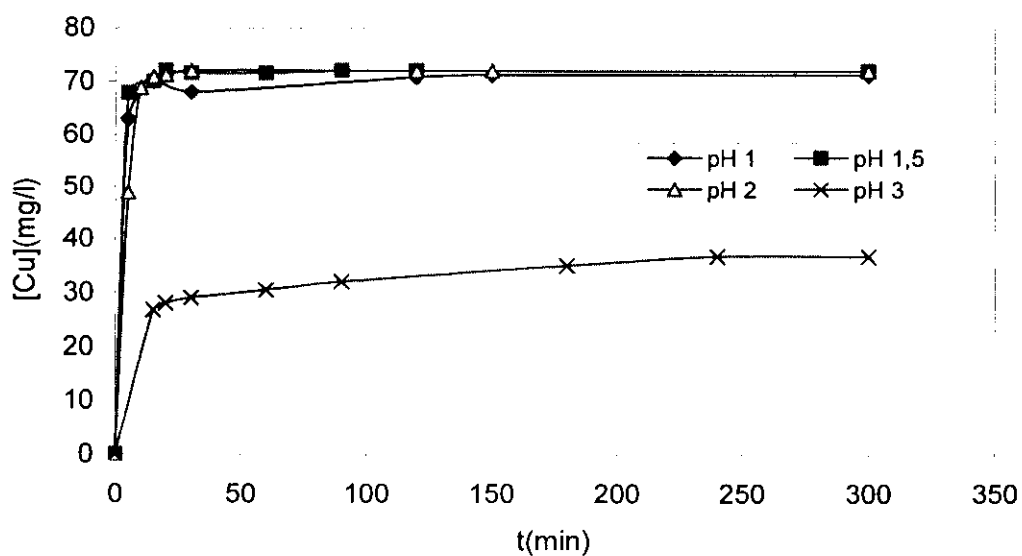


Figure VII.19: Influence du pH sur la capacité de désorption du cuivre.

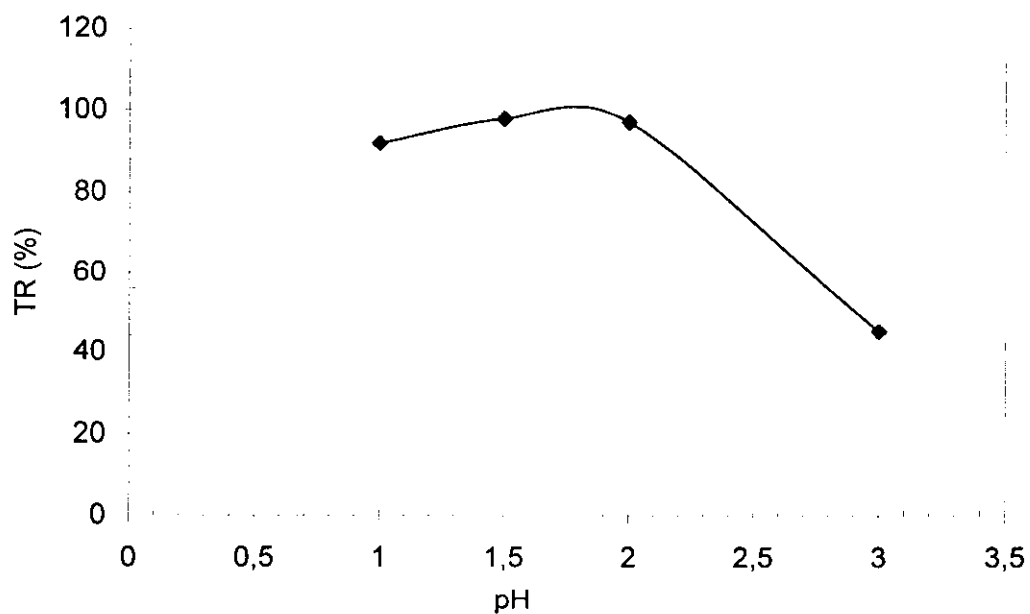


Figure VII.20: Influence de pH sur le taux de régénération.

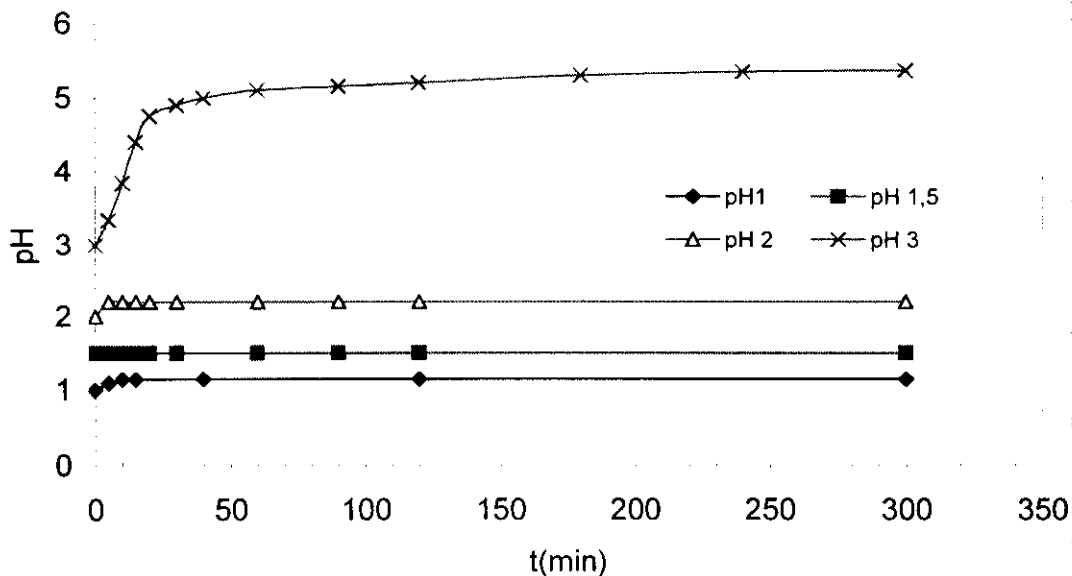


Figure VII.21: Evolution du pH au cours de la désorption.

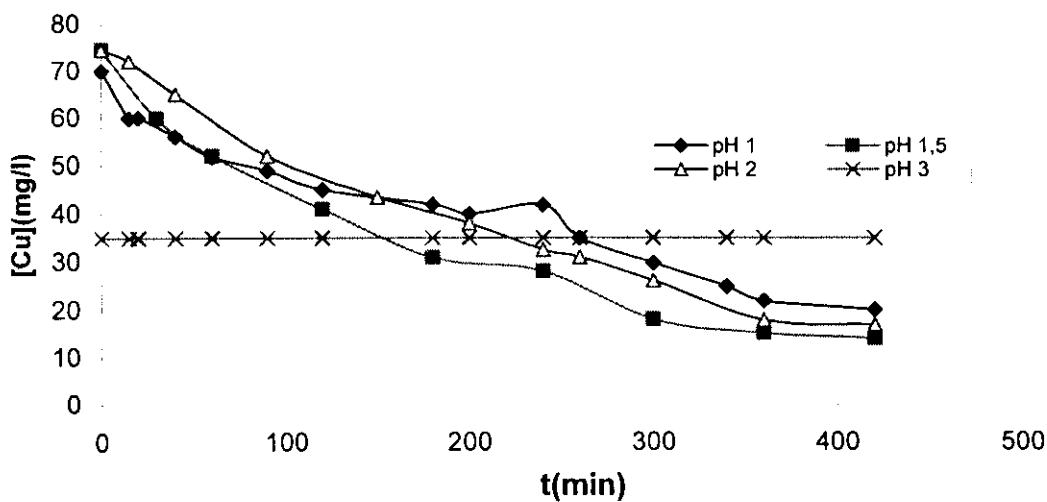
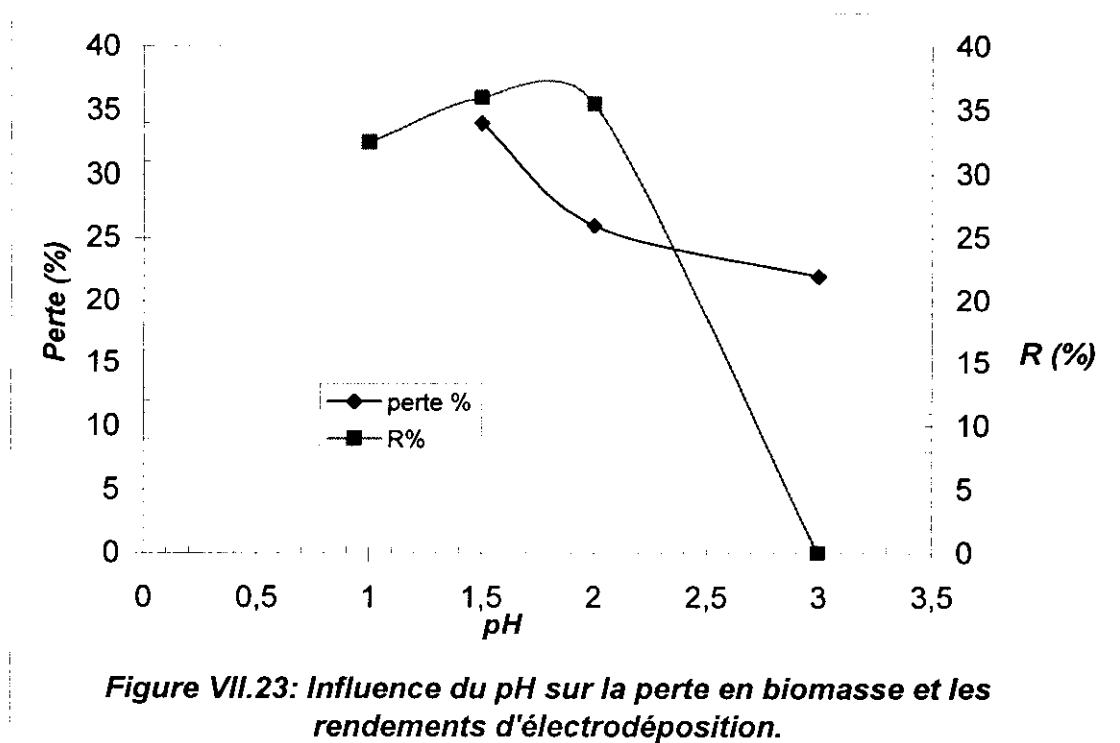


Figure VII.22: Influence du pH sur la cinétique d'électrodéposition.

Conditions : W= 500tr/min, d=3cm, S=12,81cm², I=0,1A, pHf= 1,14; 1,66; 2,33; 5,17.

U(pH1)=(2,50-2,43)V; U(pH1,5)=(3,03-3,06)V;U(pH2)=(5,95-6,25)V



c. Optimisation de l'intensité du courant :

Nous avons suivis l'influence de l'intensité de courant sur la cinétique d'électrodéposition et sur le rendement. Les résultats sont représentés dans les figures VII.24 et VII.25.

L'intensité de courant a un effet direct sur les concentrations résiduelles en cations Cu^{2+} et donc sur le rendement réel d'électrodéposition.

Les expériences se sont faites sur trois valeurs d'intensités de courant, les résultats obtenus sont :

- à 0,03A la concentration résiduelle est estimée de 15,37mg/l, donnant un rendement de 78% ;
- à 0,1A la concentration résiduelle est estimée de 10,37mg/l, le rendement est donc de 85,83% ;
- à 0,4A la concentration résiduelle est estimée de 16,08mg/l, le rendement diminue jusqu'à 77,24%.

Pour $I = 0,4A$, nous obtenons un dépôt cathodique calculé de 27,28mg. Cependant la masse cathodique déposée réellement est estimée à 33,9mg.

La surestimation du rendement est due au dépôt noirâtre observé sur la cathode. Cela veut dire qu'il y a eu une dissolution de l'anode ($U > 5V$), donc une co-déposition d'un autre métal. On a création d'un effet compétitif, ce qui gêne la déposition des ions Cu^{2+} donnant ainsi un rendement (77,24%) inférieur à celui obtenu pour une intensité de 0,1A (85,83%).

Conclusion :

Une intensité de 0,4A pourrait récupérer les impuretés provenant de la dissolution de l'anode sous forme de dépôt cathodique, cependant la concentration résiduelle est plus importante donnant un rendement d'électrodéposition plus faible.

Donc, il vaut mieux travailler avec une intensité de courant de 0,1A, qui nous donne un meilleur rendement d'électrodéposition et une concentration résiduelle plus faible.

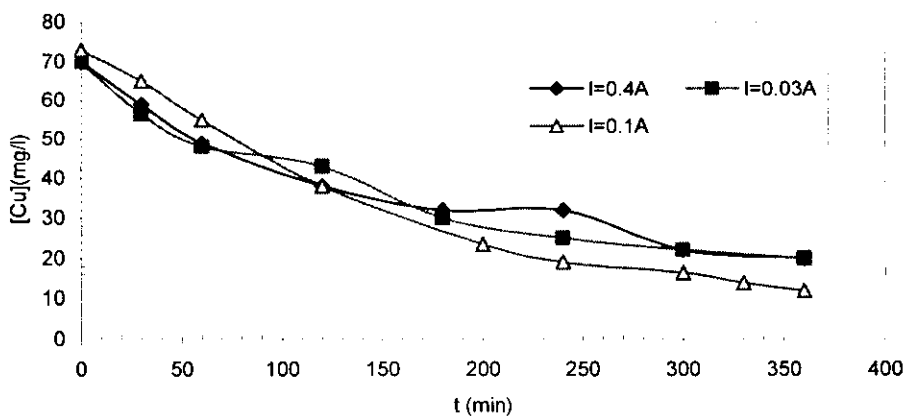


Figure VII.24: Influence de l'intensité de courant sur la cinétique d'électrodéposition du cuivre.

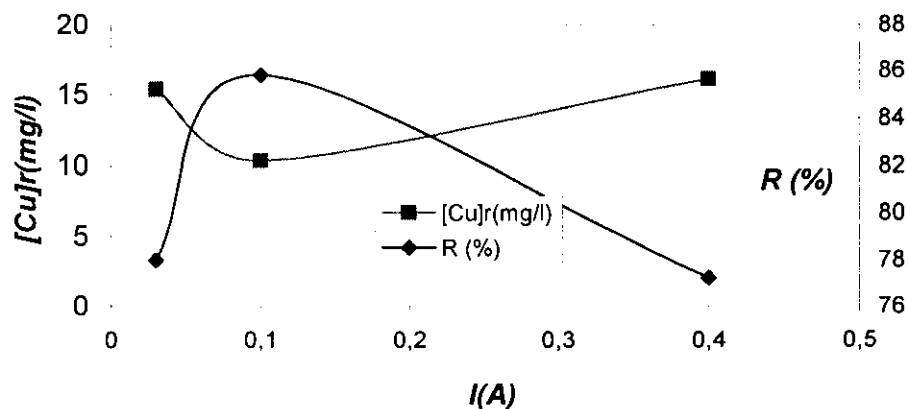


Figure VII.25: Influence de l'intensité de courant sur le rendement de l'électrodéposition.

Condition : W=500tr/min, d=3cm, S=12,81cm²;

pHf(0,03A)=1,61; pHf(0,1A)=1,66; pHf(0,4A)=1,69;
 U(0,03A)=(2,37-2,30)V; U(0,1A)=(2,88-2,92)V;
 U(0,4A)=(5,07-5,84)V.

d. Bilan :

Afin de montrer l'intérêt du champ électrique dans le déplacement de l'équilibre de désorption, nous procédons à une minéralisation de trois échantillons de biomasse selon le protocole expliqué dans l'annexe III :

- 1g d'un échantillon de biomasse biosorbée (capacité $q=17.58\text{mg/g}$) ;
- 1g d'un échantillon de biomasse désorbée ;
- 1g d'un échantillon de biomasse ayant subi une électrodéposition.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	Biomasse biosorbée	Biomasse désorbée	Biomasse après électrodéposition
M_{Cu} (mg/g)	17.67	0.72	0.04
Tr (%)	/	96%	99.75%

Lorsque le champ électrique est appliqué, il y a une amélioration du taux de régénération de 96% à 99%. Donc, on peut dire qu'il y a un déplacement de l'équilibre de désorption, ce phénomène apparaît lorsque la concentration en cuivre diminue dans le milieu.

La perspective serait donc d'optimiser la quantité de biomasse par volume d'acide nécessaire à la désorption. Cette quantité pourrait être plus grande avec l'application d'un champ électrique. Elle permettra de minimiser le gaspillage en acide.

Selon nos essais, l'acide ne perd pas sa qualité désorptive après un cycle de désorption-électrodéposition, il peut servir à d'autre cycle de désorption. Lorsque son pH devient défavorable au bon déroulement de l'électrodéposition, une acidification à pH1,5 est effectuée avant électrolyse.

Le meilleur rendement d'électrodéposition est de 85,83%, obtenu avec l'acide sulfurique dans les conditions suivantes : pH 1,5 et $I=0,1\text{A}$.

Conclusion

L'objectif de notre étude était d'évaluer les performances d'élimination des cations métalliques par une biomasse morte de streptomyces rimosus, sous-produit de la fabrication d'antibiotique rejeté par l'industrie pharmaceutique de Médéa, ensuite valorisée cette biomasse.

Pour ce faire nous avons étudié les propriétés physico-chimiques de la biomasse, qui nous ont révélés qu'une biomasse traitée est hydrophile, ce qui rend son volume poreux plus faible, bien que sa capacité d'adsorption est non négligeable. Ceci nous amène à dire que le rôle du prétraitement se limite donc à l'augmentation des sites anioniques à la surface et à la création d'un environnement hydrophile nécessaire au contact biosorbant- cations métalliques.

On déduit que le choix de la biomasse (traitée ou non traitée) repose uniquement sur les caractéristiques chimiques de l'ion à adsorber, car la capacité d'adsorption de S.rimosus dépend des propriétés du cation métallique.

Notre étude c'est faite principalement en deux grandes parties :

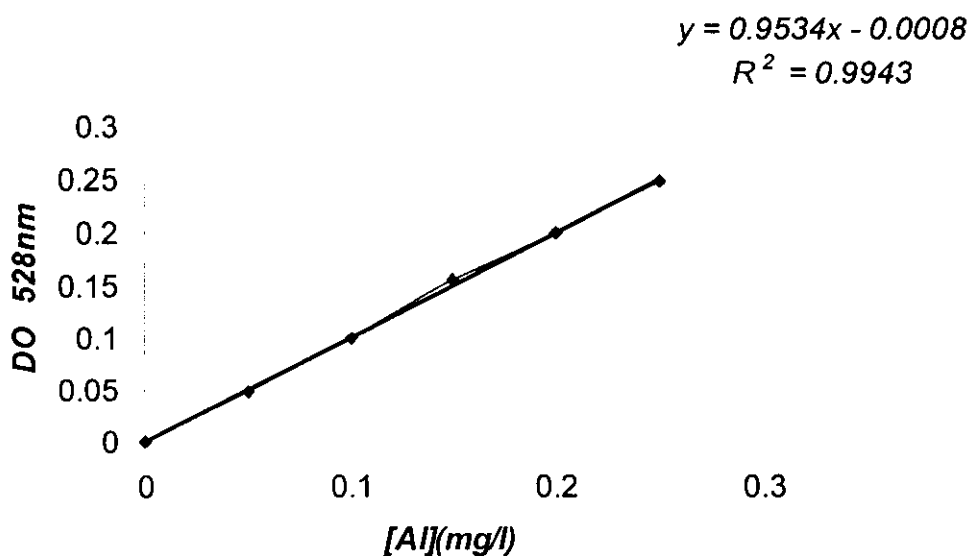
- L'adsorption-désorption : une opération qui permet de concentrer les métaux et réduire le volume de l'effluent à traiter par électrolyse.
- Le couplage désorption- électrodéposition : ce qui nous permet de compléter le schéma de dépollution.

Ces deux étapes nous ont permis de tenir compte, tant de l'aspect environnemental que de l'aspect économique.

Grâce à ce procédé on a pu régénérer la biomasse et récupérer le métal, tout on obtenons un rendement maximal d'électrolyse de 85,83%, dans des

ANNEXE I**1. Courbe d'étalonnage de l'Aluminium (Lovibond)**

- Préparer une solution mère de sulfate d'Aluminium de 1000mg Al(III)/l ;
- Des dilutions sont effectuées à fin de préparer 5 solutions filles de concentrations : 5, 10, 15, 20, 25 mg/l ;
- Dosage des solutions filles diluées à 1/100 pour se mettre dans l'intervalle de sensibilité du réactif de dosage (de 0.01 à 0.3 mg/l en Al³⁺). La longueur d'onde de mesure 528nm.

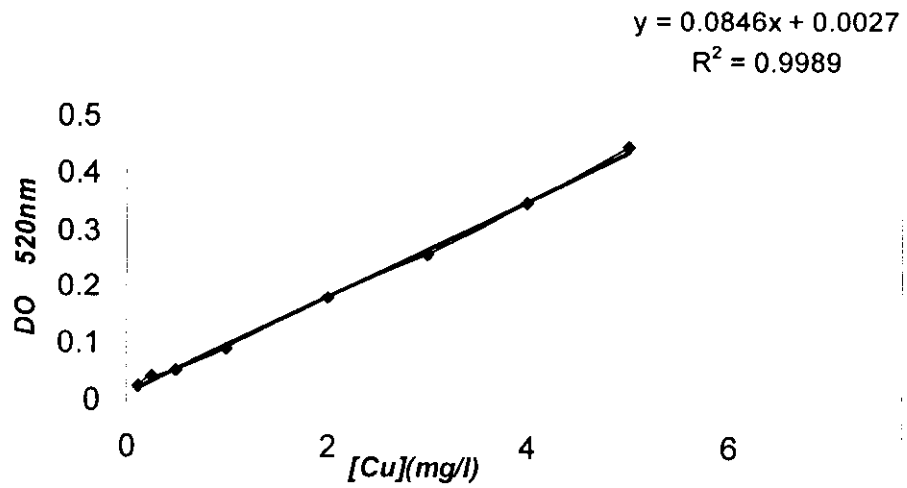


Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'Aluminium.

2. Courbe d'étalonnage du cuivre :

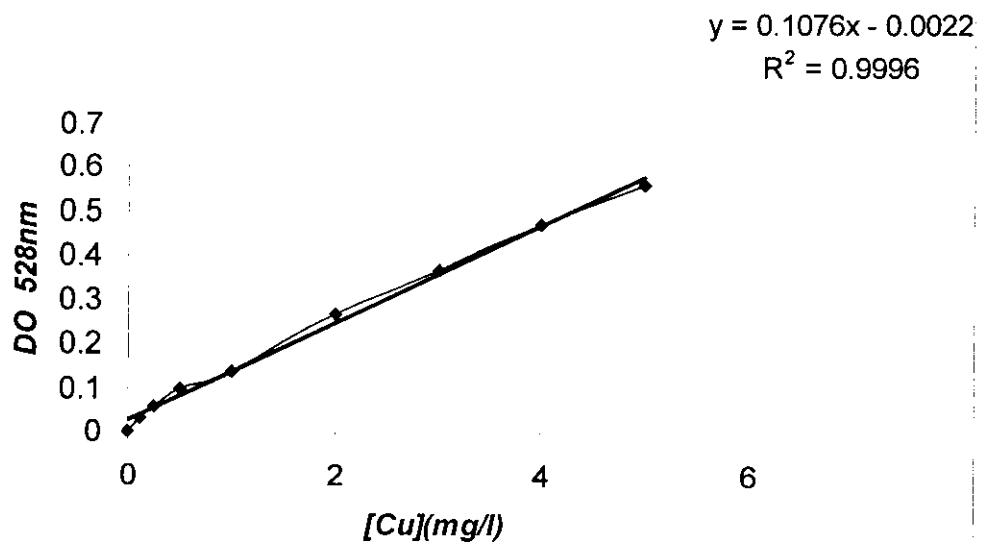
- Préparer une solution mère de sulfate de cuivre de 5000mg Cu(II)/l ;
- Des dilutions sont effectuées à fin de préparer huit solutions filles de concentration : 12.5, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500mg/l ;
- Dosage des solutions filles diluées à 1/100 pour se mettre dans l'intervalle de sensibilité du réactif de dosage (de 0 à 5mg/l en Cu²⁺). La longueur d'onde de mesure 520nm.

Palintest®



Courbe d'étalonnage pour le dosage du cuivre.

Lovibond



Courbe d'étalonnage pour le dosage du cuivre.

ANNEXE II

Attaque par HCl- HNO₃ sur boue calcinée à 450°C avec NH₄ [73]

On utilise la méthode suivante :

- Placer 1 à 2g de boue dans une capsule en (platine ou en silice), ajouter du nitrate d'ammonium (solution à 10% P/V) à raison de 2ml par gramme d'échantillon. Homogénéiser et sécher dans une étuve à 110°C. mettre la capsule dans un four froid et élever la température progressivement pour atteindre 450°C en une heure environ. Laisser là 2 heures puis laisser refroidir à l'extérieur.
- Reprendre la résidu de calcination par quelques millilitres d'eau et le transférer dans un bêcher de 100 à 150ml ; rincer la capsule avec 2 fois 5ml d'eau bouillante et transvaser dans le bêcher dans le becher.
- Ajouter 5ml de HNO₃, le couvrir d'un verre de montre et porter à douce ébullition pendant 10 minutes, puis évaporer à sec.
- Reprendre le résidu par 20 ml de HDL (2N), chauffer jusqu'à ébullition, puis filtrer sur papier filtre sans cendres et recueillir le filtrat un ballon jaugé de 100 à 200 ml, laver le bêcher et le filtre 10ml de HCl (2N) et 2 à 3 fois avec de l'eau bouillante.
- Laisser refroidir: amener au trait de jauge avec de l'eau.

Bibliographie

- [1] **CNRS site électronique w.w.w.cnrs.fr – page Découvrir l'eau.** Consulté en juin 2004.
- [2] **COMISSION DU DEVELOPPEMENT DURABLE DES NATIONS UNIES, 2000-** l'industrie des minéraux et des métaux : vers un avenir durable.
- [3] **Dictionnaire encyclopédique de l'environnement**
- [4] **LEYGONIE R., 1993-** Les métaux lourds dans l'air. Sources, émissions, mesure, effets. Pollution atmosphérique, juil- sept, pp 63- 70.
- [5] **LEVESQUE L., 1975-** Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielle. Rapport N°1. Ed. AFEE.
- [6] **LEVESQUE L., 1976-** Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielle. Rapport N°3. Ed. AFEE.
- [7] **LEVESQUE L., 1978-** Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielle. Rapport N°4. Ed. AFEE.
- [8] **LEVESQUE L., 1979-** Les micropolluants minéraux dans les eaux continentales et superficielle. Rapport N°6. Ed. AFEE.
- [9] **BOEGLIN J.C., 1999-** Pollution industrielle de l'eau : caractérisation, classification, mesure. Techniques de l'ingénieurs. **G 1, G1210**
- [10] **RAMADE. F, 1979-** Ecotoxicologie .Ed. Masson, Paris.
- [11] **Lu F.C., 1992-** Toxicologie : Données générales, procédures d'évaluation, organes cibles et évaluation du risque. Ed.Masson, Paris.
- [12] **HAGUENOER J. M., 1982–** Toxicologie et hygiène industrielle, 1ère partie. Ed. Tec et Doc.
- [13] **Le zinc, 1987.**

- [14] **KECK G ; VERNUS E.**, 1999-Déchets et risques pour la santé. Techniques de l'ingénieur. **G2, G2450.**
- [15] **MEINCK M.**, 1982- Les eaux résiduaires industrielles. Ed. Tec et Doc (Masson et Cie), Paris.
- [16] **MINISTERE INTERNE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT.** Janvier 2002- Plan National d'Action pour l'Environnement et le Développement Durable (PNAE-DD).
- [17] **DEGREMONT**, 1978- Mémento technique de l'eau- Tome 1. Ed. Tec et Doc. Lavoisier, Paris.
- [18] **JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE**, 14 juillet 1993- **46.**
- [19] **WEINER R.**, 1975- Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux. Ed. Eyrolles, Paris.
- [20] **BOEGLIN J.C.**, 1997- Inventaire des traitements d'eaux résiduaires. Techniques de l'ingénieur. **J4 J3940.**
- [21] **ECKENFELDER W.W.**, 1982- Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Ed. Tec et Doc.
- [22] **BARD A. J. ; FAULKNER L. R.**, 1983- Electrochimie: principes, méthodes et applications. Ed. Masson, Paris.
- [23] **RUMEAU M.**, 1989- Le traitement électrochimique des eaux et des effluents. Tribune du CEBEDEAU N°3, pp 45- 55.
- [24] **NICOLAI M. ; ROSIN.C ; MORLOT. M. ; HARTMANN P. ;NICOLAS-SIMONNOT M.-O. ; CASTEL C. ; SARDIN M.**, octobre 1996- TECHNIQUES SCIENCES METHODES n°10. Spécial « hydrologie appliquée ». Le bore et le nickel dans les ressources en eau.
- [25] **DIRECTION DE L'ENVIRONNEMENT ALGER**, juin 1990 Document Interne - Lutte contre la pollution engendrée par les ateliers de traitement de surface.
- [26] **MOUCHET P.**, 2000- Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes. -Techniques de l'ingénieur. **G1 G1171.**

- [27] THOMAZEAU R., - Station d'épuration eaux potables- eaux usées. Précis théorique et technologique. Ed. Tec et Doc. Lavoisier, Paris.
- [28] SUN L.M. ; MEUNIER F., 2003-Adsorption, Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieurs. J2 J2730.
- [29] EDELINE F., 1992- L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie. Ed. CEBEDOC ; Lavoisier, Paris.
- [30] CHITOUR C.E., 1981- Chimie des surfaces : introduction à la catalyse. Ed. OPU.
- [31] EMSCHWILLER G., 1961- Chimie physique tome II. Equilibres en solution- phénomènes de surface. Ed. presse universitaire de France, Paris.
- [32] FRIPIAT J., CHAUSSIDON J., JELLI A., 1971-Chimie physique des phénomènes de surface : Application aux oxydes et aux silicates. Ed. Masson et Cie.
- [33] CHITOUR C.E., 1992- Physico- chimie des surfaces. Volume II. Ed. OPU.
- [34] M. OULEBSIR S., 1998- Valorisation d'un déchet biologique pour le traitement d'une eau chargée en zinc. PFE. ENP, Alger.
- [35] RUTHVEN. D. M, 1984- Principales of adsorption and adsorption process. Ed. WILLEY, New York.
- [36] BOUCHTAOUI S., 2002- Cours de chimie physique, ENP.
- [37] TALBI A., 1996- Dépollution des eaux chargées en zinc par adsorption sur une biomasse mycélienne prétraitée. PFE. ENP, Alger.
- [38] KUYUCAK N.; VOLESKY B., 1989- Désorption of cobalt laden algal biosorbents. Biotechnology and Bioengineering.
- [39] TSEZOS M.; Mc CREADY R. G.; BELL J.P., 1989- The continous recovery of uranium from biological leached solution using imobilize biomasse. Biotechnology and Bioengineering. pp 201-215.
- [40] VOLESKY B., 1990- Biosorption of heavy metals. CRC Press, Boston, USA. pp 408.
- [41] VOLESKY B., 1986- Biosorbents materials. Biotechnology and Bioengineering. volume16, pp121-125.

- [42] **KUYUCAK N., VOLESKY B.**, 1989- Sorption and Biosorption. *Biotechnology and Bioengineering*. Volume:33 (7). pp 815-822.
- [43] **MIHOVA St., GODJEVARGOVA T.**,2001- Biosorption of heavy metals from aqueous solution.
- [44] **SAG Y., KUTSAL T.**, 1996- The selective biosorption of chromium (VI) and copper (II) ions from binary metal by *R. arrhizus*. *Process Biochem* 31: 561-72.
- [45] **KUYUCAK N.; VOLESKY B.**, 1989- Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnology and bioengineering* . 33, 315-822.
- [46] **LATTUDY F.**, 1990- La precipitation des métaux lourds. *Biofutur* 93 : Sept 36-37.
- [47] **HOYLE B. ; BEVERIDGE T.**, 1983- Binding of metallic ions to the outer membrane of *Escherichia Coli* K-12. *Appl Environ Microbiol*. 46 (3): 749-752.
- [48] **BEVERIDGE T.; KOVAL S.F.**, 1981- Binding of metals to cell envelopes of *Escherichia Coli* K-12. *Appl. Environ. Microbiol*. 42(2) :325- 335.
- [49] **WALKER S. G. ; FLEMMING C.A. ; FERRIS F.G. ; BEVERIDGE T.J. ; BAILEY G.W.**, 1989- Phycico-chemical interaction of *Escherichia Coli* cell envelopes and *Bacillus subtilis* cell walls with two clays and ability of the composite to immobilize heavy metals from solution. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55,11, 2976-2984.
- [50] **STRANDBERG G. ; SHUMATE S. ; PARROTT J.**, 1981- Microbial cells as biosorbents for heavy metals : accumulation of uranium by *saccharomyces cerevisiae* and *pseudomonas earuginosa*. *Appl. Environ. Microbiol.*41(1): 237- 245.
- [51] **GADD G.M.**, 1990- Fungi and yeasts for metals accumulation in microbial mineral recovery. Ed. H. L. Ehrlich and C. L. Brierly. *Mc Graw Hill*. New York, pp 249- 276.
- [52] **KAPOOR A. ; VIRARA GHAVAN T.**, 1995- Fungal biosorption- An alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review *biosource technology* 53: 195-206.
- [53] **TSEZOS M.; VOLESKY B.**, 1982- The mechanism of Uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnology and Bioengineering*. 24: 385-405.
- [54] **TSEZOS M.; VOLESKY B.**, 1981- The mechanism of Thorium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnology and Bioengineering*. 23: 583- 604.

- [55] **LECLERC H ; IZARD D ; HUSSON M.O ; WATTRE P ; JAKUBCZAK E.,** 1983- Microbiologie générale. Ed. Doin, Paris.
- [56] **ROUX J. C.,** 1993- Purification of heavy metal loaded waste water by biosorption on fungal by products. CEA. CENG., 1-2.
- [57] **KUYUCAK N.,** 1990- Feasibility of biosorbents application of heavy metals, Ed. B. Volesky. CRC Press. Boca Raton, Florida, pp371-380.
- [58] **MILAND N. ; ROUX J. C. ; FOUREST E.,** 1993- utilisation des champignons filamenteux pour la récupération des métaux dans les effluents industriels. Récent progrès en génie des procédés, n°25 volume 7.
- [59] **ADDOUR L. ; BAKHTI Z. ; BELHOCINE D. ; GRIB H. ; LOUNICI H. ; PAUSS A. ; PIRON DL. And MAMERI N.,** 2003- Filtration of zinc ions utilising pretreated streptomyces rimosus biomass. Journal of chemical Technology and Biotechnology. Vol. 78, iss.12, pp.1274-1280(7).
- [60] **COHN F.,** 1875- Untersuchungen uber bacterien.II. Beitr.Biol.Pflanz, 1 (3), 141-207.
- [61] **HARZ C.O. ;** 1877- Actinomyces bovis, ein neuer Schimmel in den Geweben des Rindes. Deut. Z. Tiermed., 5, 125-140.
- [62] **ORLA-JENSEN S. ;** 1909- Die Hauptlinien des natürlichen Bakteriensystems. Z. Bakt. Paras. Inf. Hyg.,Abt. II.,22, 305-346.
- [63] **BUCHANAN R.,** 1917- In: GOTTLIEB D. : Order I: The Actinomycetales. Bergey's Manuel of determinative Bacteriology, 8th Ed., Buchanan R.E. and Gibbons N.E. (Eds). Williams Co. Baltimore, 657-881.
- [64] **WINSLOW C.E .A ; BROADHURST J. ; BUCHANAN R.E.. KRUMWIEDE C.. ROGERS L.A.. et SMITH G.H. ;**1920- The family and genera of the bacteria . final report of the committee of the society of American bacteriologists on characterization and classification of bacterial types. J. Bacteriol., 5, 191-229.
- [65] **ORSKOV J. ,**1923- Investigation into the morphology of the ray fungi. Levin-Munksgaard Publishers, Copenhagen.

- [66] **JENSEN H. L.** ; 1932- Contribution to our knowledge of the Actinomycetales. IV. The identity of certain species of Mycobacterium and Proactinomyces. Proc. Linnean Soc., NSW, 57, 364-376.
- [67] **WAKSMAN S.A. et HENRICI A.T** ; 1943- The nomenclature and classification of the Actinomycetes. J. Bacteriol., 46, 337-341.
- [68] **PRIDHAM T.G. ; HESSELTINEC.W. et BENEDICT R.G.**, 1958- A guide for the classification of streptomycetes according to selected groups : placement of strains in morphological sections. Appl. Microbiol., 6(1), 52-79.
- [69] **ETTLINGER L., CORBAZ R., HUTTER R.** 1958- Zur systematik der actinomyceten . 4. Eine arteinlung der gattung Streptomyces WASKMAN et HENRICI. Arch . Mikrobiol., 31, 326-358.
- [70] **BERGEY4S MANUEL OF DETERMINATIVE BACTERIOLOGY**, 1974- 8th Edition. Buchanan R.E. and Gibbons N.E. (Eds) . Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1 268p.
- [71] **LECLERC H ; GAULLARD J.L ; SIMONET M.**, 1995- Microbiologie générale: la bactérie et le monde bactérien. Ed. Doin, Paris.
- [72] **PELMONT J.**, 1993- Bactéries et environnement. Ed. P.U.G, Grenoble.
- [73] **LASSEE C.**, - Analyse des boues, Analyse chimique. Tome N°2.
- [74] **TASSIST A.**, 2003-valorisation d'une biomasse dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Thèse de magister. ENP, Alger.
- [75] **MILAZZO G.**, 1969- Electrochimie : bases théoriques, application analytique, électrochimie des colloïdes. Ed. Dunod, Paris.
- [76] **BOUDERIES N.**, 1997-Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de magister. ENP, Alger.

Mots clefs : Biosorption, Métux lourds, Désorption, Electrodeposition

Abstract :

In order to set a process of purifying wastewater with low heavy metal concentration, biosorption experiments on biological material resulted from industrial fermentations were realized. The aim of this study is the biosorption of heavy metal on dead mycelial biomass of *Streptomyces rimosus*.

To restore the biomass, a desorption- electro deposition have been done. Released metals are deposited into cathode.

Key words : Biosorption, Heavy metals, Desorption, Electro deposition.