



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

b 65411

UNIVERSITE DE METZ

N° d'ENREGISTREMENT:

CENTRE DES SCIENCES
DE L'ENVIRONNEMENT

T H E S E



Présentée pour obtenir le Diplôme de

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

Spécialité : TOXICOLOGIE

par

Véronique THARREAU

**SYSTEMES BIOLOGIQUES
POUR L'EPURATION DES METAUX
DANS LES EFFLUENTS INDUSTRIELS**

SOUTENUE LE 13 DECEMBRE 1990

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	19900505
Cote	S/M3 90/23
Loc	Mégarie

Membres du jury :

- P. VASSEUR, *Présidente.*
- J. BARBE
- D. BURNEL
- P. COUTURE
- A. LADOUSSE
- C. TALLEC

Ce travail a fait l'objet d'un contrat avec la Direction Environnement de la Société Nationale Elf Aquitaine. Monsieur *B. TRAMIER*, Directeur de ce Service a proposé cette coopération avec le Centre des Sciences de l'Environnement de Metz. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et espère que ce travail sera digne de son attention.

Mademoiselle *P. VASSEUR*, Professeur de Toxicologie et Directeur du Centre des Sciences de l'Environnement, a accepté de m'accueillir dans son laboratoire et de me suivre tout au long de cette étude. Par l'étendue de ses connaissances et par ses conseils avisés, elle m'a permis de mener à bien ce travail ; qu'elle trouve ici le témoignage de mon attachement et de ma profonde reconnaissance.

Je suis particulièrement sensible à la présence dans mon jury de Messieurs *C. TALLEC* et *A. LADOUSSE* de la S.N.E.A. qui ont suivi ce travail avec intérêt. Leur aide et leurs encouragements ont été un soutien constant dans mon travail.

Monsieur le Professeur *D. BURNEL* a accepté d'être rapporteur de cette thèse ; qu'il trouve dans ces quelques lignes l'expression de ma sincère gratitude pour les précieux conseils qu'il m'a amicalement prodigués.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur *P. COUTURE* de l'Université de Rimouski (Québec), qui me fait le plaisir d'être rapporteur, et à Monsieur *J. BARBE* du CEMAGREF qui me fait l'honneur de siéger dans mon jury.

Je ne saurais oublier Monsieur *J. SOUPPE* qui m'a réservé un accueil spontané et chaleureux dans le Service Bioséparation du Groupement de Recherches de Lacq (GRL), pour m'avoir fait bénéficier de ses profondes connaissances dans le domaine de la biochimie.

Pour leur gentillesse et l'amitié avec lesquelles ils ont participé à cette étude, je voudrais remercier mes collègues du CSE et en particulier Mesdemoiselles *A. JUILLEROT* et *S. ROBERT*, Messieurs *A. ROLLAND* et *P. KUENEMANN*.

Pour leur dévouement de tout instant, que Madame *C. RAST* et Monsieur *P. PANDARD* soient assurés de mes plus vifs remerciements et de ma reconnaissance. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus grande estime.

Je remercie très sincèrement :

- Mademoiselle *N. PASSIMOURT* et Madame *G. HAURAT* ainsi que leurs collègues du GRL pour leur collaboration à ce travail.
- toutes les personnes qui ont facilité la réalisation de ce document en particulier Mesdemoiselles *C. ROLLAND*, *N. PEPE* et *M. GEORGEN*, et Messieurs *C. RANGER* et *P.M. RANGER*.

INDEX DES NOTATIONS

c	: concentration en métal dans la solution	(mg/l)
C _u	: capacité utile	(mg/g)
C _d	: capacité disponible	(mg/g)
C.F.	: Capacité de Fixation	(mg métal/g P.S.de support)
E	: Efficacité du support	(%)
E.M.	: Enrichissement du Milieu	
n	: nombre de prélèvements	
q	: quantité de métal fixé (isotherme de LANGMUIR ou de FREUNDLICH)	(meq/100g)
R.C.	: Rapport de Concentration	(mg.g ⁻¹ /mg.ml ⁻¹ ou ml.g ⁻¹)
rpm	: rotations par minute	
V	: volume de la solution	(l)
v	: volume de prélèvement	(l)
X	: masse de support utilisé	(g)
η	: bilan ou rendement	(%)

indices:

e	: entrée
eq	: à l'équilibre
f	: final
max	: maximum
o	: initial
s	: sortie

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'essor industriel s'accompagne d'une utilisation croissante des métaux et de leurs dérivés ; la contrepartie de ce développement consiste en la production de déchets solides ou liquides dont la gestion est difficile au plan technologique et économique.

Les techniques de recyclage de l'effluent ou de récupération des métaux sont loin d'être appliquées systématiquement et restent limitées aux flux spécifiques pour lesquels la rentabilité du procédé est assurée ; de sorte que les industriels sont souvent confrontés au problème des volumes très élevés de déchets à éliminer. La principale étape du traitement des rejets consiste souvent en une simple réduction de volume, par concentration ou transfert du polluant d'une phase liquide à une phase solide.

Ce travail concerne l'épuration des effluents hydriques chargés en cadmium et en chrome. Nous nous sommes intéressés aux techniques de fixation sur support réalisées à l'aide d'adsorbants ou de biosorbants, et avons expérimenté certaines de ces méthodes au cas des solutions synthétiques chargés en cadmium ou en chrome.

Les performances des matériaux biosorbants (micro-algues) ou adsorbants d'origine biologique (chitine, kératine, osséine,...) ont été évaluées et comparées aux résines utilisées plus fréquemment en épuration.

Certains de ces matériaux constituent des résidus peu exploitables, si bien que leur utilisation dans le traitement des rejets pollués constituerait une sorte de valorisation.

L'intérêt et l'applicabilité de ces techniques seront discutés dans la perspective du passage d'un pilote de laboratoire à l'échelle industrielle.

CHAPITRE 1

CARACTERES GENERAUX DU CADMIUM ET DU CHROME

- *LE CADMIUM*
- *LE CHROME*
- *FLUX DANS L'ENVIRONNEMENT*
- *TOXICITE DU CHROME ET DU CADMIUM*
- *POLITIQUE DE PREVENTION*

1 . CARACTERES GENERAUX DU CADMIUM ET DU CHROME

Trois classes de métaux ont été établies par NIEBOER et RICHARDSON (1980) en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et de leurs affinités :

- La classe A : est composée de métaux caractérisés par une affinité importante pour les éléments des groupes V_A , VI_A et VII_A de la classification périodique. Le degré d'affinité est le suivant :
 - vis-à-vis des halogénures : $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$
 - vis-à-vis des éléments : $O > N > S$

Ces métaux sont fixés préférentiellement par les protéines au niveau des carboxyles, des alcools, des carbonyles et des phosphates.

- La classe B : comprend les métaux dont l'affinité pour les éléments précédents est inverse :
 - $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$
 - $S > N > O$

Ces métaux se lient au niveau des sulfhydriles, des ponts disulfures et des groupements aminés des protéines.

- La classe intermédiaire : renferme les métaux capables de former des composés stables avec les ligands des éléments des classes A et B précédentes, mais également avec les ions Cl^- , Br^- , SO_3^{--} , et les composés azotés (l'ammoniaque, les amines, et les liaisons peptidiques).

Certains de ces métaux sont essentiels pour les organismes vivants (tableau I.1). Ils sont appelés "macronutrients" ou "micronutrients" selon les besoins de l'organisme considéré.

Tableau 1.I : Disposition des trois classes de métaux dans la table de classification périodique (d'après NIEBOER et RICHARDSON, 1980).

H																	He
Li Be											B C N O F Ne						
Na Mg											Al Si P S Cl Ar						
K Ca Sc	Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As	Se Br Kr															
Rb Sr Y	Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb	Te I Xe															
Cs Ba La	Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi	Po At Rn															
Fr Ra Ac																	

légende :

classe A	
classe intermédiaire	
classe B	

éléments essentiels pour la vie des mammifères :

caractères gras	: macronutrients
caractères soulignés	: principaux micronutrients ou oligo-éléments

Les deux métaux étudiés, le cadmium et le chrome appartiennent à la classe intermédiaire ; le chrome est cependant plus proche des métaux de la classe A, alors que le cadmium présente plus de similitudes avec ceux de la classe B .

1.1 LE CADMIUM

1.1.1 - origine

Le cadmium est un élément très peu répandu dans la nature puisqu'il représente seulement 10^{-5} % (ou 0,1 ppm) de la croûte terrestre. Le seul véritable minerai de cadmium est la greenockite (sulfure de cadmium que l'on retrouve à Greenock, Ecosse). Ce minerai est rare, et l'obtention du métal provient généralement de la fusion et du raffinage des minerais de zinc (qui contiennent entre 0,1 et 0,5 % de cadmium), et dans une moindre mesure de ceux de plomb ou de cuivre.

Ainsi peut-on expliquer l'origine du mot cadmium : "Kadmos" en grec désigne la région près de Thèbes où était extraite la cadmie (carbonate de zinc).

Les principales réserves de cadmium se trouvent en Australie, au Canada, aux U.S.A. et en URSS.

1.1.2 - propriétés

Le cadmium est un métal blanc, argenté, malléable, très ductile, de densité 8,65 à 20°C. Il est très facile à laminer et tréfiler. Son poids atomique est de 112,41 ; ses points de fusion et d'ébullition sont relativement faibles (respectivement 321°C et 765°C).

Les chlorures, nitrates et sulfates de cadmium sont très solubles dans l'eau contrairement aux hydroxydes.

Pour tous les composés du cadmium, le nombre d'oxydation est de + 2 (le degré + 1 étant un état transitoire).

Parmi les principaux composés du cadmium, citons ceux utilisés dans l'industrie des pigments comme l'oxyde anhydre (CdO), poudre de couleur orangée, et le sulfure (CdS), pigment très stable plus connu sous le nom de "jaune cadmium" ; le "rouge cadmium" correspond au sulfoséléniure.

1.1.3 - production et consommation

La production mondiale est assurée principalement par l'URSS, le Japon, les USA, le Canada et les pays de la C.E.E.. Elle représente 19000 tonnes/an : 15000 tonnes pour le monde occidental dont 300 pour la France (données de 1987).

Les propriétés physico-chimiques intéressantes du cadmium lui confèrent une place importante au niveau industriel dans des domaines très divers : fabrication d'accumulateurs, de pigments, d'alliages,...(tableau 1.II). En 1986, les communautés européennes ont consommé 33 % du cadmium produit dans le monde, contre 26 % pour les USA et 14 % pour l'URSS.

Tableau 1.II : Utilisations industrielles du cadmium en France (données 1987, Chambre Syndicale du cadmium et du zinc).

INDUSTRIE	UTILISATIONS	
fabrication de batteries d'accumulateurs cadmium-nickel	batteries rechargeables pour : -les systèmes de communication -les transports -les systèmes d'appoint (hôpitaux,...)	40 %
fabrication de pigments	pigments très résistants à la chaleur, à la lumière, aux agents chimiques : sulfures et sulfoséléniures de cadmium	28 %
cadmiage	procédé électrolytique de revêtement anticorrosion très résistant (domaine des transports et de l'électronique)	18 %
fabrication de stabilisants mat. plastiques	sels organiques de baryum et de cadmium - stabilisation des P.V.C - prolongation de leur durée de vie	9 %
alliages	- alliages à très bas point de fusion avec le plomb, l'étain, le bismuth - amélioration par ajout de cadmium de résistance de certains alliages	4 %
autres	fabrication de barres de contrôle et d'écrans de protection dans l'industrie nucléaire (Cd absorbe les neutrons)	1 %

1.1.4 - sources de pollution des eaux par le cadmium

Au niveau des collecteurs de stations d'épuration urbaines, le cadmium provient des eaux de ruissellement (50%), des eaux domestiques (40%) et des effluents industriels (10%). A ce stade, la concentration peut alors atteindre 20 µg/l, la majeure partie du cadmium se trouvant sous forme particulaire (PERIERES et al, 1986).

Les eaux de pluies ne contiennent que des traces de cadmium (LUM et KOKOTICH, 1987) dont les concentrations peuvent s'élever jusqu'à 1 µg/l dans les zones polluées (RUPPERT, 1975). Par ruissellement sur les routes, les eaux de pluies sont susceptibles de se charger jusqu'à 40 µg/l en cadmium total (HARRISSON et WILSON, 1985). Cette valeur correspond à la moyenne observée pour les eaux de ruissellement des voies à grande circulation (PERIERES et al, 1986), mais des teneurs dix fois supérieures ont pu être trouvées, le cadmium provenant :

- des gaz et des poussières d'échappements des automobiles,
- de l'usure des pneus des véhicules.

Si le trafic routier et autoroutier contribue largement à la pollution cadmiée des stations de traitement des eaux usées, de fortes charges peuvent aussi être apportées par les activités domestiques et industrielles :

- * les activités domestiques impliquées sont principalement les utilisations de cosmétiques, de pigments et de pesticides. La corrosion des réseaux urbains est également invoquée.
- * la part attribuée à l'industrie pour les rejets de cadmium dans les réseaux collectifs provient en grande partie des ateliers de traitements de surfaces pour lesquels la teneur des rejets dans le réseau d'assainissement peut atteindre 10 mg/l. Soulignons qu'en France, les rejets industriels peuvent contenir jusqu'à 97 kg de cadmium par jour (soit 35 tonnes/an en sortie usine, selon les données fournies par le Ministère de l'Environnement en 1987).

Le raffinage du zinc, les mines de métaux non ferreux, les déchets des engrais phosphatés sont responsables de rejets directs dans les sols et les eaux superficielles (par lessivage) dont l'importance peut difficilement être évaluée.

1.1.5 - niveaux de concentrations de cadmium dans l'environnement.

Les données bibliographiques concernant les niveaux de contamination par le cadmium dans l'environnement montrent qu'en cas de pollution industrielle, la teneur en cadmium de l'air peut atteindre $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (tableau 1.III).

Dans les sols et sédiments, la concentration allant jusqu'à $0,7 \text{ mg}/\text{kg}$ en milieu non pollué peut passer à $60 \text{ mg}/\text{kg}$ en milieu contaminé. Les concentrations élevées de cadmium des engrais phosphatés et des boues de stations (100 à $2000 \text{ mg}/\text{kg}$) contribuent aussi à la contamination des eaux et des sols.

La teneur des eaux douces ne dépasse pas normalement $1 \mu\text{g}/\text{l}$ (la valeur minimale enregistrée est de l'ordre de $0,1 \mu\text{g}/\text{l}$) mais peut, en cas de pollution, être multipliée par un facteur 100. Les valeurs de l'ordre de $0,2 \mu\text{g}/\text{l}$ observées dans les zones estuariennes et côtières correspondent à un bruit de fond élevé, entrecoupé de pointes de pollution assez faibles compte tenu du phénomène de dilution important.

Tableau 1.III : Niveaux de contamination par le cadmium des différents compartiments de l'environnement.

ELEMENT	NATURE DU MILIEU	MILIEU NON POLLUE	MILIEU POLLUE	E.M.*	REFERENCE
AIR ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	A: milieu urbain (Japon) B: milieu industriel (")	0.001	A: 0.08 B: 0.17	80 170	HAGUENOER et FURON, 1981
SOLS	sols en Suède sols en Belgique A: près de grands axes routiers " B: près de sites industriels	0.03 traces	2.3 A: 2.5-7 B: 57.0	77	ANDERSSON, 1977 COTTENIE et DHAESE, 1978 " " " "
SEDIMENTS	sédiments de rivière (Belgique) sédiments de lagune de centrale thermique (USA) sédiments marins pollués par des stations d'épuration (USA)- mesures à 1 mile du rejet.	0.70	2.6 1.7	> 2 2-40	COTTENIE et DHAESE, 1978 GUTHRIE et CHERRY, 1979 GALLOWAY, 1979
et	sédiments d'estuaires (Weser, RFA) sédiments de marécages (USA)	0.20 0.5-1.0	2.4	12	CALMANO <i>et al</i> , 1982 MARTIN et HARTMAN, 1984
SOLIDES (mg/kg)	herbe aux alentours d'usine de zincage (RFA) poussières domestiques valeur moyenne (UK) boues de stations } POLLUANTS superphosphates } DES SOLS	0.3-0.6	4.3 7.0 1000-2000 130	14	ZAUKE <i>et al</i> , 1985 THORNTON <i>et al</i> , 1985 LEGRET <i>et al</i> , 1987 MORTVEDT, 1987
EAUX ($\mu\text{g}/\text{l}$)	lacs pollués par une fonderie (Canada) lagune de centrale thermique (USA) rivières et lacs (UK)	0.02-0.1	300 120		JACKSON, 1978 GUTHRIE et CHERRY, 1979 LAYEN, 1984
rivières et lacs:	ruisseau pollué par lixiviats de décharge (F) le Rhône (de Lyon à l'estuaire)	1.00 0.06-0.2	100	100	SAY et WHITTON, 1984 HUYNH-NGOC <i>et al</i> , 1988
estuaires et côtes:	zone côtière (Belgique) " " (Inde) estuaire de la Tamise (Cd dissous uniquement) valeurs maximales observées en mer Méditerranée " " " "	0.20 0.10 > 0.20 0.02 0.02			WOLLAST, 1982 PATEL <i>et al</i> , 1985 HARPER, 1988 KREMLING et PETERSEN, 1981 LAUMOND <i>et al</i> , 1984

*E.M. = Enrichissement du milieu : rapport $\frac{\text{concentration milieu pollué}}{\text{concentration milieu non pollué}}$

1.2 LE CHROME

1.2.1 - origine

Le chrome (du grec "Khroma" : couleur) est un élément assez abondant dans la croûte terrestre (0,037 % ou 370 ppm). Il n'existe pas dans la nature à l'état d'élément, mais est obtenu à partir de ses minerais dont le principal est la chromite de fer.

La plus grosse réserve de chromite se trouve en Afrique du Sud (2/3 du stock mondial).

1.2.2 - propriétés

C'est un métal blanc, argenté, relativement fragile et ductile.

Sa densité est de 7,17 ; sa masse atomique de 51,996 ; son point de fusion est de 1875°C, son point d'ébullition de 2672°C.

Le chrome donne de nombreux composés dont le nombre de valence peut être de :

- +2 pour les composés chromeux,
- +3 pour les composés chromiques,
- +6 pour les chromates.

Les états +4 et +5 ne sont que transitoires entre le chrome trivalent et le chrome hexavalent. Les dérivés chromeux sont très instables et sont oxydés facilement pour donner les composés chromiques.

Le chrome trivalent présente un caractère amphotère et forme facilement des complexes ; cet état correspond au degré le plus stable. L'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent peut être réalisée à chaud avec des oxydants tels que l'acide nitrique, le chlorate de potassium, ou en milieu moins acide, avec le permanganate de potassium. Les composés chromiques sont généralement de couleur bleu-vert.

Le chrome hexavalent peut se présenter sous deux formes :

- les chromates (CrO_4^{--}) de couleur jaune, obtenus en milieu alcalin à partir de l'acide chromique H_2CrO_4 ,
- les dichromates ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$) de couleur orangée, obtenus en milieu acide.

Ces composés sont des oxydants très puissants, facilement réduits par les sels de fer ferreux, le dioxyde de soufre, les sulfites ou disulfites.

1.2.3 - production et consommation

La production mondiale de chrome est de l'ordre de 11 millions de tonnes (données 1987) dont 3,8 par l'Afrique du Sud, et 3 par l'URSS. La France ne produit pas de chrome, elle en importe chaque année environ 150000 tonnes (sous forme de ferrochrome).

Le tableau 1.IV donne la répartition de la consommation française (1983) de ce métal dont les propriétés (pouvoir oxydant, réactivité, stabilité des pigments,...) sont mises à profit dans de nombreux secteurs industriels.

Tableau 1.IV : Utilisations industrielles du chrome et de ses dérivés en France.

83% SIDERURGIE METALLURGIE	utilisation de la chromite à 48% en Cr_2O_3 pour ferrochrome, chrome métal et alliages		
11% INDUSTRIES DES REFRACTAIRES	à partir du ferrochrome obtenu avec de la chromite à 36%, fabrication de briques, de fours et verreries.		
INDUSTRIES DIVERSES :	utilisation des composés du chrome		
	les oxydes	les sels	
		trivalents	hexavalents
1.6% tanneries	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ CrCl_3	K_2CrO_4 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
1.3% pigments	Cr_2O_3 $\text{Cr}(\text{OH})_3$	CrF_3 CrPO_4 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ chromates de Zn et Pb
1% traitements de surfaces	CrO_3		H_2CrO_4 chromates bichromates
0.5% chimie et pharmacie	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ CrO_3 oxydant Cr_2O_3 photo.	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (catalyse)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{CrO}_4$ K_2CrO_4 (purification)
0.1% textiles et bois		$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	
autres industries	CrO_3	CrCl_3 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

1.2.4 - sources de pollution des eaux par le chrome

Au niveau des collecteurs de stations urbaines, le chrome dont la teneur peut atteindre 1 mg/l, a pour origine:

- les eaux de ruissellement : 50% (dont les trois quarts sous forme dissoute),
- les activités industrielles : 35% } (1/10 sous forme soluble)
- les activités ménagères : 15% }

Comme pour le cadmium, les eaux de ruissellement contribuent pour moitié à l'apport de la charge polluante, en raison des importants débits représentés.

A l'inverse de la pollution cadmiée, les rejets directs en chrome des industries priment sur les activités domestiques.

Le ruissellement des eaux de pluies augmente rapidement leur charge en chrome qui peut atteindre jusqu'à 20 fois leur valeur initiale (1,4 µg/l à 27 µg/l). Lorsque ces eaux sont d'origine autoroutière, une moyenne de 40 µg/l a été enregistrée avec des maxima de l'ordre de 140 µg/l (PERIERES et al, 1986). Le salage des routes est responsable de la forte augmentation de la teneur en chrome dans les eaux de ruissellement, le sel utilisé contenant environ 5 mg Cr/kg.

Pour des eaux usées d'origine domestique, les principales sources de pollution par le chrome sont :

- les systèmes de chauffage et les circuits de réfrigération (prévention de la corrosion),
- l'utilisation domestique de :
 - * produits pour automobiles,
 - * peintures,
 - * détergents,
- la combustion du charbon et des huiles.

Le chrome d'origine industrielle rejeté dans les effluents provient essentiellement de la galvanoplastie et de l'industrie du cuir, deux industries qui utilisent des bains très concentrés en chrome trivalent ou hexavalent ($c \geq 1 \text{ g Cr/l}$), avec des eaux de rinçages également très chargées en métal ($c \geq 1 \text{ mg Cr/l}$). Ces industries doivent souvent recourir à un traitement de déchromatation avant rejet dans les eaux superficielles ou les systèmes de traitements urbains.

En France, le rejet peut atteindre jusqu'à 400 kg de chrome par jour, ce qui représente 146 tonnes/an (en sortie usine, données du Ministère de l'Environnement pour 1987).

1.2.5 - niveaux de concentrations de chrome dans l'environnement.

Les niveaux de contamination par le chrome dans les différents compartiments de l'environnement sont donnés dans le tableau 1.V. Les concentrations retrouvées dans l'air en milieu pollué peuvent atteindre $18 \mu\text{g/m}^3$, soit plus de 100 fois la concentration enregistrée en zone non polluée.

Les teneurs normalement observées dans les sols et les sédiments peuvent être très élevées (jusqu'à 60 mg Cr/kg), cette valeur correspond à l'ordre de grandeur des teneurs observées sur certains sites pollués; c'est pourquoi il est délicat de distinguer les milieux naturellement chargés en chrome des milieux exposés à la pollution par ce métal. Les taux d'Enrichissement du Milieu sont plus faibles que ceux enregistrés pour le cadmium (E.M.<10).

Dans les eaux non polluées, les concentrations moyennes sont de l'ordre de $0,3 \mu\text{g/l}$; près d'un rejet polluant, ces valeurs peuvent être multipliées par 500 environ.

Tableau 1.V : Niveaux de contamination par le chrome des différents compartiments de l'environnement.

ELEMENT	NATURE DU MILIEU	MILIEU NON POLLUE	MILIEU POLLUE	E.M.*	REFERENCE
AIR ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.1	18	180	HAGUENOER et FURON, 1982
SOLS	sols en Suède, teneur corrélée au taux d'argile sols en Belgique A:près de grands axes routiers " B:près de sites industriels	0.9 traces	57 A:1-50 B: 47	60	ANDERSSON, 1977 COTTENIE et DHAESE, 1978 " " " "
SEDIMENTS et	sédiments de rivière (Belgique) sédiments de lagune de centrale thermique (USA) sédiments marins pollués par des stations d'épuration (USA)- mesures à 1 mile du rejet. apport naturel dans les sédiments	6.5 60	40 38	6 2-8	COTTENIE et DHAESE, 1978 GUTHRIE et CHERRY, 1979 GALLOWAY, 1979 CALMANO <u>et al</u> , 1982
SOLIDES (mg/kg)	superphosphates scories se déphosphatation boues de stations	} POLLUANTS DES SOLS		300 1700 200	JUSTE et TAUZIN, 1986 " " " " LEGRET <u>et al</u> , 1987
EAUX ($\mu\text{g}/\text{l}$) douces:	rivière (USA) lagune de centrale thermique (USA)	0.25	160		CRANSTON et MURRAY, 1978 GUTHRIE et CHERRY, 1979
estuaires et côtes	zone portuaire (Inde) côte portugaise	0.15 0.40	1.3	3	PATEL <u>et al</u> , 1985 COSTA <u>et al</u> , 1988
mer	valeurs maximales observées en mer Méditerranée valeurs maximales observées dans le Pacifique	0.40 0.15			FUKAI et VAS, 1967 CRANSTON et MURRAY, 1978

*E.M. = Enrichissement du milieu: rapport concentration milieu pollué
concentration milieu non pollué

1.3 FLUX DE CADMIUM ET DE CHROME DANS L'ENVIRONNEMENT

Les flux annuels de chrome et de cadmium (tableau 1.VI) déterminés par LANTZY et MACKENZIE (1979) et GALLOWAY (1979) montrent que les activités humaines sont responsables de la majorité des émissions de cadmium dans l'atmosphère. Les phénomènes naturels (érosions et éruptions volcaniques) ne participent que très faiblement (5%) à cette pollution. Une forte proportion (30%) du métal transporté par l'eau est d'origine atmosphérique (LANTZY et MACKENZIE, 1979) ce qui souligne le caractère "atmosphile" du cadmium et traduit sa volatilité et la forte probabilité de le retrouver dans le compartiment AIR avant son passage dans le compartiment EAU.

A l'inverse, la part du chrome atmosphérique d'origine naturelle est plus importante, 85 % provenant de l'érosion éolienne. Ce métal possède un caractère "lithophile" puisque la quantité de chrome d'origine terrestre transportée par l'eau est 20 fois supérieure à celle d'origine atmosphérique (le chrome est en effet moins volatil et donc moins mobile que le cadmium).

Il faut toutefois considérer ces chiffres avec prudence : l'évaluation des flux n'est pas faite pour tous les compartiments, et les valeurs données ne sont que des estimations.

Tableau 1.VI : Flux mondiaux annuels de cadmium et de chrome (LANTZY et MACKENZIE, 1979, GALLOWAY, 1979).

		CADMIUM	CHROME
		PRODUCTION MONDIALE (10 ³ tonnes/an)	
		19	11000
compartiments	ORIGINE	FLUX (10 ³ tonnes/an)	
SOL → AIR	anthropique	5.5	94
	----- naturelle	0.3	58.5
	----- total	5.8	152.5
SOL → EAU	effl. municipaux	3	55
	----- naturelle	36	50
	----- total	120	1700
AIR ↗ SOL ↘ EAU	total	51	72
EAU ↗ SOL ↘ AIR	?	?	?

1.4 TOXICITE DU CHROME ET DU CADMIUM POUR L'HOMME ET L'ENVIRONNEMENT

La toxicité du cadmium est liée à son affinité pour les groupements thiols. C'est un toxique thioloprive et bioaccumulable, à l'origine d'intoxication à long terme des organismes dans le cas d'expositions prolongées :

- il possède une grande affinité pour les groupements soufrés et, par conséquent, modifie le métabolisme des protéines. Le cadmium entre en compétition avec des éléments essentiels pour l'organisme (Zn, Ca, Ba, Fe, Cu...) perturbant ainsi les systèmes biochimiques cellulaires.
- son caractère bioaccumulable est lié à un taux d'excrétion très faible et explique le risque de contamination des chaînes trophiques en cas de pollution.

D'autres effets tels que des aberrations chromosomiques et des anémies ont été mis en évidence chez des sujets exposés au cadmium en milieu professionnel.

Chez l'homme, les principales voies d'intoxication par le cadmium sont l'inhalation et l'ingestion.

Les intoxications aiguës par voie pulmonaire peuvent avoir lieu en milieu professionnel et sont susceptibles d'entraîner la mort des sujets exposés.

Les intoxications chroniques se caractérisent par une atteinte du squelette liée à une atteinte du métabolisme phosphocalcique (comme dans la maladie d'Itai-Itai au Japon), mais également des voies respiratoires supérieures, des poumons et des reins.

Chez l'homme non professionnellement exposé, la nourriture intervient pour les deux tiers dans les apports journaliers en cadmium estimés entre 60 et 100 µg. Les mollusques, crustacés, céréales et abats sont principalement incriminés. L'eau, à un moindre degré, peut être un vecteur du cadmium (jusqu'à 20 µg/jour). Pour un fumeur, cette quantité peut encore être augmentée puisqu'une cigarette contiendrait entre 0,5 et 2 µg de cadmium. Les concentrations dans l'eau ou les aliments sont fonction des niveaux de contamination de l'environnement. La maladie d'Itai-Itai en est une illustration.

Le chrome bien qu'étant un oligo-élément essentiel (le taux sanguin normal étant de l'ordre de 0,1 à 0,5 $\mu\text{g/l}$), présente des effets néfastes lors d'expositions élevées.

La toxicité du chrome est liée à son caractère irritant, sensibilisant et cancérigène et dépend de la forme du métal :

- le chrome trivalent ne traverse pas les barrières cellulaires ; il n'est que faiblement absorbé au niveau du tractus gastro-intestinal ; lors d'exposition cutanée il réagit directement avec les protéines du derme, susceptible de conduire à une sensibilisation de la peau.

- le chrome hexavalent pénètre par contre facilement les membranes cellulaires au niveau cutané ou intestinal ; c'est un oxydant puissant qui, après action sur les molécules organiques, se retrouve sous forme trivalente, laquelle perturbe entre autres la synthèse des acides nucléiques et des protéines. Le chrome hexavalent est responsable de l'ulcération des membranes et des muqueuses, par exemple, ulcération pouvant aller jusqu'à la perforation de la cloison nasale chez l'homme en milieu professionnel.

Chez l'homme, l'absorption du chrome peut être pulmonaire, digestive mais également cutanée :

- l'intoxication aiguë peut provoquer par inhalation une irritation trachéo-bronchique sévère, et, en cas de contact ou d'ingestion, d'importants troubles digestifs, hépatiques ou rénaux, et même la mort.

- les intoxications chroniques en milieu professionnel se manifestent par des lésions cutanées (ulcérations, allergies,...). Des cancers pulmonaires, mais aussi des bronchites, la fibrose, l'asthme bronchique peuvent être provoqués par inhalation. Les reins et l'appareil digestif peuvent être également atteints lors d'intoxication par le chrome.

Chez l'homme non professionnellement exposé, les apports journaliers (eau + alimentation) sont estimés à 52 μg de chrome en moyenne, principalement apportés par les viandes et les épices.

Plus généralement, les effets du cadmium et du chrome dans l'environnement ont été évalués. Le tableau 1.VII résume les valeurs des concentrations entraînant des effets toxiques pour 50% des individus (algues, microcrustacés, poissons), lors d'expositions à court terme. Ces effets de toxicité aiguë sont des effets algostatiques ou algicides dans le cas des algues.

Il apparaît nettement que, sur ces organismes, la toxicité aiguë du cadmium est beaucoup plus élevée que celle du chrome.

L'ordre de grandeur des valeurs de toxicité du chrome trivalent et hexavalent est le même, excepté pour le test daphnie qui se révèle beaucoup plus sensible avec le chrome (VI). Rappelons que le chrome (VI) sous forme de dichromate de potassium a souvent été utilisé comme substance de référence pour les tests normalisés.

Tableau 1.VII : Effets du cadmium et du chrome sur certains organismes aquatiques représentatifs (données IRCHA).

ORGANISME	EFFET	METAL		
		Cr(VI)	Cr(III)	Cd(II)
Micro-algues	croissance CI ₅₀ (mg/l)	0.2-0.6	0.6-0.7	0.01-1.0
Daphnies	mobilité CE ₅₀ (mg/l)	0.3-0.5	18-100	0.01-0.5
Poissons	mortalité CL ₅₀ (mg/l)	100	40-80	0.06-5.0

Pour des expositions prolongées à de plus faibles concentrations, les effets sont plus insidieux et touchent la respiration, le développement et la reproduction. La bioaccumulation est un phénomène également observé. Ce sont ces critères qui sont retenus pour les tests d'écotoxicité à long terme : par exemple, dans le test d'écotoxicité prolongée sur daphnie, l'inhibition de la reproduction est prise en compte, en plus du critère de mortalité.

1.5 POLITIQUE DE PREVENTION - LEGISLATION

Les pouvoirs publics ont établi une réglementation visant à protéger l'homme et son environnement des risques présentés par ces micropolluants minéraux. A côté de la protection des travailleurs dans les atmosphères de travail, cette législation concerne l'environnement et en particulier les rejets atmosphériques et hydriques, l'épandage des boues, les eaux destinées à la consommation humaine.

1.5.1 - les rejets

Le cadmium fait l'objet d'une réglementation spécifique ; la directive européenne du 26 septembre 1983 (83/513/CEE) donne les valeurs limites du cadmium dans les effluents industriels. Il appartient aux différents pays de légiférer afin de faire respecter ces normes au plan national. Les valeurs limites sont résumées dans le tableau 1.VIII :

Tableau 1.VIII : Valeurs limites, délais fixés pour le respect de ces valeurs (directive 83/513/CEE).

Secteur industriel	Unité de mesure	Valeurs limites à respecter à partir du	
		1 ^{er} janvier 1986	1 ^{er} janvier 1989
1. Extraction du zinc, raffinage du plomb et du zinc, industrie des métaux non ferreux et du cadmium métallique	Milligrammes de cadmium par litre rejeté	0,3	0,2
2. Fabrication des composés de cadmium	Milligrammes de cadmium par litre rejeté	0,5	0,2
	Grammes de cadmium rejeté par kilogramme de cadmium traité	0,5	
3. Fabrication de pigments	Milligrammes de cadmium par litre rejeté	0,5	0,2
	Grammes de cadmium rejeté par kilogramme de cadmium traité	0,3	
4. Fabrication des stabilisants	Milligrammes de cadmium par litre rejeté	0,5	0,2
	Grammes de cadmium rejeté par kilogramme de cadmium traité	0,5	
5. Fabrication des batteries primaires et secondaires	Milligrammes de cadmium par litre rejeté	0,5	0,2
	Grammes de cadmium rejeté par kilogramme de cadmium traité	1,5	
6. Électrodeposition	Milligrammes de cadmium par litre rejeté	0,5	0,2
	Grammes de cadmium- rejeté par kilogramme de cadmium traité	0,3	
7. Fabrication de l'acide phosphorique et/ou d'engrais phosphatés à partir de roche phosphatée		—	—

En ce qui concerne les rejets des ateliers de traitements de surfaces (rejets atmosphériques ou aqueux), les valeurs limites (tableau 1.IX) sont données par l'arrêté du 26 septembre 1985, complété par celui du 9 juin 1986 relatif aux installations d'incinération de résidus urbains : ces valeurs servent alors de références pour les contrôles de rejets atmosphériques (installation de capacité supérieure à 6 t/h ou comportant un four de capacité supérieure à 3 t/h).

Tableau 1.IX : Valeurs limites de rejets métalliques dans l'eau et dans l'atmosphère pour les ateliers de traitements de surfaces.

PREVENTION DE LA POLLUTION		
METAL	des eaux *	de l'atmosphère
<u>cadmium</u>	0.2 mg/l (Art.3) 0.3 g/kg Cd utilisé (Art.24)	0.3 mg(Hg+Cd)/Nm3 particules et gaz (Art.16)**
Cr VI	0.1 mg/l (Art.3)	0.1 mg/Nm3
<u>chrome</u> Cr III	3.0 mg/l	(Art.11)*
total		1.0 mg/Nm3
<u>métaux</u>	(Zn+Cu+Ni+Al+Fe+Cr+Cd+Pb+Sn) < 15 mg/l (Art.3)	(Cu+Pb+Zn+Ni+Cr+Sn+Ag+Co+Ba) < 5 mg/Nm3 (Art.16)**

* arrêté du 26/09/85 relatif aux ateliers de traitements de surfaces.

** arrêté du 09/06/86 relatif aux installations d'incinération de résidus urbains.

1.5.2 - l'épandage de boues

L'utilisation des boues de stations pour l'amendement des sols n'est autorisée que si les teneurs en métaux respectent les valeurs imposées par la norme NF U.44.041. Le même niveau d'exigences est réclamé au plan européen par la directive 86/278/CEE du 12 Juin 1986 (tableau 1.X).

Tableau 1.X : Valeurs limites (mg/kg) fixées aux niveaux français et européen pour les teneurs en métaux dans les boues.

ELEMENTS METALLIQUES	LIMITES FIXEES PAR LA NORME NF U44 041		FOURCHETTES DE VALEURS LIMITES DE LA DIRECTIVE EUROPEENNE 86/278/CEE
	référence	maximum admissible	
Cadmium	20	40	20 à 40
Cuivre	1000	2000	1000 à 1750
Nickel	200	400	300 à 400
Plomb	800	1600	750 à 1200
Zinc	3000	6000	2500 à 4000
Mercure	10	20	16 à 25
Chrome	1000	2000	/
Sélénium	100	200	/
Cr+Cu+Ni+Zn	4000	8000	/

Ces boues ne devront en aucun cas être épandues sur les sols dont les teneurs en un ou plusieurs éléments excèdent les valeurs fixées par la norme NF U.44.041 :

- pour le chrome 150 mg/kg,
- pour le cadmium 2 mg/kg.

1.5.3 - les eaux destinées à la consommation humaine

Les concentrations maximales admissibles figurant dans la directive du 15 juillet 1980 (80/778/CEE) pour les eaux de boisson sont de 5 µg/l pour le cadmium et de 50 µg/l pour le chrome.

CHAPITRE 2

PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX CHARGEES EN METAUX

- *TECHNIQUES CONVENTIONNELLES*
- *TECHNIQUES DE RECUPERATION*
- *TECHNIQUES RECENTES*

2 . PROCÉDES DE TRAITEMENTS DES EAUX CHARGÉES EN MÉTAUX

Les techniques d'épuration des métaux sont diverses et font appel à des procédés allant du plus classique au plus sophistiqué (PATTERSON, 1986). Leur choix doit être guidé par les caractéristiques de l'effluent (concentration, débit, impuretés,...) et tenir compte des normes à respecter (chapitre I). Il faut également que ces techniques soient compatibles avec les variations de débit, de concentration et de qualité de l'effluent, qui expliquent la complexité des problèmes d'épuration.

2.1 TECHNIQUES CONVENTIONNELLES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS

Les procédés décrits ci-dessous se rapportent aux traitements d'eaux usées d'origine urbaine, industrielle ou mixte. Ce sont des techniques physiques ou physico-chimiques basées sur l'un des principes suivants : la précipitation, la flottation, ou la filtration.

2.1.1 - la précipitation.

Son principe consiste à utiliser la faculté de sédimentation d'une particule avec ou sans prétraitement (précipitation directe ou indirecte obtenue par oxydo-réduction ou floculation).

La précipitation directe peut être réalisée par un simple ajustement du pH, mais les formes complexées dissoutes ne sont pas précipitées par cette opération. D'autres réactions, comme l'oxydo-réduction peuvent favoriser la précipitation. Citons l'exemple de la réduction des chromates en ions chromiques par des sels ferreux, réaction dépendante du pH et de la composition du milieu, en particulier de la concentration en oxygène dissous (EARY et RAI, 1988) :



En présence d'oxygène dans le milieu, les sels ferreux seront oxydés (donc consommés), le rapport molaire Fe/Cr

nécessaire doit être supérieur à 3 pour obtenir une précipitation totale du chrome.

L'apport d'un adjuvant, classique dans ce type de traitement, favorise la précipitation qui se déroule en trois phases : la coagulation, la floculation, et enfin la décantation. Les coagulants les plus utilisés sont les sels de fer ou d'aluminium (chlorures et sulfates). Les adjuvants de floculation comme la silice activée, le charbon actif ou des polyélectrolytes améliorent le rendement de la clarification.

La coprécipitation est un phénomène souvent observé au niveau des installations de traitement : d'autres substances ou particules sont précipitées avec le floc. Ceci permet d'expliquer les meilleurs rendements obtenus dans la réalité par rapport aux performances théoriques (REGNIER et al, 1982).

L'optimisation des rendements de décantation est directement liée aux paramètres suivants :

- nature et concentration du floculant,
- pH dans le décanteur,
- temps de contact,
- âge et taux de recyclage de la boue.

2.1.2 - la flottation

La flottation, technique de séparation des particules et colloïdes peu décantables, consiste à diminuer encore leur densité par fixation de bulles d'air ou de gaz à leur surface (par capillarité). Les particules "flottent" à la surface du réacteur sous forme de mousse récupérée par raclage. Cette opération nécessite au préalable l'emploi de flocculants ou d'agents de surfaces.

Les différentes techniques de flottation sont efficaces, rapides, économiques et applicables à différentes échelles. JURKIEWICZ (1985 a, 1985 b) a étudié par exemple deux types de flottation sur des solutions cadmiées :

- la flottation ionique conduit à la formation d'un complexe ionique de faible solubilité (laurate de cadmium ou stéarate de cadmium) ; l'ajout d'un agent de surface améliore le rendement de l'épuration. Ce procédé permet de concentrer des solutions très pauvres en vue de la récupération du métal (ZOUBOULIS et MATIS, 1987).

- la flottation d'un précipité d'hydroxyde de cadmium est également réalisée à l'aide d'adjuvants, après la formation préliminaire de l'hydroxyde.

2.1.3 - la filtration.

Ce procédé physique a pour but de retenir sur une structure poreuse (lit filtrant ou membrane,...) les particules en suspension dans l'eau brute ou préalablement traitée. La filtration peut être mise en oeuvre à différentes étapes de l'épuration (après le dégrillage, après la décantation,...) ; elle est en effet utilisée comme traitement essentiel ou complémentaire d'un circuit.

Le colmatage constitue le principal problème des procédés de filtration et implique la mise au point de cycles de nettoyage des filtres.

Ces techniques classiques sont les plus utilisées pour l'épuration des eaux de consommation, et celle des effluents industriels ou domestiques en traitement primaire (traitement physico-chimique).

Elles présentent l'avantage d'être relativement simples et peu coûteuses du point de vue des réactifs utilisés.

Elles nécessitent cependant un dimensionnement important des ouvrages, en particulier pour la décantation et la filtration, et posent le problème du devenir des polluants : les métaux se retrouvent dans les boues, résidus de traitements, qui suivent en principe les filières de stockage, d'incinération ou d'épandage sans récupération préalable des métaux piégés. Ceci illustre la notion de **déplacement de pollution** puisque les micropolluants passent d'une phase liquide à une phase solide.

Par ailleurs, les coûts de traitement de ces déchets ont depuis quelques années augmenté suffisamment pour justifier le choix de techniques plus récentes visant à recycler les métaux.

2.2 TECHNIQUES DE RECUPERATION.

La réutilisation des métaux dans un procédé de fabrication présente trois avantages financiers :

- économie de métal,
- suppression des coûts relatifs aux traitements des boues,
- limitation de la charge polluante dans les rejets (taxes de pollution diminuées).

Pour l'effluent d'une unité de traitement de surfaces par exemple (voir figure 2.1), le premier bain de rinçage dont la concentration en métal augmente rapidement est envoyé dans une boucle de recyclage. En sortie de l'unité, la solution concentrée retourne dans le bain de traitement alors que l'effluent (très dilué) peut être dirigé vers la station de traitement ou être réutilisé dans l'un des bains de rinçage.

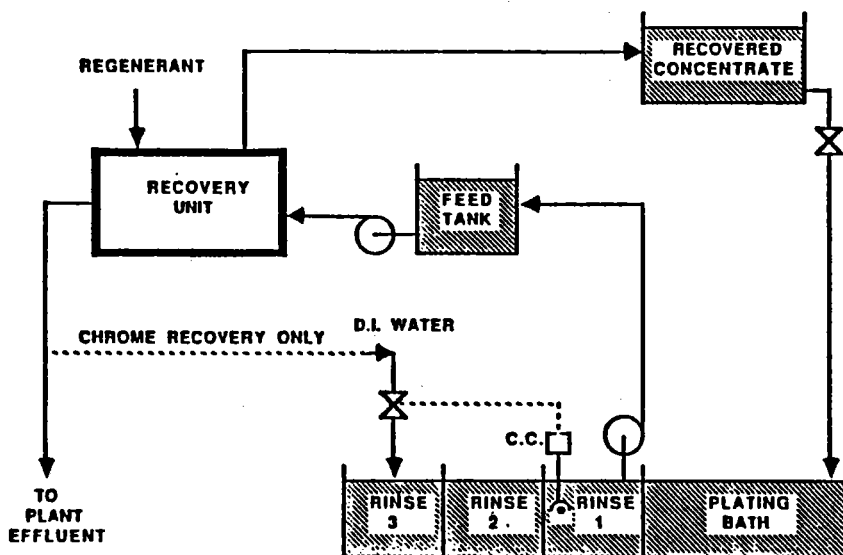


figure 2.1 : schéma de principe d'une unité de récupération de métaux par échange d'ions (d'après DEJAK et NADEAU, 1987).

Quatre principes sont généralement utilisés pour récupérer les métaux :

- l'évaporation,
- l'électrolyse réductive,
- l'utilisation de membranes semi-perméables,
- l'échange d'ions.

2.2.1 - l'évaporation

Cette méthode très simple permet de :

- concentrer directement l'effluent,
- réintroduire le condensat dans l'un des bains de rinçage.

Elle s'avère cependant trop exigeante en énergie et trop coûteuse dans le cas d'effluents très dilués ; elle nécessite souvent l'installation sur la boucle de recyclage de systèmes complémentaires destinés à réduire la concentration d'autres éléments indésirables dans le milieu.

2.2.2 - l'électrolyse réductive

Cette méthode consiste à récupérer le métal soit en imposant une tension entre deux électrodes, soit en sacrifiant l'une des deux électrodes (cimentation). Ce procédé est toutefois très coûteux, et par conséquent appliqué à des solutions très concentrées en métaux précieux (PATTERSON, 1986).

2.2.3 - les membranes semi-perméables

Les systèmes basés sur l'utilisation de membranes semi-perméables sont des procédés très efficaces. Les plus utilisés, l'électrodialyse et l'osmose inverse, généralement pour le traitement de l'eau de mer trouvent également une application pour les effluents issus du traitement de surfaces :

- l'électrodialyse (figure 2.2) utilise alternativement des membranes perméables aux cations ou aux anions dans une cuve exposée à un courant entre deux électrodes. Les chambres séparées par ces membranes se trouvent ainsi alternativement diluées ou concentrées en sels. L'électrodialyse inverse, procédé qui consiste à changer périodiquement la polarité des électrodes, permet de décolmater automatiquement les membranes. Ce traitement, réalisé sur un effluent de galvanisation très chargé en nickel (5 à 6 g/l), conduit d'un côté à le concentrer dix fois et de l'autre à diminuer sa concentration avec un rendement de 90% (SCHOEMAN, 1985).

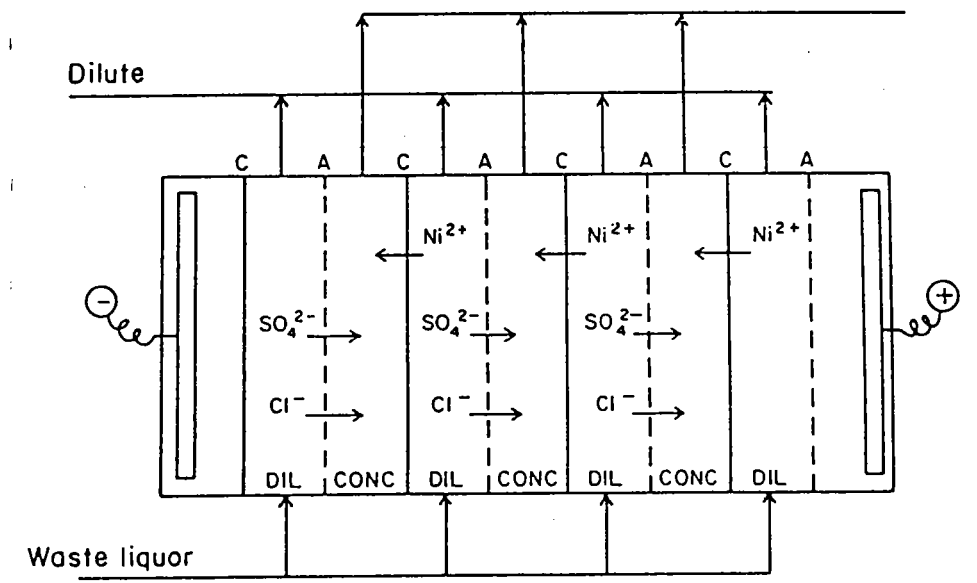


figure 2.2 : schéma de principe de l'électrodialyse d'après SCHOEMAN (1985).

- l'osmose inverse (figure 2.3) est un procédé qui consiste à éliminer le soluté A contenu dans une solution en transférant partiellement celle-ci, grâce à l'application d'une pression P , à travers une membrane M perméable au solvant S . Elle donne d'excellents résultats pour des effluents chargés en cadmium, cuivre, zinc et nickel : la concentration en chacun de ces métaux est diminuée de plus de 98% (SLATER *et al*, 1987). Cette technique présente toutefois un inconvénient majeur : le risque de colmatage.

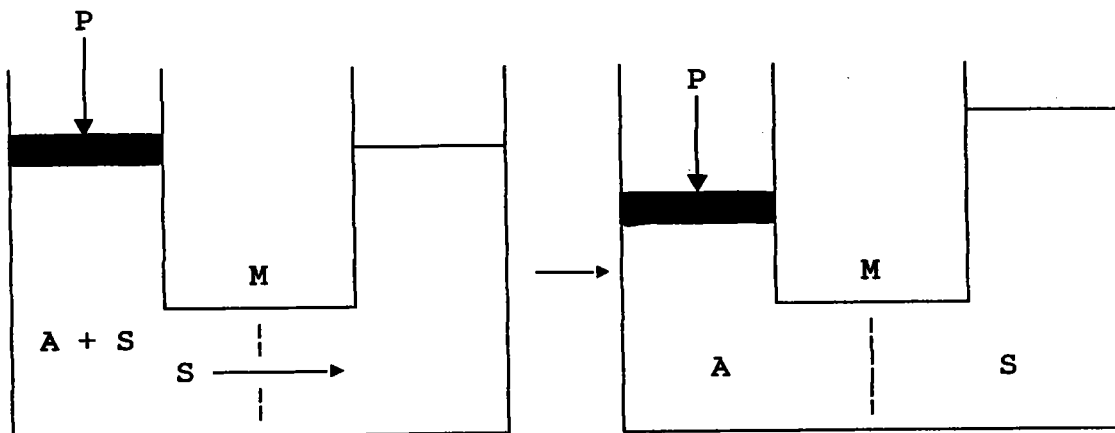


figure 2.3 : schéma de principe de l'osmose inverse.

Ces méthodes, bien qu'efficaces, restent relativement coûteuses et peu sélectives, c'est pourquoi elles sont plus adaptées à la récupération des métaux précieux ou à la phase ultime de purification d'effluents peu contaminés.

2.2.4 - l'échange d'ions

C'est la technique de recyclage des métaux la plus développée, elle est également employée comme traitement préliminaire pour concentrer des effluents peu chargés (PANKOW et JANAUER, 1974) ou comme traitement final avant rejet.

Elle est efficace et réversible mais non sélective et présente des risques importants de colmatage et de contamination qui réduisent ses performances.

Les résines échangeuses d'ions (anioniques et cationiques) sont déjà adoptées dans de nombreux domaines et en particulier pour l'épuration des effluents de la galvanisation : leur utilisation est simple, une fois mis en oeuvre les cycles de régénération, les rinçages,....

De telles installations permettent de réaliser d'importantes économies par rapport à la filière classique : précipitation + traitement des boues (DEJAK et NADEAU, 1987).

Bien qu'efficaces, les procédés de récupération utilisant les membranes semi-perméables ou les résines échangeuses d'ions sont très peu sélectifs et restent plus adaptés au traitement d'effluents ne contenant qu'un type de métal. Leur mise en oeuvre est coûteuse hors même le prix de l'installation et ils nécessitent une maintenance assez importante (rinçages, décolmatage,...).

2.3 TECHNIQUES RECENTES

Ces méthodes résultent soit d'une amélioration des systèmes classiques décrits précédemment, soit d'une innovation dans le domaine de l'épuration.

2.3.1 - la précipitation différentielle

C'est une technique basée sur le principe de la précipitation (2.1.1). Elle s'effectue en plusieurs étapes dont chacune correspond à l'ajustement au pH optimum de précipitation d'un composé. Cette méthode est pratique pour séparer différents métaux d'un même effluent puisque les précipités formés à chacun des stades sont séparés automatiquement ; il ne reste plus qu'à récupérer le métal à partir de l'hydroxyde.

En réalité, des problèmes de mise en oeuvre du système apparaissent par exemple dans le cas de présence de ligands organiques dans le milieu : la modélisation et la validité des modèles s'avèrent moins certaines (KARRA *et al*, 1985).

2.3.2 - la métallurgie extractive

Cette méthode peut s'appliquer non seulement aux minerais mais également aux boues ou autres déchets solides. Différents principes sont utilisés :

- la pyrométallurgie, technique très ancienne, consiste à incinérer les déchets. En fait, la combustion des boues n'est pas toujours facile (teneur en eau trop élevée,...), et peut s'avérer coûteuse au plan énergétique,
- l'hydrométallurgie correspond à une extraction liquide ; les "membranes liquides" utilisées sont des solutions organiques hydrophobes permettant une extraction des métaux à partir de l'effluent. Le plus souvent les fibres creuses assurent le contact entre les deux phases. L'extraction liquide est sélective puisque l'efficacité dépend du choix de la phase organique (KIM, 1985, KREEVOY, 1986, REICHLEY-YINGER, 1986).

- la biohydrométallurgie fait appel à l'action de micro-organismes pour accélérer le processus d'extraction du métal à partir d'un minerai. Par exemple, Thiobacillus ferrooxidans oxyde les composés inorganiques du soufre en acide sulfurique mais aussi le fer ferreux en fer ferrique.

La métallurgie extractive peut résoudre en partie le problème de la présence de métaux dans les boues. Soulignons cependant que le système est assez onéreux par rapport à une installation directe de recyclage ou de récupération du métal.

2.3.3 - La fixation sur support

Ce terme regroupe toutes les techniques qui utilisent des supports présentant des affinités pour les métaux. Ces supports peuvent être d'origine naturelle (kératine, chitine, argile,...) ou synthétique (résines chélatantes, hydroxydes de fer ou de manganèse,...), ou bien encore des biosorbants (cellules algales, bactériennes,... vivantes ou non). Nombre de ces supports font actuellement l'objet de travaux dans le domaine de l'environnement, c'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à ces méthodes originales sujettes à un développement dans l'avenir.

Les avantages et inconvénients des différents systèmes d'épuration, dont nous avons rappelé le principe, sont résumés dans le tableau 2.I.

Tableau 2.I : Avantages et inconvénients des différentes techniques de traitement d'effluents chargés en métaux.

<u>TECHNIQUES</u>	<u>AVANTAGES</u>	<u>INCONVENIENTS</u>
<p>CONVENTIONNELLES</p> <ul style="list-style-type: none"> - <u>précipitation naturelle</u> - <u>oxydo-réduction chimique</u> - <u>coprécipitation</u> - <u>flottation</u> - <u>filtration</u> 	<p>} faciles à réaliser</p>	<p>} problème de gestion des boues</p> <p>} dimensionnements importants</p> <p>- colmatage</p>
<p>DE RECUPERATION</p> <ul style="list-style-type: none"> - <u>évaporation</u> - <u>électrodialyse réductive</u> - <u>membranes</u> - <u>échange d'ions</u> 	<p>} très efficaces utilisées pour les effluents de traitements de surfaces</p>	<p>-insuffisantes</p> <p>-peu efficaces, coût élevé</p> <p>-risques de colmatage, coût élevé</p> <p>-non sélectives</p>
<p>NOUVELLES</p> <ul style="list-style-type: none"> - <u>préc.différent.</u> - <u>mét.extractive pyrométallurg. hydrométallurg. biohydrométal.</u> - <u>fixation/support supports naturels supports synthét. biosorbants</u> 	<p>-efficaces pour solutions mixtes</p> <p>-récupération possible des métaux présents dans les boues</p> <p>-supports faciles à utiliser, peu onéreux pour certains</p>	<p>-problème de mise en oeuvre (modélisation)</p> <p>-insuffisantes, coût élevé</p> <p>-sélectivité (?), possibilités de récupération et de recyclage (?)</p>

CHAPITRE 3

LA FIXATION SUR SUPPORT

- *PARAMETRES INFLUENCANT LA FIXATION*
- *LES CAPACITES DE FIXATION DES BIOSORBANTS ET ADSORBANTS*
- *LE CHOIX DES SUPPORTS*
- *LES ESSAIS DE FIXATION DES METAUX*

3 . LA FIXATION SUR SUPPORT

L'épuration des métaux en solution par fixation sur un support a pour but de faire passer le métal d'une phase dissoute à une phase solide. La mise au point d'un traitement d'épuration pour un métal donné consistera à optimiser ce transfert sur support solide.

Des phénomènes passifs et actifs régissent la fixation d'un élément sur un support :

La sorption (physi ou chimisorption) est l'ensemble des phénomènes passifs qui s'effectuent rapidement et mettent en jeu les réactions suivantes :

- complexation,
- chélation,
- échange d'ions,
- microprécipitation.

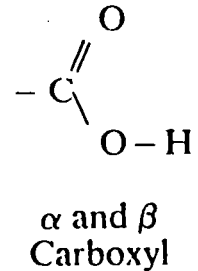
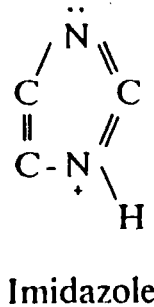
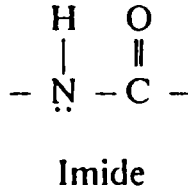
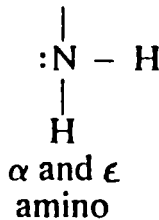
Elle met en jeu deux types de liaisons :

* des liaisons faibles (attraction électrostatique plus ou moins importante, allant des forces de VAN DER WAALS aux liaisons ioniques) qui s'établissent entre les cations métalliques et les groupements chargés négativement (BEVERIDGE, 1984, VOLESKY, 1988) tels que :

- les hydroxyles,
- les carboxyles (paroi algale, peptidoglycane de la paroi des bactéries gram positives),
- les phosphates (lipopolysaccharides et phospholipides de la paroi des bactéries),

* des liaisons plus fortes impliquant les groupements non chargés :

- liaisons covalentes,
- liaisons de coordinance (CRIST *et al*, 1981) avec des groupements du type :



Ces phénomènes passifs ont lieu aussi bien avec les adsorbants que les biosorbants.

A ces réactions, peuvent s'ajouter des phénomènes actifs : la bioaccumulation fait appel à des mécanismes cellulaires tels que les pompes à calcium ou à sodium. Ces systèmes peuvent être "parasités" par d'autres ions métalliques divalents ou monovalents. Cette phase de transfert à l'intérieur de la cellule est beaucoup plus lente que la phase de sorption (KUYUCAK et VOLESKY, 1988, XUE *et al*, 1988).

Une fois à l'intérieur de la cellule, un métal pourra réagir avec les constituants membranaires, cytoplasmiques ou être piégé dans des inclusions cytoplasmiques. Ces réactions sont gouvernées par l'affinité spécifique du métal vis-à-vis de ces constituants : ainsi, un métal à caractère thioloprive peut être piégé par des métallothionéines (protéines riches en groupements S-H).

Bien qu'ils soient moins connus, les mécanismes de fixation des anions métalliques du type chromates ou dichromates, au niveau de la cellule, semblent également être le fait de deux phénomènes, l'un passif et l'autre actif (COLEMAN et PARAN, 1983, BHATNAGAR et COLEMAN, 1984). D'après GREENE *et al* (1986), les réactions entre algues et chrome hexavalent, par exemple, seraient du type électrostatique puisque dépendantes du pH.

3.1 LES PARAMETRES INFLUENCANT LA FIXATION DES METAUX

Les formes physico-chimiques d'un élément dans un milieu donné conditionnent la disponibilité de cet élément, c'est-à-dire sa capacité à être fixé par les supports ou les organismes vivants.

Trois types de facteurs régissent la fixation d'un métal sur un support :

- les propriétés intrinsèques du métal,
- les facteurs du milieu,
- la nature du support.

3.1.1 - les propriétés intrinsèques du métal :

Outre la volatilité du métal, d'autres paramètres influencent le comportement du métal dans le milieu : l'affinité de l'élément pour les ligands organiques peut résulter par exemple de sa liposolubilité, augmentant ainsi sa biodisponibilité. Les métaux de la classe intermédiaire (NIEBOER et RICHARDSON, 1980) sont plus liposolubles et traversent plus facilement les membranes que les éléments du groupe A (SIMKISS, 1983).

3.1.2 - les facteurs liés au milieu :

Les caractéristiques physico-chimiques et la composition du milieu régissent la répartition des formes métalliques (figure 3.1).

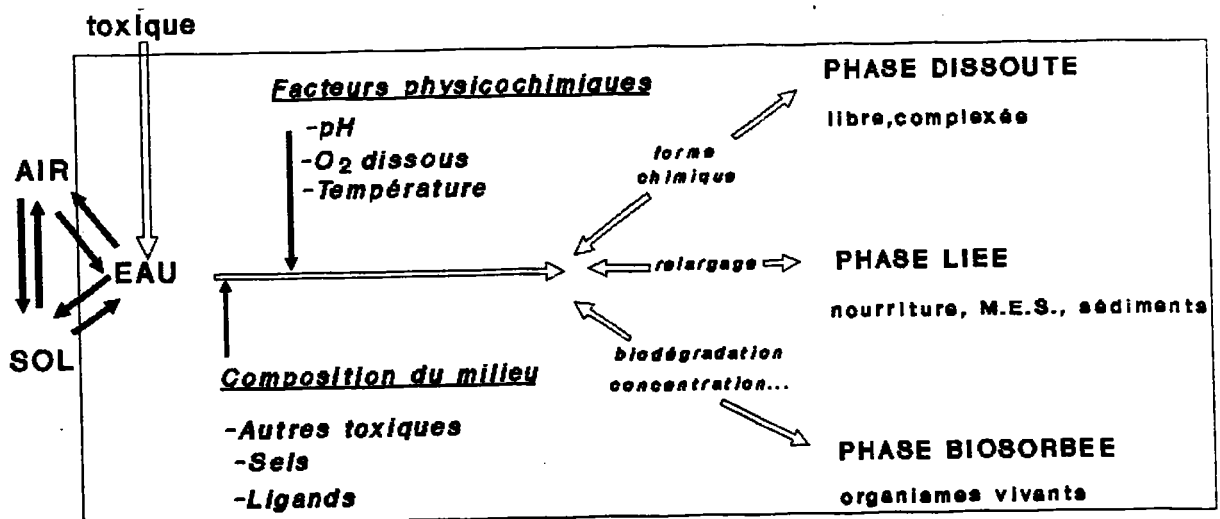


figure 3.1 : influence des facteurs du milieu sur la répartition des différentes formes d'un métal.

3.1.2.1 les caractéristiques physico-chimiques du milieu

Les diagrammes E_h -pH donnant la relation entre le potentiel d'oxydoréduction et le pH laissent présager de la forme métallique présente dans un milieu (HERMANN et NEUMANN-MALKAU, 1985). Les données de POURBAIX (1963) relatives au cadmium et au chrome permettent de déterminer les formes de ces métaux dans l'eau douce. Les tracés ont été réalisés pour des concentrations en métal de $10^{-3}M$ (de l'ordre de 100 mg Cd/l et 50 mg Cr/l) :

- pour le cadmium : en milieu acide et jusqu'à pH 8,4, la forme ionique Cd^{++} est prépondérante. Lorsque le pH devient plus alcalin le métal est complexé sous forme d'hydroxyde (figure 3.2 a);
- pour le chrome :
 - * à partir d'une solution de sel trivalent, l'ion chromique Cr^{+++} n'existe que dans les domaines très acides ($pH < 2,5$), avec l'augmentation du pH, il est rapidement hydroxylé,
 - * le chrome se trouve sous forme hexavalente en milieu fortement oxydant : acide chromique H_2CrO_4 à pH très faible ($pH < 0,75$), dichromates ($Cr_2O_7^{--}$) jusqu'à pH 6 environ, et chromates (CrO_4^{--}) en milieu plus alcalin (figure 3.2 b).

Ces diagrammes montrent qu'une modification de pH ou du potentiel d'oxydoréduction par action d'un agent externe (chimique ou physique) peut conduire à un changement de forme du métal ; ils constituent une première approche dans l'étude de la spéciation des métaux dans les milieux complexes, sachant qu'ils doivent être interprétés en tenant compte de la composition de ces milieux souvent mal déterminée et sujette à variation.

Il est difficile de dissocier le pH, la concentration en oxygène dissous, la température, et d'autres paramètres étroitement liés :

- à température élevée, le gaz carbonique est facilement dissous dans l'eau (contrairement à l'oxygène) ce qui provoque une diminution du pH. Dans les eaux de surface l'activité photosynthétique implique une production d'oxygène dissous et une consommation de CO_2 conduisant à une augmentation de pH (jusqu'à 11 unités pH par temps chaud).
- le pH des eaux lacustres exposées aux pluies acides est étroitement lié à l'alcalinité du milieu, relation modélisée par SMALL et SUTTON (1986).

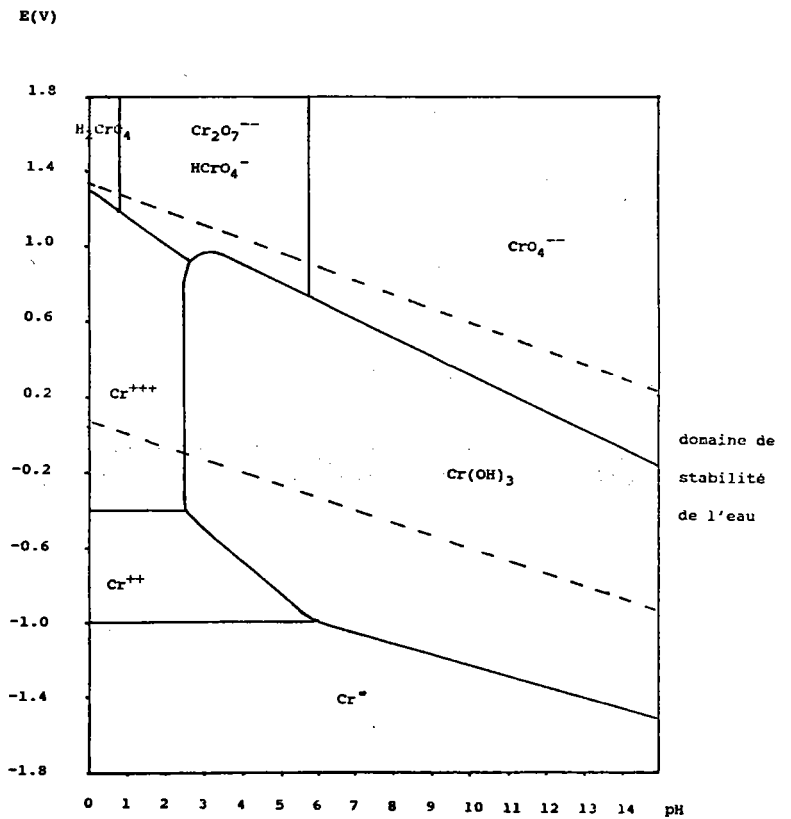
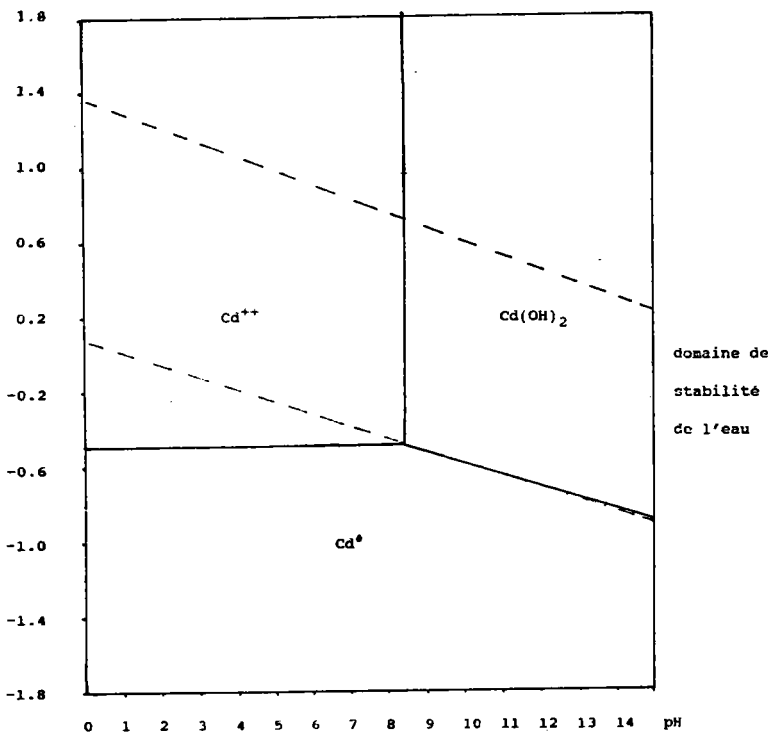


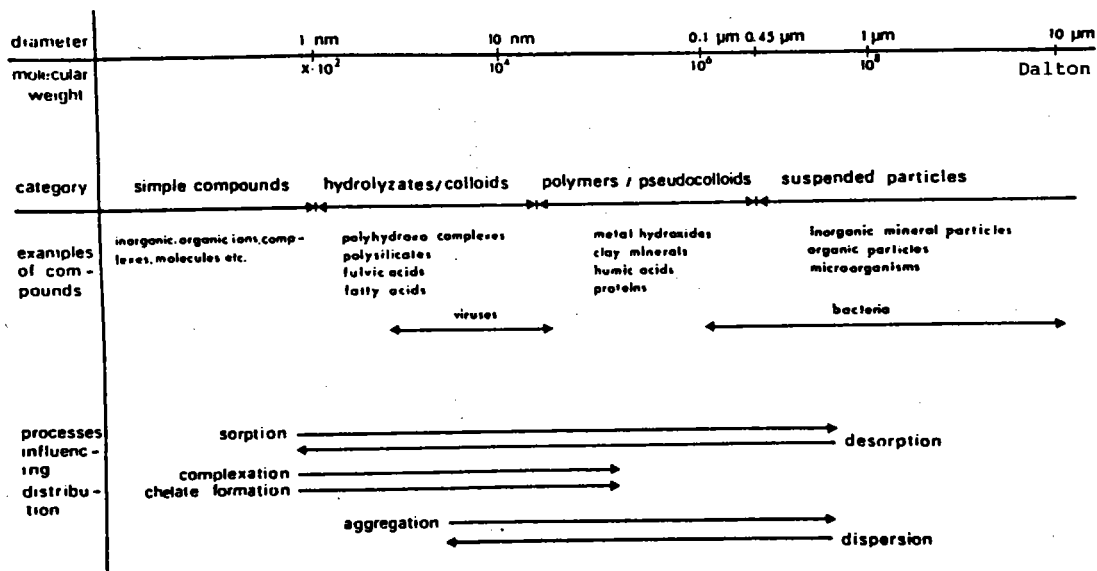
figure 3.2 : diagrammes d'équilibre E_h -pH d'un système métal-eau à 25°C pour une concentration $10^{-3}M$ en métal :

- a - système cadmium-eau,
- b - système chrome-eau en considérant $Cr(OH)_3$

3.1.2.2 la composition du milieu

Comme le montre la figure 3.3, les formes chimiques d'un élément métallique dans un milieu donné résultent d'une compétition entre :

- les réactions chimiques (acide-base, complexation, oxydoréduction) entre le métal et les constituants de la fraction dissoute du milieu (fraction libre ou complexée $\varnothing < 0,45 \mu\text{m}$),
- les phénomènes de surface avec les colloïdes et particules (adsorbants),
- les réactions avec la biomasse (biosorbants).



Association of trace elements with compounds in different size ranges. Transformation processes are indicated.

figure 3.3 : association des éléments traces avec des composés dans les systèmes aquatiques (SALBU, 1987).

a) les réactions avec les constituants du milieu

Les principaux ligands minéraux sont les chlorures, les carbonates, les hydroxydes, les sulfures, les nitrates et les sulfates. La réaction des métaux avec ces ligands va conduire à la formation de composés solubles (libres ou complexés) ou à leur précipitation.

Dans les eaux dulçaquicoles, le cadmium est souvent complexé par les carbonates ou précipité sous forme d'hydroxyde, alors qu'en milieu marin, il est associé aux chlorures (figure 3.4).

Dans l'eau de mer entre pH 7 et pH 9, il n'y a pas de variation de la distribution des formes cadmiées, lesquelles sont représentées à plus de 90 % par des complexes chlorurés (ZIRINO et YAMAMOTO, 1972).

En zone estuarienne, la solubilité du cadmium est inversement proportionnelle à la salinité des eaux (BALLS, 1985).

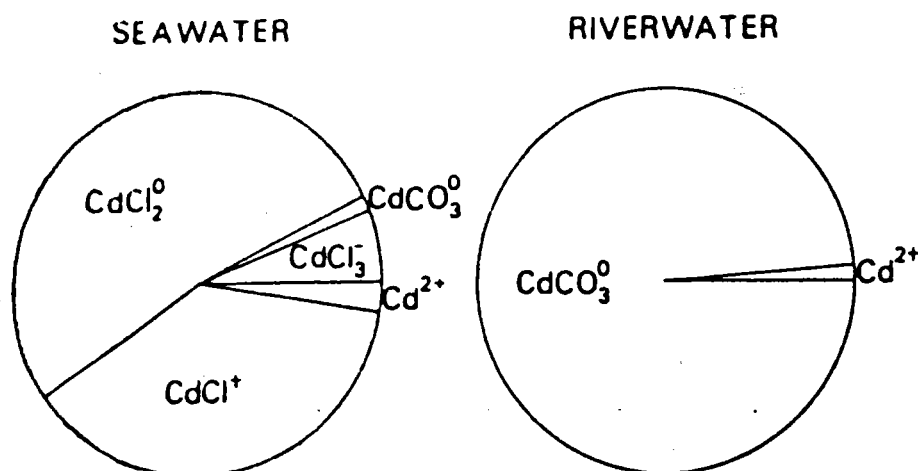


figure 3.4 : spéciation du cadmium en eau douce et en eau salée à 25°C d'après MILLERO (1975), cité par COOMBS (1979).

En milieu naturel, le chrome se trouve rarement sous forme soluble : dans l'eau douce, il est surtout adsorbé au niveau des particules, et en milieu marin, ce sont les formes hydroxylées qui prédominent (FÖRSTNER et WITTMANN, 1983).

Pour un composé MX_n (M représentant le métal), il y a précipitation lorsque le produit de solubilité K_S ($K_S = [M^{n+}] * [X^-]^n$) est dépassé. D'après le tableau 3.I, il apparaît en règle générale que les sulfures sont moins solubles que les carbonates et hydroxydes ($-\log K_t$ très élevé) ; les hydroxydes ferriques et chromiques sont également peu solubles.

Tableau 3.I : Logarithmes négatifs des produits de solubilité d'hydroxydes, de carbonates et de sulfures métalliques (pH 7, $t^\circ = 25^\circ C$) d'après SILLEN (1964) et KRAUSKOPF (1967), cités par FÖRSTNER et WITTMANN (1983).

Hydroxydes	$-\log K_T$	Sulfides	$-\log K_{sp}$	Carbonates	$-\log K_s$
Mn(OH) ₂ (aged)	10.9	MnS (pink)	9.6	MnCO ₃	10.2
Mn(OH) ₂ (cryst.)	12.7	MnS (green)	12.6		
Cd(OH) ₂ (aged)	14.4	CdS	27.8	CdCO ₃	11.3
Fe(OH) ₂ (aged)	15.1	FeS	17.2	FeCO ₃	10.5
PbO + H ₂ O (red)	15.3	PbS (galena)	27.5	PbCO ₃	13.1
Co(OH) ₂ (blue)	14.2	CoS (alpha)	20.4	CoCO ₃	12.8
Co(OH) ₂ (pink, aged)	15.7	CoS (beta)	24.7		
Zn(OH) ₂ (amorphous)	15.5	ZnS (wurtzite)	21.6	ZnCO ₃	10.8
ZnO + H ₂ O (aged)	16.8	ZnS (sphalerite)	23.6		
Ni(OH) ₂ (active)	14.7	NiS (alpha)	18.5	NiCO ₃	6.9
Ni(OH) ₂ (aged)	17.2	NiS (gamma)	25.7		
CuO + H ₂ O (active)	19.7	CuS	36.1	CuCO ₃	9.6
CuO + H ₂ O (tenorite)	20.5	Cu ₂ S	48.0	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	33.8
HgO + H ₂ O (red)	25.4	HgS	52.4		
Cr(OH) ₃ (aged)	37.4				
Fe(OH) ₃ (aged)	39.1				

Les modèles de prédiction des espèces chimiques dans un milieu donné sont généralement établis en tenant compte d'un nombre limité de paramètres et font abstraction de la présence de ligands organiques.

Les ligands organiques sont principalement des acides fulviques et humiques mais également des acides gras ou aminés, d'autres molécules d'origine naturelle (tannins, alginates,...) ou des molécules synthétiques.

Parmi les substances humiques, polymères hétérogènes de poids moléculaire compris entre 700 et 200000 et constitués d'un coeur hydrophobe et d'une enveloppe hydrophile, les acides humiques et fulviques interviennent dans la plupart des phénomènes de complexation, les premiers étant moins solubles que les seconds (HÖPNER et ORLICZEK, 1978, cités par FÖRSTNER et WITTMANN 1983). Ils sont naturellement présents dans les eaux à des concentrations de 1 à 5 mg/l (NEUBECKER et ALLEN, 1983). Pour quatre acides issus de sédiments marins ou estuariens, des concentrations de $0,3 \cdot 10^{-3}$ à $1,3 \cdot 10^{-3}$ mg de Cadmium/g d'acide ont été mesurées (RASPOR et al, 1984). Ces acides forment avec les métaux des complexes stables ; la part de métal lié à ces ligands semble cependant mineure par rapport à celle liée aux ligands minéraux comme les hydroxydes de fer ou de manganèse (LAXEN, 1983, ASTRUC et PINEL, 1985).

b) les réactions avec la fraction particulaire

En milieu aquatique, les principales réactions mises en jeu entre les particules et les espèces métalliques sont :

- la complexation,
- l'échange d'ions,
- la physisorption.

La nature des particules joue un rôle important : les structures sédimentaires les plus riches en matière organique, telles les schistes argileux, sont préférentiellement le siège d'adsorption de micropolluants minéraux (PETERSON et ALLOWAY, 1979).

La granulométrie du sédiment est également un paramètre à considérer : la surface spécifique est d'autant plus grande que les particules sont plus fines, ce qui peut expliquer la forte capacité de fixation des argiles (ARAUJO et al, 1988). KEMPTON et al (1987 a) ont montré que les métaux se fixaient préférentiellement aux fines particules minérales (diamètre $\varnothing < 35\mu\text{m}$) des boues de station d'épuration.

L'augmentation de la teneur de matières en suspension des boues de station provoque une augmentation de la fixation du chrome et du cadmium par adsorption (KEMPTON et al, 1987 b).

Des phénomènes physiques et/ou chimiques peuvent modifier l'équilibre entre les phases solides et liquides d'un écosystème.

- les phénomènes chimiques permettant une remobilisation des métaux adsorbés sur les particules et les sédiments sont liés aux paramètres cités précédemment :

- * augmentation de la concentration en sels, représentée par la force ionique (compétition avec les cations alcalins ou alcalino-terreux),
- * augmentation des concentrations en agents chélatants (complexes solubles et stables avec les cations),
- * diminution du potentiel d'oxydoréduction, en zone profonde ou en milieu eutrophe (disparition des formes hydroxydes),
- * diminution du pH (dissolution des carbonates, des hydroxydes,...) ou augmentation de CO₂.

- Parmi les phénomènes physiques naturels provoquant un remaniement du milieu, citons par exemple le turnover lié aux cycles thermiques des lacs et étangs des régions tempérées ; l'eau a une plus forte densité à 4°C (température du fond des lacs) et, lors d'un changement de saison, il se produit un mélange des eaux de surface et de celles du fond accompagné d'un mélange des matières en suspension.

La bioturbation due aux organismes fouisseurs provoque un remaniement des couches de sédiments.

Le vent et les tempêtes sont également susceptibles de perturber l'équilibre entre les deux phases.

- Les activités humaines peuvent agir physiquement sur l'organisation d'un écosystème aquatique. A titre d'exemple, pour la pêche en mer, la récolte massive d'appâts (Arenicola marina) dans les sédiments d'une zone intertidale du nord-est de l'Angleterre a provoqué une libération importante des métaux ; la teneur en cadmium de l'eau intersticielle a été multipliée par 5, celle des sédiments à l'interface par 1,5 (HOWELL, 1985).

c) les réactions avec la biomasse

La fraction biosorbée dépend des formes chimiques de l'élément dans le milieu et des capacités de fixation (sorption et accumulation) des organismes vivants. Celles-ci s'expliquent par les facteurs physiologiques intrinsèques tels que la constitution de la paroi cellulaire, le métabolisme et le stade de développement, le niveau trophique et le mode de vie de l'organisme : les organismes fouisseurs renferment toujours des concentrations en métaux nettement plus élevées (10 $\mu\text{g Cr/g}$) que celles trouvées dans les espèces aquatiques (mollusques, poissons, copépodes) du même écosystème (<2 $\mu\text{g Cr/g}$; FUKAI et BROQUET, 1965).

L'ensemble de ces facteurs influence la biodisponibilité d'une substance et par conséquent sa toxicité. Les effets toxiques résultant de la fraction adsorbée et biosorbée peuvent se traduire par une altération des fonctions membranaires et métaboliques (respiration, photosynthèse, croissance, mortalité) et/ou un phénomène de bioconcentration (figure 3.5).

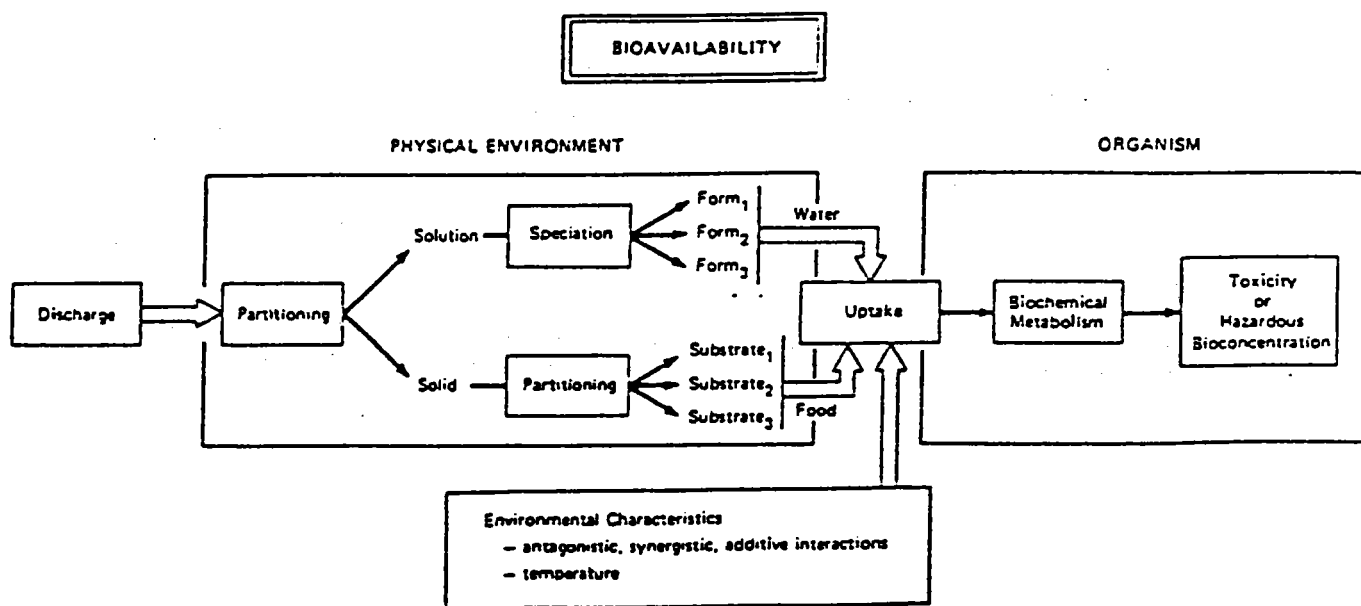


figure 3.5 : facteurs affectant la biodisponibilité des métaux traces d'après LUOMA (1983).

3.1.3 - la nature du support

Ces supports peuvent être des organismes vivants ou morts (biosorbants) ou bien des supports minéraux ou organiques (adsorbants) synthétiques ou d'origine naturelle :

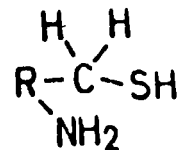
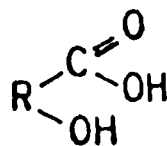
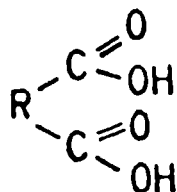
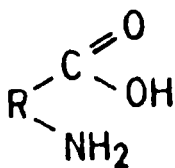
3.1.3.1 les biosorbants

Cette classe regroupe les organismes pluri ou unicellulaires. Les cellules d'algues, de bactéries, de champignons ou de levures, ont fait l'objet de nombreux travaux. La fixation des ions métalliques au niveau de la cellule peut être simplement passive (sorption), mais également active (bioaccumulation) pour les cellules vivantes (VOLESKY, 1988).

La biosorption est surtout liée à la composition chimique de la paroi cellulaire, siège de la plupart de ces réactions, d'où l'emploi du terme générique d'"adsorption" pour caractériser ces phénomènes de surface, même si des phénomènes actifs participent à la fixation des métaux.

La paroi algale présente de nombreux sites potentiels de fixation des métaux : elle est riche en protéines et en polysaccharides (dont les monomères sont principalement des oses neutres comme le rhamnose, le galactose ou le glucose, et des acides uroniques) capables de fixer les métaux par leurs hydroxyles, carboxyles, ou autres groupements nucléophiles tels que S-H, ou NH₂.

Certains sites de la paroi algale sont d'autant plus actifs qu'ils sont porteurs de plusieurs types de groupements pouvant être impliqués dans différentes liaisons (XUE *et al*, 1988) tels que :



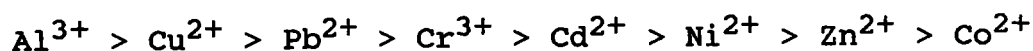
Par ailleurs, les organismes sécrètent des molécules qui peuvent être d'excellents ligands vis-à-vis des métaux. C'est le cas des polyphénols (RAGAN et al, 1979) ou d'autres chélatants d'origine algale (VAN DEN BERG et al, 1979, FISHER et FABRIS, 1982, SIMOES-GONCALVES et LOPES DA CONCEICAO, 1989), mais également celui des exopolysaccharides d'origine bactérienne (RUDD et al, 1984).

Le caractère sélectif des cellules vis-à-vis d'un ion métallique a été souligné dans certains travaux, par exemple :

- affinité de l'algue Sargassum natans pour des anions formés à partir d'une solution d'or : la réaction est lente et impliquerait les groupements aminés ou carbonyles qui fourniraient des sites cationiques à pH très faible (KUYUCAK et VOLESKY, 1988).

- affinité de l'algue Ascophyllum nodosum pour des cations Co^{2+} et du champignon Rhizopus arrhizus pour les cations UO_2^{2+} . Ces réactions sont rapides et encore possibles à pH 4, en raison du très faible point isoélectrique des groupements carboxyles (KUYUCAK et VOLESKY, 1988).

- pour une solution équimolaire en cations métalliques (à pH 4), l'algue Chorella vulgaris présente une affinité décroissante pour les métaux suivants (GREENE et al, 1986) :



3.1.3.2 les adsorbants

3.1.3.2.1 les adsorbants organiques

a) d'origine naturelle

Ce sont principalement des structures d'origine animale :

- La chitine, polymère du N-acétyl-D-glucosamine, est la composante principale des carapaces, de l'exosquelette et des téguments des arthropodes, mais elle est également présente dans les cellules de champignons, de levures filamenteuses ou de diatomées (SUBRAMANIAN *et al*, 1975). Les unités qui la composent sont identiques (figure 3.6), c'est donc un homopolymère qui, à l'état naturel, est associé à des protéines.

Un traitement à la soude concentrée permet une désacétylation plus ou moins poussée de la chitine ; le composé obtenu, le chitosane, est très utilisé dans l'industrie de la photographie, de la cosmétologie, dans le domaine biomédical ou agro-alimentaire.

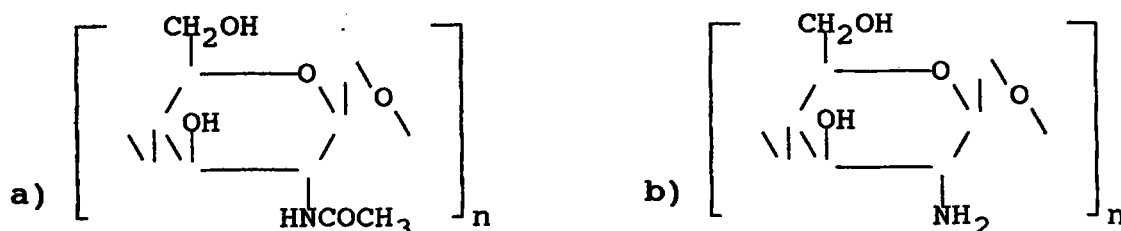


figure 3.6 : monomères de la chitine (a) et du chitosane (b).

La chitine et le chitosane, ainsi que leurs dérivés, ont été étudiés pour leurs propriétés de fixation des cations métalliques par de nombreux auteurs (MUZZARELLI et TANFANI, 1982, SUDER et WHIGHTMAN, 1983, YANG et ZALL, 1984). De meilleures capacités de fixation sont généralement obtenues avec le chitosane qui présente, contrairement à la chitine, des groupements amines libres susceptibles de former des liaisons de coordinance avec les ions métalliques M^{2+} (OGAWA *et al*, 1984, YANG et ZALL, 1984). Leurs performances semblent toutefois très liées à leur origine (NAIR et MADHAVAN, 1982).

Ces polymères ont été testés sous leur forme solide ou colloïdale. Les groupements OH largement représentés dans ces composés semblent très peu impliqués aux pH compris entre 2 et 6. Ils le sont, par contre, aux pH voisins de 7 ; ainsi la phosphorylation des fonctions alcools entraînerait une diminution de la capacité de fixation du cadmium par le chitosane (NISHI et al, 1987).

- La kératine α , substance protéique rigide, insoluble et très riche en cystine (acide aminé contenant des ponts disulfures), est le constituant principal des phanères (ongles, écailles, plumes, laine, poils, cheveux,...).

La kératine se présente sous forme solide, elle est riche en groupements fonctionnels (-S-S-, -COOH, -CONH₂, CONH-, -OH,...); ce support peut être aisément filtré et des dérivations de ces groupements sont possibles pour augmenter la fixation du métal.

La kératine se comporterait comme un échangeur anionique pour les complexes métalliques du type MX₃⁻ ou MX₄⁻⁻, ou cationique pour les ions M⁺⁺ et MX⁺ (M étant un métal divalent et X un halogène). Des réactions de complexation se produiraient entre les groupements terminaux de la protéine et ces mêmes ions métalliques : réactions entre COO⁻ et M⁺⁺/MX⁺ ou entre RNH₃⁺ et MX₃⁻/MX₄⁻⁻ (STEINNES, 1975, KULKARNI et RANE, 1980).

Tous les auteurs s'accordent à noter l'augmentation de la capacité de fixation des kératines après réduction des ponts disulfures et libération de groupements sulfhydriles S-H. C'est pourquoi la kératéine (ou kératine réduite) est utilisée pour l'épuration des effluents, principalement dans le cas d'une pollution mercurielle ; les groupements soufrés présentent en effet une forte affinité pour le mercure (MASRI et FRIEDMAN, 1974, MASRI, 1976, MIYAMOTO et al, 1977, SHINODA et KIKYOTANI, 1978, KULKARNI et RANE, 1980). L'utilisation de la kératine réduite reste cependant un procédé lourd, onéreux et peu adapté à l'épuration des effluents trop chargés.

Les performances des supports testés dépendent, du sel métallique étudié (STEINNES, 1975), mais surtout de la structure de l'adsorbant, étroitement liée à son origine, c'est-à-dire à la nature de l'organisme dont il est issu : âge, sexe, et taille de l'individu (TAN et al, 1985).

De nombreux travaux ont souligné l'importante affinité de la kératine vis-à-vis des ions métalliques. Cette propriété est d'ailleurs utilisée dans le diagnostic toxicologique, les cheveux humains ou les plumes pouvant constituer des indicateurs de contamination par les métaux (WIBOWO et al, 1986, GOEDE et DE BRUIN, 1986, MOON et al, 1986, COSSON et al, 1988). D'après ROBERTS et GREEN (1985), ces indicateurs permettent de faire la part entre contamination interne (métal endogène) et contamination externe (métal exogène).

D'autres substances d'origine naturelle, riches en matière organique, présentent un pouvoir fixateur non négligeable pour les ions métalliques. C'est par exemple le cas de la tourbe, riche en lignine et en cellulose (CHANEY et HUNDEMANN, 1979, GOSSET *et al*, 1986), de l'écorce de noix de coco ou de la balle de riz (BHATTACHARYA et VENKOBACHAR, 1984), de la sciure de bois (SRIVASTAVA *et al*, 1986), des feuilles de thé (TAN et KHAN, 1988) ou de thypha (KRISHNAN *et al*, 1988) qui constituent, comme les résidus de kératine, des adsorbants bon marché.

b) d'origine synthétique

Les résines adsorbantes et chélatantes sont également utilisées comme support organique ; elles sont plus sophistiquées que les résines échangeuses d'ions. Ces polymères de synthèse adsorbent ou piègent les ions métalliques grâce aux groupements spécifiques greffés sur leur squelette : ester acrylique dans le cas de résines adsorbantes, ou groupement iminodiacétique sur un squelette de polystyrène dans celui des résines chélatantes (figure 3.7) :

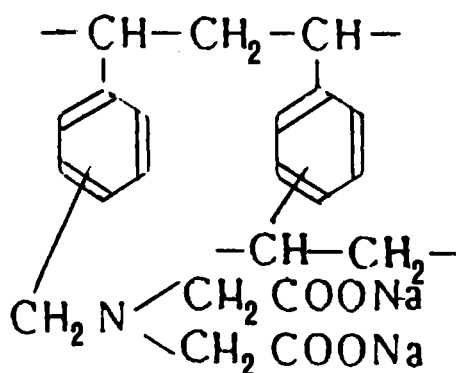


figure 3.7 : composant d'une résine chélatante type iminodiacétate.

3.1.3.2.2 les adsorbants minéraux

a) d'origine naturelle

Les adsorbants minéraux d'origine naturelle appartiennent à deux grandes classes :

- les hydroxydes métalliques : hydroxydes de fer, de manganèse, d'aluminium,... présents dans les roches comme la ferrihydrite ou la goethite (TIPPING et al, 1986), ou dans les sédiments sous forme de nodules (NITTA, 1984),
- les minéraux silicatés principalement ceux de la classe des phyllosilicates dont dépendent les minéraux argileux amorphes du type allophane (CLARK et Mac BRIDE, 1984) ou cristallins dont les plus utilisés sont la kaolinite (SINGH et al, 1988), la montmorillonite (TRAINA et DONER, 1985), et l'illite (COMANS, 1987). La classe des tectosilicates est également bien représentée par les zéolites naturelles comme la clinoptilolite (BLANCHARD et al, 1984).

Les cendres provenant de centrales thermiques, riches en oxydes d'aluminium et de silice, et considérées comme un déchet de l'industrie, se sont révélées efficaces dans la dépollution des effluents (SEN et DE, 1987).

b) d'origine synthétique

Les concentrations naturelles en métaux de certains composés minéraux ont suscité de nombreuses recherches quant à leur utilisation en dépollution et à la synthèse d'adsorbants de structure apparentée :

- hydroxydes métalliques (BENJAMIN, 1983, KUO et Mac NEAL, 1984, SLAVEK et PICKERING, 1986),
- minéraux amorphes (CLARK et Mac BRIDE, 1984),
- zéolites (ROSSIN et al, 1982, TAKAHASHI et IMAI, 1983).

Des gels minéraux (SRIVASTAVA et al, 1980) et la calcite (FAUST et SCHULTZ, 1983) ont également été fabriqués dans ce but.

Les supports riches en carbone, comme le charbon actif commercial, présentent de bonnes performances (MAZET et al, 1988). Ceux-ci peuvent être utilisés directement ou après avoir subi un lavage acide pour éliminer les ions calcium ou les cations métalliques qu'ils pourraient contenir.

De nombreuses théories ont été avancées pour expliquer les réactions support/métal :

Les hydroxydes métalliques pourraient se comporter comme des acides à plusieurs fonctions, et présenter selon le pH des sites négatifs ou positifs (HUANG et STUMM, 1973). Dans le cas de ces hydroxydes, les réactions support/cation résulteraient d'attractions électrostatiques (BENJAMIN et BLOOM, 1981). Dans le cas des silicates, les phénomènes de chimisorption (échange d'ions) et de physisorption (attraction électrostatique) semblent prépondérants (MONTIEL, 1985). D'après ABD ELFATTAH et WADA (1981) des essais réalisés sur des sols argileux saturés en calcium ont montré que l'échange d'ions serait le fait de réactions non spécifiques (figure 3.8 a). Des liaisons spécifiques de coordinance n'interviendraient qu'avec les ions métalliques du type Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} (figure 3.8 b) :

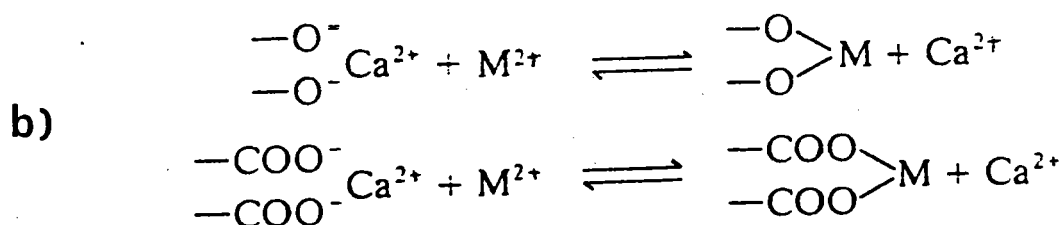
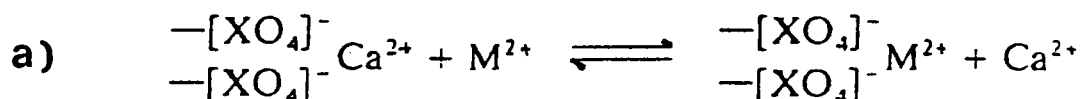


figure 3.8 : réactions possibles entre hydroxydes et cations métalliques (d'après ABD ELFATTAH et WADA, 1981) :

a - échange d'ions

b - liaisons de coordinance

Les charbons quant à eux sont des matériaux très poreux dont la surface spécifique est de l'ordre de 1000 à 1500 m^2/g (contre 300 pour l'hydroxyde de manganèse des nodules, et 20 à 500 pour les hydroxydes métalliques en général) ; ils sont par conséquent le siège d'adsorption physique et/ou chimique importante (Mac KAY et al, 1985).

Ils ont été utilisés pour retenir les complexes anioniques type chromates ou dichromates, (GUPTA et al, 1988, LEE et al, 1989).

3.1.3.3 modélisation

Les modèles les plus utilisés pour caractériser les réactions entre support et métal sont basés sur les phénomènes de surface :

- les modèles d'adsorption de FREUNDLICH ou LANGMUIR utilisés à l'origine pour décrire la fixation sur un support solide de molécules organiques présentes dans une phase liquide ou gazeuse, sont également proposés pour la fixation des ions métalliques sur adsorbants ou biosorbants (KINNIBURGH et JACKSON, 1982, KINNIBURGH et al, 1983, XUE et al, 1988).

Les isothermes de FREUNDLICH (1) ou de LANGMUIR (2) peuvent être linéarisées, la première dans le plan $\{\log q_{eq}, \log c_{eq}\}$ et la seconde dans le plan $\{1/q_{eq}, 1/c_{eq}\}$. Ces transformations permettent de déterminer leurs constantes caractéristiques. Le modèle de LANGMUIR, contrairement à celui de FREUNDLICH, est linéaire à faible concentration et donne la capacité de fixation maximale (q_{max}) à forte concentration.

Tableau 3.II : équations des isothermes de FREUNDLICH et de LANGMUIR linéarisées.

	ISOTHERME	LINEARISATION
(1) FREUNDLICH:	$q_{eq} = k \cdot c_{eq}^{1/n}$	$\log q_{eq} = \log k + \frac{1}{n} \cdot \log c_{eq}$
(2) LANGMUIR :	$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot K \cdot c_{eq}}{1 + K \cdot c_{eq}}$	$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K \cdot q_{max}} \cdot \frac{1}{c_{eq}}$

avec q_{eq} : quantité de métal fixé à l'équilibre par masse de support (en meq/100g),
 c_{eq} : concentration de métal dans la solution à l'équilibre (en meq/l ou en mol/l)
 $1/n$, K et k : constantes

D'autres modèles ont été utilisés :

- l'échange d'ions pour la fixation du cuivre et du cadmium sur Chlorella pyrenoidosa (SLOAN et al, 1985).
- Un modèle plus complexe Métal/Ligand/Surface a été proposé par BENJAMIN et LECKIE (1981 et 1982). Ce modèle fait intervenir l'affinité du métal pour un support donné en milieu liquide.

De nombreux procédés utilisant ces supports (adsorbants ou biosorbants) ont été utilisés en batch ou en continu, à l'échelle pilote ou en vraie grandeur. L'association de plusieurs d'entre eux a même été réalisée pour en optimiser les rendements (PANDAY et al, 1986).

Des techniques d'immobilisation ont parfois été requises pour les biosorbants (MACKASKIE et DEAN, 1984, LEWISS et KIFF, 1988).

3.2 LES CAPACITES DE FIXATION DES BIOSORBANTS ET DES ADSORBANTS

Une étude bibliographique nous a permis de comparer les performances des biosorbants et des adsorbants minéraux ou organiques vis-à-vis du cadmium. Les critères suivants ont été utilisés :

- Efficacité ou Rendement de fixation (E%) :

$$E\% = \frac{\text{masse de métal fixé (mg)} * 100}{\text{masse de métal introduit (mg)}}$$

Ce critère permet, pour des supports testés en batch, de vérifier si la saturation est atteinte : une valeur proche de 100% laisse supposer que le support pourrait encore fixer des ions métalliques ; par contre, une faible efficacité signifie que, dans les conditions expérimentales retenues, le support est proche de la saturation.

- Capacité de Fixation (C.F. en mg/g) :

$$C.F. = \frac{\text{masse de métal fixé (mg)}}{\text{masse de support (g P.S.)}}$$

La Capacité de Fixation exprime la teneur finale du support en métal. Elle permet d'une part de comparer rapidement des supports testés en batch dans les mêmes conditions, et d'autre part de donner la Capacité maximale de fixation d'un support lorsque la saturation est atteinte.

- Rapport de Concentration :
(R.C. en $\text{mg.g}^{-1}/\text{mg.ml}^{-1}$ ou en ml.g^{-1})

$$R.C. = \frac{C.F. \text{ (mg/g)} * 1000}{c_0 \text{ (mg/l)}}$$

Ce critère exprime l'aptitude du support à concentrer le métal par rapport à la teneur initiale dans le milieu (c_0) ; il permet de juger de l'intérêt de la mise en oeuvre d'un système de fixation.

Dans cette étude bibliographique, les critères E% et R.C. n'ont pu être évalués que lorsque les concentrations en métal utilisées pour les mesures de fixation étaient données par les auteurs.

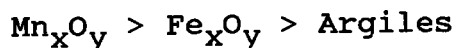
La comparaison des critères de fixation des adsorbants et des biosorbants, effectuée tout en tenant compte des conditions expérimentales propres à chaque étude a permis de tirer les conclusions suivantes :

- en ce qui concerne les biosorbants (tableau 3.III), les meilleures Capacités de Fixation sont obtenues avec les bactéries Citrobacter sp et Rhodothorula sp (100 et 75 mg/g, respectivement) mais également avec le champignon microscopique Rhizopus arrhizus (30 mg/g). Viennent ensuite les algues, les levures et d'autres espèces bactériennes et fongiques.

Les meilleurs Rapports de Concentration ont été obtenus avec Rhodothorula sp, Pseudomonas cepiacia et Chlorella pyrenoidosa avec des valeurs respectives de 152000, 50000 et 30000 ml.g⁻¹ dans le cas d'essais avec des concentrations de cadmium inférieures à 0,5 mg/l.

Les excellents résultats obtenus dans le cas de cellules mortes (SAKAGUCHI et al, 1979) prouvent l'importance des phénomènes passifs dans la fixation du métal ; les résultats sont meilleurs ou inférieurs à ceux obtenus sur les cellules vivantes selon le cas, et vraisemblablement, selon la technique utilisée pour tuer les cellules. L'utilisation de cellules immobilisées s'avère également intéressante à plus d'un titre : elle met à profit les Capacités de Fixation des biosorbants et facilite par ailleurs la séparation des cellules et de la phase liquide à épurer.

- parmi les adsorbants minéraux (tableau 3.IV), ce sont les hydroxydes métalliques et les zéolites qui présentent les meilleures Capacités de Fixation (de 30 à 70 mg Cd/g). Ceci rejoint les observations faites par ABD ELFATTAH et WADA, (1981), DAVIES-COLLEY et al (1984), et AUALIITIA et PICKERING (1987), concernant les Capacités de Fixation des ions métalliques par les adsorbants minéraux :



Les Rapports de Concentration (R.C.) sont globalement plus faibles (800 à 8000 ml.g⁻¹) que ceux des biosorbants ; ils soulignent néanmoins l'intérêt de ces adsorbants qui peuvent être utilisés pour des solutions très chargées en métaux, qui n'auraient pu être traitées par des organismes vivants : par exemple 50 mg Cd/l pour les nodules de manganèse (NITTA, 1984).

Quant aux adsorbants organiques, des Capacités de Fixation très importantes ont été obtenues avec les chitines et chitosanes (jusqu'à 280 mg Cd/g), ainsi qu'avec les kératines et kératéines (jusqu'à 90 mg Cd/g). Ces valeurs sont d'autant plus intéressantes que ces supports ont été testés avec de fortes concentrations en cadmium ($c_0 > 1$ g/l), ce qui explique les faibles Rapports de Concentration obtenus pour ces essais (5 à 800 ml.g⁻¹).

Les adsorbants organiques "bon marché" (écorce de noix de coco, feuilles de thé,...) ont des Capacités de Fixation nettement plus faibles : 0,5 à 30 mg Cd/g.

Soulignons que les supports qui n'exigent pas ou peu de prétraitements sont les plus intéressants car ils rendent le procédé d'épuration plus compétitif d'un point de vue économique.

Tableau 3.III : Performances de fixation du cadmium par différents biosorbants.

BIOSORBANTS	REFERENCE	C ₀ mg/l	C.F. mg/g	R.C. mg/g mg/ml	E (%)	Conditions expérimentales :	
ALGUES							
<i>Chlorella regularis</i>	(V) SAKAGUCHI et al, 1979	10.0	8.0	800	20	cellules tuées à la vapeur technique: microplaque " " " réponse comparable aux R.E.I (cationiques faibles)	
" "	(M) " " "	10.0	12.0	1200	30		
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	(V) HASSETT et al, 1981	0.37	12.0	32000			
<i>Scenedesmus obliquus</i>	(V) " "	0.37	1.3	3600			
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	(V) SLOAN et al, 1985	\	\	2320			
CHAMPIGNONS							
<i>Penicillium notatum</i>	(V) SIEGEL et al, 1983	\	5.0			croissance sur le métal cellules séchées et broyées Capacité maximale (Langmuir) essai en continu sur colonne	
<i>Rhizopus arrhizus</i>	(M) TOBIN et al, 1984	\	30.0				
<i>Aspergillus oryzae</i>	(V) HUANG et al, 1988	1.1	4.8	4200			
<i>Rhizopus arrhizus</i>	(I) LEWISS et KIFF, 1988	1.0	6.0	6000	>96		
LEVURES							
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	(V) NORRIS et KELLY, 1977	22.5	2.2	100	4	Capacité maximale (Langmuir)	
" "	(S) JOHO et al, 1983	56.2	4.0	71			
" "	(R) JOHO et al, 1983	56.2	2.0	35			
" "	(V) HUANG et al, 1988	1.1	0.8	700			
BACTERIES							
issues d'une rivière polluée(A)	RENACLE, 1981	1.0	1.3	1300	53	bactéries libres } essais en film bactérien } continu effluent synthétique à n métaux bouillon synthétique à n métaux	
" " " " (A,I)	RENACLE, 1981	1.0	6.1	6100			
" " " " (A)	RENACLE et HOUBA, 1983	5.0	1.8	360			
<i>Rhodotorula glutinis</i>	(NA) DRAPPEAU et al, 1983	0.5	76.8	152000			essai en continu sur colonne cellules tuées à l'éthanol
<i>Pseudomonas cepiacia</i>	(NA) " "	0.5	25.6	50000			
<i>Citrobacter sp.</i>	(I) MACKASKIE et DEAN, 1984	200.0	100.0	500			
<i>Pseudomonadacee sp.</i>	(V) FLATEAU et al, 1984	1.0	1.5	1500			
" " "	(M) FLATEAU et al, 1984	1.0	0.9	900			

(V) : cellules vivantes

(M) : cellules mortes

(I) : cellules immobilisées

(S) : souche sensible

(R) : souche résistante

(A) : bactéries acclimatées

(NA): bactéries non acclimatées

Tableau 3.IV : Performances de fixation du cadmium par différents adsorbants.

<u>ADSORBANTS</u>	REFERENCE	C ₀ mg/l	C.F. mg/g	R.C. mg/g mg/ml	E (%)	conditions expérimentales
<u>MINÉRAUX:</u>						
<u>hydroxydes minéraux</u> de manganèse (nodules) de fer et de manganèse de fer (synthétique)	NITTA, 1984 TIPPING <u>et al</u> , 1986 SRIVASTAVA <u>et al</u> , 1988 THEIS <u>et al</u> , 1988	50 1	42.0 0.2 71.6 8.2	840 8200	83	nodules bruit de fond naturel Capacité maximale (Langmuir) essais en continu Capacité maximale (Langmuir)
d'aluminium (synthétique)	SRIVASTAVA <u>et al</u> , 1988		31.0			
<u>argiles: illite</u>	COMANS, 1987		0.25			bruit de fond naturel: 0.0003 mg/g
<u>zéolite:</u> clinoptilolite	SEMMENS et MARTIN, 1988		30-40			essais en continu
<u>charbon:</u>	BHATTACHARYA et VENKOBACHAR, 1984	0.5	0.45	900	90	
<u>calcite:</u>	FAUST et SCHULTZ, 1983		0.04			
<u>ORGANIQUES</u>						
<u>kératines</u> laine	MASRI, 1976		33			
<u>kératéines et dérivés</u> laine " (gel) cheveux	MASRI, 1976 MIYAMOTO <u>et al</u> , 1977 TAN <u>et al</u> , 1985	1800	87 5 45	25		traitement au tributylphosphore traitement au β-mercaptoéthanol traitement NaOH/Na ₂ S
<u>chitine</u>	SUDER et WHIGHTMAN, 1983 NISHI <u>et al</u> , 1987	4500	9 33.6	7.5		
<u>chitosane</u>	SUDER et WHIGHTMAN, 1983 NISHI <u>et al</u> , 1987	4500	15.7 280	62		
<u>autres:</u> écorce de noix de coco	BHATTACHARYA et VENKOBACHAR, 1984	0.5	0.4	800	80	
tourbe	GOSSET <u>et al</u> , 1986	1120	5.6	5	25	
feuilles de thé	TAN et KHAN, 1988		31		65	Capacité maximale (Langmuir)
feuilles de Typha	KRISHNAN, 1988	21	6	285	39	

3.3 LE CHOIX DES SUPPORTS

Les performances de certains supports, soulignées dans l'étude bibliographique, ont orienté en partie le choix des biosorbants et des adsorbants utilisés dans nos essais sur la fixation du cadmium et du chrome. D'autres critères d'ordre pratique ou économique ont été également pris en considération comme la facilité et le coût d'obtention du support.

Pour les biosorbants, c'est l'algue Chlorella vulgaris qui a été retenue. Les chlorelles ont donné des Capacités de Fixation atteignant 12 mg Cd/g (SAKAGUCHI et al, 1979, HASSETT et al, 1981). De plus, ces algues unicellulaires présentent l'avantage d'être faciles à cultiver.

Pour les adsorbants, nous avons retenu des supports d'origine biologique dont les performances ont déjà été rapportées. C'est le cas de la chitine ou de ses dérivés, et de la kératine (plumes, poils, onglons). Cette dernière présente l'intérêt d'être peu onéreuse puisqu'elle n'est qu'un résidu des usines d'équarissage, le plus souvent recyclée en alimentation animale après hydrolyse. Des échantillons de cheveux ont également été ajoutés aux échantillons de kératine.

Un troisième support de nature protéique, l'osséine, dont les performances n'avaient pas encore été étudiées, a été intégré à cette étude. L'osséine est une protéine fibreuse entrant pour un tiers dans la composition des os ; elle est également présente dans la peau et les cartilages. Obtenue par dégraissage et déminéralisation des os, elle représente une étape dans la fabrication de la gélatine : un long traitement de l'osséine à la chaux permet de la dégraisser et d'éliminer les substances étrangères au collagène (élastine et mucopolysaccharides) ; par cuisson, l'osséine transformée en gélatine (figure 3.9) est utilisée dans le domaine de l'alimentation, de l'industrie pharmaceutique, mais aussi celui de la photographie.

L'osséine "chaulée" et l'osséine "non chaulée" peuvent, du fait de leur richesse en acides aminés laisser supposer qu'elles constitueront un support favorable pour les ions métalliques ; le traitement acide ou basique subi par ces supports peut modifier leur structure et simultanément leur Capacité de Fixation ; il peut en résulter une aptitude spécifique à la fixation des anions ou des cations métalliques.

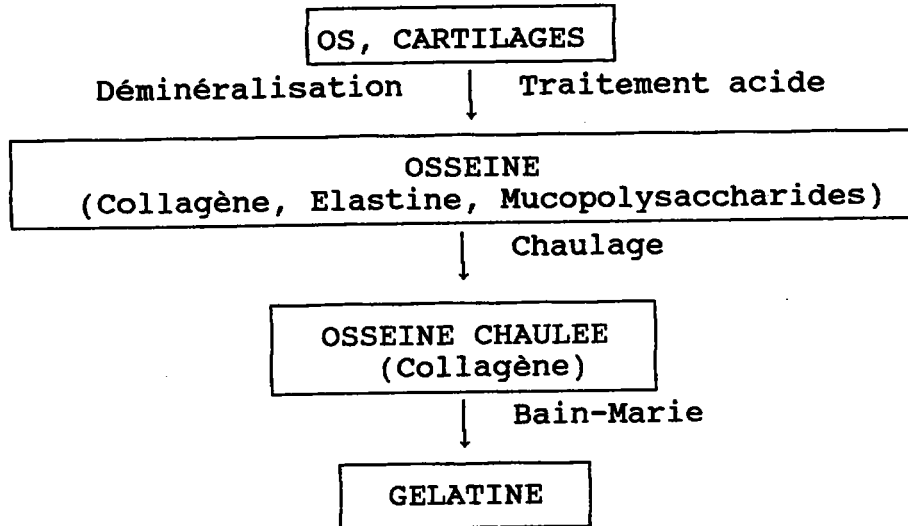


figure 3.9 : Schéma simplifié de la fabrication de la gélatine.

La terre de diatomées, riche en calcaire et utilisée dans les opérations de filtration dans le traitement des eaux, a été incluse également dans l'étude préliminaire, lors des essais en batch. Deux échantillons de mâchefer l'un provenant d'une forge, l'autre d'une chaufferie d'industrie métallurgique ont été également testés. Leur composition minérale et leur porosité permettent de penser qu'ils pourraient être efficaces dans la fixation des ions métalliques.

3.4 LES ESSAIS DE FIXATION DES METAUX

3.4.1 - les techniques de dosages des métaux

Le choix d'une technique analytique pour le dosage des éléments métalliques dépend des objectifs de l'étude :

- les techniques de spectrophotométrie d'absorption atomique (flamme ou four) ou de torche à plasma permettent de doser la totalité du métal présent dans le milieu.

- s'il s'agit de faire la distinction entre les différentes formes du métal, il est préférable de suivre un schéma de spéciation ; de tels schémas sont établis en fonction de l'élément à doser et de la matrice (eau, boue,...). Ils passent par la mise en oeuvre de techniques de séparation physique (filtration, dialyse,...) et chimique (extraction, absorption,...). La figure 3.10 représente le schéma de spéciation du cadmium dans les eaux de rivière proposé par HUYNH-NGOG et al (1988).

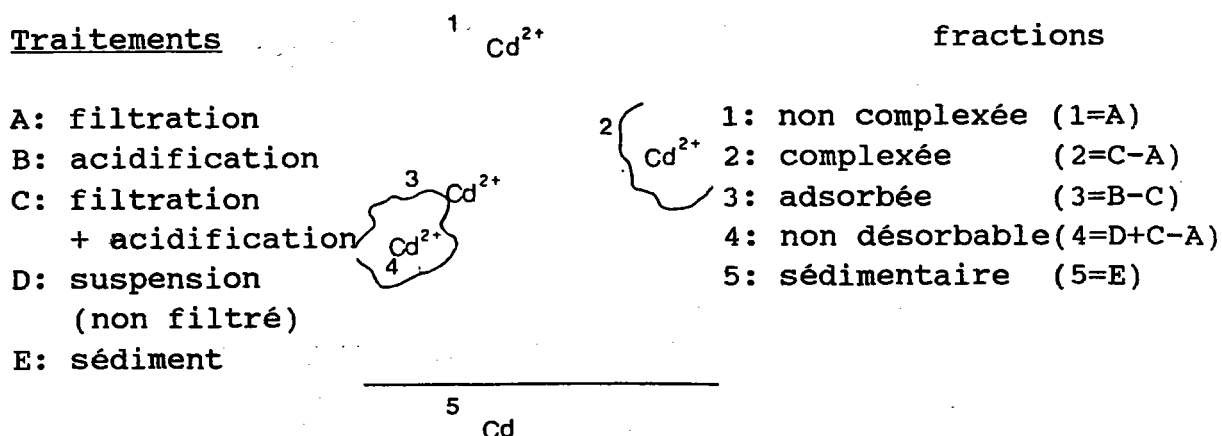


figure 3.10 : schéma de spéciation proposé par HUYNH-NGOG et al (1988) pour le dosage du cadmium en rivière.

Dans le cas du chrome, il est quelquefois nécessaire de distinguer chrome trivalent et chrome hexavalent, compte tenu de leurs spectres de toxicité spécifiques ; on utilise généralement une méthode différentielle.

Soulignons que pour de faibles concentrations, les risques de contamination des échantillons (ou des fractions) sont importants, c'est pourquoi des techniques de concentrations sont fréquemment employées. De telles erreurs peuvent se traduire par de mauvais bilans analytiques.

L'objectif de notre étude était de déterminer, pour un temps de contact donné, la Capacité de Fixation d'un support (qu'il s'agisse d'un adsorbant ou d'un biosorbant) vis-à-vis du cadmium ou du chrome ; nous avons choisi une méthode de dosage du métal total : la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique de flamme applicable au dosage de fortes concentrations en métaux ou dans certains cas, la torche à plasma (dosages réalisés au Service Analytique du Groupement de Recherches de Lacq).

Lorsque le support n'a pas pu être analysé directement, son pouvoir de fixation pour un métal donné a été déduit par différence entre la concentration initiale et la concentration finale de la solution métallique après un temps de contact déterminé.

En S.A.A. de flamme, les métaux sont dosés dans les conditions suivantes :

	Chrome hexavalent	Cadmium
longueur d'onde (nm)	357.9	228.8
fente (nm)	0.7	0.7
débit d'air (l/min)	10.0	10.0
débit acétylène (l/min)	3.8	2.0

3.4.2 - l'expression des résultats

Les critères de fixation des supports étudiés sont calculés de la manière suivante :

- pour les essais en batch, une quantité X de support est mise en contact avec un volume V d'une solution toxique de concentration initiale c_0 (en mg/l) ; des prélèvements de volume v sont réalisés en cours d'expérience.

La Capacité de Fixation du métal par le support peut être déterminée :

* par dosage direct dans les échantillons de support,
* ou par la formule suivante proposée à partir de la diminution de concentration du surnageant pendant la durée d'exposition :

$$\text{C.F. (mg/g)} = \frac{\sum_{j=0}^{n-1} (c_j - c_{j+1}) * (V - [j*v])}{X} \quad (3)$$

avec n : nombre de prélèvements de volume v
 c_j : concentration en métal dans le surnageant du $j^{\text{ième}}$ prélèvement (mg/l)
 V : volume de solution toxique (l)
 X : masse de support (g P.S.)

Le Rapport de Concentration (R.C.) et l'Efficacité (E) sont calculés à partir de cette donnée :

$$\text{R.C. (ml/g)} = \frac{\text{C.F.} * 1000}{c_0} \quad (4)$$

$$E (\%) = \frac{\text{C.F.} * X * 100}{V * c_0} = \frac{\text{R.C.} * X}{V * 10} \quad (5)$$

Si la quantité de support n'a pu être déterminée, l'efficacité E (%) peut être calculée directement d'après la formule :

$$E (\%) = \frac{\left[\sum_{j=0}^{n-1} (c_j - c_{j+1}) * (V - [j*v]) \right] * 100}{V * c_0} \quad (6)$$

- pour les essais en continu, la Capacité de Fixation d'un support, dans le cas où ce critère n'aurait pu être déterminé par dosage direct, est obtenue par intégration graphique et/ou numérique de la courbe [concentration résiduelle en métal de la solution = f(volume passé sur le support)] :

$$\text{C.F. (mg/g)} = \frac{(V * c_0) - \int_{k=0}^{n-1} (c_k + c_{k+1})/2 * (V_{k+1} - V_k)}{X} \quad (7)$$

avec n : nombre de prélèvements de volume réalisés en sortie du réacteur,
 c_k : concentration en métal dans le surnageant du $k^{\text{ième}}$ prélèvement (mg/l)
 V_k : volume de solution toxique passé sur le support au moment du $k^{\text{ième}}$ prélèvement (l)
 X : masse de support (g P.S.)

Le Rapport de Concentration (R.C.) et l'Efficacité (E) se calculent comme pour les essais en batch (formules 4 et 5). Cependant, si la quantité de support n'a pu être déterminée, le critère E peut être calculé directement d'après la formule :

$$E (\%) = \frac{\left[(V * c_0) - \int_{k=0}^{n-1} (c_k + c_{k+1})/2 * (V_{k+1} - V_k) \right] * 100}{V * c_0} \quad (8)$$

Pour les supports testés en continu, et par analogie avec les résines échangeuses d'ions, les critères suivants pourront être considérés : fuite ionique,
 capacité utile,
 capacité disponible.

La fuite ionique correspond au pourcentage d'ions non fixés par la résine à un instant donné. C'est le rapport $c_{\text{entrée}}/c_{\text{sortie}}$.

La capacité utile se rapporte au fonctionnement du système en continu jusqu'à apparition des ions à éliminer, elle représente la puissance de l'installation.

La capacité disponible est calculée lorsque la teneur en ions de l'effluent est égale à la teneur initiale de l'influent ; ce critère correspond à la Capacité maximale de Fixation dans les conditions opératoires retenues.

CHAPITRE 4

ETUDE DE LA BIOSORPTION DU CADMIUM PAR LES ALGUES

- *LE MATERIEL*
- *LES ESSAIS EN BATCH*
- *LES ESSAIS EN CONTINU*

4 . ETUDE DE LA BIOSORPTION DU CADMIUM PAR LES ALGUES

Deux types d'essais ont été réalisés (Tableau 4.I) en utilisant les algues unicellulaires :

- des essais en batch sur algues libres et immobilisées,
- des essais en continu utilisant des techniques de séparation classiques : la décantation et la flottation.

Tableau 4.I : Essais de biosorption du cadmium.

BATCH	C_0 (mg/l)	V (l)
algues libres	50	0.15
algues immobilisées	10	0.20
SEMI-CONTINU	C_0 (g/l)	V (l)
floculation-décantation	3 à 6	≈3.5
floculation-flottation	3	1.5 à 45

4.1 LE MATERIEL

4.1.1 - le matériel biologique

L'algue Chlorella vulgaris (souche 211/11b, provenant du centre de culture de Cambridge) est cultivée dans le milieu Lefebvre-Czarda (L.C., composition en annexe 1). La mise en suspension des algues est assurée par agitation mécanique (à 150 rpm) pour les erlens de 100 ml, et par bullage d'air (filtré sur 0,22 μ m) pour les ballons de 2 à 3 litres.

Le comptage des cellules algales est réalisé à l'aide du compteur " Coulter ZB Coultronics".

4.1.2 - la substance testée

Le cadmium est utilisé sous forme de nitrate ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck art. 2019). Une solution mère de 1 g/l (exprimé en cadmium) est préparée dans l'eau distillée pour les milieux d'essais.

Les dosages du cadmium sont réalisés en spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A) de flamme sur Perkin Elmer 2380 ou 5100, après acidification des échantillons.

4.2 ESSAIS EN BATCH

4.2.1 - sur algues libres

a) méthodologie :

Une culture algale de 10 jours (volume : 6 litres) est homogénéisée, puis répartie en lots identiques et centrifugée.

Le test consiste à mettre chaque culot algal (représentant un poids sec d'environ 0,5 g d'algues) en contact avec 150 ml d'une solution à 50 mg/l de cadmium dont le pH initial est de $5,0 \pm 0,5$. Les essais sont réalisés en erlenmeyer de 250 ml ; des prélèvements sont effectués après 1 heure et 24 heures de contact après centrifugation à 4000 rpm pendant 10 minutes ; le métal est dosé dans la phase surnageante en S.A.A. de flamme.

b) résultats :

Les résultats de cette expérience sont reportés dans le tableau 4.II :

Tableau 4.II : Fixation du cadmium par les algues libres dans les essais en batch.

MESURES	témoin sans algues	échantillon 1	échantillon 2
C ₀ : t=0 (mg/l)	50.0	50.0	50.0
C ₁ : t=1h "	49.4	10.3	9.4
C ₂ : t=24h "	48.3	8.2	5.9
masse algale (g)	/	0.428	0.536
CRITERES			
C.F. 1h (mg/g)	/	13.7	11.2
C.F. 24h (mg/g)	/	14.05	11.9
R.C. 1h (ml/g)	/	274	224
R.C. 24h (ml/g)	/	281	236
E _{1h} (%)	/	78.2	80.0
E _{24h} (%)	/	80.0	84.5

Les résultats obtenus avec les échantillons 1 et 2 amènent les remarques suivantes :

- la fixation du cadmium est quasi-totale après 1 heure de contact (efficacité E de l'ordre de 80%) la variation de la Capacité de Fixation est négligeable entre 1 heure et 24 heures,
- la Capacité de Fixation (C.F.) est de l'ordre de 13 mg Cd/g algues (P.S.) pour les deux échantillons.

Dans la perspective d'une application à l'échelle industrielle et d'une utilisation en flux continu, il est indispensable de concevoir un procédé permettant une séparation facile du matériau adsorbant et de l'effluent à traiter ; l'immobilisation des cellules algales dans un gel (non soluble en phase aqueuse) semblait pouvoir résoudre ce problème : ce procédé a donc été étudié dans l'essai suivant.

4.2.2 - sur algues immobilisées

Ces essais consistent à étudier les capacités de fixation des algues incluses dans un gel d'alginate. L'intérêt de l'utilisation des algues immobilisées est de permettre une séparation aisée des deux phases en présence : solution cadmique et support adsorbant (algues incluses dans le gel). Un témoin est réalisé avec des billes d'alginate ne contenant pas d'algues.

a) méthodologie :

Une solution d'alginate de sodium (0.55g/100ml L.C.) estensemencée avec une culture de chlorelles (1/10 v/v). Le mélange "algues-alginate" placé dans une ampoule à décanter est versé goutte à goutte dans une solution de chlorure de calcium (0,5 mM ; CaCl₂, Prolabo 22 315 267), où il se gélifie en formant des petites billes (les billes témoin sans algues sont obtenues de la même manière). Les billes sont récupérées et rincées avec le milieu L.C.. Ces opérations sont réalisées sous hotte à flux laminaire de manière à limiter les contaminations externes.

Les billes sont ensuite remises en culture pendant 7 jours en milieu L.C.. Un bullage de la suspension favorise la croissance algale attestée par la coloration des billes qui passe du vert pâle au vert foncé.

Pour les essais de fixation du cadmium, 200 ml d'une solution à 10 mg Cd/l (pH initial $4,0 \pm 0,2$), sont placés dans une éprouvette de 400 ml. Trois essais sont réalisés simultanément :

- 1: blanc (solution de cadmium),
- 2: témoin alginate (80 billes d'alginate),
- 3: essai algues (80 billes d'alginate+algues).

La mise en suspension de billes pendant le test de fixation du cadmium est assurée par bullage réalisé avec un tube muni d'un fritté à son extrémité et immergé dans l'éprouvette (figure 4.1)

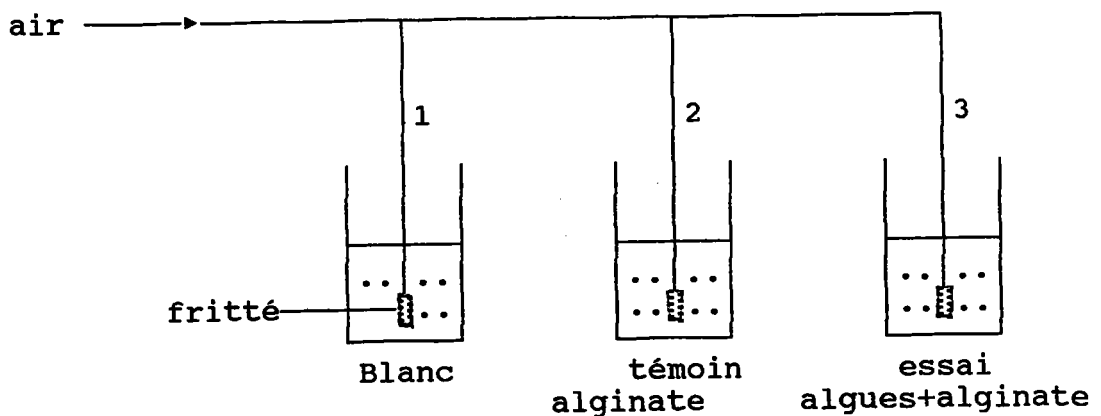


figure 4.1 : montage réalisé pour les essais en batch de biosorption du cadmium sur algues immobilisées.

Après un temps de contact t (t compris entre 0 et 24 heures), 10 ml de solution sont prélevés et dosés après acidification. Le pH est mesuré en fin d'expérience (après 24 heures) dans chaque éprouvette.

résultats

La figure 4.2 représente la diminution des concentrations de cadmium en fonction du temps pour les trois solutions étudiées simultanément.

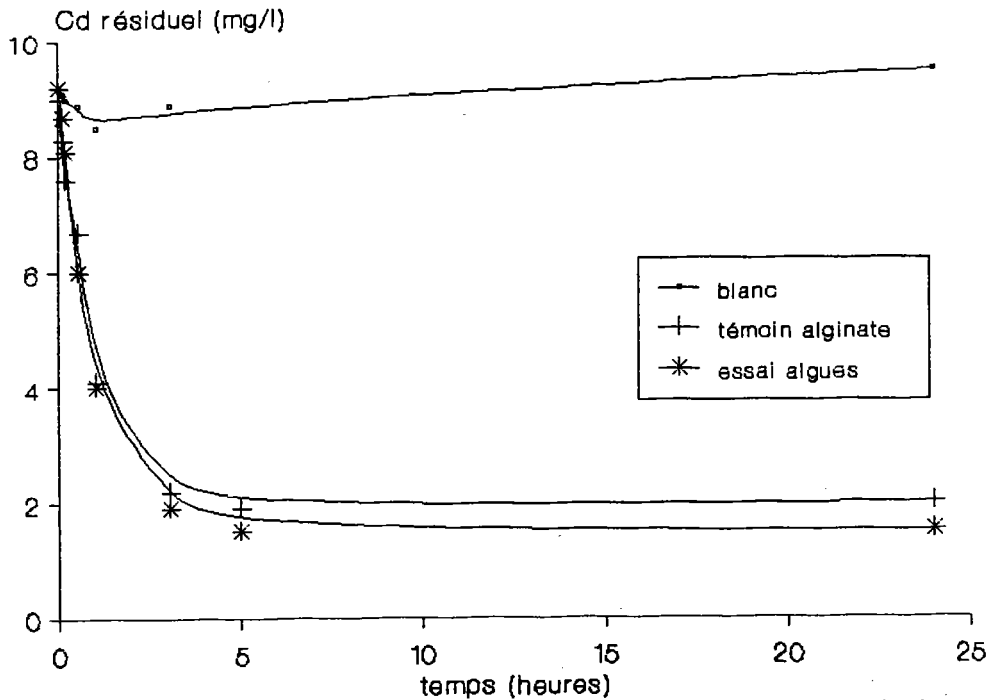


figure 4.2 : essai sur algues immobilisées : suivi de la concentration en cadmium du surnageant.

Cette figure montre que la fixation du cadmium par les billes d'alginate ensemencées avec les algues, et la fixation obtenue avec les billes témoin ne sont pas significativement différentes. Il s'avère que le gel (polymannuronate) utilisé pour l'immobilisation constitue lui-même un matériau très adsorbant qui présente pour le cadmium de nombreux sites de fixation, comme les groupements hydroxyles ou carboxyles. La structure et la nature de ce gel doivent, en plus, limiter la diffusion du cadmium à l'intérieur des billes et le contact du métal avec les algues.

Ces observations remettent en cause le choix du gel et le principe de l'utilisation d'un matériau capable de créer une interface adsorbante entre les algues et le milieu. C'est pourquoi les procédés de floculation ont été étudiés dans la suite pour assurer la séparation des algues de la phase liquide : ces procédés consistent en une agrégation des cellules faisant intervenir des liaisons faibles entre flocculant et cellules. La structure (floc) ainsi créée est ténue voire assez fragile et par conséquent perméable aux ions du milieu.

4.3 LES ESSAIS EN CONTINU

Après floculation des cellules algales à l'aide de chitosane, deux types de séparation algues/solution ont été utilisés :

- la décantation
- la flottation

La phase de floculation est réalisée par l'ajout d'une solution de chitosane (à 0,5% dans une solution d'acide acétique à 1%). La dose de flocculant utilisée pour les tests est de 20 mg/l apportés par 4 ml de la solution acétique pour un litre de culture algale.

4.3.1 - floculation-décantation

a) méthodologie :

Les essais sont réalisés à l'aide d'un décanteur cylindro-conique en verre de capacité maximale 3,4 litres. Différents niveaux de sorties sont prévus sur le décanteur afin de régler la capacité du récipient.

Des prélèvements sont effectués tout au long des essais dans le décanteur (en surface), puis en sortie S. En raison de la présence d'algues dans le prélèvement, celui-ci est centrifugé pendant 10 minutes à 4000 t/min.. Le surnageant est récupéré et dosé en S.A.A. de flamme.

Un premier essai a permis d'évaluer l'efficacité du flocculant (chitosane moyenne viscosité), un second essai, d'optimiser les conditions expérimentales avec un chitosane de forte viscosité.

Les solutions sont amenées dans le décanteur à l'aide d'une pompe péristaltique (Masterflex réf.87365 ou Gilson Minipuls 2. réf.58529). Le mélange (algues/métal/flocculant) est assuré au préalable dans un erlen ou bien directement à l'intérieur du décanteur.

b) essai 1 : Influence du flocculant sur la fixation du cadmium par les algues.

La fixation du cadmium par les algues a été comparée en présence ou non de flocculant. Le mélange (algues/métal/flocculant) se fait dans le décanteur : la solution algale (additionnée ou non de flocculant) et la solution de cadmium sont pompées et amenées dans le décanteur par voies séparées (figure 4.3).

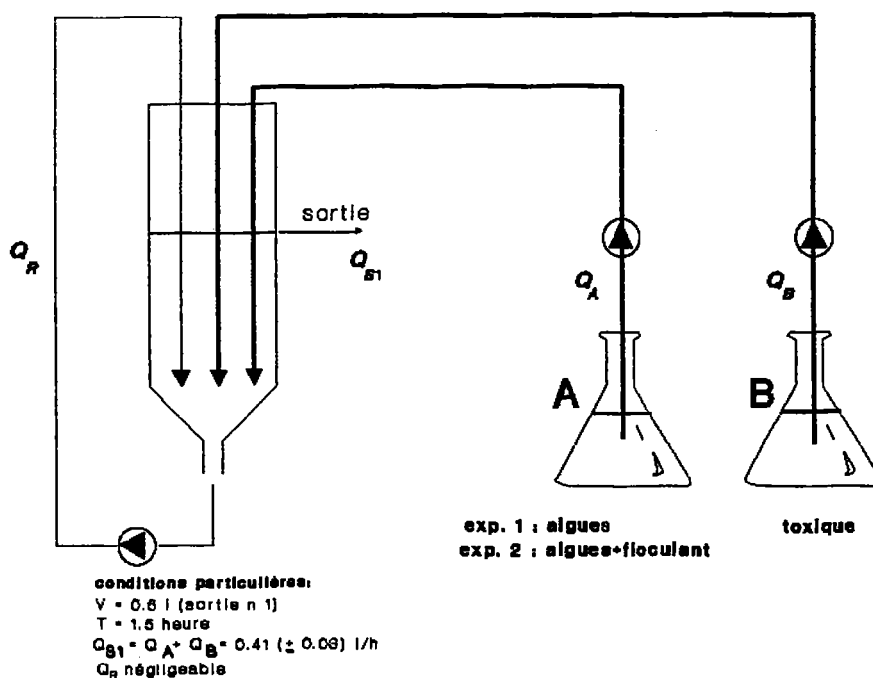


figure 4.3 : montage réalisé pour la biosorption en continu du cadmium par floculation-décantation (essai 1).

résultats de l'essai 1

Les résultats des essais réalisés avec le décanteur de capacité 0,6 l sont résumés dans le tableau 4.III :

Tableau 4.III : Conditions expérimentales et résultats de biosorption en continu du cadmium par floculation-décantation (essai 1).

	EXP. N°1 algues libres			EXP. N°2 algues floculées		
	sol. A	sol. B	sol. A+B	sol. A	sol. B	sol. A+B
<u>CONDITIONS EXPERIMENTALES</u>						
<u>ALIMENTATION</u>						
algues :						
numération (10 ⁶ ϕ/ml)	30.0			23.5		
conc. (g/l)	0.32			0.18		
biomasse (g)	0.8			0.45		
cadmium:						
conc. (mg/l)		15.7	3.35		14.4	3.0
masse Cd (mg)		10.7	10.7		9.5	9.5
solutions :						
volume (l)	2.5	0.68	3.18	2.5	0.66	3.16
pH	8.5	3.7		7.2	3.7	
débit (l/h)			0.41			0.41
τ temps de contact (h)			1.5			1.5
<u>RESULTATS</u>						
<u>SORTIE (valeurs moyennes)</u>						
<u>surnageant :</u>						
pH		8.5			7.5	
conc. Cd (mg/l)		1.4			2.4	
masse Cd (mg)		4.45			7.58	
<u>Bilan Cd :</u>						
Masse entrée (mg)		10.7			9.5	
Masse sortie (mg)		4.45			7.58	
Masse fixée (mg)		6.25			1.92	
C.F. estimée (mg/g)		7.8			4.26	
R.C. estimé (ml/g)		2330			1420	
E efficacité (%)		58.0			20.0	

La comparaison des expériences réalisées avec ou sans agent de floculation montre qu'un meilleur rendement de fixation est obtenu dans l'expérience 1 : la diminution de concentration en cadmium dans le surnageant est plus importante en absence de flocculant (C.F. $\approx 7,8$ mg Cd/g) qu'avec le flocculant (exp. 2 : C.F. $\approx 4,25$ mg Cd/g).

Notons que ces deux expériences n'ont pu être réalisées simultanément, ce qui implique des différences notamment en ce qui concerne les conditions expérimentales : dans la première expérience, la culture algale utilisée est plus dense que dans la seconde.

La différence de pH entre les surnageants des deux expériences est un autre paramètre à considérer : celui-ci est plus élevé en absence de flocculant. Un écart d'une unité pH peut influencer la précipitation de l'hydroxyde de cadmium, dans le domaine de pH considéré (pH 7,5-8,5).

Le mode d'ajout du cadmium peut être mis en cause puisque ce dernier est introduit dans le décanteur après mélange du flocculant à la culture algale.

Nous avons modifié ces conditions dans l'essai 2 : la solution métallique est dans un premier temps mélangée aux algues, la solution de chitosane n'est ajoutée qu'en second lieu.

c) essai 2 : Essais de fixation du cadmium par les algues floculées.

Une seconde série d'expériences a été conduite :

- en ajoutant le chitosane 15 minutes après le mélange entre algues et cadmium (figure 4.4).
- en choisissant une capacité du décanteur plus importante ($V=1,75$ l ; sortie n°3),
- trois expériences ont été réalisées successivement qui se différencient essentiellement par la concentration de la solution de cadmium.

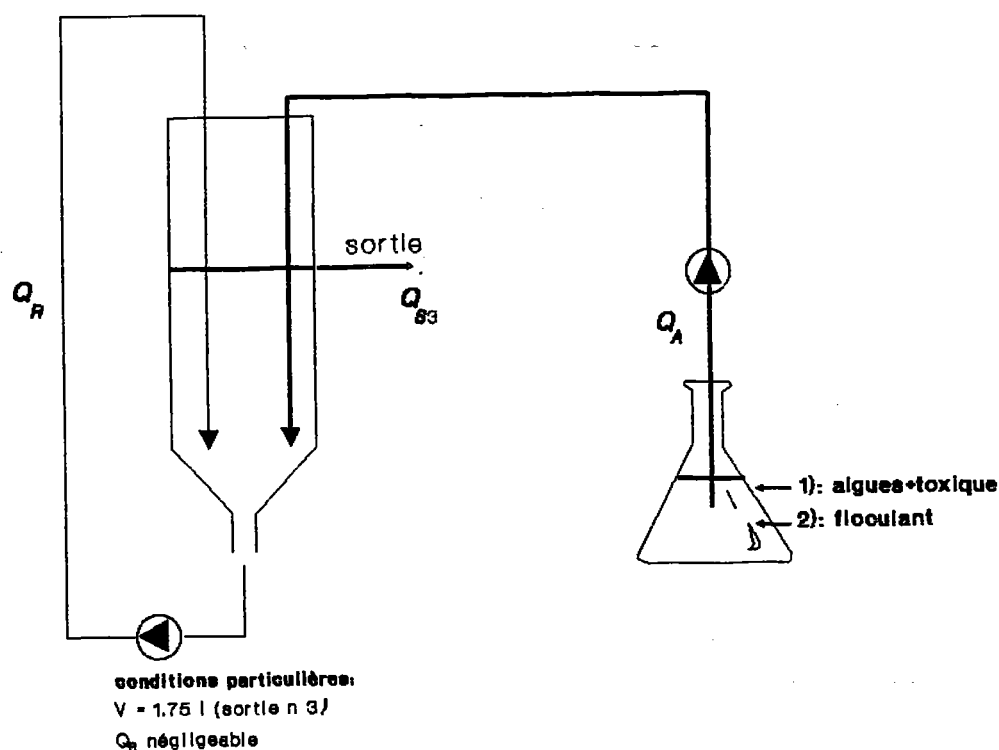


figure 4.4 : Montage réalisé pour la biosorption en continu du cadmium par floculation-décantation (essai 2).

Pour chaque expérience, trois prélèvements sont effectués sur le floc algal par détermination du poids sec de l'échantillon, celui-ci est minéralisé et dosé en S.A.A. de flamme, ainsi que le surnageant à la sortie du décanteur.

La durée du test est de 5 heures pour l'expérience n°1 et de 8 heures pour les deux autres.

résultats de l'essai 2

Les conditions expérimentales ainsi que les résultats des trois expériences effectuées successivement sont reportés dans le tableau 4.IV.

Tableau 4.IV : Conditions expérimentales et résultats de biosorption en continu du cadmium par floculation-décantation (essai 2).

	EXP. N°1	EXP. N°2	EXP. N°3
<u>CONDITIONS EXPERIMENTALES</u>			
<u>ALIMENTATION</u>			
algues :			
numération (10 ⁶ μ /ml)	29.4	42.8	30.4
volume (l)	3.0	3.0	3.0
conc. (g/l)	0.32	0.13	0.25
biomasse (g)	0.97	0.39	0.75
cadmium :			
conc. (mg/l)	19.4	40.5	80.0
volume (l)	0.5	0.5	0.25
masse Cd (mg)	9.7	20.2	20.0
solutions :			
volume total (l)	3.5	3.5	3.25
conc. Cd théorique (mg/l)	2.77	5.77	6.15
débit (l/h)	0.72	0.44	0.44
τ temps de contact (h)	2.4	4.0	4.0
durée expérience (h)	5.0	8.0	8.0
<u>RESULTATS</u>			
<u>SORTIE (valeurs moyennes)</u>			
surnageant :			
conc. Cd (mg/l)	0.34	2.37	2.89
masse Cd non fixée (mg)	1.19	8.29	9.39
pH final	/	7.3	7.15
floc :			
C.F. mesurée (mg/g)	7.73	14.74	8.65
R.C. estimé (ml/g)	2800	2550	1400
Masse fixée (mg)	7.5	5.75	6.48
E efficacité (%)	77.3	28.5	32.4
Bilan Cd :			
η : $\frac{\text{Cd surn} + \text{Cd floc}}{\text{Cd entrée}}$ (%)	90	70	80

Les Capacités de Fixation obtenues pour cet essai se situent entre 7.7 et 14.7 mg Cd/g. Ces valeurs sont proches de celles obtenues dans l'essai 1 sans flocculant (7.8 mg Cd/g). L'augmentation de volume utile du décanteur, et par conséquent, du temps de contact, peut expliquer cette amélioration.

Les différentes conditions appliquées aux expériences 1, 2, et 3, montrent l'importance du temps de contact : les meilleures C.F. sont obtenues avec le débit le plus faible, à volume de réacteur égal (exp 2 et 3).

Si l'on compare les expériences 2 et 3, la plus faible concentration en cadmium, mais aussi, la culture algale plus dense (si l'on en juge par la numération), pourraient expliquer la meilleure Capacité de Fixation de l'expérience 2 (14.7 mg Cd/g). La mesure de la biomasse algale (par détermination du poids sec) nous semble présenter des erreurs par défaut pour cette expérience : on n'observe pas d'adéquation entre mesure du poids sec et numération initiale. Cette erreur pourrait expliquer la faible valeur de l'efficacité du système calculée à partir du poids sec.

Le bilan massique en cadmium η nous paraît relativement satisfaisant (η : 70 à 90%) si l'on considère qu'il s'agit d'un système biologique et qu'un nombre important d'opérations a été effectué, tant sur les surnageants que sur le floc (centrifugation, dilutions,...) .

4.3.2 - floculation-flottation

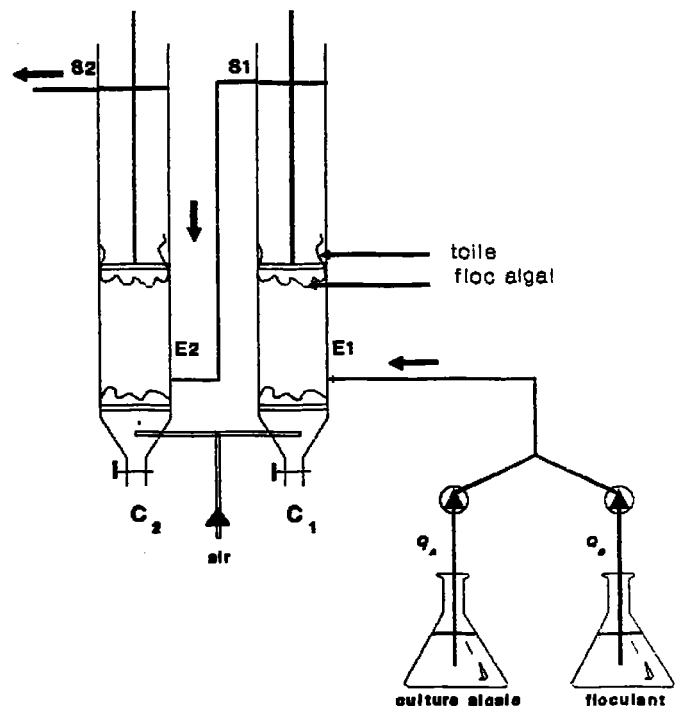
a) principe

Il s'agit de préparer un floc algal qui sera utilisé dans un deuxième temps pour la fixation du cadmium.

Le système est constitué de deux colonnes montées en série, alimentées en parallèle par un flux ascendant des solutions de culture algale (solution A) et de flocculant (chitosane en solution : solution B). La formation du floc est réalisée à l'intérieur du réacteur (*) par l'apport direct de chitosane, et la flottation est assurée par un léger bullage.

Les deux solutions sont mélangées avant leur arrivée dans une première colonne ($h=300$, $\varnothing=40$). L'air arrive par le bas de cette colonne au travers d'un fritté, et les microbulles assurent la flottation du floc algal qui s'épaissit progressivement et se trouve retenu en haut de la colonne par un filtre grossier (toile à bluter, fixée autour d'un disque de Téflon). La phase surnageante est envoyée en bas de la seconde colonne (identique à la première) où se poursuit la floculation des algues non piégées par le premier filtre (figure 4.5).

figure 4.5 : montage réalisé pour la biosorption en continu du cadmium par floculation-flottation.



(*) le temps de contact à l'intérieur des tubes d'arrivée est court et ne permet que d'amorcer la floculation.

Les essais de fixation du cadmium en continu sont réalisés en alimentant les deux colonnes (flux ascendant) par une solution métallique à 3 mg Cd/l environ ; le bullage assure l'oxygénation du milieu.

Des fractions de surnageant sont prélevées pour le dosage du cadmium en sortie de la colonne 2, ou directement en haut de la colonne 1.

b) méthodologie :

- préparation du floc

Les caractéristiques des deux solutions sont les suivantes :

- A: culture algale de 9 jours :
 - * $v=5$ litres
 - * $\text{pH}=9,0 \pm 0,2$
 - * numération cellulaire : $17,7 \times 10^6$ cellules/ml
 - * poids sec estimé pour 2,5 litres de culture (P.S.):
 $0,5 \leq \text{P.S.} \leq 0,8\text{g}$
 - * $Q_A = 0,3$ l/h (Masterflex)
- B: solution de chitosane à 0,5% :
 - * dose de flocculant utilisée :
4 ml/l de culture algale
 - * La solution B est amenée par une pompe Gilson qui fonctionne par à-coups (Q_B négligeable)

Durée de l'expérience : 8 heures

Débit total d'alimentation : $Q_T \approx Q_A$

Ces conditions permettent d'obtenir rapidement un floc algal stable facilement séparé du milieu (diminution de 93% de la densité optique de la culture algale en sortie de colonne 2 au bout de 8 heures). Le floc se rassemble à deux niveaux dans la colonne :

- sur le fritté en bas de la colonne,
- sur la toile fixée autour du disque de Téflon.

De manière à équilibrer le système, on fait passer dans les colonnes du milieu L.C. à très faible débit avant les tests d'intoxication. C'est ce floc stable qui sera utilisé pour les trois essais de fixation en continu.

- essais de fixation du cadmium en continu

Trois essais ont été effectués dans des conditions expérimentales différentes (tableau 4.V), et à plusieurs semaines d'intervalle.

Les volumes de solution métallique sont de 1,5 litres pour le premier essai et de 3 litres pour le second, les débits étant respectivement de 0,3 et 0,25 l/h.

Dans le troisième essai, nous avons cherché à favoriser la croissance algale dans le floc (paramètre non contrôlé) afin d'améliorer la fixation du cadmium :

- les colonnes sont éclairées artificiellement par des néons Sylvania, l'intensité lumineuse étant de 3500 lux,
- la solution de cadmium est préparée dans le milieu de culture (L.C.) et non dans l'eau distillée,
- le temps de contact est augmenté par diminution du débit d'alimentation (0.15 l/h)
- le pH est mesuré en continu, et des prélèvements de floc sont réalisés avant et après intoxication pour déterminer la Capacité de Fixation du cadmium par les algues floculées.

Tableau 4.V : Conditions expérimentales des essais de biosorption du cadmium par floculation-flottation.

ESSAI	DATE	DUREE	SOLUTION CADMIUM	ECLAIRAGE	DEBIT ALIMENT. (l/h)	VOLUME (l)	TEMPS DE CONTACT (h)
1	15/06	5 h	3 mg/l	lumière du jour	0.3	1.5	1.25
2	24/07	12 h	à pH 6.5 dans H ₂ O		0.25	3.0	1.50
3	du 23/10 au 04/11	13 j	3 mg/l à pH 7.0 dans L.C	néons	0.15	45.0	2.50

c) résultats

essai 1

Ce premier essai limité à 5 litres nous a permis de confirmer l'intérêt d'un floc algal obtenu par flottation pour la séparation des algues et de l'effluent, et pour l'épuration du cadmium.

Après 5 heures d'expérience, la concentration de cadmium (initialement de 3 mg/l) est de 1,3 mg/l en sortie de colonne 1, et de 0,7 mg/l en sortie de colonne 2.

Après intoxication, le remplacement de l'effluent par le milieu L.C. (amené à un débit de 0,02 l/h, en continu pendant 40 jours, jusqu'au démarrage de l'essai 2) n'a pas permis de mettre en évidence une désorption du cadmium.

essai 2

Dans l'essai suivant, un volume plus important d'effluent a été utilisé de manière à observer un début de saturation du floc.

Ce second essai a été réalisé avec le même floc, les prélèvements ont été effectués uniquement en sortie de la seconde colonne.

La figure 4.6 donne la cinétique de fixation du cadmium par le floc algal. Nous obtenons cette fois un début de saturation après 6 heures dans nos conditions d'essais.

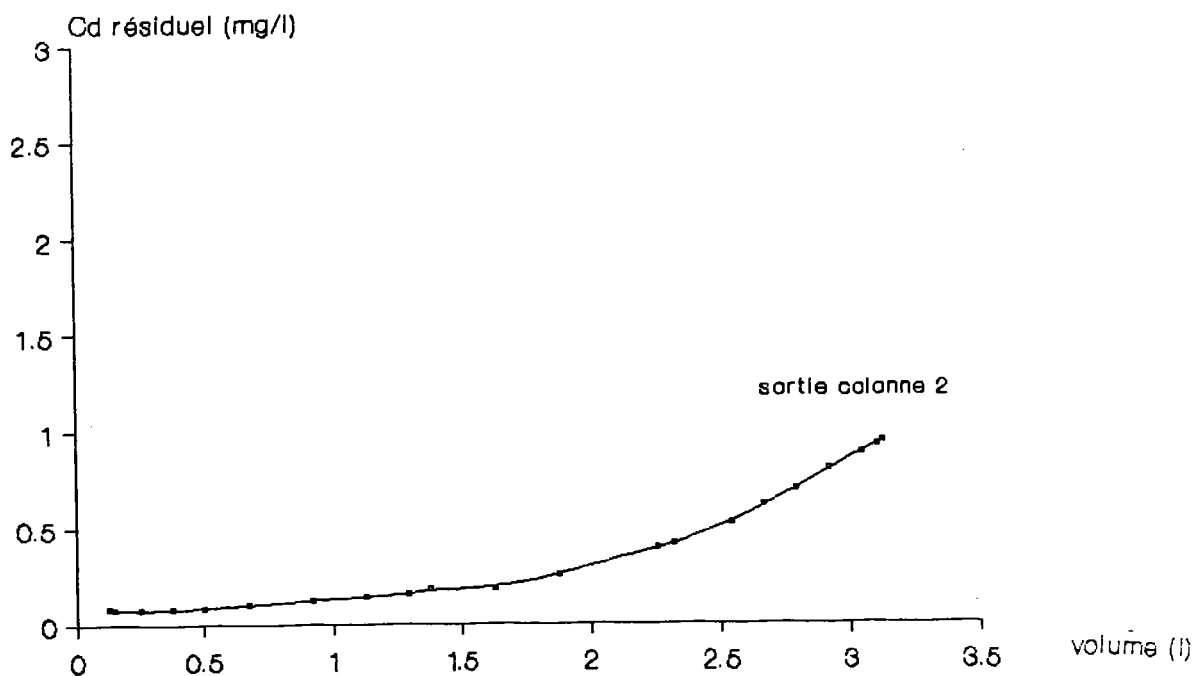


figure 4.6 : suivi de la concentration en cadmium en sortie de colonne 2 (essai 2 ; floculation-flottation)

Les résultats montrent qu'un floc utilisé dans un premier essai peut encore fixer le métal.

Des modifications des conditions expérimentales (éclairage, milieu, temps de contact) seraient souhaitables pour améliorer encore ces rendements.

Pour ne pas créer une déstabilisation du floc (relativement peu important), nous avons évité de prélever des échantillons d'algues floculées pour suivre leur croissance, mesurer la biomasse et leurs Capacités de Fixation du cadmium. Ces prélèvements n'ont été effectués qu'au tout dernier essai.

essai 3

Le troisième essai a été réalisé sur le même floc rendu toutefois plus consistant après une phase de stabilisation de deux mois. Pendant cette phase, le floc a été alimenté par un flux continu de milieu L.C..

Les valeurs du pH mesuré en continu sont restées voisines de 7,5 ($\pm 0,3$) pendant toute la durée de l'expérience.

La courbe de la figure 4.7 montre la cinétique de fixation du cadmium dans les deux colonnes : les résultats sont prometteurs puisque 45 litres d'une solution à 3 mg Cd/l ont pu être épurés avec une efficacité globale de 50% (33% pour la première colonne et 25% pour la seconde).

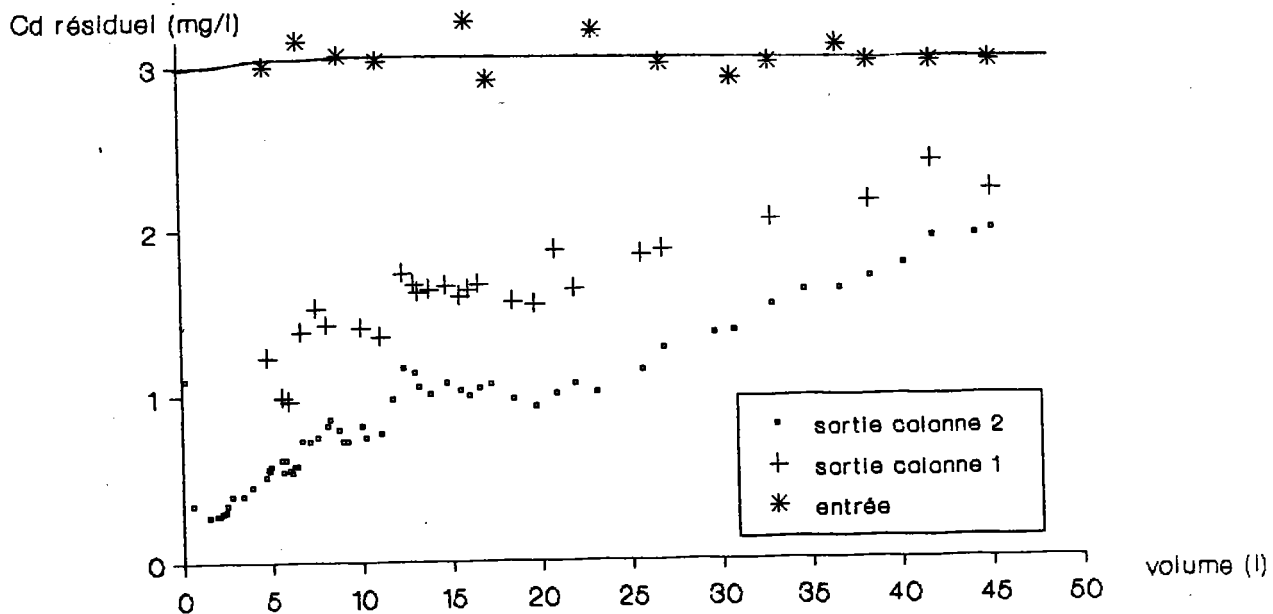


figure 4.7 : suivi de la concentration en cadmium en sortie des colonnes 1 et 2 (essai 3 ; floculation-flottation)

Dans ce troisième essai, le taux de cadmium dans les algues (C.F.) a été mesuré avant et après intoxication (tableau 4.VI).

- avant intoxication, la valeur mesurée de la Capacité de Fixation du floc qui avait déjà servi pour les deux essais précédents est faible (1,5 à 3 mg Cd/g P.S.).

- Après intoxication, le floc de la colonne C₁ contient 60 mg Cd/g P.S. en moyenne (cette première colonne est exposée aux plus fortes concentrations de cadmium) . Quant au floc de la seconde colonne, la C.F. mesurée est de 17 mg Cd/g, ce qui est proche des valeurs obtenues dans les précédentes études.

La modification des conditions opératoires réalisée pour l'essai 3 a permis d'améliorer les capacités d'épuration du floc ; ce système devrait pouvoir être encore optimisé.

Cependant, il faut souligner que la durée prolongée de cet essai a conduit à une modification de l'aspect du floc et de sa coloration qui est devenue moins intense. Les milieux de rinçage ont été analysés : des concentrations atteignant 2 mg/l ont été trouvées, ces valeurs indiquent soit une désorption du cadmium fixé, soit un début de lyse des cellules algales.

Sur la base de données bibliographiques, si l'on considère la Capacité de Fixation moyenne des chitosanes vis-à-vis du cadmium à 20 mg Cd/g, le flocculant choisi utilisé en faible quantité (0.1 g de chitosane pour les deux colonnes) semble contribuer faiblement à la fixation du cadmium par les algues (moins de 5% de la fixation par le floc).

Tableau 4.VI : Valeurs des Capacités de Fixation mesurées avant et après intoxication (essai 3 ; floculation-flottation).

	AVANT INTOXICATION				APRES INTOXICATION						
	COLONNE 1			COLONNE 2	COLONNE 1			COLONNE 2			
M	6.21	6.09	7.61	8.56	4.57	6.13	4.20	9.56	2.41	2.13	1.67
C.F.	1.42	2.30	2.70	1.87	3.28	58.7	60.9	61.1	18.0	16.2	16.5
C.F.±σ	2.14 ± 0.65			2.57		60.2 ± 1.3			16.9 ± 1.0		

M : masse algale du floc prélevé (mg)

σ : écart-type des valeurs de C.F

(minéralisation du floc par 0.5 ml HNO₃

Complément à 20 ml en H₂O pour le dosage)

Pour chacun de ces trois essais, nous pouvons estimer les bilans de cadmium et l'efficacité des colonnes (tableau 4.VII).

Ces trois essais nous ont permis de montrer l'intérêt de l'utilisation en continu d'un floc algal pour la dépollution d'un effluent synthétique. Ce système paraît d'autant plus intéressant qu'il semble, dans certaines limites, capable de se régénérer. L'efficacité totale du système (colonnes en série) est comprise entre 50 et 75%.

Au cours du troisième essai, la Capacité de Fixation mesurée est de 60 et 17 mg Cd/g (pour les colonnes C₁ et C₂ respectivement). Pour les deux colonnes, les valeurs de l'efficacité E se sont révélées similaires.

Tableau 4.VII : Bilans en cadmium et efficacités mesurées pour les trois essais de floculation-flottation.

essai	bilan cadmium (mg)		Cd fixé (mg)			E (%)		
	entrée	sortie	C ₁	C ₂	Total	Totale	C ₁	C ₂
1	4.04	1.37	1.70	0.97	2.67	66	42	39
2	8.70	2.12			6.58	75		
3	135.0	67.5	45.0	22.5	67.5	50	33	25

CHAPITRE 5

ETUDE DE LA FIXATION DU CADMIUM ET DU CHROME PAR DIFFERENTS ADSORBANTS

- *LES ESSAIS EN BATCH*
- *LES ESSAIS EN CONTINU*

5 . ETUDE DE LA FIXATION DU CADMIUM ET DU CHROME PAR DIFFERENTS ADSORBANTS

Les adsorbants d'origine biologique retenus dans cette étude sont :

- la kératine,
- la chitine,
- les chitosanes,
- l'osséine.

(la lettre affectée à un adsorbant (A, B ou C) désigne son origine).

Des études comparatives en batch ont été réalisées dans une étude préliminaire et ont servi de screenings pour juger de l'efficacité de ces matériaux.

A la suite de cette première étape, les adsorbants les plus intéressants du point de vue coût/performance ont été retenus dans les essais en continu.

5.1 LES ESSAIS EN BATCH

5.1.1 - conditions expérimentales des essais de fixation

Les Capacités de Fixation des différents adsorbants ont été comparées à l'aide d'essais réalisés en simultané dans des conditions similaires. L'échantillon placé pendant 24 heures au contact de la solution métallique est maintenu sous agitation à 150 rpm. Des prélèvements sont réalisés en cours d'expérience.

5.1.1.1 conditions expérimentales des essais de fixation des cations métalliques : Cd⁺⁺ et Cr⁺⁺⁺

Ces essais ont été réalisés avec 150 ml d'une solution de nitrate de cadmium (Cd(NO₃)₂, 4H₂O, Merck Art.2019) à 10, 50 ou 60 mg Cd/l, ou de nitrate de chrome (Cr(NO₃)₃, 9H₂O, Merck Art.2401) à 50 ou 500 mg Cr/l. Le poids de l'échantillon testé est de 1 ou 10 g.

Le pH initial (pH₀) de la solution de cadmium est de 5,5 (±0,5) celui de la solution chromique est de 4.0. A cette valeur de pH, le métal se retrouve encore théoriquement à l'état libre (Cd⁺⁺ ou Cr⁺⁺⁺).

La durée des essais est limitée à 24 heures, des tests préalables ayant montré que la fixation est négligeable après ce temps de contact.

Les kératines, chitines, chitosanes et osséines ont été d'abord testés avec la solution de cadmium.

Les études de fixation du chrome trivalent ont porté sur trois adsorbants dont les Capacités de Fixation du cadmium s'étaient révélées intéressantes (onglons, osséine "chaulée" et chitosane). Par manque d'échantillon, des essais n'ont pu être effectués sur la chitine.

A ces trois adsorbants, ont été ajoutés trois nouveaux supports dont nous désirions connaître les performances (une terre de diatomées et deux mâchefers, l'un d'origine industrielle et l'autre provenant d'une forge traditionnelle).

Le tableau 5.I résume les conditions expérimentales retenues pour ces essais.

Tableau 5.I : Conditions expérimentales des essais de fixation des ions Cd^{++} et Cr^{+++} par les adsorbants (essais en batch).

	pHo	conc. (mg/l)	t: heure de prélèvement	masse de support	nombre erlens
CADMIUM Cd(II) :					

kératines -poils -plumes -onglons -cheveux chitines (A et B)	5.5 ±0.5	50 (*)	- 1 heure -24 heures	1 g	18

chitine (C) chitosanes (C) osséine (A) - "chaulée" - "non chaulée"	6.1 ±0.1	10 60	-10 minutes -30 minutes - 1 heure - 2 heures -24 heures	1 g	12
CHROME Cr(III) :					

t. de diatomées mâchefer 1 mâchefer 2 onglons osséine "chaulée" chitosane	4.0	0 50 et 500	1 heure 5 heures 24 heures	1 g et 10 g	36

(*) essais réalisés en triplicate

5.1.1.2 conditions expérimentales des essais de fixation des anions métalliques : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$

Ces essais ont été réalisés avec une solution de dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Merck Art.4864) à 10 mg/l. L'osséine (2g) est placée au contact de la solution (V=100 ml dans le premier essai, 150 ml dans le second) dont le pH initial est de 5,8 pour le premier essai et de 4,2, 6,4 ou 9,6. pour le second.

Des prélèvements sont réalisés à 1, 3 , et 24 heures, et dosés par S.A.A. de flamme.

Les onglons (0,4 g environ) ont également été testés avec une solution de dichromate de potassium à 60 mg Cr/l dont le pH est initialement acide (2,6) ou proche de la neutralité (6,2).

5.1.2 - résultats des essais en batch

Les courbes de diminution de la concentration en cadmium tracées pour les concentrations initiales de 50 et 60 mg Cd/l montrent la rapidité de l'adsorption par l'osséine "chaulée" et les chitines : deux heures de temps de contact suffisent pour fixer la quasi-totalité du métal. Pour les chitosanes et surtout les kératines, cette cinétique est plus lente : l'équilibre ne semble pas atteint après 24 heures de contact entre adsorbant et cadmium (figures 5.1).

Les différences enregistrées sur les lots de kératine pourraient s'expliquer par leur origine et leur degré de pureté (figure 5.1 a). Pour les essais suivants, nous retiendrons les onglons qui s'avèrent plus efficaces que les autres adsorbants testés (plumes, poils et cheveux), et qui, se présentant sous forme particulière, offrent l'avantage d'être faciles à utiliser.

Les courbes représentant la diminution de la concentration du chrome trivalent pour chaque substance, mettent en évidence la rapidité de la fixation du chrome trivalent par le chitosane et l'osséine "chaulée". La fixation par les onglons serait plus lente (figures 5.2 a, b et c). La terre de diatomées et les deux mâchefers testés n'ont pas fixé le chrome trivalent.

Les essais sur le chrome hexavalent ont montré qu'il était fixé par les osséines "non chaulées" de manière

nettement plus importante que par les osséines "chaulées". L'inverse avait été observé avec le cadmium fixé essentiellement par les osséines "chaulées", et très peu par les osséines "non chaulées" (figure 5.3.a).

Une seconde série d'essais de fixation du chrome hexavalent à différents pH (figure 5.3 b) a souligné que la fixation des dichromates par l'osséine "non chaulée" est d'autant meilleure que la solution est acide ; l'efficacité est élevée (95% environ) à pH_0 4,2. La Capacité de Fixation reste cependant faible (0,7 mg Cr/g) en raison des conditions opératoires retenues (en particulier la faible concentration en métal utilisée) ; de meilleurs résultats peuvent être attendus pour d'autres conditions expérimentales (par exemple, en augmentant cette concentration).

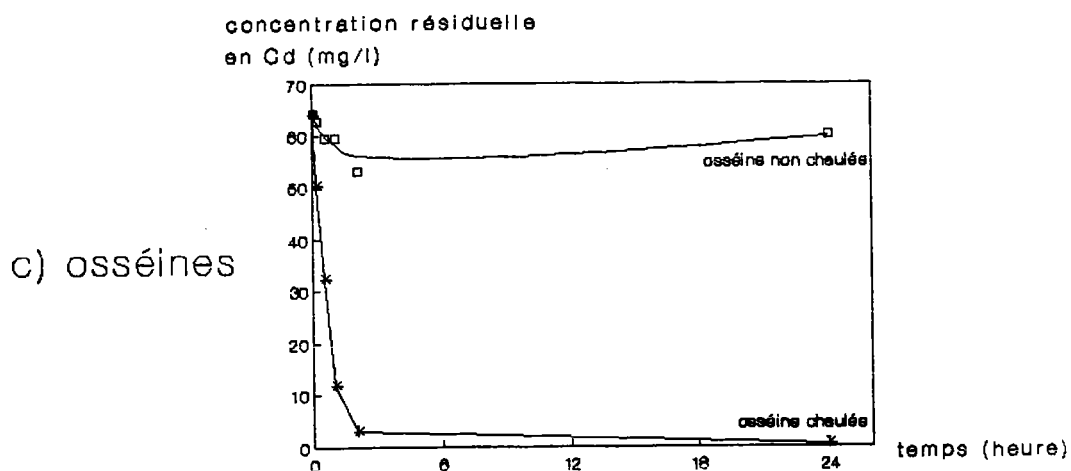
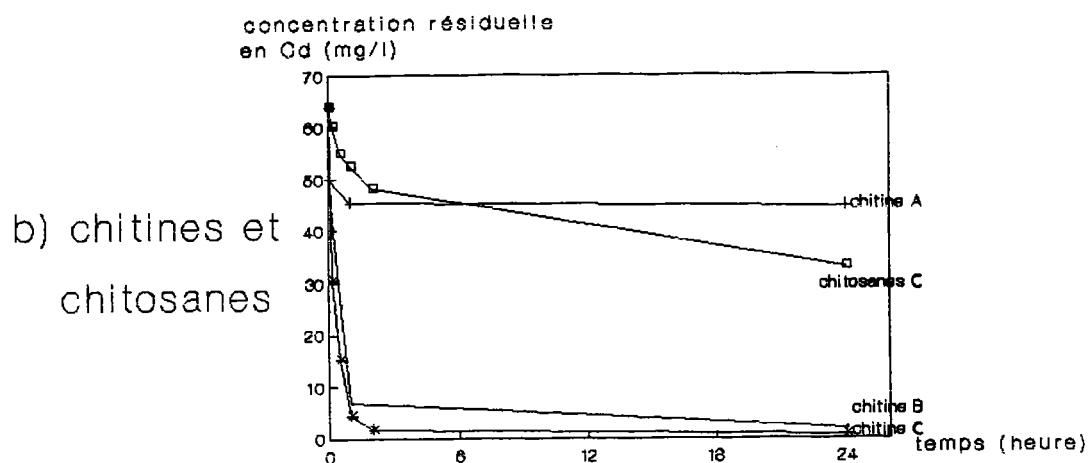
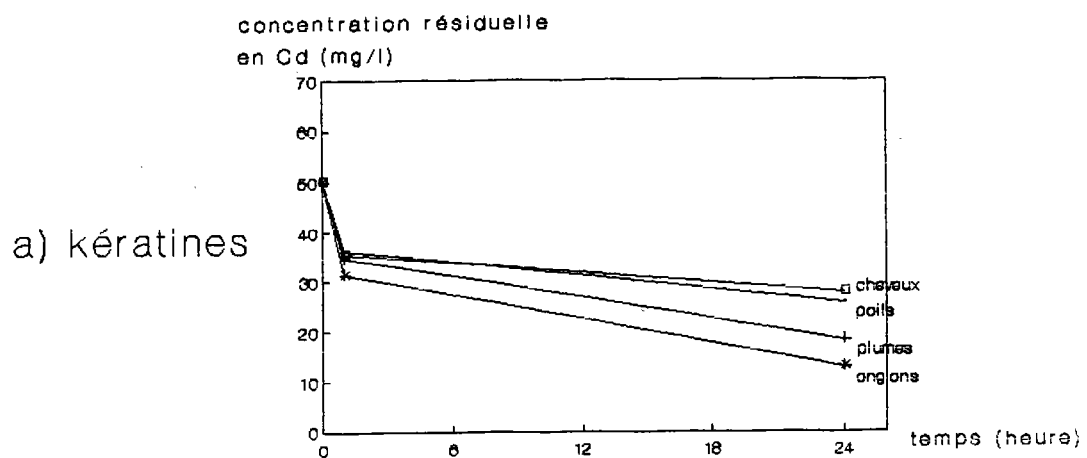
Les résultats de fixation du chrome hexavalent obtenus avec les onglons présentent peu d'intérêt, les C.F. étant faibles : la plus forte valeur enregistrée est en effet de 3,2 mg Cr/g en milieu acide (ce qui représente une efficacité E de 20%), et les essais réalisés en duplicate n'ont même pas confirmé ce résultat.

Des essais de recyclage des adsorbants par lavages ont montré que :

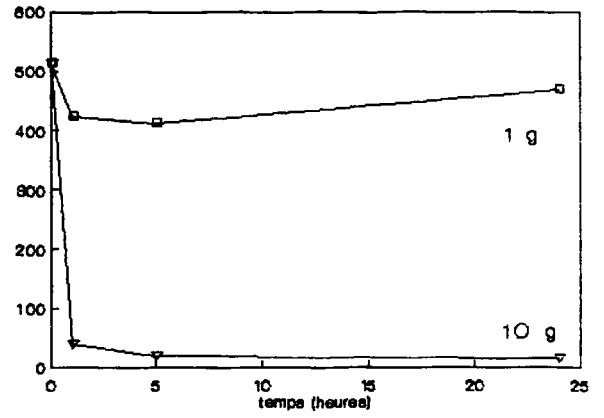
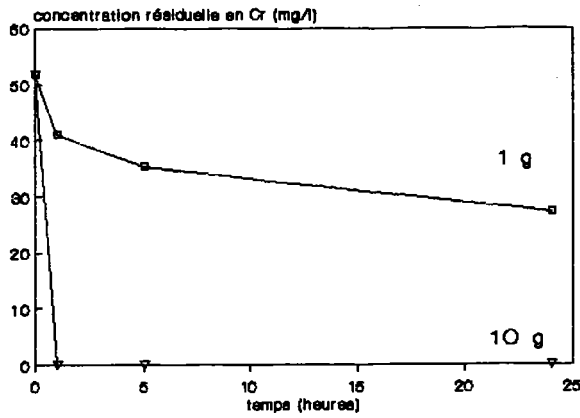
- l'acide chlorhydrique permet de récupérer facilement tout le cadmium fixé. De nombreux rinçages sont cependant nécessaires pour éliminer toute trace d'acide susceptible de diminuer la Capacité de Fixation lors de la réutilisation du support.
- les lavages à l'EDTA sont moins efficaces que les lavages à l'HCl ; la réutilisation des adsorbants donne en revanche de meilleurs résultats après ces opérations (excepté pour la kératine).

Ces essais ont permis de choisir la solution de lavage à mettre en oeuvre pour les essais en continu : une solution acide (HCl ou HNO_3 dilué) présente l'intérêt d'être efficace et peu coûteuse pour récupérer les cations métalliques. Un rinçage abondant à l'eau doit être associé à cette opération.

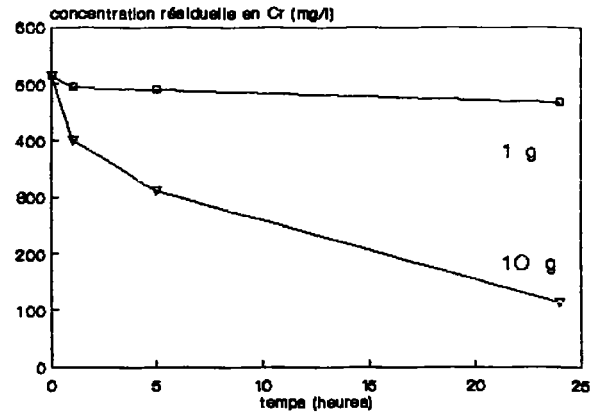
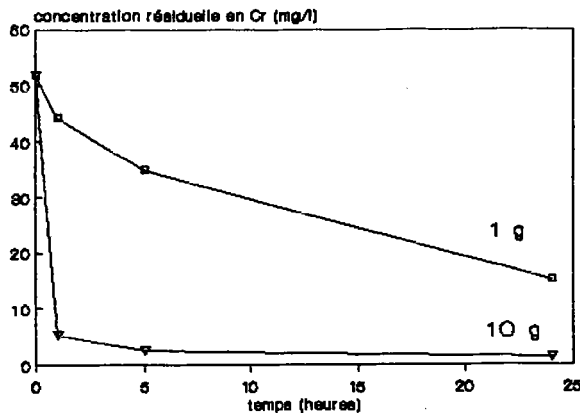
Pour les essais en continu prévus avec l'osséine "non chaulée" et une solution de dichromate en milieu acide, de simples lavages à l'eau sont envisagés pour la récupération des ions métalliques, le pH étant un paramètre majeur dans le phénomène de fixation/relargage.



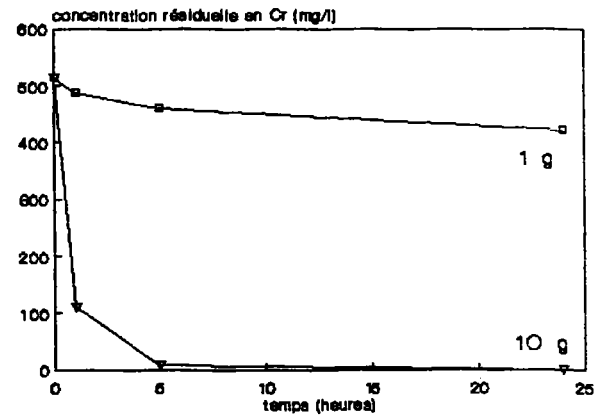
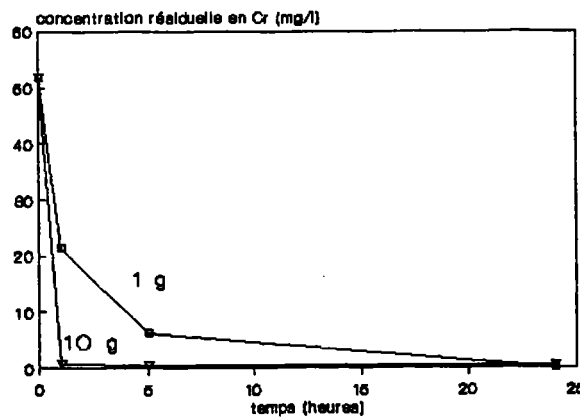
figures 5.1 : fixation du cadmium par les kératines a), les chitines et chitosanes b) et les osséines c) : essais réalisés à la concentration initiale de 50 ou 60 mg Cd/l.



a) chitosane

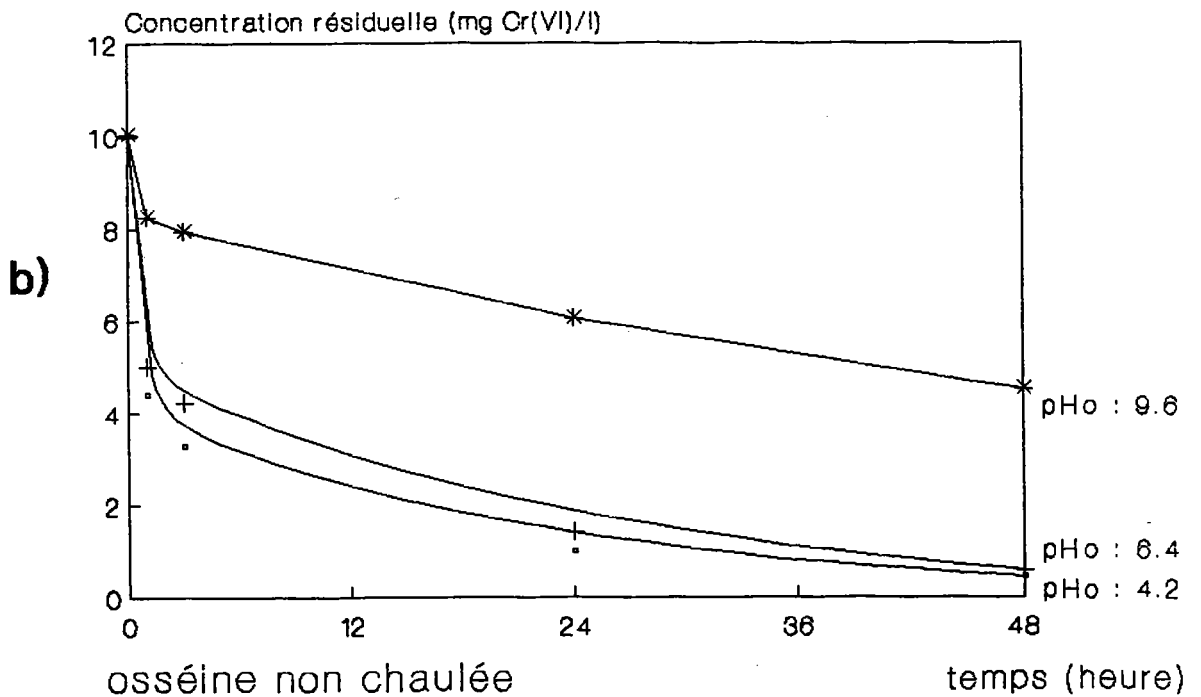
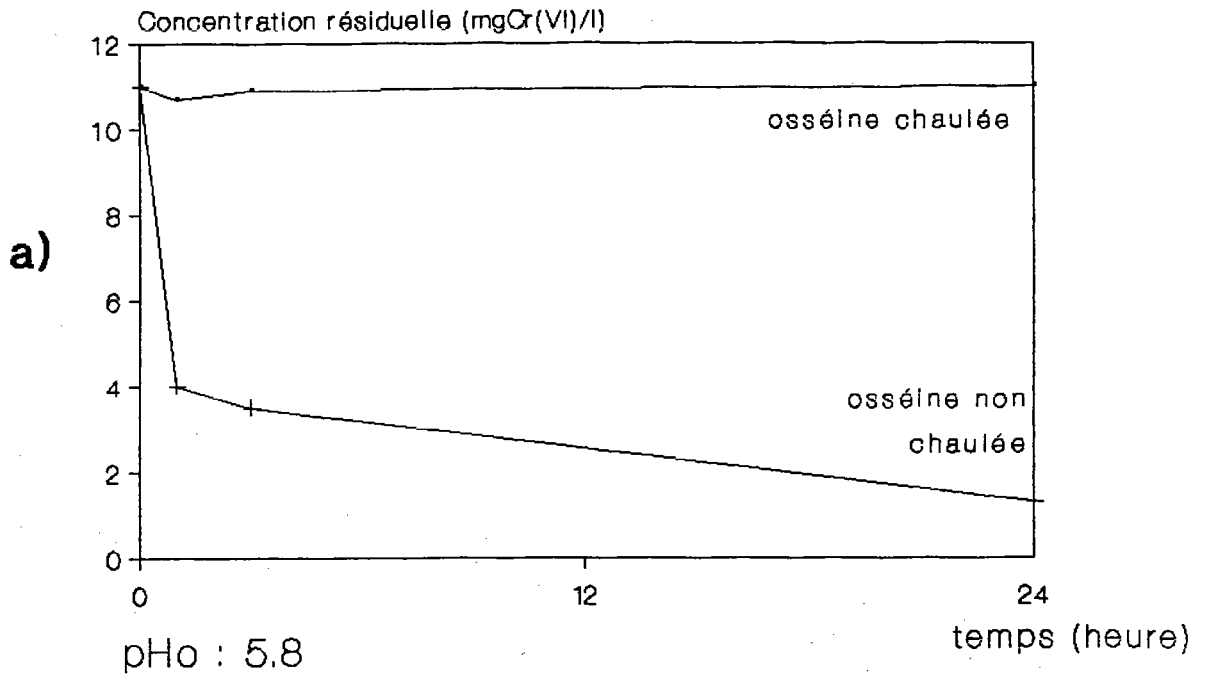


b) kératine : ongles



c) osséine chaulée

figures 5.2 : fixation du chrome trivalent par trois adsorbants (1 ou 10 g) : essais réalisés à la concentration initiale de 50 ou 500 mg Cd/l.



figures 5.3 : fixation du chrome hexavalent par les osséines (2 g): essais réalisés à la concentration initiale de 10 mg Cd/l.

5.1.3 - conclusions sur les essais en batch

Les résultats de ces essais, regroupés dans le tableau 5.II, ont permis de sélectionner les matériaux les plus efficaces pour la fixation des cations métalliques qu'il serait intéressant d'étudier en continu : l'osséine "chaulée", la kératine, le chitosane et certaines chitines : les résultats obtenus avec le cadmium et le chrome trivalent sont similaires.

L'osséine "non chaulée" s'est révélée efficace pour la fixation des anions chromates et dichromates (E=95%) dans le cas de concentration à 10 mg/l en chrome hexavalent.

Les valeurs des Capacités de Fixation obtenues lors de ces essais en batch correspondent aux Capacités de Fixation des supports dans les conditions expérimentales de nos essais, mais ne reflètent pas obligatoirement les Capacités maximales de Fixation du support, lorsque la valeur de l'efficacité E est proche de 100%.

Des essais en continu de fixation du cadmium ont été mis en oeuvre avec l'osséine "chaulée" et la kératine ; les deux autres supports (chitines et chitosanes) étant des matériaux moins disponibles et assez onéreux n'ont pas été retenus pour ces essais malgré leurs performances intéressantes. La fixation des anions (dichromates) sera testée en continu avec l'osséine "non chaulée".

Tableau 5.II : Tableau récapitulatif des performances de fixation des métaux par les adsorbants testés en batch.

Métal	Cd ⁺⁺		cation Cr ⁺⁺⁺		anion Cr ₂ O ₇ ⁻		
	C.F.	E %	C.F.	E %	C.F.	E %	
Adsorbant							
chitine	A	0.9	11				
	B	11.0	96				
	C	9.0	94				
chitosane	3.8	40	3- 8	40-97			
kératine (onglons)	6.0	80	5- 7	9-70	0-3.2	0-20	
osséine	"chaulée"	8.6	90	7-13	16-97	N	N
	"non chaulée"	0.7	7			0.7	95

N : négligeable

5.2 LES ESSAIS EN CONTINU

5.2.1 - étude des Capacités de Fixation par la kératine

Trois essais successifs ont été réalisés pour étudier la fixation du cadmium par la kératine :

- un premier essai de fixation sur des onglons,
- un essai de récupération du cadmium fixé par lavage de l'adsorbant,
- un essai de recyclage du support après lavage.

5.2.1.1 essai de fixation du cadmium

principe

La kératine contenue dans une colonne est utilisée en lit fluidisé pour fixer le cadmium d'une solution à 10 mg/l circulant en continu en flux ascendant, selon le dispositif présenté figure 5.4.

La solution de toxique traverse la colonne, le contact s'établit alors entre la kératine et le toxique.

A la sortie des fractions volumiques sont recueillies et dosées par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (S.A.A) de flamme (Perkin Elmer 2380).

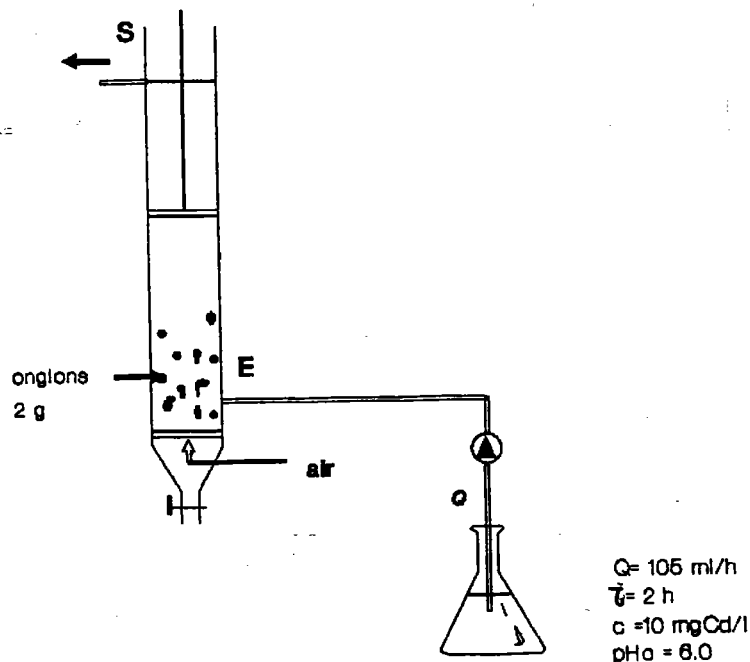


figure 5.4 : montage réalisé pour les essais de fixation du cadmium par un lit fluidisé de kératine.

résultats

La cinétique de la fixation du cadmium montre que la saturation se produit après passage de 3 litres de solution toxique (figure 5.5). La concentration en sortie de colonne devient rapidement élevée, c'est pourquoi la détermination de la capacité utile du système n'est pas possible.

La masse de métal fixé est de 12 mg, ce qui représente 24% du cadmium introduit dans la colonne. La Capacité de Fixation C.F. est par conséquent de 6 mg/g.

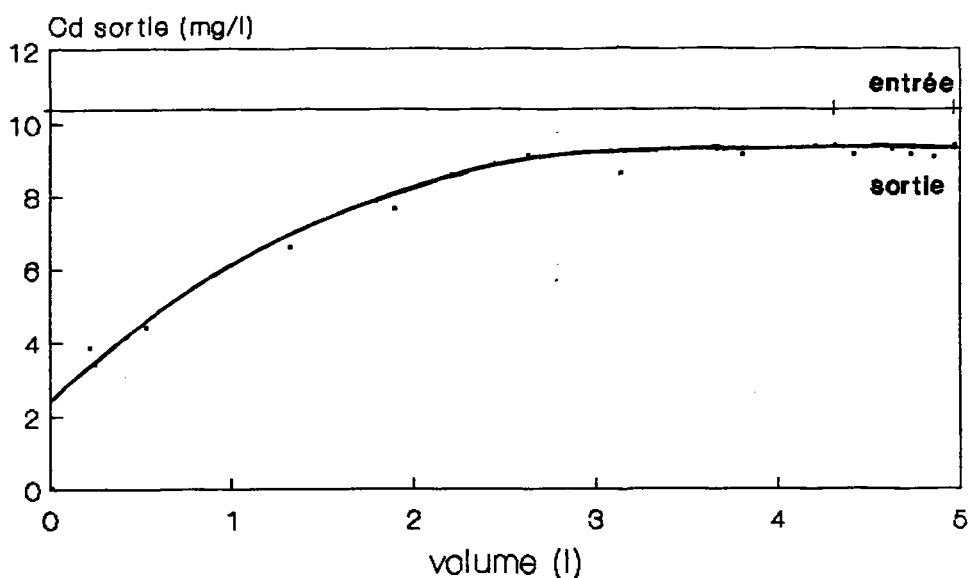


figure 5.5 : suivi de la concentration du cadmium en sortie de colonne (essai de fixation-lit fluidisé).

5.2.1.2 lavage et recyclage des onglons

principe :

La colonne débarrassée de l'effluent est rincée à l'eau distillée (phase 1), puis à l'acide chlorhydrique 0.1N (phase 2), et de nouveau à l'eau distillée (phase 3). Les eaux de rinçage sont récupérées par fractions.

Les conditions expérimentales retenues pour l'essai de recyclage du matériau adsorbant sont les mêmes que pour le premier essai, à l'exception du débit d'alimentation qui est plus faible ($Q=50$ ml/h, $\tau=4$ h).

résultats :

Par intégration, il est possible d'estimer la masse m de cadmium récupéré grâce aux lavages : 6.25 mg Cd ont été ainsi désorbés (figure 5.6) ; cette masse correspond à 50% de la masse fixée lors de l'essai précédent.

Ce calcul, certes approximatif, montre que cette fraction de cadmium est récupérable dans un volume de solution acide très restreint (140 ml pour les phases 2 et 3), alors qu'un premier lavage à l'eau distillée (phase 1) est inefficace.

La concentration moyenne dans les rinçages des phases 2 et 3 est de l'ordre de 45 mg/l. Ce type d'opération nous permet donc de concentrer la solution d'un facteur 4. Il resterait à savoir si ce résultat ne peut être amélioré, par exemple en concentrant l'acide utilisé pour le rinçage, ou en augmentant le nombre des fractions acide.

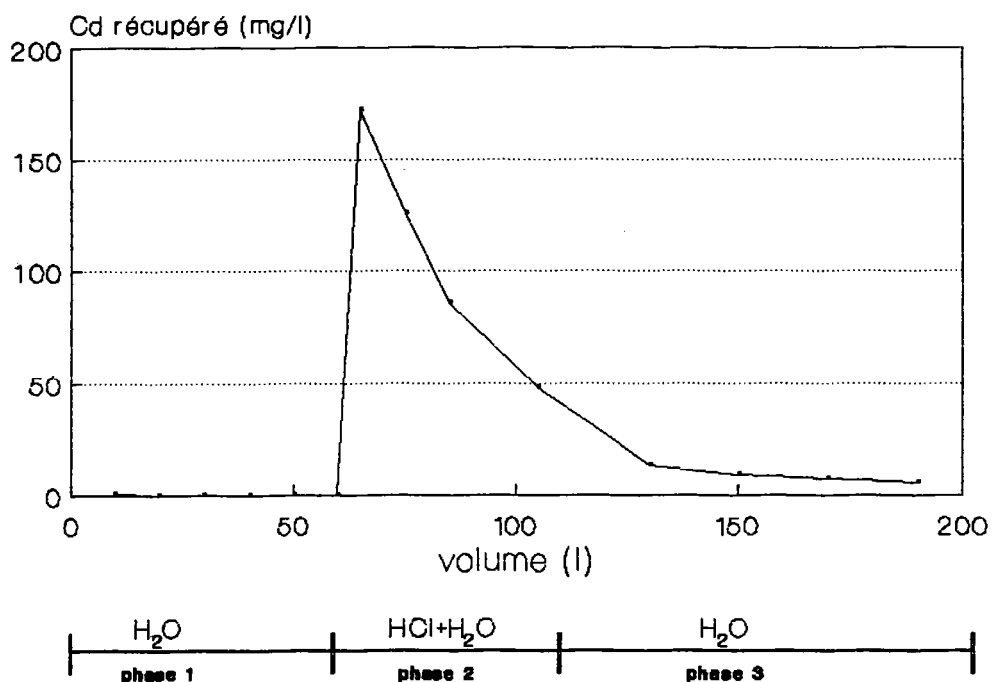


figure 5.6 : suivi de la concentration de cadmium en sortie de colonne (essai de désorption par lavages acides).

L'essai de recyclage des onglons a été négatif : la concentration de cadmium en sortie de colonne s'est révélée constamment supérieure ou égale à celle de l'entrée. Le relargage de cadmium amorcé par les lavages acides se poursuit, empêchant toute fixation du cadmium. La masse de cadmium relargué correspond à 3 mg environ.

Le lavage à l'acide chlorhydrique mis en oeuvre pour la désorption du cadmium ne permet pas de réutiliser l'adsorbant. Les résultats auraient peut être été différents si une neutralisation du support avait été effectuée préalablement à sa réutilisation.

5.2.2 - l'osséine

Les essais de fixation des métaux par l'osséine ont été réalisés après les essais sur kératines. Un bilan du métal Entrée/Sortie a été effectué pour évaluer les performances de l'adsorbant. Le tableau 5.III résume les conditions expérimentales des différents essais de fixation de cadmium et de chrome réalisés avec l'osséine en lit fixe ou en lit fluidisé.

Tableau 5.III : Conditions expérimentales des essais de fixation du cadmium et du chrome par l'osséine (essais en continu).

conditions expérimentales :	Cd		Cr VI
	lit fixe	lit fluidisé	lit fluidisé
nature de l'osséine	"chaulée"	"chaulée"	"non chaulée"
masse d'osséine (g)	25	2,5	25
volume de solution dans la colonne (ml)	400	210	100
débit d'alimentation (ml/h)	210	84	90
temps de contact (h)	2	2,5	1,1
concentration de la solution métal. (mg/l)	150	10	10
pH ₀ de la solution	2 4 5.5	4 6	2
nombre de colonnes essais	3 en parallèle	1 /	2 en parallèle
Appareil pour dosage par S.A.A de flamme	Perkin Elmer 2380	Perkin Elmer 5100	Perkin Elmer 5100

5.2.2.1 étude des Capacités de Fixation du cadmium par l'osséine "chaulée"

a) ESSAIS EN LIT FIXE :

α) influence du pH de la solution de cadmium

principe

Ce premier essai a pour but d'étudier la fixation du cadmium sur l'osséine "chaulée", à partir de solutions toxiques dont le pH initial (pH_0) diffère.

Trois colonnes de verre (h=700, O=32) sont utilisées en parallèle (figure 5.7.). Elles sont garnies successivement par :

- un tampon de laine de verre,
- des billes de verre,
- 25 g d'osséine "chaulée" (100 ml d'osséine humide, h=12 cm).

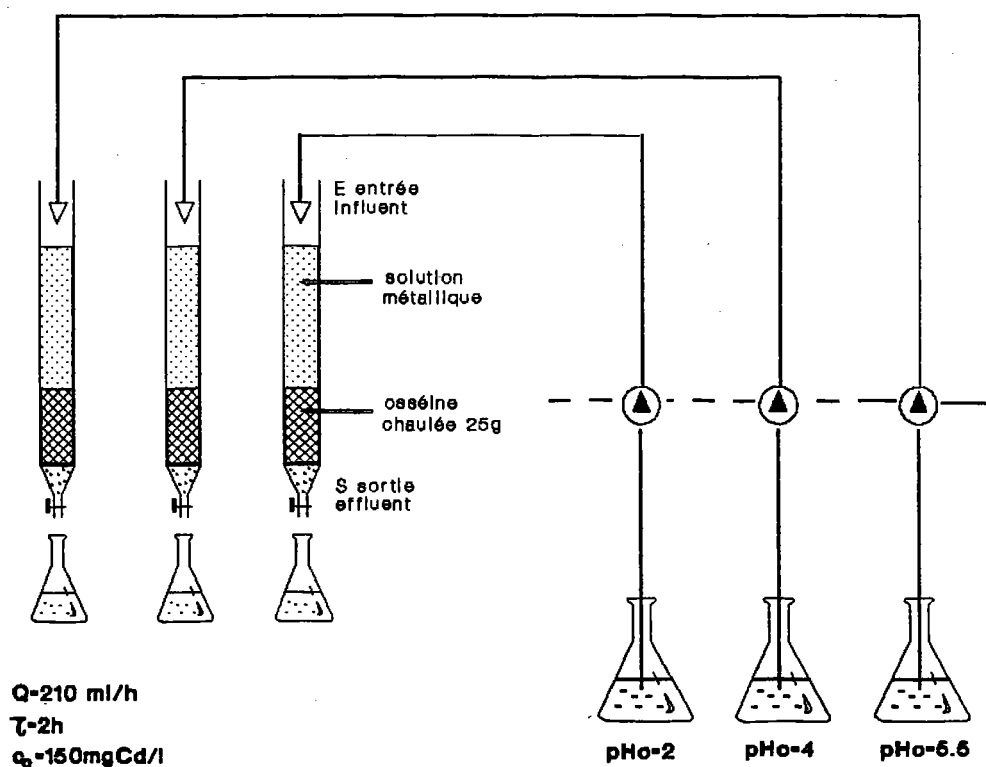


figure 5.7 : montage réalisé pour les essais de fixation du cadmium par un lit fixe d'osséine "chaulée".

D'abondants rinçages à l'eau distillée ont été réalisés jusqu'à stabilisation du pH en sortie des colonnes ($\text{pH} \approx 7,6$). Si l'on considère la répartition granulométrique de l'osséine "chaulée" brute, les pertes du produit dues à ces rinçages sont faibles (2% environ : pourcentage représenté par les particules les plus fines).

Une pompe péristaltique (Masterflex 87 365) à 3 canaux fait arriver par le haut de chaque colonne la solution de cadmium à 150 mg/l (pH_0 : 2, 4, ou 5,5). La concentration en métal de l'effluent est contrôlée tout au long de l'expérience.

résultats

Les tracés de la concentration de l'effluent en fonction du volume utilisé (figure 5.8) montrent que la fixation du cadmium est d'autant plus importante que le pH initial de la solution est moins acide. La quantité de métal fixé par les différentes colonnes et les Capacités de Fixation correspondantes sont de :

- 200 mg pour la colonne 1 (pH_0 2), et C.F.= 8 mg Cd/g
- 650 mg pour la colonne 2 (pH_0 4), et C.F.= 26 mg Cd/g
- 700 mg pour la colonne 3 (pH_0 5,5), et C.F.= 28 mg Cd/g

Pour la solution dont le pH initial est de 2, la fixation du cadmium s'arrête au bout de 1,3 litres. Cette phase de fixation est suivie par une phase de désorption du métal fixé, sa concentration en sortie devenant supérieure à sa concentration en entrée. Le pH mesuré dans les premières fractions correspondant à la phase de désorption est de 3,9. Un début de saturation est noté à pH 5,8. Le pH des fractions suivantes devient rapidement très acide (pH 3,9) ; ce qui permet de situer la zone critique de relargage du cadmium dans l'intervalle [5,8-3,9]. En d'autres termes, le relargage du cadmium se produirait lorsque l'osséine ne peut plus "neutraliser" le pH de l'influent. Ce phénomène est très net dans le cas de la première colonne où la solution métallique arrive à pH 2.

En ce qui concerne la colonne 3 alimentée par une solution de cadmium à pH_0 5,5 on ne note pas de relargage du métal pendant la durée des essais. Simplement, la fixation du cadmium diminue après le passage de 4 litres d'influent à 150 mg/l (figure 5.8). Ceci pourrait être interprété comme un début de la saturation du support de la colonne.

Ces résultats rappellent que la "saturation" est un phénomène relatif, étroitement lié aux conditions expérimentales (en particulier de pH) et qui traduit un équilibre dans des conditions données sans refléter le nombre de sites de fixation potentiels de l'adsorbant ou sa Capacité de Fixation maximale.

L'osséine "chaulée" testée à pH_0 4 ou pH_0 5,5 donne une Capacité disponible et une Efficacité très intéressantes (respectivement 27 ± 1 mg Cd/g et 90 ± 3 %) ; la fuite ionique étant nulle jusqu'au passage de 3 litres, la capacité utile de l'osséine de ces deux colonnes est importante : 18 mg Cd/g (tableau 5.IV).

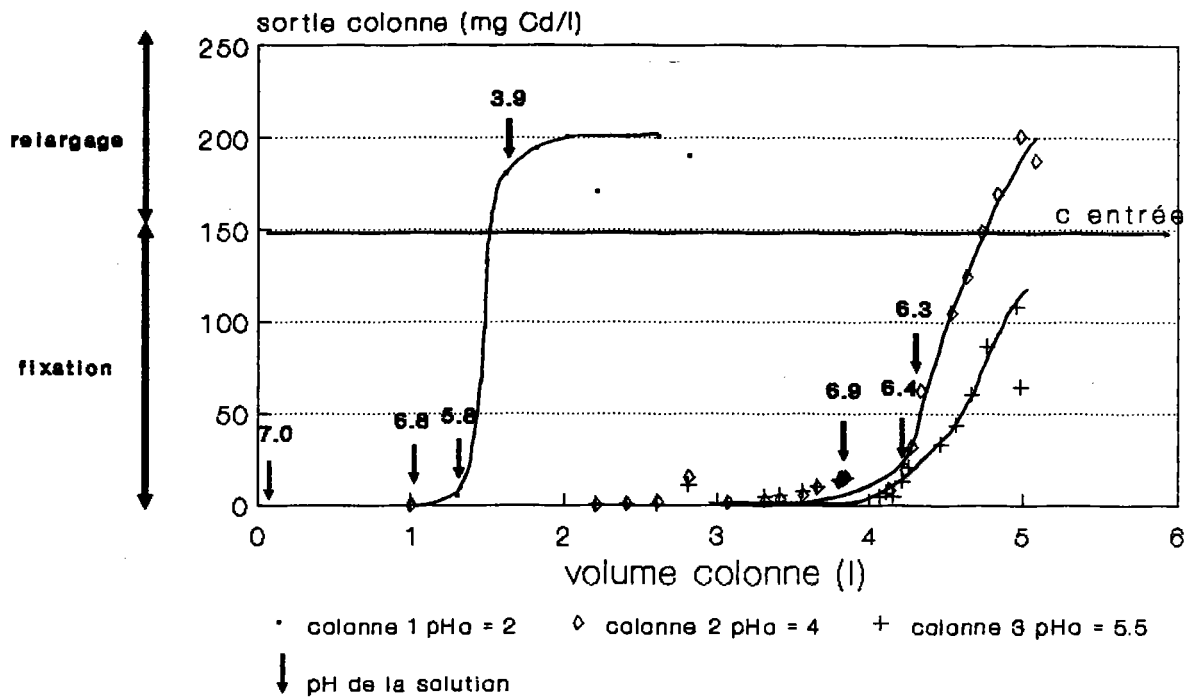


figure 5.8 : suivi de la concentration de cadmium en sortie de chaque colonne (essai de fixation - lit fixe).

Tableau 5.IV : Performances de fixation du cadmium par l'osséine "chaulée" testée en lit fixe.

	CRITERES			
	capacité* utile (mg/g)	capacité** disponible (mg/g)	R.C. ($\frac{\text{mg/g}}{\text{mg/ml}}$)	E*** (%)
Colonne 1: pH ₀ =2	7.5	8	53.3	26.6
Colonne 2: pH ₀ =4	18	26	173	86.6
Colonne 3: pH ₀ =5.5	18	28	187	93.3

* : calculée avant l'apparition des ions à éliminer ($c_s \approx 0$: pas de fuite ionique),

** : calculée une fois le niveau de saturation atteint ($c_s = c_e$). Cette valeur correspond en théorie à la Capacité de Fixation maximum de l'adsorbant,

***: ce critère E est calculé pour 5 l de solution passés sur la colonne.

B) lavages de l'osséine

principe

Les essais de régénération de l'osséine ont été réalisés par cinq phases successives de lavages pour chaque colonne :

	volume	nombre
phase 1 - acide chlorhydrique 5%	10 ml	10
phase 2 - acide nitrique 1%.	10 ml	6
phase 3 - eau distillée	50 ml	2
phase 4 - acide nitrique 1%.	20 ml	3
phase 5 - eau distillée	20 ml	1

résultats

Ces essais soulignent à nouveau l'efficacité de l'acide chlorhydrique pour récupérer le cadmium piégé sur le support (tableau 5.V).

- la quantité de métal récupéré au cours des différents lavages et pour l'ensemble des opérations est nettement plus élevée pour l'osséine "chaulée" des colonnes 2 et 3 que pour celle de la colonne 1 ; le calcul de cette quantité correspond à la somme de cadmium des différentes fractions de lavage, les dilutions importantes réalisées peuvent expliquer sa valeur soit supérieure à la quantité de cadmium fixé.

- pour l'osséine de la colonne 1 (pH_0 2), qui avait fixé une faible quantité de cadmium, le métal se trouvant en solution acide, la quantité relarguée par les lavages représente environ 50% du métal fixé : la désorption avait déjà été amorcée.

Tableau 5.V : Possibilités de récupération du cadmium fixé sur l'osséine "chaulée".

Cadmium	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3
Fixé (mg)	212.5	675	700
Désorbé (mg)	90	941	936

% de récupération par phase :			
phase 1 (HCl)	56	63.8	66
phase 2 (HNO ₃)	38	30	27.8
phase 3 (H ₂ O)	4	6	6.2
phase 4 (HNO ₃)	N	N	N
phase 5 (H ₂ O)	N	N	N

N : négligeable

δ) recyclage de l'osséine.

principe

Après lavages, l'osséine des trois colonnes a été soumise une seconde fois à un flux de la solution cadmique pour tester les possibilités de recyclage (concentration plus élevée : 800 mg/l, volume moins important : 1l). Le pH initial de la solution alimentant la colonne 1 a été changé et fixé à 5,5. Le pH des colonnes 2 et 3 est resté fixé respectivement à 4 et 5,5.

résultats

Cet essai permet de confirmer les résultats obtenus précédemment :

- comme pour les essais réalisés en batch, la Capacité de Fixation est plus faible après lavage acide ; la capacité utile en particulier a été diminuée d'un facteur 3 à 5 (elle est toutefois mesurable puisque la fuite ionique est faible en début d'expérience),

- les performances de l'osséine recyclée apparaissent légèrement meilleures à pH_0 5,5 qu'à pH_0 4 (tableau 5.VI).

Tableau 5.VI : performances de fixation du cadmium par l'osséine "chaulée" recyclée testée en lit fixe.

	CRITERES			
	capacité* utile (mg/g)	capacité** disponible (mg/g)	R.C. (ml/g)	E*** (%)
Colonne 1: $pH_0=5.5$	4.2	14.5	18.0	45.3
Colonne 2 $pH_0=4$	3.2	13.2	16.5	41.2
Colonne 3: $pH_0=5.5$	6.5	18.0	22.5	56.2

* : calculée avant l'apparition des ions à éliminer ($c_s \approx 0$: pas de fuite ionique),

** : calculée une fois le niveau de saturation atteint ($c_s = c_e$). Cette valeur correspond en théorie à la Capacité de Fixation maximum de l'adsorbant,

***: ce critère E est calculé pour 1 l de solution passés sur la colonne.

b) ESSAIS EN LIT FLUIDISE

principe

Deux essais ont été réalisés avec une solution à 10 mg/l de cadmium et une quantité dix fois moins importante d'osséine que dans les essais réalisés en lit fixe ($X=2.5g$).

L'adsorbant est disposé dans une colonne ($h=320$, $O=30$) à l'intérieur de laquelle le flux toxique est ascendant (figure 5.9).

Le premier essai a été réalisé à pH_0 4 ; le second à pH_0 6 dans les mêmes conditions a été prolongé dans une deuxième étape à pH_0 3.

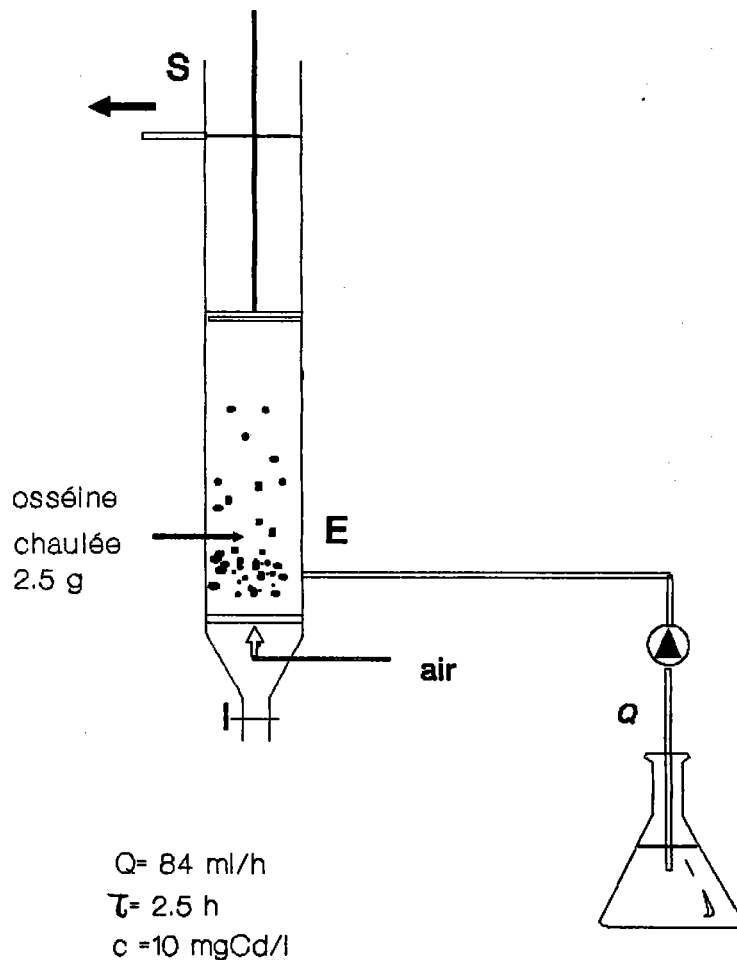


figure 5.9 : montage réalisé pour les essais de fixation du cadmium par un lit fluidisé d'osséine "chaulée".

résultats

Les courbes représentant le suivi de la concentration en cadmium en sortie de colonne (figure 5.10) montrent que :

- le rôle du pH dans la fixation du cadmium par l'osséine "chaulée" est important : la fixation est meilleure à pH_0 6 qu'en milieu plus acide (à pH_0 4) où la saturation du système est plus rapide. La meilleure Capacité de Fixation (ou capacité disponible) est obtenue avec l'essai à pH_0 6. Elle est de 20 mg Cd/g (tableau 5.VII) soit du même ordre de grandeur que celles obtenues lors des essais réalisés en lit fixe.
- on observe une fuite ionique dès les premiers prélèvements : la concentration en sortie de colonne n'est jamais nulle ; le système de lit fluidisé laisserait "passer" plus facilement les ions Cd^{++} . En négligeant la fuite ionique de départ, on peut estimer la capacité utile (bien que le point d'inflexion soit délicat à situer) à 10 mg/g environ.
- pour le premier essai (pH_0 4), un relargage du cadmium se produit dès que 5 litres de solution sont passés sur la colonne, la zone de pH qui correspondrait à un début de relargage se situe entre 5.5 et 5.2.
- dans le second essai, le passage d'une solution de cadmium plus acide (pH_0 3 et $c_0=10$ mg/l) permet de récupérer tout le métal fixé auparavant à partir de la solution à pH_0 6 (les deux aires hachurées sont équivalentes et correspondent à 47 ± 3 mg de cadmium).

Il n'apparaît pas de relargage du cadmium tant que le pH de la solution initiale est de 6 ; le pH du milieu final ne descend pas en dessous de 5,7.

Par contre, dès que l'on fait passer le cadmium en solution acide, un relargage quasiment immédiat se produit ; le pH enregistré est alors de 5,4, ce qui permet de restreindre le niveau de la zone de pH critique à [5,5-5,4] ; si tant est que le pH soit un facteur de relargage.

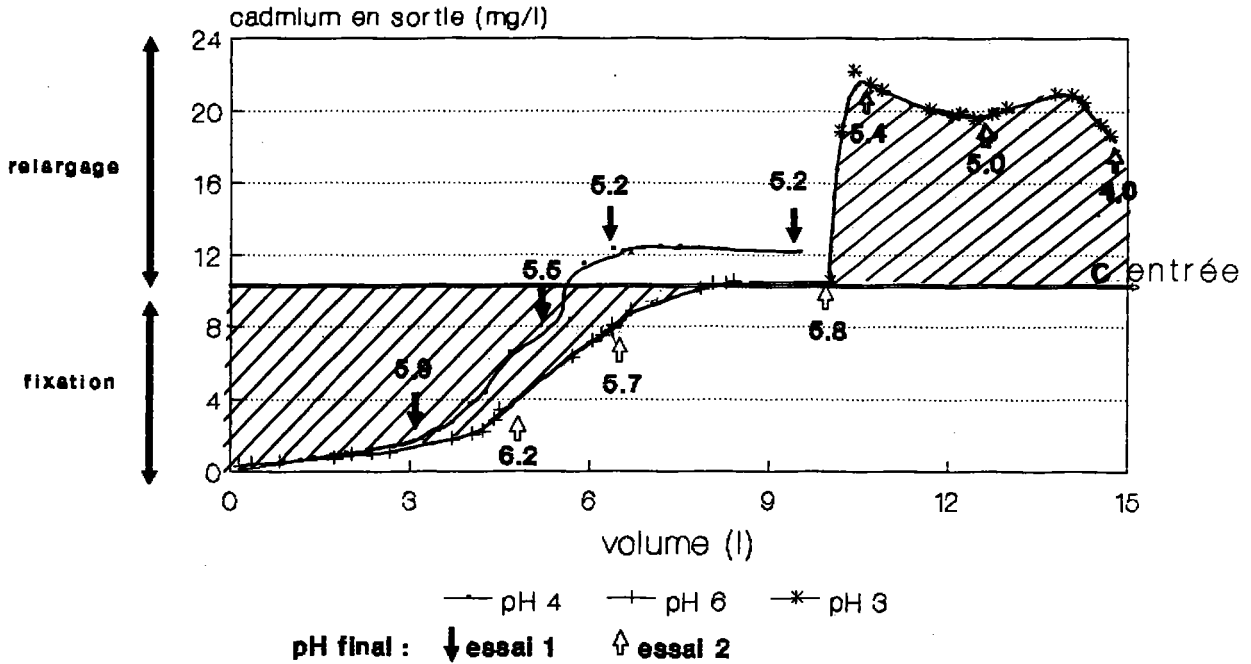


figure 5.10 : suivi de la concentration du cadmium en sortie de colonne (lit fluidisé).

Tableau 5.VII : Performances de la fixation du cadmium par l'osséine "chaulée" testée en lit fluidisé : calculs pour 10 l de solution passés sur la colonne, excepté la capacité utile.

	Cd entrée (mg)	Cd fixé (mg)	C.F. (mg/g)	R.C. ($\frac{\text{mg/g}}{\text{mg/ml}}$)	E (%)
Essai 1: $\text{pH}_0=4$	100	30.2	12.1	1200	30.2
Essai 2: $\text{pH}_0=6$	100	49.1	19.6	1960	49.1

5.2.2.2 étude des Capacités de Fixation du chrome hexavalent par l'osséine "non chaulée"

principe

En batch, seule l'osséine "non chaulée" s'est révélée capable de fixer les anions métalliques ; cet adsorbant a donc été utilisé dans les essais en continu.

Deux colonnes (h=320, Ø=30) contenant chacune 25 g d'osséine "non chaulée" d'origine différente sont utilisées en parallèle pour cet essai.

La solution de dichromate de potassium ($c_0=10$ mg Cr(VI)/l et pH_0 2) arrive par le bas de la colonne et traverse le lit fluidisé d'osséine (figure 5.11).

Un rinçage à l'eau distillée a été réalisé après saturation de manière à évaluer les possibilités de recyclage de cette osséine.

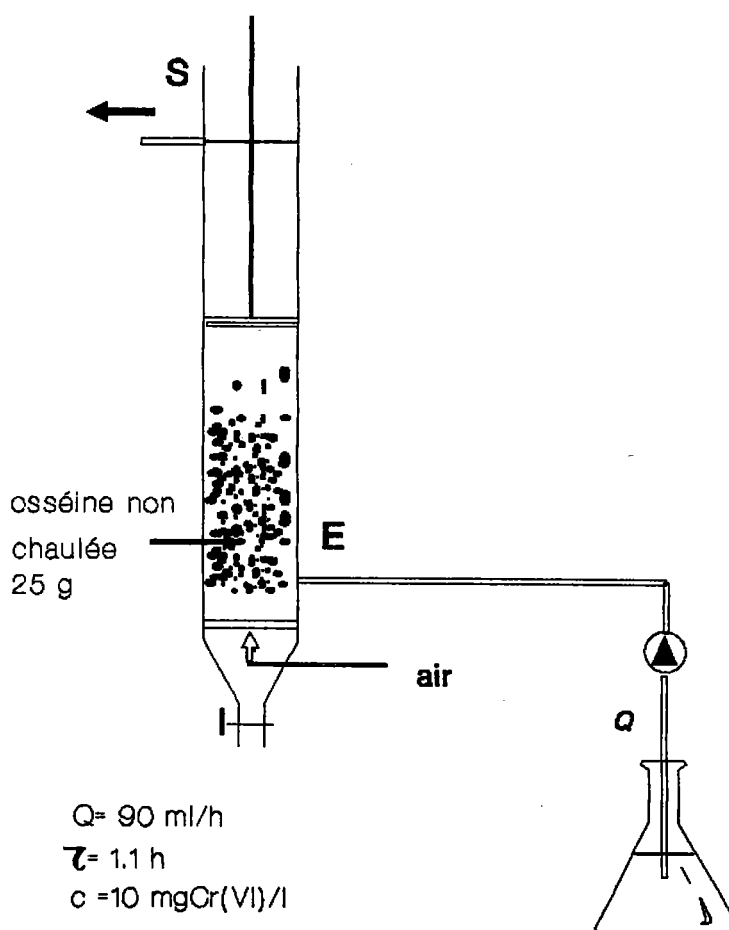


figure 5.11 : montage réalisé pour les essais de fixation du chrome hexavalent par un lit fluidisé d'osséine "non chaulée".

résultats

Les cinétiques de fixation du chrome hexavalent ne présentent pas de point d'inflexion : la fuite ionique est très importante dès le début de l'expérience et la concentration du métal en sortie de colonne donne une réponse quasi-linéaire en fonction du temps (figure 5.12). Il n'est donc pas possible de déterminer la capacité utile de l'osséine "non chaulée".

Le calcul de la Capacité de Fixation montre que l'affinité de l'osséine "non chaulée" pour le dichromate est assez faible : 5 (± 0.3) mg Cr/g pour les deux osséines testées (tableau 5.VIII).

En ce qui concerne la récupération du métal, les courbes présentées sur la figure 5.13 montrent que la récupération du chrome hexavalent fixé sur l'osséine "non chaulée" est possible par simples rinçages à l'eau distillée. Cette récupération n'est cependant que partielle (35% environ quelle que soit l'origine de l'osséine, voir tableau 5.VIII).

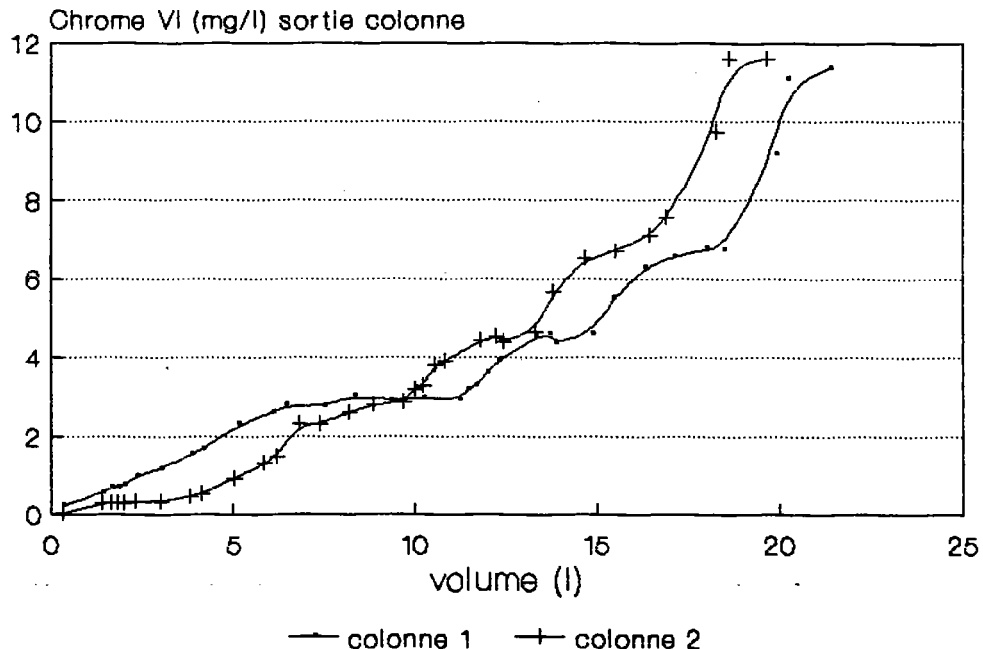


figure 5.12 : suivi de la concentration du chrome hexavalent en sortie de colonne (essai de fixation-lit fluidisé).

Tableau 5.VIII : Fixation du chrome hexavalent par l'osséine "non chaulée" testée en lit fixe et taux de récupération du métal lors du lavage à l'eau.

OSSEINE	colonne 1	Colonne 2
Masse de Cr VI introduit (mg)	220	200
Masse de Cr VI fixé (mg)	131	121.5
C.F. (mg Cr/g)	5.2	4.9
R.C. (ml/g)	520	490
E (%)	60.0	60.1
Cd récupéré par lavage à l'eau (mg)	43	44
η de récupération (%)	32.7	36.2

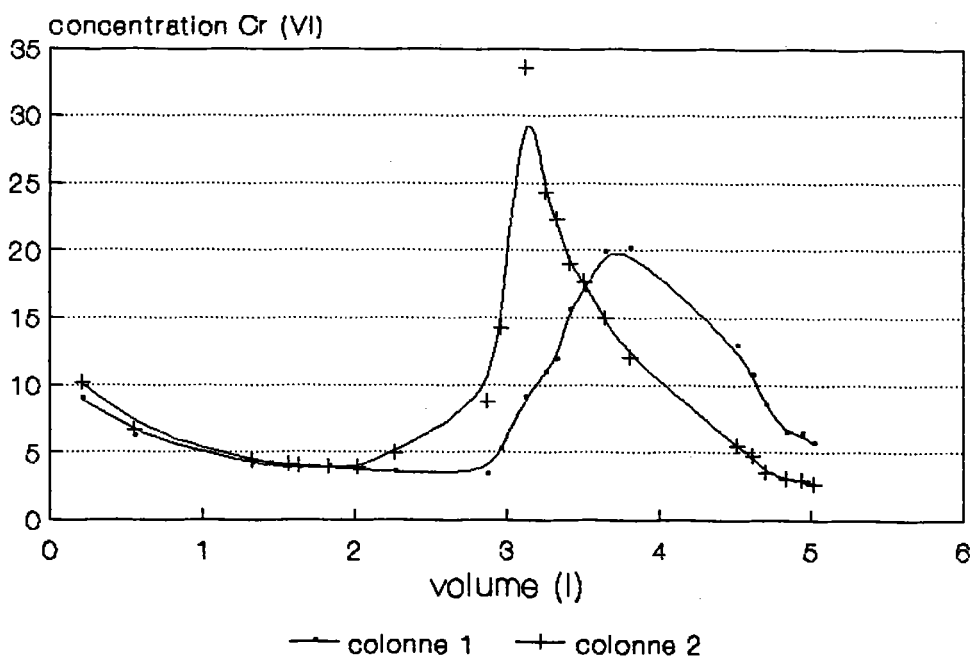


figure 5.13 : suivi de la concentration du chrome hexavalent en sortie de colonne (essai de désorption par lavages à l'eau).

5.2.3 - Conclusions sur les essais en continu

Ces essais en continu (tableau 5.IX) ont permis de souligner les points suivants :

- l'osséine "chaulée" donne de très bons résultats pour la fixation du cadmium en continu ou en batch (8 à 28 mg Cd/g). Il semble que le pH du milieu soit un facteur limitant de la fixation du cadmium : un pH inférieur à 5,5 est associé à un relargage du métal à partir d'un support qui est loin d'avoir atteint la saturation. Un Rapport de Concentration (R.C.) proche de 2000 est atteint lors de l'essai en lit fluidisé. L'efficacité obtenue pour ce support varie selon l'essai entre 49 et 93%.

- la kératine donne vis-à-vis du cadmium des résultats identiques à ceux enregistrés lors des essais en batch (C.F.: 6 mg/g). Si le Rapport de Concentration est satisfaisant, notons que l'efficacité du système n'est que de 24%.

- l'osséine "non chaulée" présente une Capacité de Fixation de l'ordre de 5 mg/g vis-à-vis du chrome hexavalent, résultat sept fois supérieur à celui obtenu en batch, l'efficacité du lit fixe utilisé étant de 60%.

Seule l'osséine "chaulée" donne une capacité utile non négligeable pour les essais avec le cadmium (C_u de 10 à 18 mg Cd/g). Cet adsorbant pourra donc être mis en oeuvre en continu avec un excellent rendement : il suffira de calculer d'après ces valeurs de C_u , les cycles de régénération du support, de manière à ce que le support soit changé avant le début de saturation, et que la fuite ionique soit négligeable.

Pour la kératine et l'osséine "non chaulée", la capacité utile est faible ou nulle dans les conditions opératoires retenues. Leur utilisation dans des systèmes en continu ne présente pas un grand intérêt. C'est pourquoi l'emploi de ces supports dans des procédés en statique ou en semi-continu semble plus judicieux.

Le tableau IX rappelle également que l'osséine "chaulée" peut être lavée par une solution acide, puis recyclée. Une phase de neutralisation avant recyclage du support (pour éliminer l'excès d'acide) nous aurait permis d'améliorer nos résultats.

Le lavage de l'osséine "non chaulée" par l'eau ou celui de la kératine par une solution acide n'ont pas donné d'aussi bons résultats. Les rendements trop faibles obtenus pour la récupération du métal n'ont pas justifié l'étude du recyclage de ces supports.

Tableau 5.IX : Tableau récapitulatif des résultats obtenus lors des essais de fixation des métaux en continu avec les adsorbants.

SUPPORT	Métal Essai	Cd ⁺⁺		Cr ₂ O ₇ ⁻⁻
		lit fixe	lit fluidisé	lit fluidisé
OSSEINE		"chaulée"	"chaulée"	non chaulée"
<u>fixation</u>				
	C ₀ (mg/l)	150	10	10
	C.F. (mg/g)	28	20	5
	R.C. (ml/g)	186	2000	500
	E (%)	93	49	60
<u>lavages</u>				
	η récup. (%)	bon* (HCl)	100 (HCl, HNO ₃)	35 (H ₂ O)
<u>recyclage</u>				
	C ₀ (mg/l)	800		
	C.F. (mg/g)	18	/	/
	R.C. (ml/g)	22.5	/	/
	E (%)	56	/	/
KERATINE : onglons				
<u>fixation</u>				
	C ₀ (mg/l)		10	
	C.F. (mg/g)	/	6	/
	R.C. (ml/g)	/	600	/
	E (%)	/	24	/
<u>lavages</u>				
	η récup. (%)	/	50 HCl	/
<u>recyclage</u>				
		/	/	/

* : malgré le mauvais bouclage de bilan, rendement estimé proche de 100%.

CHAPITRE 6

LES MODIFICATIONS DES STRUCTURES PAR DIFFERENTS ADSORBANTS

- *COMPOSITION DE L'OSSEINE*
- *ESSAIS SUR LES OSSEINES
CHAULEES ET NON CHAULEES*

6 . LES MODIFICATIONS DES STRUCTURES

Les études précédentes ont montré que l'osséine "chaulée" peut fixer les cations métalliques (Cd^{++} , Cr^{+++} , ...) présents en solution dans l'eau, et ceci pour un pH proche de la neutralité. La Capacité de Fixation maximale mesurée pour cette osséine est d'environ 20 mg de métal/g d'osséine "chaulée". La fixation des chromates ou dichromates est par contre très faible avec les osséines "chaulées".

En revanche, l'osséine n'ayant pas subi de traitement à la chaux se révèle efficace pour fixer les anions tels que les dichromates (surtout en milieu acide), la Capacité de Fixation ayant alors atteint 5 mg Cr/g d'osséine "non chaulée".

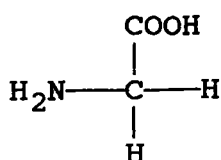
Afin d'élucider les mécanismes de fixation des métaux sur l'osséine, nous avons choisi de bloquer, après les avoir quantifiés, les groupements libres (NH_2 , COOH , ...) de certains acides aminés de l'osséine susceptibles de fixer les ions métalliques. Nous avons étudié, dans ces conditions, la fixation des cations représentés par Cd^{++} et des anions représentés par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ ou CrO_4^{--} : les Capacités de Fixation du cadmium et du chrome ont été comparées avant et après blocage de ces acides aminés, afin de déterminer leur participation à la fixation des métaux sur l'osséine.

Ce travail a été réalisé au Groupement de Recherches de Lacq (G.R.L.), d'une part dans le Laboratoire d'Enzymologie et Bioséparations, et d'autre part dans le Laboratoire Environnement.

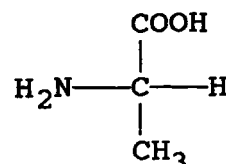
6.1. COMPOSITION DE L'OSSEINE

6.1.1 - généralités

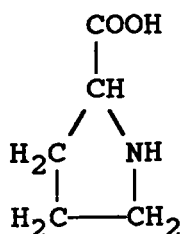
L'osséine (ou collagène) est principalement composée de glycocolle, d'alanine, de proline et de 4-hydroxyproline (figure 6.1).



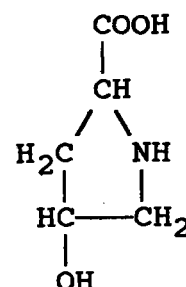
GLYCOCOLLE (27.5%)



ALANINE (11%)



PROLINE (16.4%)



4-HYDROXYPROLINE (14.1%)

figure 6.1 : Principaux constituants de l'osséine ; le pourcentage indiqué entre parenthèses correspond au taux d'acide aminé contenu dans la protéine anhydre (données fournisseur).

Partant de l'HYPOTHESE que les groupements (de type NH_2 ou COOH) non inclus dans les liaisons peptidiques sont susceptibles de fixer en priorité des ions métalliques, nous avons choisi d'étudier spécifiquement les acides aminés basiques ou acides ; ces acides aminés, présents en plus faible quantité dans l'osséine (figure 6.2), sont les suivants :

- la lysine
- l'acide aspartique
- l'acide glutamique
- l'histidine

Un acide aminé soufré, la méthionine, a également été inclus dans l'étude. Un dosage préalable nous a montré que nos échantillons d'osséine ne contenaient pas de cystéine.

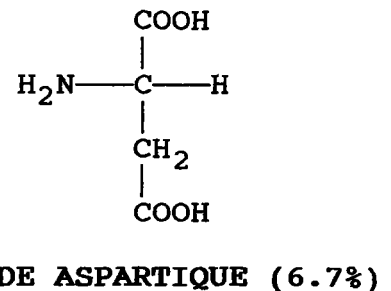
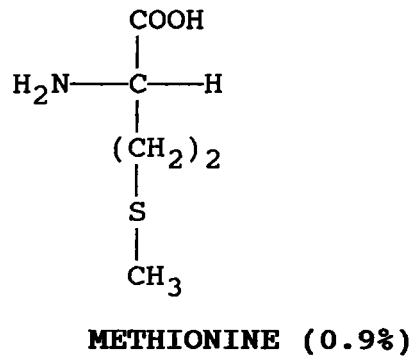
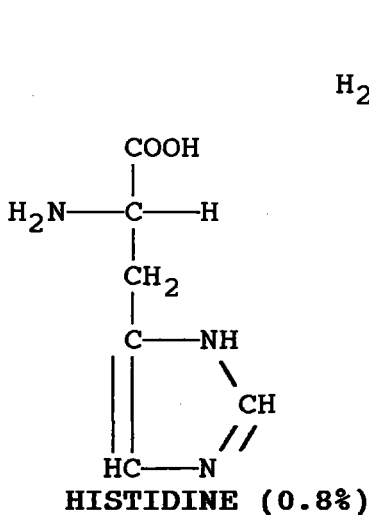
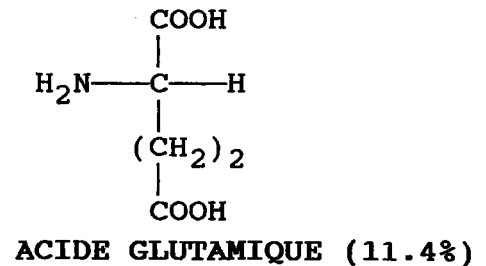
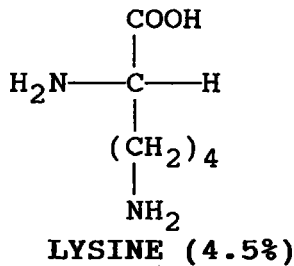


figure 6.2 : Acides aminés étudiés ;
le pourcentage indiqué entre parenthèses correspond au taux d'acide aminé contenu dans la protéine anhydre (données fournisseur).

6.1.2 - caractéristiques des osséines étudiées

Deux osséines "chaulées" (A₁ et A₂) ainsi que deux osséines "non chaulées" (A₃ et A₄) ont été testées. L'osséine "non chaulée" se caractérise par la présence d'élastine et de mucopolysaccharides qui seront éliminés lors du chaulage. Les résultats de dosages réalisés sur ces échantillons (afin d'estimer les quantités de réactifs à utiliser pour les modifications de ces deux types de supports) correspondent aux valeurs données par le fournisseur. Ces dosages montrent que la teneur en groupements aminés, carboxyles et imidazoles des osséines "chaulées" ne diffère pas de celle des osséines "non chaulées".

6.2. ESSAIS SUR LES OSSEINES CHAULEES ET NON CHAULEES

6.2.1 - Modifications des groupements

Les différentes modifications effectuées sur les osséines concernent les groupements suivants :

- les carboxyles des acides aspartique et glutamique, bloqués par réaction avec des amines en présence de carbodiimide hydrosoluble (EDC),
- les amines de la lysine modifiés par l'anhydride succinique,
- les amines de la lysine et les imidazoles de l'histidine qui pourront être modifiés par l'anhydride acétique,
- les thioéthers de la méthionine par action de l'eau oxygénée,
- les imidazoles de l'histidine et les amines de la lysine modifiés par l'action du diéthylpyrocarbonate (DEP).

Ces opérations ont été réalisées sur osséines brutes (environ 3 grammes) ; un excès de réactifs a été utilisé afin d'assurer la modification de la totalité des groupements considérés.

Après traitement, l'osséine a été abondamment rincée à l'eau distillée puis filtrée sur verre fritté. Chaque échantillon a été conservé en flacon bouché pendant la durée de ces essais, et utilisé sans séchage pour les essais de fixation.

Des échantillons témoins (non modifiés) ont été préparés simultanément aux échantillons d'osséines traitées : l'osséine est placée dans 100 ml d'eau distillée (ajustée au même pH initial que le milieu correspondant) et une agitation magnétique est maintenue pendant 30 minutes. L'échantillon est alors récupéré par filtration comme pour les osséines modifiées.

Vingt échantillons différents d'osséine (traitée ou non) ont donc été utilisés pour ces essais de fixation du cadmium ou du chrome hexavalent (tableau 6.I).

Tableau 6.I : Récapitulatif des modifications réalisées sur les osséines

Code	réactif	acide aminé modifié	groupement impliqué (1)	modifié en :	osséine	
					chaulée	non chaulée
T	/	/	/		X	X
a ₁ a ₂	amine + EDC	glutamate aspartate	COOH (2)	CH ₃ NH ₂	X	X
b	anhyd. succin.	lysine / tyrosine	NH ₂ SH phénol	COOH	X	X
c	anhyd. acét.	lysine / histidine tyrosine	NH ₂ SH imidazole phénol	COCH ₃		X
d	eau oxygén.	méthionine / /	thio-éthers SH	S=O	X	
e	DEP	histidine lysine tyrosine	imidazole NH ₂ phénol	N-R	X	X

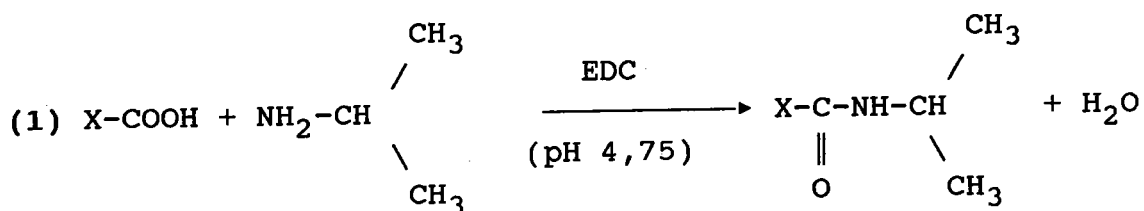
(1) : par ordre décroissant d'affinité, modification plus facile pour le groupement en caractères gras,

(2) : réaction spécifique.

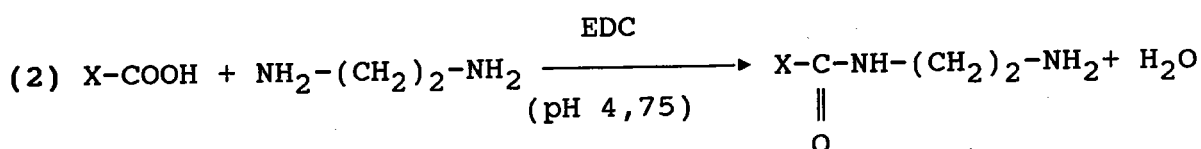
Les principes des différentes modifications sont présentés ci-après (les protocoles figurent en annexe 2).

a) MODIFICATION DES GROUPEMENTS CARBOXYLES PAR UNE AMINE

Les carboxylates réagissent, en présence de l'EDC (1 éthyl 3 [3 diméthylaminopropyl] carbodiimide), avec l'isopropylamine (1) ou l'éthylène diamine (2).



ou

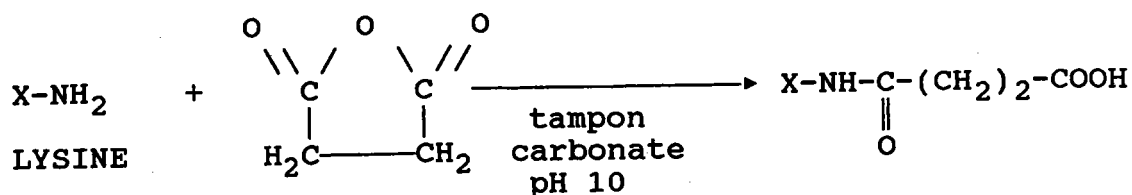


Cette modification intéresse les groupements carboxyliques du glutamate et de l'aspartate.

Les osséines "chaulées" (A₁ et A₂) seront traitées par l'isopropylamine (1) : le blocage des groupements COO⁻ permettra de vérifier s'ils sont impliqués dans la fixation des cations métalliques.

Les osséines "non chaulées" (A₃ et A₄) seront traitées avec l'éthylène diamine (2) : les carboxyles sont remplacés par des groupements aminés ; ceux-ci sont susceptibles de se lier avec les anions métalliques de sorte que ce traitement pourrait accroître l'adsorption des chromates ou dichromates.

b) MODIFICATION DES GROUPEMENTS AMINES PAR L'ANHYDRIDE SUCCINIQUE

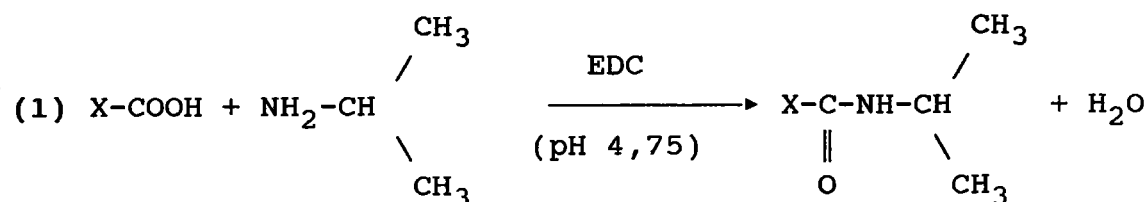


Cette modification peut également toucher les groupements phénols de la tyrosine.

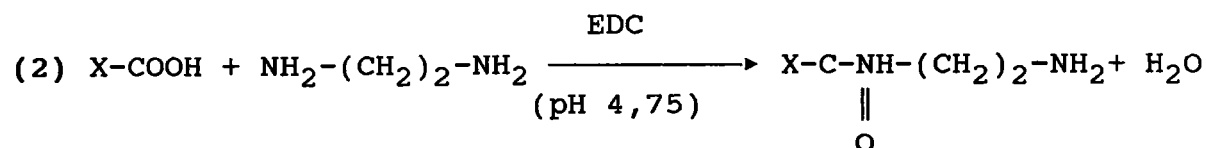
Les principes des différentes modifications sont présentés ci-après (les protocoles figurent en annexe 2).

a) MODIFICATION DES GROUPEMENTS CARBOXYLES PAR UNE AMINE

Les carboxylates réagissent, en présence de l'EDC (1 éthyl 3 [3 diméthylaminopropyl] carbodiimide), avec l'isopropylamine (1) ou l'éthylène diamine (2).



ou

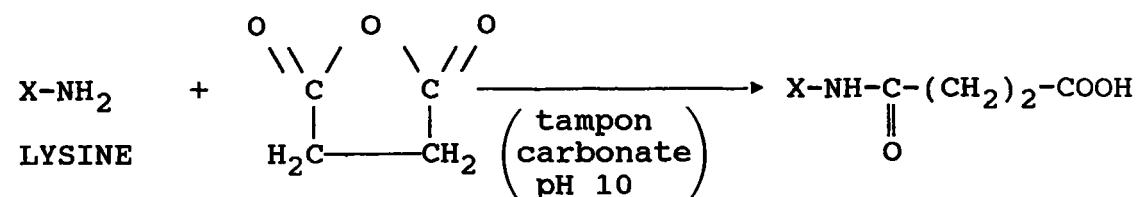


Cette modification intéresse les groupements carboxyliques du glutamate et de l'aspartate.

Les osséines "chaulées" (A₁ et A₂) seront traitées par l'isopropylamine (1) : le blocage des groupements COO⁻ permettra de vérifier s'ils sont impliqués dans la fixation des cations métalliques.

Les osséines "non chaulées" (A₃ et A₄) seront traitées avec l'éthylène diamine (2) : les carboxyles sont remplacés par des groupements aminés ; ceux-ci sont susceptibles de se lier avec les anions métalliques de sorte que ce traitement pourrait accroître l'adsorption des chromates ou dichromates.

b) MODIFICATION DES GROUPEMENTS AMINES PAR L'ANHYDRIDE SUCCINIQUE



Cette modification peut également toucher les groupements phénols de la tyrosine.

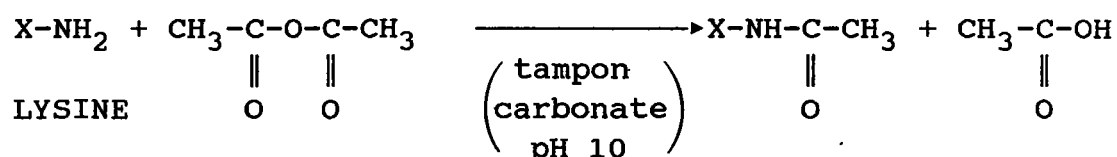
La succinylation conduisant à greffer un groupement acide sera effectuée sur l'osséine "chaulée" et sur l'osséine "non chaulée" :

- il s'agira de vérifier si le traitement améliore la fixation des cations par l'osséine "chaulée",

- pour l'osséine "non chaulée", fixateur d'anions, cette modification permettra de déterminer si les groupements NH_2 sont impliqués dans l'adsorption du dichromate, et, si leur blocage par un groupement acide diminue la fixation de ces anions et favorise la fixation des cations.

c) MODIFICATION DES GROUPEMENTS AMINES PAR L'ANHYDRIDE ACETIQUE

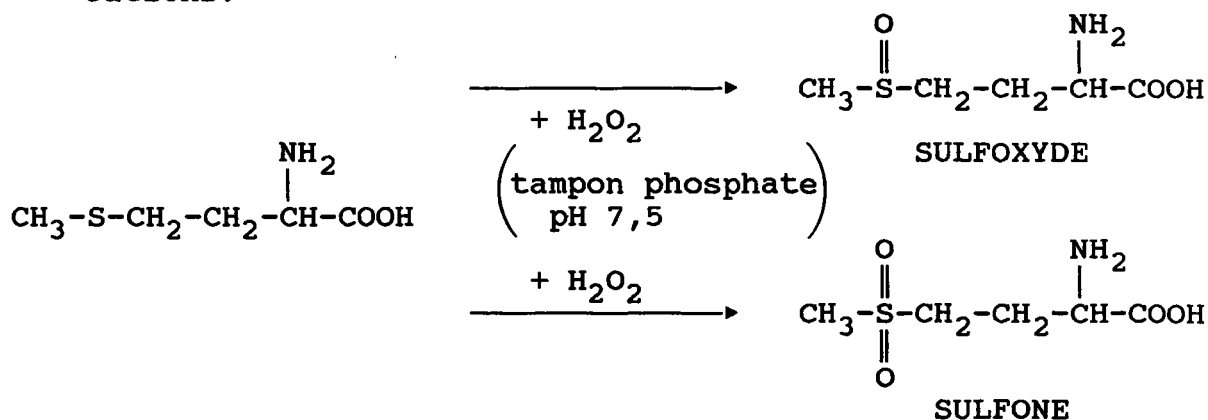
Le blocage des groupements $-\text{NH}_2$ par acétylation intéresse essentiellement la lysine, mais peut aussi concerner l'histidine et la tyrosine :



Cette réaction permettra de déterminer la part de groupements $-\text{NH}_2$ qui seraient impliqués dans la fixation des anions métalliques. Elle ne sera effectuée que sur les osséines "non chaulées".

d) MODIFICATION DES GROUPEMENTS SOUFRES PAR L'EAU OXYGENEE

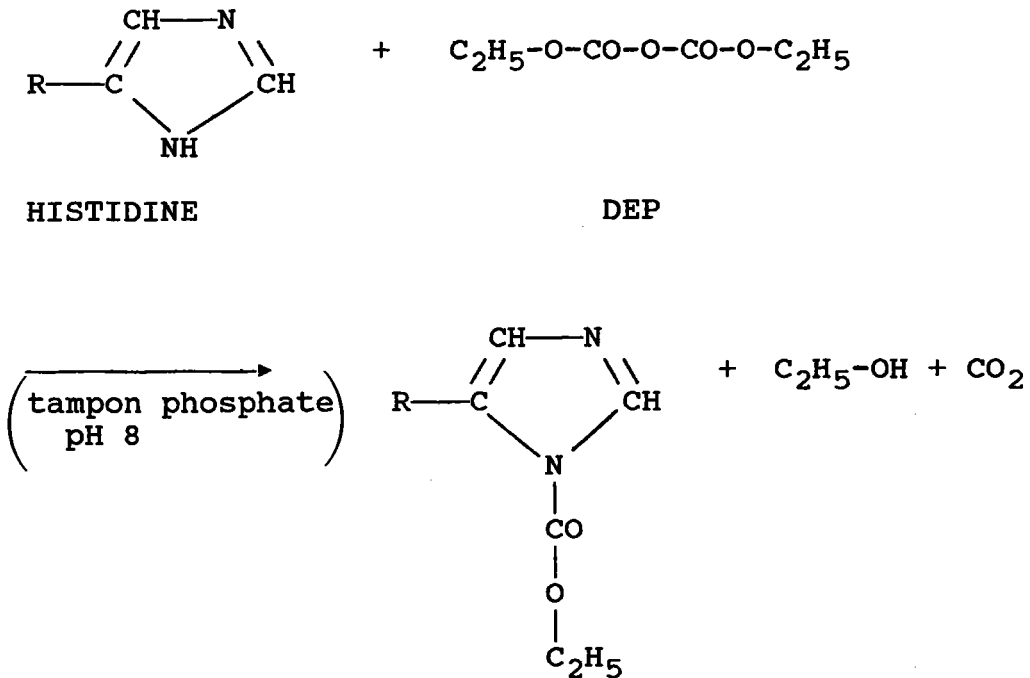
Les méthionines sous l'action de l'eau oxygénée forment des sulfones ou des sulfoxydes. L'oxydation ne sera effectuée que sur les osséines "chaulées" qui fixent les cations.



Cette modification peut être considérée comme spécifique de la méthionine, l'osséine ne contenant pas de cystéine.

e) MODIFICATION DES GROUPEMENTS IMIDAZOLES PAR LE
DIETHYLPYROCARBONATE

Son principe est le même que pour le dosage de l'histidine :



Cette modification n'est pas spécifique de l'histidine puisqu'elle peut intéresser, pour les conditions expérimentales retenues, les groupements amines de la lysine et les phénols de la tyrosine.

6.2.2 - tests de fixation des métaux (Cd, Cr) sur l'osséine

a) principe

Les essais de fixation du cadmium et du chrome hexavalent ont été réalisés en batch, sur 0.3 (± 0.1) g d'adsorbant (osséine "chaulée" ou "non chaulée") mis en contact pendant 18 heures avec 100 ml de solution toxique :

- à pH acide ($\text{pH}_0 \approx 4$) ou neutre,
- la concentration est initialement de 85 (± 1.5) mg Cd/l, ou de 79 (± 1) mg Cr(VI)/l.

Tous les essais ont été dupliqués, ce qui représente 160 tests en batch :

OSSEINES	TRAITEMENTS	METAUX	pH	DUPLICATES	
chaulées	$-A_1$	- 1 témoin	- Cd(II)	≈ 4	- A
	$-A_2$	- 4 modifications.	- Cr(VI)	≈ 7	- B
non chaulées	$-A_3$				
	$-A_4$				

Les métaux ont été dosés en torche à plasma (ICP Perkin Elmer II, Groupement de Recherches de Lacq)), les Capacités de Fixation ont été exprimées par rapport au poids sec de l'adsorbant (mesuré parallèlement à 105°C).

b) résultats

Les résultats bruts et calculés sont reportés dans les tableaux iii (a,b,c,d) en annexe 3. L'incertitude relative au calcul de la Capacité de Fixation est estimée à 10%. Cette valeur peut être plus élevée avec l'osséine "chaulée" A_2 , en raison d'une variation importante de l'hygroscopie de nos échantillons.

Les histogrammes des figures 6.3 à 6.4 représentent la valeur de la Capacité de Fixation (C.F._{18h}) des adsorbants non traités (témoins) et traités par blocage de l'un ou l'autre de leurs groupements supposés actifs. Les valeurs du pH en fin d'essai (pH_f) sont notées en italique.

Nos résultats mettent en évidence les points suivants :

- les deux lots d'échantillons, correspondant chacun à un type d'osséine donnée (A_1 et A_2 pour l'osséine "chaulée" et A_3 et A_4 pour l'osséine "non chaulée"), présentent un même profil de réponse ; l'intensité de ces réponses diffère cependant. L'échantillon d'osséine "chaulée" A_1 , fixe par exemple plus de cadmium que l'osséine A_2 ; en ce qui concerne les osséines "non chaulées" A_3 et A_4 , la différence dans les Capacités de Fixation est moins marquée, l'échantillon A_3 se révélant toutefois supérieur à A_4 .

- fixation du cadmium (partie supérieure des courbes) :

La supériorité de l'osséine "chaulée" sur l'osséine "non chaulée" comme adsorbant du cadmium est très nette et confirme nos résultats antérieurs.

L'osséine "chaulée" présente une Capacité de Fixation comprise entre 15 et 25 mg Cd/g, que la solution de cadmium soit initialement acide ou neutre. Lorsque les groupements carboxyliques sont bloqués (a), cette performance est nettement réduite (C.F. ≤ 5 mg Cd/g). Les modifications des autres groupements semblent par contre améliorer légèrement la Capacité de Fixation du métal (figure 6.3).

Les osséines "non chaulées" ne fixent pas le cadmium, mais des Capacités de Fixation atteignant 10 mg Cd/g sont enregistrées avec les modifications qui bloquent les groupements aminés (b) et imidazoles (e), et greffent des résidus acides ou esters (figure 6.4).

- fixation du chrome (partie inférieure des courbes) :

Les osséines "chaulées" ne fixent pas le chrome hexavalent, mais une fixation de Cr(VI) est enregistrée à pH acide comme à pH neutre par le blocage des groupements carboxyles avec une amine (a) ; le blocage des autres groupements améliore aussi la fixation des chromates et dichromates, mais à un moindre degré (figure 6.3).

Les osséines "non chaulées" fixent de 3 à 6 mg Cr(VI)/g à pH_0 3,5 ; comme pour l'osséine "chaulée", leur efficacité est accrue par le blocage des carboxyles, en milieu pH acide en particulier. L'utilisation de l'éthylène diamine permet de greffer des groupements $-NH_2$ au niveau des carboxyles, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de fixation des chromates ou dichromates ; toutefois on n'observe pas de diminution de la fixation de l'anion lors du blocage des groupements aminés par l'anhydride

succinique. En effet, toutes les modifications augmentent faiblement la fixation des dichromates (figure 6.4).

- les osséines "non chaulées" rendent généralement le milieu plus acide, ceci est plus net dans le cas d'un contact avec des solutions cadmiques dont le pH est voisin de la neutralité.

- le pH initial des solutions (acide ou neutre) ne semble pas jouer sur la fixation du cadmium par les osséines "chaulées" traitées ou non.

- le pH joue par contre un rôle dans la fixation des chromates ou dichromates : la fixation du chrome hexavalent est meilleure à pH acide. Elle est améliorée lorsque les carboxyles des osséines ont été bloqués.

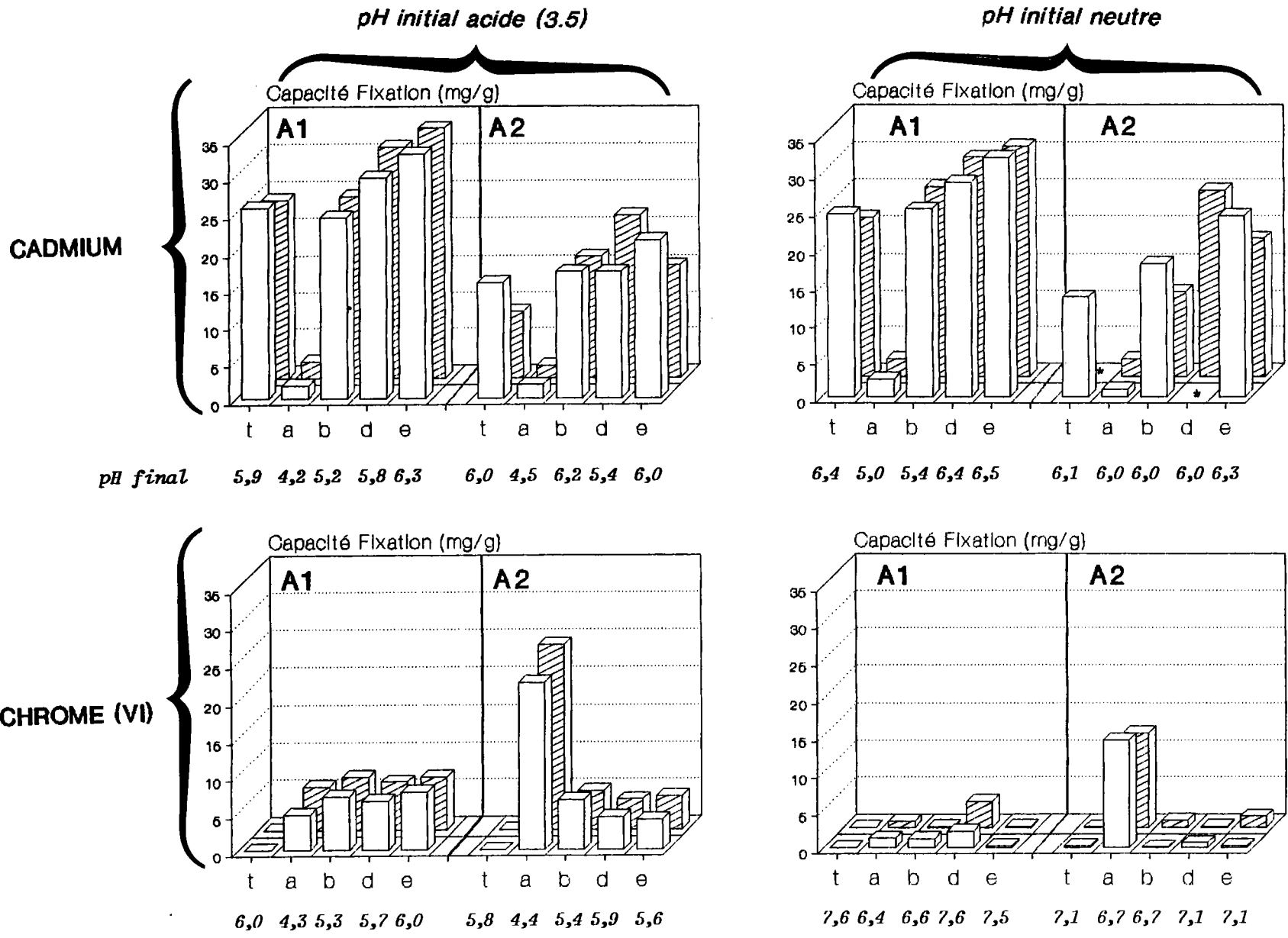


figure 6.3 : résultats obtenus avec les osséines "chaulées" A₁ et A₂ ; Capacités de Fixation enregistrées en fonction du traitement.

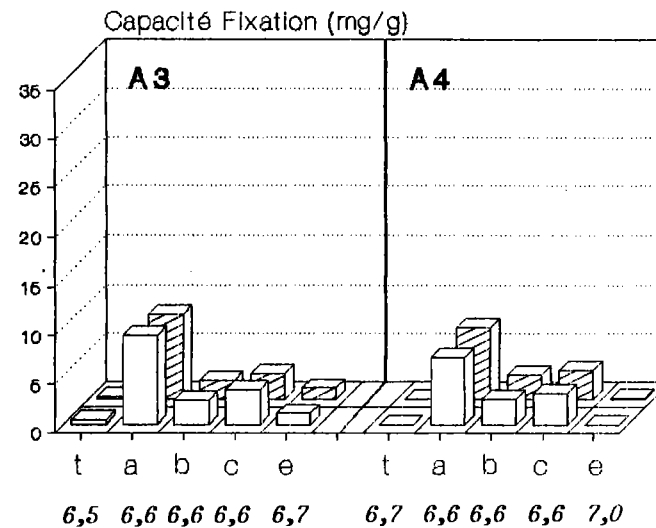
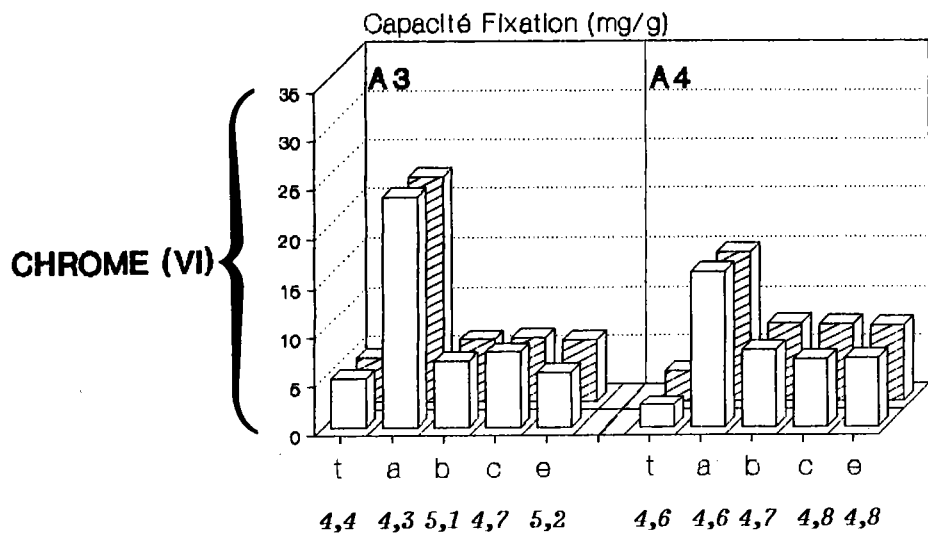
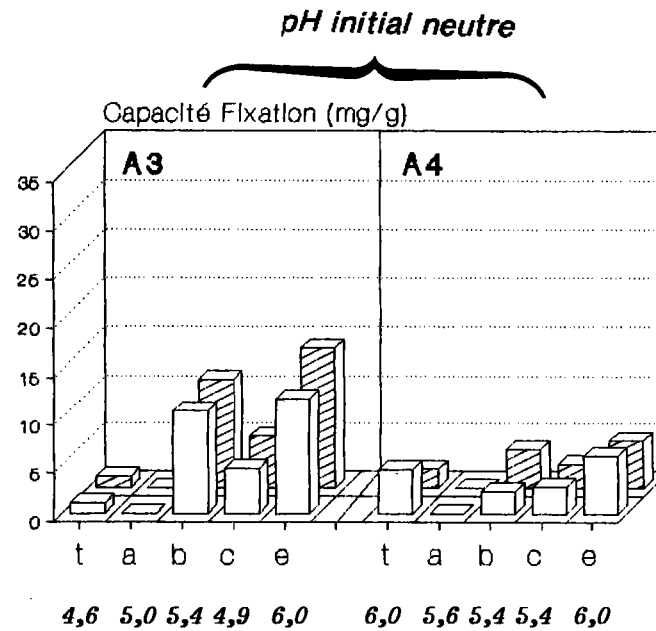
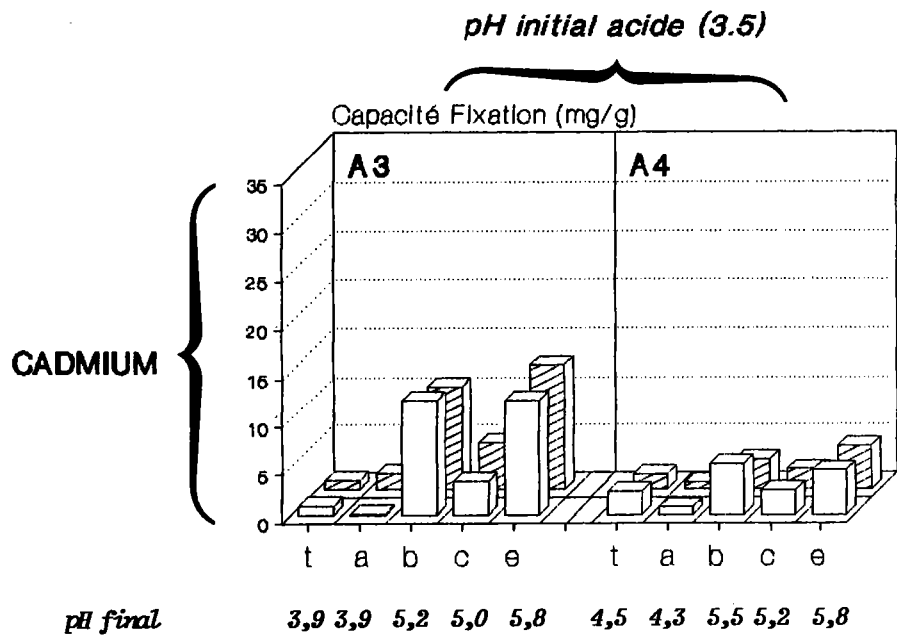


figure 6.4 : résultats obtenus avec les osséines non "chaulées" A₃ et A₄ ; Capacités de Fixation enregistrées en fonction du traitement.

En résumé, il apparaît que :

- LES OSSEINES CHAULEES fixent le cadmium, et ce, quelque soit le pH initial. La fixation du cation résulterait d'une liaison avec les groupements carboxyliques.

En revanche, aucune fixation du dichromate n'est enregistrée avec cet adsorbant. Les différentes modifications réalisées améliorent légèrement son efficacité (figures 6.3 et 6.4).

- LES OSSEINES NON CHAULEES constituent de très faibles adsorbants du cadmium, quel que soit le pH initial de la solution métallique. La fixation du cadmium n'est possible que si l'on procède aux traitements par l'anhydride succinique (b) ou par le DEP (e) qui greffent un groupement carboxylique libre ou ester.

Les osseines "non chaulées" se sont par contre révélées des adsorbants plus efficaces du chrome hexavalent ; le traitement par l'éthylène diamine qui substitue des groupements NH_2 aux groupements carboxyliques (a) semble améliorer nettement les résultats, indépendamment du pH de la solution. Il semble que la fixation des chromates ou des dichromates soit favorisée par la présence d'amines en milieu acide

DISCUSSION

DISCUSSION

1. EFFICACITE DES SUPPORTS

Le tableau 7.I. résume les résultats obtenus lors des tests de fixation des ions métalliques par les biosorbants ou les adsorbants.

Les screenings réalisés en batch ont mis en évidence les performances intéressantes des supports suivants :

- algues, chitines et chitosanes, kératines et osséine "chaulée" pour la fixation des cations métalliques (cadmium divalent et chrome trivalent).
- osséine "non chaulée" pour la fixation des anions métalliques (chrome hexavalent).

Les Capacités de Fixation mesurées lors de ces essais ne reflètent pas systématiquement les capacités maximales du support mais en donnent une valeur approchée. Les résultats obtenus, par contre, lors des essais en continu qui ont été poursuivis au-delà de la saturation permettent de préciser ces capacités maximales et confirment l'intérêt de ces biosorbants et adsorbants :

a) ce sont les algues qui donnent les meilleures Capacités de Fixation pour les essais réalisés avec le cadmium ; les essais de flottation ont montré que la Capacité de Fixation pouvait atteindre 60 mg Cd/g. Le chitosane utilisé pour la flottation est apporté en faible quantité (100 mg pour les deux colonnes) et son rôle dans la fixation du cadmium est jugé négligeable par rapport à celui des chlorelles (essai de flottation n°3 : 67 mg Cd fixé).

L'ordre de grandeur de ces Capacités de Fixation et des Rapports de Concentration (R.C.=1000 à 20000 ml.g⁻¹) obtenus dans ces essais en continu sont en accord avec les données bibliographiques. Les travaux de SAKAGUCHI et al (1979), de HASSETT et al (1981) et de SLOAN et al (1985) donnent en effet des valeurs de C.F. comprises entre 7 et 12 mg Cd/g et des valeurs de R.C. comprises entre 1000 et 30000 ml.g⁻¹ selon les conditions expérimentales.

Les réactions algues-métal seraient, pour une bonne part, dues à des réactions passives dont le siège principal serait la paroi algale riche en polysaccharides et polypeptides (SAKAGUCHI *et al*, 1979, CRIST *et al*, 1981, XUE *et al*, 1988). Le mécanisme passif de cette fixation a été mis en évidence dans les tests de flottation : si les algues immobilisées dans le floc ont pu être facilement régénérées après les deux premiers essais, ce qui témoigne de leur viabilité, il n'en était pas de même à la fin du troisième essai où une forte charge de cadmium a été appliquée en flux continu ; les algues pouvaient être considérées comme des cellules mortes étant totalement et irréversiblement dépigmentées : c'est pourtant au cours du troisième essai de flottation que la Capacité de Fixation la plus élevée a été atteinte.

b) parmi les adsorbants testés pour leurs performances quant à leur fixation du cadmium, l'osséine "chaulée" a donné les meilleurs résultats pouvant fixer jusqu'à 28 mg Cd/g. Les rapports de concentration correspondants sont relativement faibles (R.C. 140 et 2000 ml.g⁻¹) en raison des fortes teneurs métalliques utilisées (respectivement 150 et 10 mg/l).

Les osséines "non chaulées" se sont avérées capables de piéger les anions métalliques (dichromates) en milieu acide : la Capacité de Fixation obtenue se situe à un niveau plus bas : 5 mg Cr/g ; le rapport de concentration est de 500 ml.g⁻¹, l'efficacité du système restant acceptable (E=60%).

Faute de références concernant la fixation des métaux sur l'osséine, ces résultats n'ont pu être comparés à d'autres travaux. Les modifications réalisées sur ce support par différents traitements chimiques ont permis de souligner l'importance des groupements carboxyliques dans les réactions entre osséine "chaulée" et cations métalliques.

Les liaisons mises en jeu semblent être des liaisons faibles du type électrostatique : le rôle du pH a été mis en évidence lors des essais de fixation, récupération et recyclage. Un pH acide (inférieur à 5,5) limite la fixation des cations par l'osséine "chaulée" et suffit à lui seul pour induire le relargage des éléments adsorbés.

Cette valeur de pH critique semble étroitement liée à celle du pK du couple acide-base des acides aminés considérés : par exemple, le pK des carboxyles des acides aspartique et glutamique se situe entre 3,0 et 4,7 et, pour

un pH supérieur à cette valeur, la forme COO^- sera prépondérante. De même, le pK des ϵNH_2 de la lysine est compris entre 9,4 et 10,6 ce qui explique que la fixation des anions du type dichromates sur les osséines "non chaulées" soit meilleure à pH acide (prépondérance de la forme NH_3^+).

c) les kératines, moins efficaces, ont présenté des Capacités de Fixation de 6 mg Cd/g environ. Ce résultat est inférieur aux valeurs obtenues par MASRI (1976) : 30 à 40 mg Cd/g.

Les différences observées entre nos résultats expérimentaux et les données bibliographiques peuvent s'expliquer par les conditions expérimentales propres à chaque étude, mais aussi par la nature, l'origine et le degré de pureté de la kératine. Les variations de réponses enregistrées entre divers supports, plumes, poils, cheveux et onglons, en sont une illustration (essais en batch).

Après lavages à l'acide chlorhydrique ou à l'EDTA, les onglons ont donné un C.F. 5 fois plus faible que lors du premier essai (1 mg Cd/g), peut être en raison d'un excès d'ions H^+ apportés par les lavages.

La fixation des chromates ou des dichromates par la kératine reste faible : la Capacité de Fixation obtenue dans le meilleur des cas est de 3,2 mg Cr/g.

d) si les valeurs obtenues avec les chitines (C.F. \approx 10 mg Cd/g) sont en accord avec celles enregistrées par SUDER et WHIGHTMAN (1983), elles sont en revanche trois fois plus faibles que celles mesurées par NISHI et al (1987). Cette différence reflète la variabilité de structure et de qualité de ces matériaux. Pour notre part, nous avons pu constater que deux des trois chitines testées présentaient une Capacité de Fixation proche de 10 mg Cd/g, celui de la chitine A n'atteignant pas 1 mg Cd/g.

Les performances des chitosanes testés ont été plutôt décevantes (C.F. : 4 à 8 mg Cd/g). Les données bibliographiques avaient laissé espérer des Capacités de Fixation 30 à 40 fois supérieures (SUDER et WHIGHTMAN, 1983, NISHI et al, 1987). L'origine, la pureté et la préparation de ces adsorbants peuvent être invoquées pour expliquer nos faibles résultats.

Tableau 7.I : Tableau récapitulatif des résultats de fixation obtenus avec les biosorbants et les adsorbants.

ESSAIS	METAL	EN BATCH		EN CONTINU			
		C.F.	E (%)	conditions expérimentales	C.F.	R.C.	E (%)
BIOSORBANTS:							
<u>Algues</u> (Chlorelles)	Cd(II)	11 à 14	80	décantation :	4 à 14	1400 à 2700	20 à 80
				flottation : (essai 3) colonne: 1 2 1 + 2	60 16	20000 5300	33 25 50
ADSORBANTS:							
<u>Chitines</u>	Cd(II)	1 à 11	10 à 90				
<u>Chitosanes</u>	Cd(II) Cr(III)	3.5 à 8	40 à 97				
<u>Kératines</u> onglons	Cd(II) Cr(III) Cr(VI)	5 à 7 N	9 à 80	<u>cadmium</u> lit fluidisé	6	600	24
<u>Osséine</u> "chaulée"	Cd(II) Cr(III) Cr(VI)	9 à 25 N	20 à 100	<u>cadmium</u> lit fixe (Cd) - essai 1 - essai 2 lit fluidisé:	28 18 20	186 22 2000	93 56 50
<u>Osséine</u> "non chaulée"	Cd(II) Cr(VI)	N 0.7 à 5	7 à 95	<u>chrome (VI)</u> lit fluidisé:	5	500	60

N : négligeable

2. FACTEURS INFLUENÇANT LA FIXATION

S'agissant de la fixation de composés minéraux (cations et anions), l'influence du facteur pH était attendue dans ces réactions impliquant des formes solubles de ces éléments.

Il fallait dans un premier temps s'assurer que le pH du milieu global n'était pas trop élevé et n'entraînait pas à lui seul la précipitation des formes métalliques initialement dissoutes ; ce phénomène non pris en compte conduirait à surestimer la fixation des métaux, dans le cas où celle-ci serait évaluée par simple différence entre les concentrations de la phase liquide surnageante, avant et après ajout de l'adsorbant étudié.

Ce paramètre a été maîtrisé dans la plupart de nos essais, où nous nous sommes efforcés de rester dans des conditions excluant toute ambiguïté. Seuls, les essais de floculation-décantation avec les algues peuvent laisser un doute : le pH du milieu algal est monté à 8,5 et a pu induire la formation de dérivés peu solubles, éliminés de la phase liquide par centrifugation avant dosage du métal. Cette ambiguïté sera éliminée dans nos essais de floculation-flottation, les dosages de métal s'effectuant sur la totalité de l'effluent en sortie de colonne.

L'influence du pH dans ces phénomènes de fixation a été mise en évidence principalement avec les osséines : les essais sur osséines "chaulées" ont montré que ce support se comportait comme un échangeur de cations, et pouvait relarguer les cations fixés lorsque l'acidité du milieu dépassait une valeur seuil. Ce pH critique a pu être évalué aux alentours de la valeur 5,4 avec les échantillons d'osséine étudiés et les conditions expérimentales mises en oeuvre.

Si les cations métalliques sont plus facilement fixés en milieu neutre ou faiblement acide, par l'osséine "chaulée", inversement, le milieu acide ou un support acide (comme l'osséine "non chaulée") favorise la fixation des anions.

L'ensemble de ces résultats tendrait à montrer que les liaisons impliquées seraient de type faible (VAN DER WAALS ou ioniques).

Cette hypothèse est confirmée par le caractère réversible de ces liaisons : le lavage des onglons ou de l'osséine "chaulée" par des solutions acides (HCl ou EDTA) permet de décrocher les cations fixés ; les chromates ou dichromates fixés par l'osséine "non chaulée" peuvent être récupérés par des lavages à l'eau.

La concentration en métal joue également un rôle important dans l'adsorption : elle peut conduire à la saturation rapide du support, dans le cas où la quantité d'adsorbant rapportée à la quantité de métal dans la solution est faible.

Les Capacités de Fixation correspondant à la saturation de l'osséine "chaulée", de la kératine et de l'osséine "non chaulée" sont respectivement de 20 à 30 mg Cd/g, 6 mg Cd/g et 5 mg Cr/g.

3. ASPECT TECHNIQUE

Nous avons comparé au plan technique et économique les performances de ces supports à celles de résines chélatantes, celles-ci présentant des Capacités de Fixation voisines de 40 mg Cd/g, et nous avons tenté une évaluation des quantités approximatives de support nécessaire au traitement de 1 kg de cadmium en solution.

Cette comparaison a été faite sur la base des estimations de prix données par les fournisseurs de ces supports, sans prendre en compte le coût des installations qu'impliqueraient la mise en oeuvre de ces systèmes, et les coûts de maintenance.

Les onglons considérés comme des déchets de l'industrie d'équarissage sont difficilement réutilisables (en alimentation animale, après hydrolyse), c'est pourquoi leur prix est relativement modeste.

En revanche, l'osséine est la matière première pour la fabrication de la gélatine, ce qui explique le coût plus important du support (l'osséine "chaulée" est encore plus chère en raison du traitement supplémentaire subi).

L'utilisation des chitines et chitosanes n'avait pas été retenue pour les études en continu, leur prix étant proche de celui des résines chélatantes, à savoir 150 à 200 FF/kg.

Le coût global de la biomasse algale à utiliser est plus difficile à estimer ; il dépend de l'infrastructure de l'installation et des moyens mis en oeuvre pour assurer la croissance algale. Le coût lié à l'apport de nutriments et d'énergie est peu élevé. Il peut être encore réduit par l'utilisation de la lumière solaire et le couplage des effluents à épurer avec des rejets chargés en matières azotées et phosphorées.

Tableau 7.II : Estimations des quantités de support (biosorbant ou adsorbant) nécessaires pour le traitement de 1 kg de cadmium.

SUPPORT	C.F. (mg/g)	Masse nécessaire (kg)	Volume représenté (l)	prix (FF)	réduction de volume (**) calculée
RESINES	30 à 50	20 à 33	20 à 33	4000	
ALGUES	20 (*)	50	120	500 à 2000	8000
ONGLONS	6	170	340	510	300
OSSEINE CHAULEE	20	50	200	1000	30 à 800

- (*) valeurs moyenne permettant la régénération du floc.
 (**) valeurs estimées d'après les Capacités de Fixation obtenues expérimentalement sans recyclage

La masse de support à mettre en oeuvre est d'autant plus faible que les Capacités de Fixation sont élevées. L'estimation des coûts respectifs des différents traitements montre que les systèmes basés sur l'utilisation d'un floc algal peuvent être bon marché ; viennent ensuite les procédés utilisant les onglons et l'osseine "chaulée". Le traitement par résines chélatantes est de loin le plus onéreux.

Cette estimation de l'intérêt des différents traitements d'épuration se doit de considérer aussi le devenir du support une fois saturé :

La récupération des métaux et le recyclage des adsorbants seraient possibles mais ne constitueraient pas, à notre sens, un procédé rentable, compte tenu de la multiplication des opérations de lavages et de rinçages à effectuer. Aussi faut-il évaluer le coût de la gestion des adsorbants pollués, laquelle consiste le plus souvent, soit à une mise en décharge contrôlée, soit en une incinération.

Ce coût sera aussi fonction du poids de support utilisé, avec la contrainte supplémentaire que le taux d'humidité de ces supports reste en deçà des limites imposées.

De ce point de vue, les onglons constituent des adsorbants très intéressants, peu hygroscopiques, aisément récupérables par simple décantation, et par ailleurs, d'un coût assez faible. Il reste que leur taux élevé en matière organique en fait un produit biodégradable qui pourrait limiter leur admission dans les centres d'enfouissement techniques destinés aux "déchets spéciaux".

Dans cette estimation, nous n'avons pas comparé ces coûts à ceux d'un traitement physicochimique qui reste, de loin, le plus compétitif et le plus intéressant pour des flux importants d'effluents très chargés.

Les algues semblent donc en bonne place si on ne tient compte que des bilans totaux de métal épuré. Mais ce système biologique possède des contraintes difficilement compatibles avec une utilisation dans le domaine industriel : les effluents industriels sont généralement caractérisés par leur variabilité à différents points de vue (concentration, pH, composition).

Cette variabilité impose l'emploi de systèmes adsorbants peu fragiles. Les algues ne peuvent satisfaire à ces exigences ; leur sensibilité aux pH extrêmes et aux charges toxiques élevées limite leur utilisation au traitement de flux polluants plus stables et relativement faibles, si l'on envisage un traitement en continu avec un système régénérable. L'utilisation d'algues floculées s'avère donc tout-à-fait adaptée à un traitement tertiaire ou à l'épuration d'effluents peu pollués pour lesquels le traitement physicochimique serait trop onéreux. Des systèmes impliquant des algues résistantes naturellement, ou ayant développé des mécanismes de résistance, permettraient d'accroître le spectre d'utilisation de ces biosorbants, et il serait intéressant d'étudier ce type de systèmes afin de déterminer leur intérêt en épuration.

Les adsorbants du type kératine ou osséine pourraient, par opposition aux micro-algues, convenir parfaitement au traitement des effluents industriels : les onglons constituent eux-mêmes des substances peu valorisables.

Ce coût sera aussi fonction du poids de support utilisé, avec la contrainte supplémentaire que le taux d'humidité de ces supports reste en deçà des limites imposées.

De ce point de vue, les onglons constituent des adsorbants très intéressants, peu hygroscopiques, aisément récupérables par simple décantation, et par ailleurs, d'un coût assez faible. Il reste que leur taux élevé en matière organique en fait un produit biodégradable qui pourrait limiter leur admission dans les centres d'enfouissement techniques destinés aux "déchets spéciaux".

Dans cette estimation, nous n'avons pas comparé ces coûts à ceux d'un traitement physicochimique qui reste, de loin, le plus compétitif et le plus intéressant pour des flux importants d'effluents très chargés.

Les algues semblent donc en bonne place si on ne tient compte que des bilans totaux de métal épuré. Mais ce système biologique possède des contraintes difficilement compatibles avec une utilisation dans le domaine industriel : les effluents industriels sont généralement caractérisés par leur variabilité à différents points de vue (concentration, pH, composition).

Cette variabilité impose l'emploi de systèmes adsorbants peu fragiles. Les algues ne peuvent satisfaire à ces exigences ; leur sensibilité aux pH extrêmes et aux charges toxiques élevées limite leur utilisation au traitement de flux polluants plus stables et relativement faibles, si l'on envisage un traitement en continu avec un système régénérable. L'utilisation d'algues flocculées s'avère donc tout-à-fait adaptée à un traitement tertiaire ou à l'épuration d'effluents peu pollués pour lesquels le traitement physicochimique serait trop onéreux.

Les adsorbants du type kératine ou osséine pourraient, par opposition aux micro-algues, convenir parfaitement au traitement des effluents industriels : les onglons constituent eux-mêmes des substances peu valorisables.

Les avantages et inconvénients de ces supports sont résumés dans le tableau 7.III.

Tableau 7.II : avantages et inconvénients de l'utilisation des biosorbants et des adsorbants testés.

SUPPORT	AVANTAGES	INCONVENIENTS
Algues	-bonnes performances C.F. 20 à 60 mg/g	- sensibilité aux fortes concentrations - fragilité du floc
Osséine "chaulée"	-bonnes performances C.F. 20 mg/g -recyclage et régénération possibles -système peu fragile	- coût élevé - disponibilité
Onglons	- faible coût -système peu fragile	- performances moyennes - recyclage ?

Les performances intéressantes de ces différents biosorbants et adsorbants mises en évidence dans cette étude réalisée en laboratoire justifierait d'essais à plus grande échelle. L'utilisation des micro-algues peut être facilement envisagée à l'échelle environnementale ; il serait également intéressant de tester l'efficacité des adsorbants au niveau d'un pilote industriel.

CONCLUSIONS

CONCLUSION

L'objectif de notre travail était l'épuration d'effluents chargés en métaux. Nous avons choisi des techniques de fixation sur des supports biologiques, pour le traitement de solutions synthétiques chargées en cadmium ou en chrome (de 3 à 500 mg/l).

Les Capacités de Fixation des biosorbants (micro-algues) ou adsorbants d'origine biologique (chitine, kératine, osséine) ont été comparées lors d'essais en batch ; les plus intéressants ont été ensuite mis en oeuvre dans des essais en continu en laboratoire, en vue d'une étude ultérieure de l'applicabilité de tels systèmes à plus grande échelle.

Les supports retenus pour les essais en continu ont donné des résultats intéressants :

* les essais de fixation du cadmium (CdII) ont montré que les capacités de fixation étaient de :

- 12 à 60 mg Cd/g pour les algues,
- 28 mg Cd/g pour les osséines "chaulées",
- 6 mg Cd/g pour les kératines, moins efficaces,

* les essais de fixation du chrome (CrVI) ont montré que les osséines "non chaulées" étaient capables de fixer 5 mg Cr/g.

Par des modifications de certains groupements des acides aminés, nous avons pu étudier les mécanismes de fixation des cations ou des anions sur les osséines. Il apparaît que les liaisons créées entre osséine et métaux seraient de type faible (ionique ou électrostatique) :

- * liaisons des cations métalliques (Cd^{++}) avec les groupements carboxyles en milieu proche de la neutralité,
- * liaisons des anions métalliques ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ ou CrO_4^{--}) avec les groupements aminés en milieu acide.

Ces résultats sont confirmés par le fait que le pH joue un rôle important dans les réactions de fixation des ions métalliques.

Du point de vue de l'applicabilité de tels systèmes, la concentration métallique de la solution est un facteur limitant pour l'utilisation des algues. Elles devront donc être employées au niveau d'un traitement tertiaire ou dans le cas d'effluents peu chargés.

Les osséines et kératines, au contraire, peuvent supporter des charges très élevées en métaux. Elles sont insensibles aux variations de pH, adaptées au traitement de tout type d'effluents et compatibles avec les variations de composition des rejets industriels.

Le coût de tels systèmes est principalement lié celui du support. A ce titre, les onglons moins efficaces que les osséines présenteront néanmoins un plus grand intérêt : les onglons sont des résidus peu valorisables contrairement à l'osséine transformée en gélatine pour l'industrie agro-alimentaire, la photographie et l'industrie pharmaceutique.

Ces procédés d'épuration d'effluents complexes par des biosorbants et des adsorbants d'origine biologique, constituent des systèmes de traitement originaux par rapport aux traitements physicochimiques classiquement mis en oeuvre. Appliqués en continu à l'échelle d'un pilote de laboratoire, ces procédés ont prouvé leur efficacité. Ils peuvent constituer des filières de substitution pour l'épuration qui mériteraient d'être éprouvées à l'échelle industrielle.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ABD ELFATTAH A. et WADA K., 1981, Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials, J. Soil. Sci., 32, 271-283.

AFNOR, 1985, Matières fertilisantes. Boues des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines. Dénominations et spécifications, Norme NF U.44-041, 11 pp.

ANDERSSON A., 1977, Heavy metals in swedish soils : on their retention, distribution and amounts, Swed. J. Agr. Res., 7, 7-20.

ARAUJO M.F.D., BERNARD P.C et VAN GRIEKEN R.E., 1988, Heavy metal contamination in sediments from the Belgian Coast and Scheldt Estuary, Mar. Pollut. Bull., 19(6), 269-273.

Arrêté du 26 Septembre 1985 relatif aux ateliers de traitements des surfaces, J.O. Rép. Fr. du 16/11/85, 13329.

Arrêté du 9 Juin 1986 relatif aux installations d'incinération de résidus urbains, J.O. Rép. Fr. du 10/07/86, 369-372.

ASTRUC M. et PINEL R., 1985, La spéciation des éléments en traces dans les systèmes aquatiques, l'Actualité Chimique, Mai 1985, 29-35.

AUALIITIA T.U. et PICKERING W.F., 1987, The specific sorption of trace amounts of Cu, Pb and Cd by inorganic particulates, Water Air Soil Pollut., 35, 171-185.

BALLS P.W., 1985, Copper, lead and cadmium in coastal waters of the western north sea, Mar. Chem., 15, 363-378.

BENJAMIN M.M., 1983, Adsorption and surface precipitation of metals on amorphous iron oxyhydroxide, Environ. Sci. Technol., 17, 686-692.

BENJAMIN M.M. et BLOOM N.S., 1981, Effects of strong binding of anionic adsorbates on adsorption of trace metals on amorphous iron oxyhydroxide, in Adsorption from Aqueous Solutions, TEWARI P.H. (Ed.), 41-60.

BENJAMIN M.M. et LECKIE J.O., 1981, Conceptual model for metal-ligand-surface interactions during adsorption, Environ. Sci. Technol., 15(9), 1050-1057.

BENJAMIN M.M. et LECKIE J.O., 1982, Effects of complexation by Cl^- , SO_4^{--} , and $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces, Environ. Sci. Technol., 16(3), 162-170.

BEVERIDGE T.J., 1984, Bioconversion of inorganic materials : mechanisms of the binding of metallic ions to bacterial walls and the possible impact on microbial ecology for microbiology, in Microbial Ecology, KLUG M.J. et REDDY C.A. (Eds.) , American Society for Microbiology, Washington D.C., 601-607.

BHATNAGAR R. et COLEMAN R.N., 1984, Hexavalent chromium uptake by an arthrobacter species : electron microscope studies, in Proceedings of the 42nd Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America, BAILEY G.W. (Ed.), San Francisco Press, 680-681.

BHATTACHARYA A.K. et VENKOBACHAR C., 1984, Removal of cadmium by low cost adsorbents, J. Environ. Engin., 110(1), 110-122.

BLANCHARD G., MAUNAYE M. et MARTIN G., 1984, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, Water Res., 18(12), 1501-1507.

CALMANO W., WELLERSHAUS S. et FÖRSTNER U., 1982, Dredging of contaminated sediments in the Weser estuary : chemical forms of some heavy metals, Environ. Technol. Lett., 3, 199-208.

CEE, 1980, Directive du Conseil relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (80/778/CEE), J.O. Comm. Eur., L 229, 11-29.

CEE, 1983, Directive du Conseil concernant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de cadmium, (83/513/CEE), J.O. Comm. Eur., L291, 1-8.

CEE, 1986, Directive du Conseil relative à la protection de l'environnement et notamment des sols lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture, (86/278/CEE), J.O. Comm. Eur., L181, 6-12.

CHANEY R.L. et HUNDEMANN P.T., 1979, Use of peat moss columns to remove cadmium from wastewaters, J. Water Pollut. Contr. Fed., 51(1), 17-21.

CLARK C.J. et Mac BRIDE M.B., 1984, Cation and anion retention by natural and synthetic allophane and imogolite, Clays clay miner., 32(4), 291-299.

COLEMAN R.N. et PARAN J.H., 1983, Accumulation of hexavalent chromium by selected bacteria, Environ. Technol. Lett., 4, 149-156.

COMANS R.N.J., 1987, Adsorption, desorption and isotopic exchange of cadmium on illite : evidence for complete reversibility, Water Res., 21(12), 1573-1576.

COOMBS T.L., 1979, Cadmium in aquatic organisms, in The Chemistry, Biogeochemistry, and Biology of Cadmium, chap 3, WEBB M. (Ed.), Elsevier, Amsterdam.

COSSON R.P., AMIARD-TRIQUET C. et AMIARD J.C., 1988, Utilisation des plumes dans la recherche des sources de contamination des oiseaux par des éléments traces : Cd, Cu, Hg, Se et Zn chez les flamants de Camargue, France, Water Air Soil Pollut., 42, 103-115.

COSTA M.M, PENEDA M.C. et LEITE R., 1988, Heavy metals monitoring by the pixe technique in the coastal zone of Portugal, Environ. Technol. Lett., 9, 941-944.

COTTENIE A. et DHAESE A., 1978, Content and activity of heavy metals in soils, sediments and water, C.E.C. "Freshwater Contact Group", Meeting of Metz, 18/20 October 1978, 43, 1547-1557.

- CRANSTON R.E. et MURRAY J.W., 1978, The determination of chromium species in natural waters, Anal. Chim. Acta, 99(7), 275-282.
- CRIST R.H., OBERHOLSER K., SHANK N. et NGUYEN M., 1981, Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls, Environ. Sci. Technol., 15(10), 1212-1217.
- DAVIES-COLLEY R.J, NELSON P.O. et WILLIAMSON K.J., 1984, Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases, Environ. Sci. Technol., 18(7), 491-499.
- DEJAK M. et NADEAU T., 1987, Copper, nickel and chrome recovery in a jobshop to eliminate waste treatment and sludge disposal, Hazardous waste and hazardous materials, 4(3), 261-271.
- DRAPEAU A.J, LAURENCE R.A, HARBEK P.S., SAINT-GERMAIN G. et LAMBERT N.G., 1983, Bio-accumulation de métaux lourds chez certains micro-organismes, Sciences et Techniques de l'Eau, 16(4), 359-363.
- EARY L.E. et RAI D., 1988, Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion, Environ. Sci. Technol., 22(8), 972-977.
- FAUST S.D. et SCHULTZ C.M., 1983, The efficacy of removal of heavy metals from water by calcite, J. Environ. Sci. Health, A18(1), 95-102.
- FISHER N.S. et FABRIS J.G., 1982, Complexation of Cu, Zn and Cd by metabolites excreted from marine diatoms, Mar. Chem., 11, 245-255.
- FLATEAU G.N, CLEMENT R.L. et GAUTHIER M.J., 1984, Fixation du cadmium par une pseudomonadacée marine vivante ou tuée par l'éthanol ou le cyanure de potassium, Chemosphere, 13(12), 1397-1400.
- FÖRSTNER U. et WITTMANN G.T.W., 1983, Metal Pollution in the Aquatic Environment, Springer-Verlag, Berlin, 2ème édition, 486pp.
- FUKAI R. et BROQUET D., 1965, Distribution of chromium in marine organisms, Bulletin de l'Institut Océanographique, 65(1336), 1-19.

FUKAI R. et VAS D., 1967, A differential method of analysis for trivalent and hexavalent chromium in sea-water, J. Oceanogr. Soc. Japan, 23(6), 298-305.

GALLOWAY J.N., 1979, Alteration of trace metal geochemical cycles due to the marine discharge of wastewater, Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 207-218.

GOEDE A.A. et DE BRUIN M., 1986, The use of bird feathers for indicating heavy metal pollution, Environ. Monit. Assess., 7, 249-256.

GOSSET T., TRANCART J.L. et THEVENOT D.R., 1986, Batch metal removal by peat, kinetics and thermodynamics, Water Res., 20(1), 21-26.

GREENE B., MAC PHERSON R. et DARNALL D., 1986, Algal sorbents for selective metal recovery, in Proceedings "International Symposium on Metal Speciation, Separation and Recovery", Chicago (Illinois), July 27- August 1, 1986, Illinois Institute Technology, Chicago, III.53 - III.70.

GUPTA G.S., PRASAD G., PANDAY K.K. et SINGH V.N., 1988, Removal of chrome dye from aqueous solutions by fly ash, Water Air Soil Pollut., 37, 13-24.

GUTHRIE R.K. et CHERRY D.S., 1979, Trophic level accumulation of heavy metals in a coal ash basin drainage system, Water Resour. Bull., 15(1), 244-248.

HAGUENOER J.M. et FURON D., 1981, Le cadmium, dans Toxicologie et Hygiène Industrielles, Tome 1, les dérivés minéraux 1ère partie, Technique et Documentation Lavoisier (Eds.) Paris, 213-239.

HAGUENOER J.M. et FURON D., 1982, Le chrome, dans Toxicologie et Hygiène Industrielles, Tome 2, les dérivés minéraux 2ème partie, Technique et Documentation Lavoisier (Eds.) Paris, 275-307.

HARPER D.J., 1988, Dissolved cadmium and lead in the Thames estuary, Mar. Pollut. Bull., 19(10), 535-538.

- HARRISSON R.M. et WILSON S.J., 1985, The chemical composition of highway drainage waters -I. Major ions and selected trace metals, Sci. Total Envir., 43, 63-77.
- HASSETT J.M., JENNETT J.C. et SMITH J.E., 1981, Microplate technique for determining accumulation of metals by algae, Appl. Environ. Microbiol., 41(5), 1097-1106.
- HERMANN R. et NEUMANN-MALKAU P., 1985, The mobility of zinc, cadmium, copper, lead, iron and arsenic in ground water as a function of redox potential and pH, Sci. Total Envir., 43, 1-12.
- HOWELL R., 1985, The effect of Bait-Digging on the bioavailability of heavy metals from surficial intertidal marine sediments, Mar. Pollut. Bull., 16(7), 292-295.
- HUANG C.P. et STUMM W., 1973, Specific adsorption of cations on hydrous Al_2O_3 , J. Colloid Interface Sci., 43(2), 409-420.
- HUANG C.P., WESTMAN D., QUIRK K. et HUANG J.P., 1988, The removal of cadmium (II) from dilute aqueous solutions by fungal adsorbent, in International Conference on Water and Wastewater Microbiology, 1, Feb. 8-11, 1988, Newport Beach California USA, 61-1 - 61-7.
- HYUNH-NGOC L., WHITEHEAD N.E. et OREGIONI B., 1988, Cadmium in the Rhône river, Water Res., 22(5), 571-576.
- JACKSON T.A., 1978, The biogeochemistry of heavy metals in polluted lakes and streams at Flin Flon, Canada, and a proposed method for limiting heavy metal pollution of natural waters, Environ. Geol., 2(3), 173-189.
- JOHO M., SUKENOBU Y., EGASHIRA E. et MURAYAMA T., 1983, The correlation between Cd^{2+} sensitivity and Cd^{2+} uptake in the strains of Saccharomyces cerevisiae, Plant. Cell. Physiol., 24(3), 389-394.
- JURKIEWICZ K., 1985a, Studies on the separation of cadmium from solutions by foam separation - I. Foam separation of cadmium cations, Sep. Sci. Technol., 19(13-15), 1039-1050.

JURKIEWICZ K., 1985b, Studies on the separation of cadmium from solutions by foam separation - II. Precipitate flotation of cadmium hydroxyde, Sep. Sci. Technol., 19(13-15), 1051-1060.

JUSTE C. et TAUZIN J., 1986, Evolution du contenu en métaux lourds d'un sol de limon maintenu en jachère nue après 56 années d'application continue de divers engrais et amendements, CR. Acad. Agr., 72(9), 739-746.

KARRA S.B., HAAS C.N., TARE V. et ALLAN H.E., 1985, Kinetic limitations on the selective precipitation treatment of electronics wastes, Water Air Soil Pollut., 24, 253-265.

KEMPTON S., STERRITT R.M. et LESTER J.N., 1987a, Heavy metal removal in primary sedimentation. I - The influence of metal solubility, Sci. Total Envir., 63, 231-246.

KEMPTON S., STERRITT R.M. et LESTER J.N., 1987b, Heavy metal removal in primary sedimentation. II - The influence of metal speciation and particle size distribution, Sci. Total Envir., 63, 247-258.

KIM B.M., 1985, A membrane extraction process for selective recovery of metals from wastewaters, separation of heavy metals, AICHE Symposium series, 243, 126-132.

KINNIBURGH D.G., BARKER J.A. et WHITFIELD M., 1983, A comparison of some simple adsorption isotherms for describing divalent cation adsorption by ferrihydrite, J. Colloid Interface Sci., 95(2), 370-384.

KINNIBURGH D.G. et JACKSON M.L., 1982, Concentration and pH dependence of calcium and zinc adsorption by iron hydrous oxide gel, Soil. Sci. Soc. Amer. J., 46, 56-61.

KREEVOY M.M., 1986, Ion transfer by solid-supported liquid membranes, in Proceedings of " Trace Metal Removal from aqueous solutions" Symposium, University of Warwick (U.K.), April 9-10 1986, special publication n°61, The Royal Society of Chemistry, THOMPSON R. (Ed.), Chessington (U.K).

KREMLING K. et PETERSEN H., 1981, The distribution of zinc, cadmium, copper, manganese and iron in waters of open Mediterranean Sea, 'Meteor' Forsch. Ergebnisse, A/B(23), 5-14.

- KRISHNAN S.S., CANCELLA A., et JERVIS R.E., 1988, Waste water treatment for heavy metal toxins using plant and hair adsorbents, Sci. Total Envir., 68, 267-273.
- KULKARNI M.V. et RANE V.C., 1980, Studies in treatment of liquid effluent from chlor-alkali industry, Chemical Age of India, 31(5), 499-503.
- KUO S. et Mac NEAL B.L., 1984, Effects of pH and phosphate on cadmium sorption by a hydrous ferric oxide, Soil Sci. Soc. Amer. J., 48(5), 1040-1044.
- KUYUCAK N. et VOLESKY B., 1988, Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, Biotechnol. Lett., 10(2), 137-142.
- LANTZY R.J. et MACKENZIE F.T., 1979, Atmospheric trace metals : global cycles and assessment of man's impact, Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 511-525.
- LAUMOND F., COPIN-MONTEGUT G., COURAU P. et NICOLAS E., 1984, Cadmium, copper and lead in the western Mediterranean Sea, Mar. Chem., 15, 251-261.
- LAXEN D.P.H., 1983, Cadmium adsorption in freshwaters. A quantitative appraisal of literature, Sci. Total Envir., 30, 129-146.
- LAXEN D.P.H., 1984, Cadmium in freshwaters : concentrations and chemistry, Freshwater Biol., 14, 587-595.
- LEE S.E., SHIN H.S. et PAIK B.C., 1989, Treatment of Cr (VI) - Containing wastewater by addition of powdered activated carbon to the activated sludge process, Water Res., 23(1), 67-72.
- LEGRET M., DIVET L. et MARCHANDISE P., 1987, Mobilité et extraction des métaux lourds associés aux boues de stations d'épuration, Water Res., 21(5), 541-547.
- LEWISS D. et KIFF R.J., 1988, The removal of heavy metals from aqueous effluents by immobilised fungal biomass, Environ. Technol. Lett., 9, 991-998.
- LUM K.R. et KOKOTICH E.A., 1987, Bioavailable Cd, Pb and Zn in wet and dry deposition, Sci. Total Envir., 63, 161-173.

LUOMA S.N., 1983, Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - a review, Sci. Total Envir., 28, 1-22.

MACASKIE L.E. et DEAN A.C.R., 1984, Cadmium accumulation by immobilized cells of a *Citrobacter* sp, Environ. Technol. Lett., 55, 177-186.

Mac KAY G., BINO M.J. et ALTAMEMI A.R., 1985, The adsorption of various pollutants from aqueous solutions on to activated carbon, Water Res., 19(4), 491-495.

MARTIN D.B. et HARTMAN W.A., 1984, Arsenic, cadmium, lead mercury and selenium in sediments of riverine and pothole Wetlands of the north central United States, J. Assn. Offic. Anal. Chem., 67(6), 1141-1146.

MASRI M.S., 1976, Binding of metallic ions to keratins, in Proceedings of Int. Wolltextil-Forschungskonf., 5th, Wollforschungsinstitut Tech. Hochsch., Aachen, Germany, 1975, 1-12.

MASRI M.S. et FRIEDMAN M., 1974, Interactions of keratins with metal ions : uptake profiles, mode of binding and effects on properties of wool, Adv. Exp. Med., 48, 551-587.

MAZET M., YAACOUBI A. et LAFRANCE P., 1988, Influence des ions métalliques libérés par un charbon actif sur l'adsorption de micropolluants organiques. Le rôle des ions calcium, Water Res., 22(10), 1321-1329.

MONTIEL A.R., 1985, Biodisponibilité des toxiques dans l'environnement des toxiques, formation continue "essais d'écotoxicité et de cancérogénicité des molécules chimiques", mars 1985, C.S.E. Université de Metz.

MIYAMOTO T., SUGITANI M., ITO H. KONDO T. et INAGAKI H., 1977, Interaction of wool kerateine and its derivatives with heavy metal ions - I : preparation and properties of crosslinked kerateine gels, Sen-I-Gakkaishi, 34, 50-57.

MORTVEDT J.J., 1987, Cadmium levels in soils and plants from some long-term soil fertility experiments in the United States of America, J. Environ. Qual., 16(2), 137-142.

- MOON J., SMITH T.J., TAMARO S., ENARSON D., FADL S., DAVISON A.J. et WELDON L., 1986, Trace metal in scalp hair of children and adults in three Alberta indian villages, Sci. Total Envir., 54, 107-125.
- MUZZARELLI R.A.A et TANFANI F., 1982, The chelating ability of chitinous materials from Aspergillus niger, Streptomyces, Mucor rouxii, Phycomyces blakesleeanus and Choanephora cucurbitarum, in Proceedings of Int. Conf. on Chitin Chitosan, 2nd, Jap. Soc. Chitin Chitosan, Tottori, Japan, 183-186.
- NAIR K.G.R. et MADHAVAN P., 1982, Metal binding property of chitosan from different sources, in Proceedings of Int. Conf. on Chitin Chitosan, 2nd, Jap. Soc. Chitin Chitosan, Tottori, Japan, 187-190.
- NEUBECKER T.A. et ALLEN H.E., 1983, The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters, Water Res., 17, 1-14.
- NIEBOER E. et RICHARDSON D.H.S., 1980, The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions, Environ. Pollut., B1, 3-26.
- NISHI N., MAEKITA Y., NISHIMURA S., HASEGAWA O. et TOKURA S., 1987, Highly phosphorylated derivatives of chitin, partially deacetylated chitin and chitosan as new functional polymers : metal binding property of the insolubilized materials, Int. J. Biol. Macromol., 9, 109-114.
- NITTA M., 1984, Characteristics of manganese nodules as adsorbents and catalysts, a review, Appl. Catalysis, 9, 151-176.
- NORRIS P.R. et KELLY D.P., 1977, Accumulation of cadmium and cobalt by Saccharomyces cerevisiae, J. Gen. Microbiol., 99, 317-324.
- OGAWA K., OKA K., MIYANISHI T. et HIRANO S., 1984, X-ray diffraction study on chitosan-metal complexes, in Proceedings of Int. U.S.-Jpn Semin. Adv. Chitin Chitosan : Chitin Chitosan and related enzymes, 327-345.

PANDAY K.K., PRASAD G. et SINGH V.N., 1986, Mixed adsorbents for Cu (II) removal from aqueous solutions, Environ. Technol. Lett., 7, 547-554.

PANKOW J.F. et JANAUER G.E., 1974, Analysis for chromium traces in natural waters -Part I. Preconcentration of chromate from ppb levels in aqueous solutions by ion exchange, Anal. Chim. Acta, 69, 97-104.

PATEL B., BANGERA V.S., PATEL S. et BALANI M.C., 1985, Heavy metals in the Bombay harbour area, Mar. Pollut. Bull., 16(1), 22-28.

PATTERSON J.W., 1986, Metal separation and recovery , Lecture in "International Symposium on Metal Speciation, Separation and Recovery", Chicago (Illinois), July 27-August 1, 1986, Illinois Institute of Technology, Chicago .

PERIERES MAEFFIS et GUETTIER P., 1986, inventaire des sources émettrices de métaux lourds et politiques de réduction des émissions, Rapport C.E.E., Décembre 1986, Direction Générale XII, Science Recherche et Développement, pp 278.

PETERSON P.J. et ALLOWAY B.J., 1979, Cadmium in soils and vegetation, in *The Chemistry, Biogeochemistry, and Biology of Cadmium*, chap 2, WEBB M. (Ed.), Elsevier, Amsterdam.

POURBAIX M., 1963, Atlas d'équilibres électrochimiques, GAUTHIER VILLARS (Eds.), Paris.

RAGAN M.A., SMIDSRØD O. et LARSEN B., 1979, Chelation of divalent metal ions by brown algal polyphenols, Mar. Chem., 7, 265-271.

RASPOR B., NÜRNBERG H.W., VALENTA P. et BRANICA M., 1984, Studies in seawater and lakewater on interaction of trace metals with humic substances isolated from marine and estuarine sediments -I. Characterisation of humic substances, Mar. Chem., 15, 217-230.

REGNIER B., GOBLET C., GENOT J. et MASSCHELEIN W.J., 1982, The elimination of mineral micropollutants, Water Sci. Technol., 14, 87-105.

REICHLEY-YINGER L., 1986, Separation and recovery of metal ions by supported liquid membranes : science and application, in Proceedings of "International Symposium on Metal Speciation, Separation and Recovery", Chicago (Illinois), July 27 - August 1, 1986, Illinois Institute of Technology, Chicago.

REMACLE J., 1981, Cadmium uptake by freshwater communities, Water Res., 15, 67-71.

REMACLE J. et HOUBA C., 1983, The removal of heavy metals from industrial effluents in a biological fluidised bed, Environ. Technol. Lett., 4, 53-58.

ROBERTS D.J. et GREEN P., 1985, Adsorption of cadmium onto human hair, Sci. Total Envir., 42, 207-211.

ROSSIN A.C., PERRY R. et LESTER J.N., 1982, Removal of zeolite type A during primary sedimentation and its effect on metal removal, Water Res., 16, 1223-1232.

RUDD T., STERRITT R.M. et LESTER J.N., 1984, Formation and conditional stability constants of complexes formed between heavy metals and bacterial extracellular polymers, Water Res., 18(3), 379-384.

RUPPERT H., 1975, Geochemical investigations on atmospheric precipitation in medium sized city (GOTTINGEN, FRG), Water Air Soil Pollut., 4, 447-460.

SAKAGUCHI T., TSUJI T., NAKAJIMA A. et HORIKOSHI T., 1979, Accumulation of cadmium by green microalgae, Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 8, 207-215.

SALBU B., 1987, Radioactive tracer techniques in speciation studies, Environ. Technol. Lett., 8, 381-392.

SAY P.J. et WHITTON B.A., 1984, Impact of heavy metal waste leachates on a stream in south west France, Conserv. Recyc., 7(2-4), 321-327.

SCHOEMAN J.J., 1985, The status of electrodialysis technology for brackish and industrial water treatment, Water S.A., 11(2), 79-86.

SEMMENS M.J. et MARTIN W.P., 1988, The influence of pretreatment on capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions, Water Res., 22(5), 537-542.

SEN A.K. et DE A.K., 1987, Adsorption of mercury (II) by coal fly ash, Water Res., 21(8), 885-888.

SHINODA K et KIKYOTANI S., 1978, Method of recovering mercury from wastewater-special resin from wastewool fiber used as adsorbant, Chemical Economy Engineering Review, 10(7), 43-47.

SIEGEL S.M., SIEGEL B.Z. et CLARK K.E., 1983, Bio-corrosion : solubilization and accumulation of metals by fungi, Water Air Soil Pollut., 19, 229-236.

SIMKISS K., 1983, Lipid solubility of heavy metals in saline solutions, J. Mar. Biol. Assn. U.K., 63, 1-7.

SIMOES-GONCALVES M.L.S. et LOPES DA CONCEICAO A.C., 1989, Metal ion binding of copper (II), zinc (II) and lead (II) by the alga Selenastrum capricornutum printz, Sci. Total Envir., 78, 155-166.

SINGH A.K., SINGH D.P. et SINGH V.N., 1988, Removal of zinc(II) from water by adsorption on China, Envir. Technol. Lett., 9, 1153-1162.

SLATER C.S., FERRARI A. et WISNIEWSKI P., 1987, Removal of cadmium from metal processing wastewaters by reverse osmosis, J. Environ. Sci. Health, A22(8), 707-728.

SLAVEK J. et PICKERING W.F., 1986, Extraction of metal ions sorbed on hydrous oxides of iron (III), Water Air Soil Pollut., 28, 151-162.

SLOAN F.J., ABERNATHY A.R. et JENNETT J.C., 1985, Algae, ion exchange and metal finishing wastes, in Proceedings of 39th Ind. Waste Conf, Purdue University, 537-543.

SMALL M.J. et SUTTON M.C., 1986, A regional pH-alkalinity relationship, Water Res., 20(3), 335-343.

SRIVASTAVA S.K., BHATTACHARJEE G., SHARMA A.K. et OBEROI C.K., 1980, Studies on the use of inorganic gels in the removal of heavy metals, Water Res., 14, 113-115.

SRIVASTAVA S.K., BHATTACHARJEE G., TYAGI R., PANT N. et PAL N., 1988, Studies on the removal of some toxic metal ions from aqueous solutions and industrial waste - I : Removal of lead and cadmium by hydrous iron and aluminium oxide, Environ. Technol. Lett., 9, 1173-1185.

SRIVASTAVA H.C.P., MATHUR R.P. et MEHROTRA I., 1986, Removal of chromium from industrial effluents by adsorption on sawdust, Environ. Technol. Lett., 7, 55-63.

STEINNES E., 1975, Uptake of trace elements in human hair by anion exchange, Int. J. Appl. Radiat. Isotop., 26, 595-599.

SUBRAMANIAN V., YOSHINARI T. et D'ANGLEJEAN B., 1975, Studies on the formation of chitin metal complexes, Mar. Sci. Cent., 27, 75pp.

SUDER B.J. et WIGHTMAN J.P., 1983, Interaction of heavy metals with chitin and chitosan - II: Cadmium and zinc adsorption solution, Adsorption Solution Symp. Academic, London UK, 1982, 235-244.

TAKAHASHI Y. et IMAI H., 1983, Adsorption of heavy metal cations in montmorillonite, Soil Sci. Plant Nutr., 29(2), 111-122.

TAN T.C., CHIA C.K., TEO C.K., 1985, Uptake of metal ions by chemically treated human hair, Water Res., 19(2), 157-162.

TAN W.T. et KHAN A.R.M., 1988, Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves, Environ. Technol. Lett., 9, 1223-1232.

THEIS T.L., IYER R. et KAUL L.W., 1988, Kinetic studies of cadmium and ferricyanide adsorption on goethite, Environ. Sci. Technol., 22(9), 1013-1017.

THORNTON I., CULBARD E., MOORCROFT S., WATT J., WHEATLEY M., THOMPSON M. et THOMAS J.F.A., 1985, Metals in urban dusts and soils, Environ. Technol. Lett., 6, 137-144.

TIPPING E., THOMPSON D.W., OHNSTAD M. et HETHERINGTON N.B., 1986, Effects of pH on the release of metal from naturally-occurring oxides of Mn and Fe, Environ. Technol. Lett., 7, 109-114.

- TOBIN J.M., COOPER D.G. et NEUFELD R.J., 1984, Uptake of metal ions by Rhizopus arrhizus biomass, Appl. Environ. Microbiol., 47(4), 821-824.
- TRAINA S.J. et DONER H.E., 1985, Co, Cu, Ni and Ca sorption by a mixed suspension of smectite and hydrous manganese dioxide, Clays clay miner., 33(2), 118-122.
- VAN DEN BERG C.M.G., WONG P.T.S. et CHAU Y.K., 1979, Measurement of complexing materials excreted from algae and their ability to ameliorate copper toxicity, J. Fish Res. Board. Can., 36(8), 901-905.
- VOLESKY B., 1988, removal and recovery of metals by biosorbents materials, in Biotec 2, FISCHER G. (Ed.), Stuttgart.
- WIBOWO A.E.E., HERBER R.F.M., DAS H.E., ROELEVELD N., ZIELHUIS R.N., 1986, Levels of metal in hair of young children as an indicator of environmental pollution, Envir. Res., 40, 346-356.
- WOLLAST R., 1982, Methodology of research in micropollutants heavy metals, Water Sci. Technol., 14, 107-125.
- XUE H.B., STUMM W. et SIGG L., 1988, The binding of heavy metals to algal surface, Water Res., 22(7), 917-926.
- YANG T.C. et ZALL R.R., 1984, Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23, 168-172.
- ZAUKE G.P., DIRKS W., GIESEKE U., HARTLEB M., KRAUSE S., KUNZE S., VON LEMM R., RASCHKE H.P., SCHULZ F., STAMPEHL F., THIERFELDER U. et BUTTE W., 1985, Evaluation of cadmium and zinc immissions around a zinc-coating plant, Environ. Technol. Lett., 6, 153-164.
- ZIRINO A. et YAMAMOTO S., 1972, A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium and lead in seawater, Limnol. Oceanogr., 17(5), 661-671.
- ZOUBOULIS A.I. et MATIS K.A., 1987, Ion flotation in environmental technology, Chemosphere, 16(2/3), 623-631.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	2
<u>1 . CARACTERES GENERAUX DU CADMIUM ET DU CHROME</u>	4
<u>1.1 LE CADMIUM</u>	6
1.1.1 - origine	6
1.1.2 - propriétés	6
1.1.3 - production et consommation.	7
1.1.4 - sources de pollution des eaux par le cadmium	8
1.1.5 - niveaux de concentrations de cadmium dans l'environnement.	9
<u>1.2 LE CHROME</u>	11
1.2.1 - origine	11
1.2.2 - propriétés	11
1.2.3 - production et consommation	12
1.2.4 - sources de pollution des eaux par le chrome	13
1.2.5 - niveaux de concentrations de chrome dans l'environnement.	14
<u>1.3 FLUX DE CADMIUM ET DE CHROME DANS L'ENVIRONNEMENT</u>	16
<u>1.4 TOXICITE DU CHROME ET DU CADMIUM POUR L'HOMME ET L'ENVIRONNEMENT</u>	18
<u>1.5 POLITIQUE DE PREVENTION - LEGISLATION</u>	21
1.5.1 - les rejets	21
1.5.2 - l'épandage de boues	23
1.5.3 - les eaux destinées à la consommation humaine	23

<u>2 . PROCÉDES DE TRAITEMENTS DES EAUX CHARGÉES EN MÉTAUX</u>	25
<u>2.1 TECHNIQUES CONVENTIONNELLES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS</u>	25
2.1.1 - la précipitation.	25
2.1.2 - la flottation	26
2.1.3 - la filtration.	27
<u>2.2 TECHNIQUES DE RECUPERATION.</u>	28
2.2.1 - l'évaporation	29
2.2.2 - l'électrolyse réductive	29
2.2.3 - les membranes semi-perméables	29
2.2.4 - l'échange d'ions	31
<u>2.3 TECHNIQUES RECENTES</u>	32
2.3.1 - la précipitation différentielle	32
2.3.2 - la métallurgie extractive	32
2.3.3 - La fixation sur support	33
<u>3 . LA FIXATION SUR SUPPORT</u>	36
<u>3.1 LES PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA FIXATION DES MÉTAUX</u>	38
3.1.1 - les propriétés intrinsèques du métal	38
3.1.2 - les facteurs liés au milieu	38
3.1.2.1 les caractéristiques physico-chimiques du milieu	39
3.1.2.2 la composition du milieu	41
3.1.3 - la nature du support	48
3.1.3.1 les biosorbants	48
3.1.3.2 les adsorbants	50
3.1.3.2.1 les adsorbants organiques	50
3.1.3.2.2 les adsorbants minéraux	54
3.1.3.3 modélisation	56
<u>3.2. LES CAPACITÉS DE FIXATION DES BIOSORBANTS ET DES ADSORBANTS</u>	58
<u>3.3. LE CHOIX DES SUPPORTS</u>	63
<u>3.4. LES ESSAIS DE FIXATION DES MÉTAUX</u>	65
3.4.1 - les techniques de dosages des métaux	65
3.4.2 - l'expression des résultats	67

<u>4 . ETUDE DE LA BIOSORPTION DU CADMIUM PAR LES ALGUES</u>	70
<u>4.1 LE MATERIEL</u>	70
4.1.1 - le matériel biologique	70
4.1.2 - la substance testée	71
<u>4.2 LES ESSAIS EN BATCH</u>	72
4.2.1 - sur algues libres	72
4.2.2 - sur algues immobilisées	74
<u>4.3 LES ESSAIS EN CONTINU</u>	77
4.3.1 - floculation-décantation	77
4.3.2 - floculation-flottation	84
<u>5 . ETUDE DE LA FIXATION DU CADMIUM ET DU CHROME PAR DIFFERENTS ADSORBANTS</u>	92
<u>5.1 LES ESSAIS EN BATCH</u>	92
5.1.1 - conditions expérimentales des essais de fixation	92
5.1.1.1 conditions expérimentales des essais de fixation des cations métalliques	93
5.1.1.2 conditions expérimentales des essais de fixation des anions métalliques	95
5.1.2 - résultats des essais en batch	95
5.1.3 - conclusions sur les essais en batch	100
<u>5.2 LES ESSAIS EN CONTINU</u>	101
5.2.1 - étude des Capacités de Fixation par la kératine	101
5.2.1.1 essai de fixation du cadmium	101
5.2.1.2 lavage et recyclage des onglons	103
5.2.2 - l'osséine	105
5.2.2.1 étude des Capacités de Fixation du cadmium par l'osséine chaulée	106
5.2.2.2 étude des Capacités de Fixation du chrome hexavalent par l'osséine non chaulée	115
5.2.3 - Conclusions sur les essais en continu	118

<u>6 . LES MODIFICATIONS DES STRUCTURES</u>	121
<u>6.1 COMPOSITION DE L'OSSEINE</u>	122
6.1.1 - généralités	122
6.1.2 - caractéristiques des osseines étudiées	123
<u>6.2 ESSAIS SUR LES OSSEINES CHAULEES ET NON CHAULEES</u>	124
6.2.1 - modifications des groupements	124
6.2.2 - tests de fixation des métaux (Cd, Cr) sur l'osséine	129
<u>DISCUSSION</u>	136
<u>1. FACTEURS INFLUENÇANT LA FIXATION</u>	136
<u>2. EFFICACITE DES SUPPORTS</u>	140
<u>3. ASPECT TECHNIQUE</u>	142
<u>CONCLUSIONS</u>	147
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	150

ANNEXES

ANNEXE 1COMPOSITION DU MILIEU L.C.

a) Solution de base

- Solution 1Peser 4 g de nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Compléter à 100 ml

- Solution 2Peser 10 g de nitrate de potassium (KNO_3), compléter à 100 ml- Solution 3Peser 3 g de sulfate de magnésium ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et compléter à 100 ml- Solution 4Peser 4 g de Monohydrogénophosphate de potassium anhydre (K_2HPO_4)

Compléter à 100 ml.

b) Solutions d'oligoéléments :

- Solution I

Sulfate de cuivre	($\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	30 mg
Heptamolybdate d'ammonium	($(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	60 mg
Sulfate de zinc	($\text{Zn SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	60 mg
Chlorure de cobalt	($\text{Co Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	60 mg
Nitrate de manganèse	($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	60 mg
Acide citrique	($\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	60 mg
Acide borique	($\text{H}_3 \text{BO}_3$)	60 mg
Eau q.s.p.		1000 ml

- Solution II

Citrate de fer (III)	1,625 g
Sulfate de fer (II)	0,625 g
Chlorure de fer (III)	0,625 g
Eau q.s.p.	1000 ml

c) Préparation du milieu de culture LC :

Solution n° 1	1 ml
Solution n° 2	1 ml
Solution n° 3	1 ml
Solution n° 4	1 ml
Solution I	0,5 ml
Solution II	0,5 ml
Eau q.s.p.	1000 ml

Stériliser le milieu de l'autoclave ($121 \pm 1^\circ\text{C}$) pendant 20 mn.Le pH du milieu est de $7,1 \pm 0,1$.

ANNEXE 2

LES MODIFICATIONS DES ACIDES AMINES

* protocole de la modification des carboxyles

Catalyseur (EDC) et réactif (amine) ont été utilisés en excès (en quantité 10 et 100 supérieure respectivement). L'osséine chaulée est modifiée par l'isopropylamine et la non chaulée par l'éthylènediamine.

Ainsi, pour 3 g d'osséine, nous utiliserons les quantités suivantes (tableau i):

	quantité de COO ⁻ des aspartates	EDC (X10)	AMINES (X100)
OC 1	1.2 mmoles	12 mmol = 2.3g	120 mmol= 7.1 g
OC 2	0.95 mmoles	9.5 mmol= 1.82g	95 mmol= 5.6 g
ONC 3	1.05 mmoles	10.5mmol= 2 g	105 mmol= 6.3 g
ONC 4	1.2 mmoles	12 mmol = 2.3g	120 mmol= 7.2 g

Tableau i: Réactifs utilisés pour le dosage des aspartates.

A 3 g d'osséine, placés dans 100 ml d'eau distillée sont ajoutés l'EDC et soit l'isopropylamine pour les osséines chaulées, soit l'éthylènediamine pour les osséines non chaulées. Le pH du récipient est maintenu à 4.75 par un système de régulation à l'acide chlorhydrique 1N.

*** protocole de la modification par les anhydrides
acétiques et succiniques**

En considérant les concentrations importantes des groupements $-NH_2$ obtenues précédemment (6 mmoles/g d'osséine), nous estimons qu'il n'est plus nécessaire de choisir un excès de réactif pour la modification de la lysine. Pour 3 g d'osséine, nous avons: 18 mmoles $[-NH_2]$

La réaction s'effectue mole à mole et les poids moléculaires des deux anhydrides sont proches de 100. Nous utiliserons donc, quelle que soit l'osséine, 1.8 g d'anhydride ($18 \cdot 10^{-3} * 100$)

Les trois grammes d'osséine sont placés dans 200 ml de tampon carbonate (pH 10, 0.1M), on ajoute ensuite 1.8 g d'anhydride acétique ou succinique, selon l'osséine à modifier. Après une nuit sous agitation magnétique, l'osséine est récupérée sur filtre et rincée abondamment.

*** protocole de la modification par l'eau oxygénée**

- 100 ml de tampon phosphate pH 7.5 0.1M
- 3g d'osséine chaulée
- H_2O_2 1 M (10 M diluée au 1/10) en excès (X10)
[$120 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot 10 = 3.6 \cdot 10^{-3}$ moles = 3.6 mmoles]
il faudra utiliser un volume de 3.5 ml de la solution d'eau oxygénée

Le mélange est maintenu pendant 30 minutes en agitation, et l'osséine chaulée est aussitôt filtrée et rincée.

*** protocole de la modification par le DEP**

- 100 ml de tampon phosphate pH 8 0.1M
- 3 g d'osséine
- DEP (Poids moléculaire:162) en excès (X5)
[masse de DEP = 3 * 5 * [C] * 162]

	[C] concent. histidine moles/g	masse de DEP (g)
OC 1	120 mmoles/g	0.29
OC 2	* 120 mmoles/g	0.29
ONC 3	176 mmoles/g	0.43
ONC 4	97 mmoles/g	0.23

* quantité surestimée par rapport à la valeur du dosage

Tableau ii : Quantités de réactif (DEP) utilisées
pour la modification de l'histidine

ANNEXE 3

RESULTATS OBTENUS LORS DES MODIFICATIONS DES ACIDES AMINES

Les résultats bruts et calculés sont reportés dans les tableaux iii (a,b,c,d). Dans ces tableaux, figurent les données suivantes:

1°) le code de l'échantillon t 1 A
 ↓ ↓ ↓
(n° 164) Témoin A₁ 1^{er}essai

2°) la masse humide (m_H en g) d'osséine utilisée pour le test,

3°) le pH final mesuré dans l'erlen après 18h,

4°) le pourcentage moyen en poids sec de l'échantillon (PS moy.) :

$$\text{P.S.}\% = \frac{\text{masse } 105^\circ\text{C}}{\text{masse humide}}$$

5°) la concentration finale (C_f en mg/l) des surnageants pour chaque erlen après 18h de contact,

6°) la masse de métal fixé (M), calculée selon la formule :

$$M \quad (\text{mg}) = (C_o - C_f) * 0.1$$

7°) la Capacité de Fixation C.F. exprimée en masse de métal fixé par quantité d'osséine:

$$\text{C.A. (mg/g)} = M / (m_H \times \% \text{P.S.})$$

L'incertitude relative au calcul du C.A. est estimée à 10%

TABLEAU iii a): MILIEU Cadmium

[C] initiale = 86.6 mg Cd/l
pHo = 3.9

code	N°	pH final	m H [g]	PS moy	C f [mg/l]	M [mg]	C.F. [mg/g]
TEMOIN	102	3.9			86.6		
t1 A	81	5.9	0.253	0.827	32.9	5.37	25.665
B	82	6.0	0.243		38.0	4.86	24.184
t2 A	83	5.8	0.420	0.630	45.2	4.14	15.646
B	84	6.2	0.580		53.4	3.32	9.086
t3 A	85	3.9	0.210	0.760	85.0	0.16	1.003
B	86	3.9	0.237		84.9	0.17	0.944
t4 A	87	4.6	0.254	0.686	82.4	0.42	2.409
B	88	4.5	0.290		83.5	0.31	1.557
a1 A	89	4.1	0.265	0.540	84.2	0.24	1.676
B	90	4.2	0.256		83.4	0.32	2.313
a2 A	91	4.6	0.229	0.574	84.3	0.23	1.751
B	92	4.5	0.165		84.0	0.26	2.748
a3 A	93	3.9	0.244	0.405	86.5	0.01	0.101
B	94	3.9	0.253		84.9	0.17	1.659
a4 A	95	4.3	0.318	0.668	84.9	0.17	0.800
B	96	4.4	0.380		84.8	0.18	0.709
b1 A	108	5.3	0.300	0.740	32.5	5.41	24.369
B	109	5.2	0.267		37.9	4.87	24.648
b2 A	110		0.396	0.569	45.2	4.14	18.374
B	111	6.2	0.535		36.2	5.04	16.556
b3 A	112	5.0	0.219	0.790	65.9	2.07	11.957
B	113	5.3	0.256		64.8	2.18	10.772
b4 A	114	5.6	0.238	0.820	76.3	1.03	5.281
B	115	5.4	0.301		78.9	0.77	3.122
c3 A	104	5.1	0.218	0.840	80.2	0.64	3.495
B	105	5.0	0.250		76.3	1.03	4.905
c4 A	106	5.2	0.221	0.839	81.9	0.47	2.535
B	107	5.2	0.264		81.9	0.47	2.122
d1 A	97	5.8	0.237	0.684	38.4	4.82	29.733
B	98	5.8	0.220		39.5	4.71	31.300
d2 A	99	5.2	0.229	0.544	65.2	2.14	17.162
B	100	5.7	0.238		58.1	2.85	21.992
e1 A	116	6.3	0.348	0.585	19.4	6.72	33.009
B	117	6.3	0.345		18.2	6.84	33.891
e2 A	118	6.0	0.299	0.582	49.5	3.71	21.320
B	119		0.537		39.6	4.70	15.038
e3 A	120	5.8	0.364	0.493	65.1	2.15	11.993
B	121	5.8	0.281		68.6	1.80	13.006
e4 A	122	5.8	0.284	0.778	76.4	1.02	4.616
B	123	5.8	0.345		74.4	1.22	4.545

t : témoin

a : modification des COOH

b : modification des NH₂ (anh. succinique)

c : modification des NH₂ (anh.acétique)

d : modification des S-CH₃ (eau oxygénée)

e : modification des histidines par le DEP

1 : A₁ (chaulée)

2 : A₂ (chaulée)

3 : A₃ (non chaulée)

4 : A₄ (non chaulée)

TABLEAU iii b): MILIEU Cadmium

[C] initiale = 83.5 mg Cd/l
pHo = 6.5

code	N°	pH final	m H [g]	PS moy	C f [mg/l]	M [mg]	C.F. [mg/g]
TEMOIN	164	6.5			83.5		
t1 A	124	6.4	0.268	0.827	28.9	5.46	24.635
B	125	6.4	0.296		30.9	5.26	21.488
t2 A	126	6.1	0.526	0.630	38.9	4.46	13.459
B	127		0.467				
t3 A	128	4.6	0.279	0.760	81.1	0.24	1.132
B	129	4.6	0.307		80.6	0.29	1.243
t4 A	130	6.0	0.435	0.686	70.0	1.35	4.521
B	131	6.0	0.477		77.0	0.65	1.985
a1 A	132	5.0	0.364	0.540	79.0	0.45	2.287
B	133	5.0	0.296		79.6	0.39	2.438
a2 A	134	6.0	0.225	0.574	82.2	0.13	1.007
B	135	6.0	0.711		73.8	0.97	2.379
a3 A	136	5.1	0.375	0.405	85.3	-0.18	-1.185
B	137	4.8	0.455		84.2	-0.07	-0.380
a4 A	138	5.6	0.246	0.668	84.1	-0.06	-0.365
B	139	5.6	0.228		84.6	-0.11	-0.722
b1 A	144	5.4	0.296	0.740	28.1	5.54	25.292
B	145	5.5	0.306		25.3	5.82	25.702
b2 A	146	5.7	0.422	0.569	40.2	4.33	18.033
B	147	6.2	0.892		24.7	5.88	11.585
b3 A	148	5.5	0.268	0.790	60.8	2.27	10.715
B	149	5.3	0.261		60.0	2.35	11.390
b4 A	150	5.4	0.256	0.820	78.7	0.48	2.288
B	151	5.4	0.276		74.2	0.93	4.112
c3 A	140	4.9	0.315	0.840	71.1	1.24	4.686
B	141	5.0	0.233		72.8	1.07	5.467
c4 A	142	5.3	0.235	0.839	78.1	0.54	2.739
B	143	5.4	0.276		77.7	0.58	2.505
d1 A	152	6.4	0.324	0.684	19.4	6.41	28.924
B	153	6.5	0.308		20.9	6.26	29.714
d2 A	154		0.243	0.544			
B	155	6.0	0.307		41.3	4.22	25.245
e1 A	156	6.5	0.364	0.585	14.8	6.87	32.263
B	157	6.5	0.376		14.8	6.87	31.233
e2 A	158	6.3	0.250	0.582	48.0	3.55	24.399
B	159	6.4	0.415		38.3	4.52	18.714
e3 A	160	6.0	0.537	0.493	51.8	3.17	11.986
B	161	5.9	0.350		58.4	2.51	14.561
e4 A	162	6.0	0.370	0.778	66.3	1.72	5.975
B	163	6.0	0.307		71.6	1.19	4.982

t : témoin

a : modification des COOH

b : modification des NH₂ (anh. succinique)

c : modification des NH₂ (anh.acétique)

d : modification des S-CH₃ (eau oxygénée)

e : modification des histidines par le DEP

1 : A₁ (chaulée)

2 : A₂ (chaulée)

3 : A₃ (non chaulée)

4 : A₄ (non chaulée)

TABLEAU iii c): MILIEU Chrome

[C] initiale = 90.1 mg Cr/l
pHo = 3.5

code	N°	pH final	m H [g]	PS moy	C f [mg/l]	M [mg]	C.F. [mg/g]
TEMOIN	0	3.5			90.1		
t1 A	1	6.1	0.355	0.827	90.8	-0.07	-0.238
B	2	6.0	0.332		90.7	-0.06	-0.219
t2 A	3	5.9	0.640	0.630	91.1	-0.10	-0.248
B	4	5.8	0.630		91.3	-0.12	-0.302
t3 A	5	4.4	0.380	0.760	75.5	1.46	5.055
B	6	4.4	0.350		78.0	1.21	4.549
t4 A	7	4.6	0.450	0.686	83.2	0.69	2.234
B	8	4.6	0.440		80.7	0.94	3.112
a1 A	9	4.3	0.370	0.540	80.8	0.93	4.650
B	10	4.3	0.340		79.5	1.06	5.768
a2 A	11	4.4	0.530	0.574	22.5	6.76	22.240
B	12	4.4	0.350		40.6	4.95	24.661
a3 A	13	4.3	0.500	0.405	42.6	4.75	23.457
B	14	4.3	0.510		43.0	4.71	22.803
a4 A	15	4.6	0.370	0.668	50.8	3.93	15.889
B	16	4.7	0.420		47.4	4.27	15.208
b1 A	17	5.3	0.250	0.740	77.0	1.31	7.081
B	18	5.3	0.270		75.9	1.42	7.107
b2 A	19	5.5	0.370	0.569	76.2	1.39	6.602
B	20	5.3	0.480		75.9	1.42	5.199
b3 A	21	5.2	0.250	0.790	76.5	1.36	6.882
B	22	5.1	0.250		77.4	1.27	6.426
b4 A	23	4.7	0.260	0.820	73.2	1.69	7.932
B	24	4.7	0.260		73.0	1.71	8.026
c3 A	25	4.8	0.240	0.840	74.5	1.56	7.738
B	26	4.7	0.290		74.1	1.60	6.568
c4 A	27	5.0	0.290	0.839	73.2	1.69	6.946
B	28	4.7	0.290		71.8	1.83	7.521
d1 A	29	5.7	0.310	0.684	76.3	1.38	6.508
B	30	5.8	0.310		76.5	1.36	6.414
d2 A	31	5.9	0.600	0.544	76.0	1.41	4.316
B	32	5.9	0.610		76.7	1.34	4.034
e1 A	33	6.0	0.280	0.585	77.6	1.25	7.631
B	34	6.0	0.320		76.9	1.32	7.051
e2 A	35	5.6	0.530	0.582	78.0	1.21	3.923
B	36	5.6	0.500		77.2	1.29	4.433
e3 A	37	5.1	0.510	0.493	76.0	1.41	5.614
B	38	5.3	0.490		74.7	1.54	6.381
e4 A	39	4.9	0.290	0.778	74.1	1.60	7.092
B	40	4.7	0.290		72.5	1.76	7.801

t : témoin
a : modification des COOH
b : modification des NH₂ (anh. succinique)
c : modification des NH₂ (anh.acétique)
d : modification des S-CH₃ (eau oxygénée)
e : modification des histidines par le DEP

1 : A₁ (chaulée)
2 : A₂ (chaulée)
3 : A₃ (non chaulée)
4 : A₄ (non chaulée)

TABLEAU iii d): MILIEU Chrome

[C] initiale = 78.7 mg Cr/l
pHo = 7.0

code	N°	pH final	m H [g]	PS moy	C f [mg/l]	M [mg]	C.F. [mg/g]
TEMOIN	101	7.0			78.7		
t1 A	41	7.7	0.370	0.827	79.1	-0.04	-0.131
B	42	7.5	0.311		79.1	-0.04	-0.156
t2 A	43	7.1	0.358	0.630	78.2	0.05	0.222
B	44	7.2	0.644		79.0	-0.03	-0.074
t3 A	45	6.3	0.282	0.760	77.6	0.11	0.513
B	46	6.6	0.280		78.2	0.05	0.235
t4 A	47	6.7	0.285	0.686	78.6	0.01	0.051
B	48	6.7	0.297		78.7	0.00	0.000
a1 A	49	6.4	0.277	0.540	76.8	0.19	1.269
B	50	6.4	0.310		77.3	0.14	0.836
a2 A	51	6.7	0.249	0.574	58.2	2.05	14.356
B	52	6.7	0.323		55.2	2.35	12.686
a3 A	53	6.6	0.347	0.405	65.7	1.30	9.250
B	54	6.6	0.303		68.0	1.07	8.719
a4 A	55	6.6	0.268	0.668	66.2	1.25	6.977
B	56	6.7	0.230		67.3	1.14	7.414
b1 A	57	6.6	0.166	0.740	77.2	0.15	1.221
B	58	6.6	0.176		78.5	0.02	0.154
b2 A	59	6.7	0.213	0.569	78.6	0.01	0.083
B	60	6.7	0.159		77.8	0.09	0.995
b3 A	61	6.6	0.172	0.790	75.3	0.34	2.501
B	62	6.5	0.200		75.7	0.30	1.898
b4 A	63	6.6	0.217	0.820	74.0	0.47	2.643
B	64	6.6	0.215		74.3	0.44	2.497
c3 A	65	6.6	0.146	0.840	74.3	0.44	3.588
B	66	6.5	0.173		74.9	0.38	2.615
c4 A	67	6.6	0.193	0.839	73.5	0.52	3.211
B	68	6.6	0.215		73.3	0.54	2.994
d1 A	69	7.8	0.280	0.684	74.5	0.42	2.193
B	70	7.5	0.177		74.5	0.42	3.469
d2 A	71	8.9	0.327	0.544	77.5	0.12	0.674
B	72	7.1	0.194		78.5	0.02	0.189
e1 A	73	7.2	0.285	0.585	78.2	0.05	0.300
B	74	7.8	0.335		78.4	0.03	0.153
e2 A	75	7.1	0.310	0.582	78.2	0.05	0.277
B	76	7.1	0.225		76.7	0.20	1.527
e3 A	77	7.0	0.225	0.493	77.4	0.13	1.173
B	78	6.9	0.294		77.0	0.17	1.174
e4 A	79	7.0	0.192	0.778	78.7	0.00	0.000
B	80	7.0	0.238		78.5	0.02	0.108

t : témoin

a : modification des COOH

b : modification des NH₂ (anh. succinique)

c : modification des NH₂ (anh.acétique)

d : modification des S-CH₃ (eau oxygénée)

e : modification des histidines par le DEP

1 : A₁ (chaulée)

2 : A₂ (chaulée)

3 : A₃ (non chaulée)

4 : A₄ (non chaulée)