

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

LAVALEF



Mémoire de master en Génie Chimique
en vue de l'obtention du diplôme

de master

Thème :

*Contribution à l'étude de la biosorption des ions Pb^{2+} sur différents
types de biomasses*

Présenté par :

ABERKANE Dalal

Sous la direction de M .A. SELATNIA, Professeur et de Mme. Y. TCHOULAK, MAA

Présentée et soutenue publiquement le 22 juin 2016.

Composition du Jury :

Président M .E-H. BENYOUSSEF, Professeur ENP.

Promoteur M .A. SELATNIA, Professeur ENP.

Co-promotrice Mme. Y. TCHOULAK, MAA.

Examinatrice Mme A.MEFTI, MCA ENP.

Examinatrice Mme F. MEZIANI, MAA ENP.

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

LAVALEF



Mémoire de master en Génie Chimique
en vue de l'obtention du diplôme

de master

Thème :

*Contribution à l'étude de la biosorption des ions Pb^{2+} sur différents
types de biomasses*

Présenté par :

ABERKANE Dalal

Sous la direction de M .A. SELATNIA, Professeur et de Mme. Y. TCHOULAK, MAA

Présentée et soutenue publiquement le 22 juin 2016.

Composition du Jury :

Président M .E-H. BENYOUSSEF, Professeur ENP.

Promoteur M .A. SELATNIA, Professeur ENP.

Co-promotrice Mme. Y. TCHOULAK, MAA.

Examinatrice Mme A.MEFTI, MCA ENP.

Examinatrice Mme F. MEZIANI, MAA ENP.

ملخص:

هناك حاجة متزايدة لاستخدام المواد الماصة منخفضة التكلفة في تطبيقات معالجة المياه. المواد الماصة التقليدية وكذلك المواد الماصة الحيوية قد تم درستها ومراجعتها على نطاق واسع. العمل الحالي يقوم بتقييم إمكانات أنواع مختلفة من المواد الماصة الحيوية ، مثل الفطريات والطحالب ، على إزالة أيونات الرصاص من المحاليل المائية قليلة التركيز كما يقوم بتحديد قدرة الامتزاز. ومن بين هذه المواد الماصة الحيوية ، النفايات الصناعية، ولا سيما تلك التي تنجم عن الصناعات الغذائية والدوائية يبدو أن لديها قدرات امتصاص جيدة للأيونات الرصاص.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز المعادن الثقيلة، الرصاص.

Abstract :

There is a growing need for the use of low cost adsorbents in water treatment applications. Conventional adsorbents as well as biosorbents have been extensively studied and reviewed. The current review evaluates the potential of different biosorbent types, such as algae et fungi, for the removal of lead ions from aqueous solutions. Among these biosorbents, industrial wastes, particularly those of food processing and pharmaceuticals seem to have good adsorption capacities of lead ions.

Key words: Biosorption, Heavy metals, lead.

Résumé :

Il existe un besoin croissant pour l'utilisation d'adsorbants à faible coût pour des applications de traitement des eaux. Les adsorbants classiques ainsi que les biosorbants ont été largement étudiés et examinés.

L'examen actuel évalue le potentiel des types différents types de biosorbant tels que les algues et les champignons pour l'élimination des ions de plomb à de faibles concentrations. Parmi ces biosorbants, les déchets industriels, particulièrement ceux de la transformation et de produits pharmaceutiques alimentaire, semblent avoir de bonnes capacités d'adsorption des ions de plomb. Mots clés: Biosorption, métaux lourds, plomb.

Dédicace

A cette merveilleuse femme qui est ma mère. Sans ton soutien, ta patience, tes sacrifices et ton encouragement, ce jour n'aurait jamais pu avoir lieu. Si je suis là aujourd'hui maman c'est grâce à toi. Merci ...

A mon père, qui de par son soutien constant, ses conseils et sa présence je puise ma force.

A celui envers qui je me suis toujours tourné, à celui qui fait toujours sortir le meilleur en moi, à mon frère mon héros et mon bien aimé Hachemi.

A ces adorables jeunes femmes avec qui je partage mes moments de bonheur, de tristesse et de pire folie, à mes sœurs Hiba, Souad et Yousra, je vous adore.

A cette personne qui n'a cessé, depuis que je l'ai connue, de m'encourager et d'apporter la joie et le bonheur à ma vie, à cette personne, qui m'a soutenu et qui a cru en moi quand moi-même je n'avais pas confiance en mon être, à toi Sofiane BENAÏSSA.

A la personne avec qui je partage le mérite de ce modeste travail, à Fatima-Doria, tu as été tous de ce qu'on pourrait espérer d'un binôme, tu es une amie et une sœur.

A mes deux petites princesses Israa et Alaa et au prince que nous attendons tous, je vous aime tant.

A ma belle-sœur Djouhaina et mes beaux-frères Riad et Walid et à tous mes oncles et tantes, cousins et cousines.

Au professeur BENYOUSSEF, qu'il trouve l'expression de mon admiration et de mon amitié pour son humanisme, sa sympathie et l'étendue de ses connaissances. Il demeurera toujours pour moi un exemple.

A mon autre famille du Génie chimique, à tous mes professeurs et à tous mes frères et sœurs du département, ce fut un plaisir de partager ces trois dernières années en votre compagnie.

A toutes mes amis ; Selma, Romaiassa, Anissa, Sara, Hadjer et Ryma.

A toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Dalal

Remerciements

Louange à dieu tout puissant, qui de par sa grâce, sa miséricorde et son infini bonté, a éclairé notre chemin, nous a permis de surmonter tous les obstacles inhérents à nos études pour pouvoir les suivre laborieusement dans l'une des plus dures et des plus illustrées écoles de l'Algérie post-indépendance à savoir l'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE et en fin se présenter en ce jour mémorable devant votre honorable jury.

Nous tenons à remercier profondément, tous ceux qui de près ou de loin, grands et petits, du simple agent au professeur émérite, ont œuvré et contribuer inlassablement à la réussite pleine et totale de nos études.

Nous adressons aussi, tous nos vœux, toute notre considération et tous nos sincères remerciements à toute la famille du département Génie Chimique qui de par l'aide, la patience, l'abnégation et les conseils éclairés de tous ses membres nous ont permis enfin de nous épanouir pleinement après ces quelques années de doute et de durs études.

Enfin nous remercions tous ceux qui, en fin de cursus, ont donné de leur précieux temps et ont bien voulu se mettre à notre disposition pour nous encadrer. Nous tenons à préciser qu'ils n'ont cessé tout au long de cette fin de cursus de nous apporter leur aide, de nous encourager et de nous prodiguer tous les conseils judicieux dont nous avons besoin.

A Mr. SELATNIA notre promoteur, Mme. TCHOULAK notre co-promotrice, qui nous ont toujours accueilli avec sympathie, leur compréhension et leur patience furent pour nous un soutien précieux, Merci.

Un grand merci à Mme. MEFTI et Mme. MEZIANI et enfin à Mr. BENYOUSSEF d'avoir accepté de faire partie de notre jury.

Encore une fois à toutes ces honorables personnes, nous disons, du fond du cœur, simplement merci.

Table des matières

Liste des tableaux	7
Introduction generale.....	8

Chapitre 1: Pollution des eaux par les métaux lourds

1.1. Introduction.....	10
1.2. Définition.....	10
1.3 Sources de pollution par les métaux lourds	11
1.4 Forme des métaux lourds dans l'eau	12
1.5 Norme de rejet des métaux lourds dans l'eau	13
1.6 Techniques d'élimination des métaux lourds.....	14

Chapitre 2: La biosorption

2.1 Introduction	18
2.2 Définition de la biosorption	18
2.3 Domaines d'application de la biosorption	18
2.4 Définition et origine des biosorbants	19
2.5 Avantages de la biosorption	19
2.6 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption	20
2.6.1 Des cellules vivantes	20
2.6.2 Des cellules mortes	20
2.7 Classification des biosorbants	20
2.7.1 Les bactéries	20
2.7.2 Les algues.....	22
2.7.3 Les champignons	23
2.7.4 Les levures	25
2.7.5 biosorbants issus des déchets agricoles	25
2.8 Principales propriétés des biosorbants en solution aqueuse	26
2.8.1 Fraction soluble	26
2.8.2 Gonflement	26
2.8.3 Capacité de rétention de l'eau CRE	26
2.9 Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants	27
2.9.1 La capacité d'adsorption	27
2.9.2 La cinétique d'adsorption	27
2.10 Les fonctions de surface	28

2.11 Sites de biosorption	28
2.12 Mécanismes de biosorption	29
2.12.1 Complexation	30
2.12.2 Chélation	30
2.12.3 Echange ionique	31
2.12.4 Précipitation	31
3.12.5 Réduction	32

Chapitre 3: Pollution par le plomb

3.1 Introduction	34
3.2 Description générale	34
3.2.1 Identité	35
3.2.2 Propriétés physico-chimiques du plomb	35
3.2. 3 Domaines d'utilisation	36
3.3 Sources de contamination	37
3.7.1 Sources naturelles	37
3.7.2 Sources anthropiques	37
3.4 Spéciation du plomb	38
3.5 Voies d'exposition	39
3.5.1 Apport du plomb par l'intermédiaire d'eau potable	39
3.5.2 L'absorption de plomb par inhalation de l'air ambiant	39
3.5.3 Le plomb dans le régime alimentaire	40
3.5.4 L'exposition professionnelle.....	40
3.5.5 Autre sources d'exposition	41
3.6 Effets sur la santé humaine	42

Chapitre 4: Généralités sur l'adsorption

4.1 Elimination du plomb par adsorption sur les algues	45
4.2 Elimination du plomb par adsorption sur les champignons.....	47
4.3 Elimination du plomb par adsorption sur les bactéries.....	49
4.4 Elimination du plomb par adsorption sur les déchets agricoles.....	51
Conclusion	54
Bibliographie chapitre 1.....	55
Bibliographie chapitre 2.....	56
Bibliographie chapitre 3.....	60

Liste des tableaux :

Tableau 1.1: les différentes formes des métaux lourds dans les eaux.

Tableau 1.2: Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur

Tableau 1.3: Avantages et inconvénients de diverses méthodes conventionnelles d'élimination des ions métalliques

Tableau 3.1: Propriétés physico-chimiques du Plomb

Tableau 4.1: Quelques travaux réalisés sur des algues

Tableau 4.2 : Quelques travaux réalisés sur des champignons

Tableau 4.3 : Quelques travaux réalisés sur des bactéries

Tableau 4.3 : Quelques travaux réalisés sur des déchets agricoles

Introduction générale

L'ensemble des secteurs de l'industrie et toutes les activités commerciales laissent une empreinte sur l'environnement du fait qu'ils produisent des déchets ou des effluents, tels que les métaux lourds, que l'on retrouve ensuite dans le milieu naturel. De tels impacts peuvent survenir au niveau local, transfrontalier ou mondial et comporter des implications pour la santé.

L'impact de l'industrie sur l'environnement aquatique provient essentiellement de l'utilisation de l'eau dans les processus de fabrication et du déversement des effluents dans le milieu naturel.

L'un des grands enjeux des industriels pour préserver l'environnement consiste à réduire le volume des déchets mais aussi à prendre conscience que ces déchets, peuvent devenir de précieuses ressources, dans un monde où les matières premières sont de plus en plus chères et de plus en plus rares.

L'évolution de la réglementation en matière de rejets industriels et les considérations économiques ont motivé de nouvelles recherches dans le domaine du traitement des rejets industriels. Depuis une vingtaine d'années, différents chercheurs ont montré que des matériaux biologiques sont capables de fixer les métaux lourds par biosorption.

Ce travail est une contribution à l'étude de la biosorption du plomb sur différents types de biomasses.

Le premier chapitre sera consacré à la présentation des différentes activités industrielles qui génèrent une pollution des eaux par les métaux lourds en général et aux différents procédés de traitement des eaux métallifères. L'effet de pollution sur la santé de l'homme, sur la flore et sur la faune y est aussi abordé.

Le deuxième chapitre parlera de la biosorption. Dans ce chapitre nous allons essayer de détailler le phénomène et de présenter quelques travaux antérieurs effectués sur l'élimination des métaux lourds par les différents types de biosorbants.

Le troisième traitera la pollution par le plomb, ainsi que les différentes voies d'exposition.

Le quatrième regroupera quelques travaux réalisés sur différents types de biosorbants, tels que les algues, les champignons, les bactéries et les déchets agricoles.

Notre étude se termine par une conclusion générale avec des perspectives d'améliorations de l'application de la biosorption dans la technique de la dépollution des eaux métallifères.

Chapitre 1

Les métaux lourds

Chapitre 1 : Les métaux lourds

1.1 Introduction :

La présence de métaux lourds dans le milieu aquatique est un problème environnemental majeur en raison de leur nature toxique et des effets néfastes qu'ils ont sur les eaux réceptrices.

Pendant des dizaines d'années, les milieux aquatiques ont hérité des rejets industriels, de toutes les formes d'activité de production, tels que les métaux lourds qui entraînent des nuisances à la vie aquatique même quand ils sont rejetés en quantités très faibles.

Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel. De leur côté, les chercheurs scientifiques s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme. Pour cela, diverses techniques classiques de purification sont utilisées. Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement.

1.2 Définition des métaux lourds :

Le terme « métaux lourds » est utilisé pour un ensemble d'éléments ayant une masse volumique élevée de plus de 5 kg.L^{-1} . La notion n'est pas définie dans les manuels chimiques. En pratique, elle est utilisée de façon assez imprécise pour désigner différents ensembles d'éléments très différents en termes de toxicité. Elle a une connotation négative et évoque un risque de toxicité ou de danger. Dans le domaine chimique, le terme n'est pas utilisé de façon conséquente, puisque les métalloïdes (non métalliques) arsenic, sélénium et tellure sont également considérés comme des métaux lourds. La même chose vaut pour le baryum, un métal alcalino-terreux avec une masse volumique relativement faible de $3,5 \text{ kg/dm}^3$.

Si l'on se base sur l'utilisation qui en est faite en pratique, la notion de métaux lourds se définit comme suit : tous les métaux de nombre atomique 23 (vanadium) à 83 (bismuth) compris, sauf les métaux alcalins (-terreux), mais bien le baryum et les non-métaux arsenic, sélénium et tellure (Steketee, 2010).

La plupart de ces métaux lourds aussi appelés éléments trace, sont nécessaires à la vie en faible dose. Ils peuvent cependant se révéler très nocifs en quantités trop importantes. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables dans tous les cas, comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb).

Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et ont des effets toxiques à court et long terme. Certains, comme le cadmium, le chrome et le plomb, sont cancérigènes. Quatre de ces métaux lourds sont concernés par la réglementation en raison de leur toxicité : le plomb, l'arsenic, le cadmium et le nickel. Ces composés se retrouvent principalement sous forme de particule dans l'atmosphère.

1.3 Sources de pollution par les métaux lourds :

- **Sources naturelles :**

Tous les métaux lourds sont une part constituante naturelle de la croûte terrestre et sont donc toujours présents dans le sol, dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface. Les concentrations naturelles dans le sol se situent généralement dans une plage de 1 à 100 mg/kg, mais des valeurs inférieures ou supérieures sont possibles pour certains métaux (Steketee, 2010).

Les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Les gisements naturels deviennent des sources de contaminations des eaux dans les situations suivantes :

- L'exploitation des mines ;
- L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et de sédiments ;
- Les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines ;

- **Sources anthropiques :**

Ce paragraphe donne une énumération des activités humaines qui ont régulièrement engendré une contamination par les métaux lourds :

- Production primaire des métaux ;
- Utilisation (batteries, catalyseurs, matériaux de construction, etc.), et traitement des métaux ;
- Conservation du bois (arsenic, cuivre, chrome, également du mercure dans le passé) ;
- Déversement des déchets ;

- o Contamination secondaire (des fuites provenant de citernes ayant contenu de l'acide ou des composés basiques peuvent occasionner une contamination du sol par des métaux lourds, même si l'acide ou le composé basique ne contiennent pas de métaux) ;
- o L'utilisation d'engrais ;
- o Les contaminations diffuses (les émissions provenant du trafic, la lixiviation de matériaux de construction, la lixiviation du sol, la corrosion des matériaux de construction, les dépôts atmosphériques provenant de divers processus tels que la combustion).

Des émissions dans l'environnement peuvent apparaître par l'utilisation directe des produits ou par passage des produits au stade de déchets. Beaucoup d'émissions sont également des produits secondaires accidentels de process (Steketee, 2010).

1.4 Forme des métaux lourds dans les eaux :

Les différentes formes chimiques sous lesquelles peuvent être retrouvés les métaux, dépendent de la physico-chimie du milieu (Le Goff, Bonnomet, 2004).

En général, les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous les formes suivantes (Dore, 1989) :

- o Colloïdale ;
- o Soluble ;
- o En suspension ;

Le tableau qui suit indique les différentes formes sous lesquelles se retrouvent les métaux lourds dans les eaux (Di Benedetto, 1997) :

Tableau 1.1 : les différentes formes des métaux lourds dans les eaux.

Métaux lourds	Symbole chimique	Forme des métaux dans les eaux	
Cadmium	Cd	Cd en suspension	
		Cd dissous	Sous forme ionique
			Sous forme complexe
Chrome	Cr	Cr en suspension (Cr(OH) ₃)	
		Cr dissous	Cr ⁶⁺
			Cr ³⁺
Plomb	Pb	Pb en suspension (phosphate, carbonate, hydroxyde, sulfure)	
		Pb dissous Pb ²⁺	
Cuivre	Cu	Cu en suspension	
		Cu dissous	Sous forme ionique Cu ²⁺ essentiellement avec possibilité Cu ¹⁺
			Sous forme complexe
Etain	Sn	Sn en suspension (oxyde, ...)	
		Sn dissous Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺	
Nickel	Ni	Ni en suspension [Ni(OH) ₂ , Cyanure de Ni, Carbonate]	
		Ni dissous	Sous forme ionique Ni ²⁺
			Sous forme complexe (Cyanure, EDTA, ...)

1.5 Normes de rejet des métaux lourds dans l'eau :

Le tableau (I.2) présente les teneurs limites des rejets dans un milieu récepteur en Algérie (Journal officiel de la république algérienne, 2006).

Tableau 1.2 : Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur

Paramètres	Unité	Valeur limite
Cadmium	mg.L ⁻¹	0,2
Fer	mg.L ⁻¹	03
Manganèse	mg.L ⁻¹	01
Mercure total	mg.L ⁻¹	0,01
Nickel total	mg.L ⁻¹	0,5
Plomb total	mg.L ⁻¹	0,5
Cuivre total	mg.L ⁻¹	0,5
Zinc total	mg.L ⁻¹	03
Chrome total	mg.L ⁻¹	0,5
(*) chrome III+	mg.L ⁻¹	03
(*) chrome VI+	mg.L ⁻¹	0,1

(*) Valeurs fixées par le décret exécutif n°93-160 du 10 Juillet 1993.

1.6 Techniques d'élimination des métaux lourds:

En raison des effets toxiques, les industries doivent faire en sorte que les eaux usées soient traitées de manière systémique pour éliminer ou réduire au minimum la teneur en métal dans leurs déchets.

Un certain nombre de méthodes est déjà en fonctionnement. Celles-ci comprennent la précipitation chimique, l'extraction par solvant, les membranes de filtration, l'échange d'ions, l'osmose inverse, électrodialyse, oxydo-réduction, ultrafiltration, l'évaporation, la coagulation / floculation, la flottation, l'adsorption, la biosorption, etc (Vishal, 2014).

Certains des avantages et inconvénients des méthodes classiques d'élimination des métaux lourds ont été représentés dans le tableau I.3 (O'Connel et al, 2008):

Tableau 1.3 : Avantages et inconvénients de diverses méthodes conventionnelles d'élimination des ions métalliques

Technique	Avantages	Inconvénients
Echange d'ion	<ul style="list-style-type: none"> - Sélectivité - Régénération des matériaux 	<ul style="list-style-type: none"> -Le coût d'entrée et le coût d'entretien sont très élevés -Le nombre de métal pouvant être éliminés est limité
Précipitation chimique	<ul style="list-style-type: none"> - Simple - Le coût relativement bas -La plupart des métaux peuvent être éliminés 	<ul style="list-style-type: none"> - Entrée de produits chimiques nécessaire - Production d'une grande quantité de boues secondaires - Problème de la production et de l'élimination des boues secondaires
La floculation-coagulation	<ul style="list-style-type: none"> -Décantation des boues 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût élevé - Grande quantité de produits chimiques utilisée
Traitement électrochimique	<ul style="list-style-type: none"> - Sélectivité -Pas de consommation des produits chimiques 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût de fonctionnement élevé -Le pH initial de la solution et la densité
La séparation membranaire et ultrafiltration	<ul style="list-style-type: none"> -Grande efficacité (plus de 95%) -Petite consommation des produits chimiques - Quantité moindre de déchets solides produit 	<ul style="list-style-type: none"> - Le coût d'entrée est très élevé, l'entretien est très coûteux - L'encrassement de la membrane
Adsorption sur charbon actif	<ul style="list-style-type: none"> -Grande efficacité (99%) -La plupart des métaux peuvent être éliminés 	<ul style="list-style-type: none"> - Le coût du charbon actif - Pas de régénération
Adsorption par les zéolites	<ul style="list-style-type: none"> - La plupart des métaux peuvent être éliminés - Des matériaux relativement moins coûteux 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible efficacité

L'adsorption par du charbon actif est la voie classique la plus efficace. Le charbon actif élimine plus de 99% de certains ions métalliques, cependant le coût de sa production est prohibitif et il ne peut être régénéré et recyclé.

En général, les matériaux utilisés dans les procédés d'adsorption sont très coûteux et les coûts d'investissement sont beaucoup trop élevés pour être économiques. Ces procédés traitent principalement les ions métalliques en tant que déchets et la possibilité de recyclage des matériaux est donc écartée.

Par ailleurs, certaines des méthodes d'adsorption produisent des déchets concentrés et plus toxiques, créant encore un autre problème d'élimination. En outre, il existe des limites de concentration pour lesquelles ces méthodes sont économiques et elles deviennent inefficaces ou trop coûteuses pour traiter les déchets ayant des ions métalliques avec des concentrations de 100mg.L^{-1} ou moins (Farooq et al, 2010).

Par conséquent, il existe un besoin constant de rechercher une technologie optimale tout en tenant compte de son coût, des matériaux employés et de son efficacité.

Contre les méthodes classiques, la biosorption des métaux lourds s'avère être une technique efficace, écologique et bon marché.

Le processus de biosorption fait usage de la biomasse ou de micro-organisme, et donc évite la production de boues chimiques secondaires.

Les biosorbants sont facilement disponibles et ils sont très efficace pour éliminer les métaux lourds en dessous d'un seuil de concentration de 100 mg.L^{-1} . En biosorption, l'utilisation de micro-organisme ne comporte pas l'apport de nutriments.

Ainsi, le processus de biosorption est beaucoup très simple et ne nécessite pas de main-d'œuvre qualifiée.

Chapitre 2

*La biosorption des métaux
lourds*

Chapitre 2 : La biosorption des métaux lourds :

2.1 Introduction :

Depuis quelques années, de nombreuses recherches ont été menées pour trouver de nouveaux adsorbants à bas coût qui puissent substituer les adsorbants habituellement utilisés pour le traitement des eaux polluées.

L'adsorption sur des supports biologiques : la biosorption, est apparue comme approche intéressante pour l'élimination des métaux lourds présents dans les eaux usées.

2.2 Définition de la biosorption :

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme une alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants.

En effet, la biosorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques est un procédé relativement récent et qui a montré une grande efficacité dans l'élimination des polluants, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants tels que les dérivés de déchets agricoles (Ayhan et Demirbas, 2008).

L'adsorption est une méthode de séparation efficace pour des applications dans la décontamination de l'eau. Elle s'est avérée meilleure que d'autres techniques pour sa flexibilité, simplicité de conception et facilité de mise en œuvre (Febrianto et al, 2009), (Costa et al, 2009).

2.3 Domaines d'application :

La biosorption est utilisée dans les domaines suivants (Febrianto et al, 2009):

- Détoxification des eaux riches en métaux
- Détoxification des eaux riches en polluants organiques
- Décontamination des eaux usées radioactives
- Récupération des métaux précieux en solution très diluée
- Récupération des métaux dans les solutions de traitement de minerais
- L'épuration des eaux résiduaires riches en polluants organiques.

2.4 Définition et origines des biosorbants :

Les biosorbants sont des composés organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x (H_2O)_y$. Ils ont généralement (Costa et al, 2009):

- Une structure macroscopique
- Des pores de très faibles diamètres
- Une bioaccumulation de polluants

Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche (Zumriye et Gonen, 2004).

Les divers biosorbants sont (Costa et al, 2009):

- Obtenues gratuitement à partir des déchets industriels
- Disponibles dans la nature en quantités importantes
- Cultivées, ou conçues à partir d'autres microorganismes.

Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds, etc (Zumriye et Gonen, 2004).

2.5 Avantages de la biosorption :

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout :

- Une capacité d'adsorption des ions métalliques même à faible concentration
- Son rendement élevé
- Disponibilité des biosorbants à bon marché (gratuitement ou à faible coût) (Febrianto et al, 2009)
- La régénération du biosorbant
- La minimisation des boues chimiques et/ou biologiques

2.6 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption :

Les biomasses utilisées, particulièrement pour décontaminer les eaux usées, diffèrent selon qu'elles soient : des cellules vivantes ou des cellules mortes.

2.6.1 Des cellules vivantes :

Dans les procédés qui utilisent des biomasses actives pour l'élimination des polluants, l'apport d'éléments nutritifs nécessaires à la croissance cellulaire, et la connaissance approfondie du métabolisme microbien, sont d'une importance cruciale. L'inconvénient d'utiliser des cellules vivantes est que ces dernières sont plus ou moins sensibles à la toxicité des métaux ou des composés organiques, et cela limite leurs capacités (Zumrye, 2005).

2.6.2 Des cellules mortes :

Les biomasses mortes présentent l'avantage d'être insensibles à la toxicité des éléments polluants. Dans ce cas la fixation est totalement passive. Les microorganismes peuvent fixer les ions métalliques à l'état sec et être recyclés plusieurs fois sans être dégradés (Pino et al, 2009).

2.7 Classification des biosorbants :

2.7.1 Les bactéries :

Les bactéries sont les plus petits organismes dotés de métabolisme et capables de croître et de se diviser au dépend de substances nutritives (Pino et al, 2009).

De nombreuses études ont identifié un certain nombre d'espèces bactériennes capables d'adsorber des métaux à partir de l'environnement aqueux. Parmi les bactéries, *Bacillus sp.* a été identifiée comme ayant un potentiel élevé d'élimination du métal et utilisée dans la préparation de biosorbants commerciaux (Brierley et Goyak, 1986).

Ilhan et al (Ilhan et al, 1990) ont rapporté l'élimination des ions Cr, Pb et Cu provenant des eaux usées industrielles par *Staphylococcus saprophyticus* ; les valeurs de pH optimales pour la biosorption du Cr, Pb et Cu se sont révélées être de 2.0, 4.5 et 3.5, respectivement.

Les propriétés de biosorption sur la biomasse bactérienne et les effets des facteurs environnementaux (pH, concentration en métal, temps de contact, etc.) sur la biosorption du Cr, Cd et Cu ont été explorées par Ozdemir et al (Ozdemir et al, 2004). Ils ont rapporté qu'une espèce de bactéries Gram-négatives, *Pantoea TEM 18*, isolée du traitement des eaux usées d'une industrie

pétrochimique ainsi que d'autres micro-organismes présentaient la plus grande tolérance par rapport au Cu. Les parois cellulaires des bactéries Gram-négatives sont légèrement plus minces que celles à Gram positif (Remacle, 1990).

Gourdon et al (Goudron et al, 1990) ont comparé les capacités d'adsorption du Cd^{2+} sur des bactéries Gram-positives et Gram-négatives. Il a été suggéré que les glycoprotéines présentes sur le côté extérieur des parois cellulaires bactériennes Gram-positives ont des sites de liaison potentiels pour le Cd^{2+} et que les phospholipides et les lipopolysaccharides sont donc responsables de la différence observée dans la capacité.

Rabbani et al (Rabbani et al, 2005) ont rapporté la biosorption du Cr(III) par 17 souches bactériennes isolées de l'Iran. Une nouvelle souche de bactéries Gram-positives de *coccobacilles* (*CNRC-BT-2*) a présenté une importante capacité pour la biosorption du Cr (III). La biosorption du Cr (III) et Cr (VI) sur la surface des cellules de *Pseudomonas aeruginosa* a été étudiée dans les expériences de traitement en batch avec différentes concentrations initiales en ions Cr pour obtenir la capacité et des isothermes d'adsorption, (Kang et al, 2006).

Abu Hassan et al (Abu Hasan et al, 2012) ont montré que *Bacillus sp.* était plus efficace comme biosorbant que les boues d'épuration activées pour l'élimination du manganèse d'une solution aqueuse avec une capacité d'absorption maximale égale à $43,5 \text{ mg.g}^{-1}$ de biomasse. L'utilisation de *B. cereus* et *B. pumilus* comme sorbants métalliques pour l'élimination du plomb a été étudiée et les capacités d'adsorption de ces deux biomasses se sont avérés être de $22,1 \text{ mg.g}^{-1}$ et $28,06 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivement (Colak et al, 2011).

Joo et al. (Ahmady-Asbchin et al, 2013) ont constaté que *P. aeruginosa* ASU 6a (Gram-négative) ont une capacité de biosorption des ions métallique supérieure par rapport à *B. cereus* AUMC B52 (Gram-positif). Les auteurs expliquent leur constatation du fait que les bactéries Gram-positives présentent des niveaux inférieurs de complexation de surface due à la couche peptidoglycane fortement réticulée, tandis que chez les bactéries Gram-négatives, la plupart de leur polysaccharide, les phospholipides et les protéines sont exposées sur la surface des cellules et sont responsables de l'efficace capacité à lier le métal.

2.7.2 Les algues :

Les algues sont des organismes végétaux, généralement aquatiques, pratiquant la photosynthèse, telles que les fucus (algues pluricellulaire) et les diatomées (algues unicellulaires) (Pino et al 2009).

L'utilisation des algues comme biosorbant émerge comme une proposition attrayante, économique et efficace en raison de certains avantages supplémentaires que les algues ont sur les autres types de biomasses (Holan et Volesky, 2001).

Les algues ont des besoins nutritionnels faibles, étant autotrophes ils produisent une biomasse importante, et contrairement à d'autres types de biomasse et microbes tels que les bactéries et les champignons, ils ne produisent pas, généralement, des substances toxiques. La fixation d'ions métalliques sur la surface des algues dépend des conditions différentes, comme la charge ionique de l'ion métallique, les espèces d'algues et de la composition chimique de la solution d'ion métallique (Freire-nordi et al, 2004).

L'absorption de plomb par la biomasse séchée d'une algue verte, *Chlorella vulgaris* a été étudiée dans un réacteur discontinu unique mis en scène avec une plage de concentration de 25-200 mg.L⁻¹. (Aksu et Kustal, 1991). Le phénomène de biosorption à différentes valeurs de pH et de température a été exprimé par l'isotherme de Freundlich. L'augmentation de capacité d'élimination du Pb à des valeurs de pH et de température plus élevées a été observée.

Le système de sorption de métaux multiples a été étudié par De Carvalho et al avec l'algue marine brune, *Ascophyllum nodosum*. En utilisant deux systèmes métalliques comprenant soit (Cu + Zn), (Cu + Cd), ou (Zn + Cd), ils ont constaté que chacun des métaux inhibent l'absorption des autres (De Carvalho et al, 1995).

L'algue brune, *Sargassum* sp. (Chlorophytes) a été utilisé comme biosorbant pour les ions Cu. L'influence des différents paramètres expérimentaux sur l'élimination des ions Cu, tels que le pH initial, la vitesse d'agitation, le temps de sorption, la température, les conditions d'équilibre et la concentration initiale des ions Cu, a été évaluée (Antunes et al, 2003).

La biosorption du Cr (III) par *Sargassum* sp. a été étudiée par Cossich et al. Les résultats ont montré que le pH a un effet important sur la capacité de biosorption du Cr. La taille du biosorbant n'a pas d'incidence sur le taux de biosorption de Cr (Cossich et al, 2004).

L'élimination de Cr (VI) par l'algue brune *Eclonia*, a été examinée dans une solution aqueuse binaire contenant du Ni. Le taux d'élimination n'a pas été affecté par la présence de Ni (II) (Park et al, 2006).

Lee et Chang ont mené une étude pour évaluer la capacité de biosorption de solutions aqueuses des espèces d'algues vertes, *Spirogyra* et *Cladophora*, pour l'élimination du plomb Pb (II) et du cuivre Cu (II) (Lee et Chang, 2011). La capacité des *Spirogyre* à adsorber le Pb(II) et le Cu(II) était de 87,2 mg.g⁻¹ et 38,2 mg.g⁻¹, respectivement, et la capacité des *Cladophores* à adsorber Pb(II) et Cu(II) était de 45,4 mg.g⁻¹ et 13. 7 mg.g⁻¹, respectivement.

La biosorption de Pb (II), Cd (II) et Co (II) d'une solution aqueuse sur la biomasse des déchets d'algues verts d'*Ulva lactuca sp.* a été étudiée et les capacités maximales de biosorption ont été évalués à 0,27, 0,26 et 0,19 mmol.g⁻¹ pour le Pb (II), Cd (II) et Co (II), respectivement (Bulgariu, 2012).

González et al. (González et al, 2012) ont rapporté l'utilité des algues brunes *Sargassum* pour la biosorption du chrome hexavalent des solutions aqueuses avec une capacité de biosorption maximale égale à 196,1 mg.g⁻¹. Les capacités de biosorption maximales des ions Co (II), Cr (III), Cd (II) et Pb (II) de l'eau sur l'algue *Scenedesmus quadricauda Chodat* se sont révélées être de 32.8, 20.3, 63.9 et 123.0 mg.g⁻¹ respectivement (Akgul et al, 2012).

2.7.3 Les champignons :

Un champignon est un eucaryote défini par une structure filamenteuse appelée « mycélien », qui est la partie végétative des champignons et qui les différencie des autres micro-organismes (Pino et al, 2009).

Les biomatériaux tels que les champignons se sont révélés efficaces et économiques pour éliminer des métaux toxiques à partir de solutions diluées, par biosorption, car la biomasse fongique présente l'avantage d'avoir un pourcentage élevé de matériau de la paroi cellulaire, qui présente d'excellentes propriétés de liaison métalliques (Horikoshi et al, 1981).

L'élimination du Cd par neuf espèces de champignons a été étudiée par Huang et al dans deux réacteurs par lots et en continu. La biomasse cultivée au laboratoire a été récoltée et stockée dans des conditions lyophilisées. Cette étude a montré que l'élimination du Cd était contrôlée par adsorption et que d'autres métaux tels que Cu, Pb, Zn et Co pouvaient être éliminés par cette biomasse (Huang et al, 1988).

L'effet du prétraitement sur la capacité de biosorption des métaux lourds par la biomasse *Penicillium lanosa-cœruleum* a été étudié par Ilhan et al. Ils ont constaté que la chaleur et les prétraitements par le NaOH et les détergentes, avaient amélioré nettement la biosorption du Pb et Cu (Ilhan et al, 2004).

Xiao et al. (Xiao et al, 2010) ont étudié la biosorption du cadmium par des champignons endophytes *Microsphaeropsis sp.* et leurs résultats ont montré que la capacité de biosorption maximale était de 247,5 mg.g⁻¹. De la même manière, le champignon *Rhizopus cohnii*, a été utilisé en tant que biosorbant efficace pour l'élimination du cadmium à partir des eaux usées et les résultats expérimentaux ont montré que l'absorption maximale du cadmium était de 40,5 mg.g⁻¹ (Luo et al, 2010).

Récemment, (Rani et al, 2013) ont atteint une capacité maximale de biosorption de 26,1 mg.g⁻¹ pour le Ni (II) à partir de solutions aqueuses en utilisant des champignons *Aspergillus fischeri* comme biosorbant. Pendant ce temps, Subbaiah et Yun (Subbaiah et Yun, 2013) ont rapporté une capacité maximale de biosorption du Ni (II) de 212,5 mg.g⁻¹ dans solution aqueuse par la biomasse fongique de *Trametes versicolor*.

Kogej et Pavko ont rapporté la biosorption du Pb dans la solution aqueuse dans un réacteur à réservoir agité en discontinu et en une colonne à lit tassé continu à l'aide d'un biosorbant auto immobilisé ; *Rhizopus nigricans* (Kogej et Pavko, 2001).

L'effet du prétraitement des biomasses fongiques tels que *Aspergillus versicolor*, *Metarhizium anisopliae var. anisopliae* et *Penicillium verrucosum* sur la capacité de biosorption du Pb a été étudié par Cabuk et al. Les biomasses fongiques ont été soumises à des traitements physiques tels que la chaleur et l'autoclavage, et à des traitements chimiques par NaOH, formaldéhyde, glutaraldéhyde, l'acide acétique, H₂O₂, les détergents à lessive commerciales, l'acide orthophosphorique et le diméthylsulfoxyde. La biosorption du Pb a augmenté lorsque la biomasse de *A. versicolor* était prétraitée avec du diméthylsulfoxyde, H₂O₂, et du glutaraldéhyde (Cabuk et al, 2005).

Cinq champignons morphologiquement différents ont été isolés à partir des effluents de tannage du cuir dans lequel les espèces d'*Aspergillus* et *Hirsutella* avaient un potentiel plus élevé pour enlever le Cr. Pour l'*Aspergillus*, le maximum de Cr a été éliminé à un pH 6,0 et à une température de 30 ° C en présence d'acétate de sodium (0,2%) et d'extrait de levure (0,1%) (Srivastava et Thakur, 2006).

2.7.4 La levure

Parmi les biosorbants prometteurs pour l'élimination des métaux lourds, qui ont été étudiés au cours des dernières décennies, la levure (*Saccharomyces cerevisiae*) a reçu une attention croissante en raison de sa nature unique, en dépit de la capacité médiocre pour l'adsorption des métaux. *S. cerevisiae* sous différentes formes a été étudiée dans plusieurs travaux de recherche sur la biosorption (Nilanjana Das et al, 2008).

Les résultats comparatifs des capacités de biosorbant métallique entre *S. cerevisiae* et d'autres micro-organismes a été étudiée par Bakkaloglu et al (Bakkaloglu et al, 1998). Ils ont étudié différents types de micro-organismes, y compris les bactéries (*S. rimosus*), levure (*S. cerevisiae*), les champignons (*P. chrysogenum*), boues activées, ainsi que les algues marines (*F. vesiculosus* et *A. nodosum*) pour la biosorption des métaux. Ils ont comparé l'efficacité d'élimination des ions Zn, Cu et Ni à l'étape de biosorption, la sédimentation et de la désorption. Les résultats ont montré que *S. cerevisiae* avait une efficacité médiocre pour la biosorption d'un ou de plusieurs métaux.

En comparant la q_{max} , de l'équation de Langmuir, de sept types de biomasse, Kogej et Pavko indiquent que la capacité d'absorption du Pb par *S. cerevisiae* est située au milieu par rapport aux six autres biomatériaux utilisés (Kogej et Pavko, 2001).

2.7.5 Biosorbants issus des déchets agricoles :

Au cours de ces dernières années, de nombreux articles scientifiques ont été publiés pour rapporter l'usage réussi de différents types de déchets agricoles pour l'élimination des ions métalliques d'une solution aqueuse :

Munagapati et al. (Munagapati et al, 2010) ont rapporté l'utilisation d'écorce d'*Acacia leucocephala* comme étant un biosorbant efficace, ayant un faible coût et respectueux de l'environnement, pour l'élimination des ions Cu (II), Cd (II) et Pb (II) des solutions aqueuses, avec des capacités d'adsorption de 147,1, 167,7 et 185,2 $mg.g^{-1}$; respectivement.

Alomà et al. (Alomà et al, 2012) ont suggéré que les déchets de canne à sucre de la bagasse peut être utilisée pour l'élimination du nickel dans une solution aqueuse avec une capacité d'absorption maximale de 2 $mg.g^{-1}$. Des coques de tournesol ont été utilisées pour la biosorption des ions de métaux lourds comme le Cu(II) à partir de solutions aqueuses (Witek-Krowiak, 2012) et a montré une capacité d'adsorption maximale de 57,14 $mg.g^{-1}$.

Martins et *al* (Martins et al, 2013) ont rapporté que la poudre de feuilles de ricin peut être appliquée immédiatement pour enlever les ions Cd (II) et Pb (II) à partir de l'eau contaminée avec des capacités d'adsorption de 0,340 et 0,327 mmol.g⁻¹, respectivement.

La biosorption de plomb, de cuivre et de cadmium en utilisant différents types de déchets de fruits y compris les écorces de banane (*Musa paradisiaca*), de citron (*Citrus limonum*) et d'orange (*Citrus sinensis*) a été évalué. Les auteurs de cette étude ont pu révéler que la peau de banane était capable d'adsorber environ 65 mg.g⁻¹ de plomb et de cadmium, mais seulement 36 mg.g⁻¹ de Cu. Pour les zestes de citron et d'orange, le meilleur taux d'adsorption était pour Pb (77,6 et 76,8 mg.g⁻¹) puis Cu (70,4 et 67,2 mg.g⁻¹) et enfin Cd (12 et 28,8 mg.g⁻¹). La capacité de biosorption maximale pour les ions plomb (II) sur *Punica granatum L.* a été jugée de 193,9 mg.g⁻¹ (Ay CO et al, 2012).

2.8 Principales propriétés des biosorbants en solution aqueuse :

2.8.1 Fraction soluble :

La fraction soluble d'un sorbant détermine la quantité de substances relarguée en solution. Elle peut être évaluée par la mesure de la concentration en carbone organique total (COT), au terme du contact entre le biosorbant et une quantité déterminée d'eau déminéralisée avec un ratio liquide/solide donné. La fraction soluble permet l'estimation de la charge polluante du biosorbant en l'absence de prétraitement. Cette charge polluante peut être également évaluée en termes de DCO (Ahalya et al, 2003).

2.8.2 Gonflement :

Le gonflement définit le taux d'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau à l'équilibre, dans un excès de milieu dispersant. La composition chimique du matériau, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu influencent grandement ce paramètre. Il est exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement est pris en compte lors du dimensionnement des colonnes d'adsorption (Ahalya et al, 2003).

2.8.3 Capacité de rétention de l'eau CRE :

La capacité de rétention d'eau (CRE) correspond à la quantité d'eau présente dans le matériau, après l'application d'une force physique de type centrifugation. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres extrinsèques du milieu

dispersant. Elle est exprimée en gramme d'eau retenu par gramme de biosorbant. Les propriétés d'hydratation d'un biosorbant influencent son potentiel d'adsorption. Plus ses propriétés d'hydratation sont élevées, moins le matériau pourra retenir les polluants. En effet, une forte affinité du sorbant vis-à-vis du solvant constitue un facteur limitant de son application en traitement d'eau (Ahalya et al, 2003).

2.9 Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants :

L'évaluation de l'efficacité d'un biosorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbeur, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre le sorbant et les polluants (Zumrye, 2005).

2.9.1 La capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un biosorbant définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec. L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbât, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption.

Les isothermes sont des courbes mettant en relation la quantité de polluants adsorbée par unité de masse de matériau (q_e) et la concentration de polluants restant en solution (C_e), à partir d'essais effectués à température constante. Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmiur, Freundlich, Dubinin-Redushkevich (D-R), Temkin, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey-Henderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET), rapportés dans la littérature.

2.9.2 La cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de Lagergren (Modèle du premier ordre), le modèle cinétique d'ordre deux, le modèle de diffusion intra particulaire.

2.10 Les fonctions de surface :

Les fonctions de surface d'un matériau peuvent avoir une influence significative sur ses propriétés d'adsorption (Ahalya et al, 2003). Le caractère basique ou acide de la surface d'un adsorbant conditionne ses capacités de rétention vis-à-vis des polluants. Or, le caractère et les propriétés chimiques d'un sorbant sont directement liés à la nature des groupements fonctionnels localisés à sa surface. Pour les charbons actifs, par exemple, l'existence de complexes oxygénés de surface et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide du matériau, alors que la présence de fonctions de type pyrones, chromènes ou carbonyles induit un caractère basique.

Les fonctions carboxyliques de la pulpe de betterave, lui ont permis de fixer efficacement des ions métalliques tels, le plomb le cuivre, le cadmium et le zinc (Pino et al, 2009). En fait, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites, elle a tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité. La quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée, après contact du matériau avec le milieu fluide.

En somme la connaissance des fonctions de surface permet d'établir des hypothèses quant aux types de liaisons susceptibles de se former lors des phénomènes d'adsorption (Zumrye, 2005).

2.11 Sites de biosorption :

La paroi cellulaire est habituellement la première structure cellulaire qui vient en contact avec les espèces métalliques et ce, en cas d'absence d'interaction et de rétention de ces derniers par des sécrétions extracellulaires produites par certaines cellules microbiennes.

Une paroi cellulaire microbienne est une matrice de polymère bien définie située juste à l'extérieur de la membrane plasmique d'une cellule. Les parois cellulaires fournissent une force mécanique et une résistance accrue et peuvent être composées de polysaccharides, protéines, lipides, ou d'une combinaison de ces composés. Elles font partie de la structure des bactéries, des champignons, des algues et des plantes.

Les parois des cellules fongiques sont généralement composées de polysaccharides, de cellulose, et de chitine, et les parois cellulaires des algues et des plantes sont composées principalement des polysaccharides et de la cellulose.

Les protéines, les polysaccharides et les acides nucléiques sont les trois groupes de polymères majeurs omniprésents dans le monde vivant, étant trouvés dans tous les membres des groupes animaux, plantes et micro-organismes.

Ces polymères, constituants de la paroi cellulaire, et d'autres parties de la cellule possèdent des groupements fonctionnels qui ont un potentiel significatif pour une liaison métallique. En outre, les polymères tels que les protéines intracellulaires et l'ADN peuvent également contribuer à l'immobilisation des métaux. Dans de nombreux cas, des substances polymères extracellulaires qui sont étroitement liés à la membrane cellulaire peuvent également participer à l'immobilisation des métaux.

D'une manière générale, la liaison d'ions métalliques à des biopolymères est susceptible de se faire par le biais de deux mécanismes majeurs, le premier d'entre eux étant d'échange d'ions simple, et le second par la formation de complexes (composés de coordination) qui peuvent être chélates. En raison de la complexité de la plupart des biopolymères, il est très probable que plus d'un processus de liaison se déroulent dans un système en même temps (Reddad, 2002).

2.12 Mécanismes de la biosorption :

Les mécanismes de biosorption sont complexes et mal compris, néanmoins, leur élaboration est nécessaire pour permettre le développement de la technologie. Les facteurs clés qui caractérisent les mécanismes de biosorption sont les suivants :

- Les caractéristiques de la solution de métaux tels que le pH et la présence de cations concurrents
- L'état de la biomasse, à savoir la vie / non-vie
- Le type de ligands biologiques disponibles pour séquestrant métallique

Les micro-organismes possèdent une multitude de groupes fonctionnels qui peuvent adsorber passivement des ions métalliques. Le terme d'adsorption peut être utilisé comme un terme général et comprend plusieurs mécanismes tels que la complexation, chélation, échange d'ion, précipitation, réduction (Reddad, 2002).

2.12.1 Complexation :

La formation du complexe d'ions métalliques avec des molécules organiques de la biomasse implique la présence de centres ligand dans l'espèce organique à savoir la présence d'un atome ou des atomes ayant des électrons de doublet à donner. La complexation peut être électrostatique ou covalente.

Pour aborder et élucider les mécanismes de biosorption, une part importante des progrès récents en biosorption sont basées sur la classification des éléments selon la classification de l'acide-base « hard/soft » (dur/mous), (la classification de Pearson) (Reddad, 2002).

L'un des pièges du principe de Pearson est que les adjectifs « hard » et « soft » ne signifient pas la même chose que fort et faible. Cela rend difficile en général de quantifier la force des acides et les bases dures et mous. Par exemple, OH⁻ est une base plus forte que H₂O, mais les deux sont des bases dures. De même, le Mg²⁺ est un acide plus fort que Na⁺, mais les deux sont des acides durs (Cler Vil, PFE 2007).

Les acides mous, des métaux tels que Na, K, Ca, Mg, souvent des nutriments essentiels pour la croissance microbienne, se lient de préférence aux ligands des bases dures contenant de l'oxygène, tels que OH⁻, HPO₄²⁻, CO₃²⁻, R-COO⁻ et =C=O.

Les acides durs des métaux tels que les métaux précieux Ag, Au, Pt, Pd sont liés de manière covalente à la paroi cellulaire par des ligands des bases molles contenant de l'azote ou du soufre (Reddad, 2002, Tesezos et al, 2007, The magazine of chemical world, 2003).

2.12.2 Chélation :

Des molécules organiques contenant plus d'un groupe fonctionnel avec des paires d'électrons donateurs peuvent simultanément les donner à un atome de métal. Cela peut aboutir à la formation d'une structure cyclique comportant l'atome métallique. Ce processus est appelé chélation.

D'une manière générale, étant donné qu'un agent de chélation peut se lier à un ion métallique en plusieurs endroits en même temps, les composés chélatés sont plus stables que les complexes impliquant des ligands monodentates. La stabilité a tendance à augmenter avec le nombre de sites chélateurs qui sont disponibles sur le ligand. Ainsi la chélation des métaux par des ligands donateurs de biopolymères entraîne la formation d'espèces stables (Reddad, 2002).

2.12.3 Echange ionique :

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés (Beveridge et Murray, 1980).

Deux types d'échange ionique peuvent être distingués :

- a. Echange cationique : Dans la mesure où l'échange d'ions en biopolymères est concerné, les groupes ionisables de liaison cation le plus susceptibles d'être impliqués, sont les suivants : carboxyle, phosphate organique et sulfate.
- b. Echange anionique : L'échange d'anions sur biopolymères peut avoir lieu sur une variété de groupements à base organique azoté.

De nombreux exemples ont démontré l'existence d'un mécanisme d'échange d'ions dans l'élimination d'ions métalliques par biosorption (Tsezos et al, 1995, Veglio et Beolchini, 1997). Cependant, il a été proposé par plusieurs chercheurs que l'échange d'ions est ni le seul ni le principal mécanisme de la biosorption des métaux (Davis et al, 2003)

2.12.4 Précipitation :

La précipitation des métaux est également impliquée dans le processus de biosorption. Les précipités peuvent se former et rester en contact avec ou à l'intérieur des cellules microbiennes ou peuvent être indépendant de la phase solide de la cellule microbienne.

La précipitation dans la plupart des cas, se réfère à la formation de précipités insolubles de métaux inorganiques. Cependant, dans le cas de biosorption des métaux par des cellules microbiennes, des précipités métalliques organiques peuvent également être formés (Vasudevan et al, 2002, Brady et Tobin, 1995)

2.12.5 Réduction :

Une réduction est un gain d'électron donc une diminution du degré d'oxydation.

L'élimination du chrome hexa valent toxique d'une solution aqueuse par biosorption par différents types de biomasse a été largement rapportée. Cette élimination est souvent associée à une réduction simultanée de Cr (VI) en Cr (III), la biomasse fongique ainsi inactivée (Remoudaki et al, 2003).

Chapitre III

Polution par le Plomb

Chapitre 3 : Pollution par le plomb:

3.1 Introduction :

Le plomb est un métal toxique dont la grande utilisation a causé des problèmes étendus de contamination de l'environnement et de la santé, dans de nombreuses régions du monde.

En 2005, dans la décision GC 23/9 III, le Conseil d'administration de l'UNEP (United Nations Environment Program), a exigé l'élaboration des informations des études scientifiques sur le plomb et le cadmium, en particulier sur le transport à longue portée dans l'environnement, afin d'informer le Conseil d'administration sur la nécessité d'une action mondiale concernant le plomb et le cadmium (UNEP, 2010).

3.2 Description générale :

Le plomb est un métal blanc argenté qui devient bleu-gris quand il est exposé à l'air.

On le retrouve dans tous les compartiments environnementaux à savoir l'hydrosphère, la stratosphère, la biosphère et l'atmosphère. Sachant qu'il y a des échanges permanents entre ces différents compartiments, on comprend aisément pourquoi la présence de plomb dans notre environnement est un enjeu majeur. Il est présent sous beaucoup de formes inorganiques notamment dans la croûte terrestre et les minerais. On retrouve ainsi des acétates, nitrates, carbonates, sulfates ou encore des chlorures de plomb. Ces composés inorganiques sont d'ailleurs ceux qui amènent rarement à une toxicité aiguë.



Figure III.1 : Forme naturelle cristallisée du sulfure du plomb -Galène-

On retrouve aussi le plomb dans l'environnement suite aux décompositions radioactives car celui-ci est un produit naturel de la désintégration de l'uranium. Le plomb natif est rare, on l'extrait actuellement de minerai associé au zinc (la blende), à l'argent et le plus abondamment au cuivre. La principale source minérale est la galène (PbS) qui en contient 86,6% en poids (PROTEC, 2010).

3.2.1 Identité :

Le plomb est l'élément le plus fréquent des métaux lourds, soit 13 mg / kg de la croûte terrestre. Il fait partie du groupe 14(IV a) du tableau périodique et existe sous la forme de plusieurs isotopes stables dans la nature, y compris, par ordre d'abondance, ^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{204}Pb .

3.2.2 Propriétés physico-chimiques du plomb :

En général, le plomb se caractérise par les propriétés physiques des métaux.

Il est conducteur d'électricité et de chaleur (mais pas aussi bon conducteur que d'autres métaux, comme le cuivre et l'aluminium). Le plomb possède une densité élevée et un point de fusion relativement bas, par rapport à la plupart des autres métaux. Ceci est un avantage pour la facilité de moulage et assemblage du plomb.

Le tableau suivant donne quelques propriétés physico-chimiques de ce matériau_(Thornton et al, 2001).

Tableau 3.1 : Propriétés physico-chimiques du Plomb

Symbole chimique	Pb
Aspect	métal blanc argenté, devient bleu-gris en contact avec l'air
Etat ordinaire	solide
Structure cristalline	cubique face centrée
Caractéristiques	dense, malléable, souple, fusible
Masse atomique	207,19 g.mole ⁻¹
Numéro atomique	82
Température de fusion	327,5 °C
Température d'ébullition	1750 °C
Masse volumique solide (20°C)	7.52 g.cm ⁻³
Densité	11,34

3.2.3 Domaines d'utilisation :

Le plomb est dense, malléable, facilement fusible, partiellement soluble dans l'eau et a un point de fusion relativement bas. Il est suffisamment souple pour être rayé avec un ongle.

En raison de ces caractéristiques, le plomb a été l'un des métaux les plus utilisés dans l'histoire de l'humanité. Le premier usage signalé du plomb date de 4000 avant JC, et les effets toxicologiques ont été liés à son usage depuis l'antiquité (UNEP, 2010).

Les principales utilisations du plomb sont résumées par les points suivants :

- Le plomb sous forme de métal a été employé depuis l'antiquité pour la réalisation de conduites d'eau potable (voir plomberie), de vaisselle, de plaques de toiture et de gouttières.
- Quelques sels de plomb furent utilisés, jusqu'à une date récente, comme revêtement anticorrosion.
- Aujourd'hui les accumulateurs électriques (batteries) sont devenus la principale utilisation du plomb.
- En 2004, les batteries au plomb, destinées à l'automobile ou à l'industrie, représentent 72% de la consommation de plomb (53% automobile, 19% industrie). Les pigments et autres composés chimiques représentent 12% de la consommation. Les autres applications (alliages pour soudures, tuyaux et feuilles, munitions, etc.) 16%.
- Le plomb est utilisé également dans la plomberie d'art, à mi-chemin entre la toiture et la sculpture.
- En alliage avec l'étain et l'antimoine, il était utilisé pour la fabrication des caractères d'imprimerie. On l'appelle alors plomb typographique.
- Le plomb (en plaques métalliques, dans du caoutchouc ou dans du verre) sert de protection contre les radiations pour atténuer les rayons X et les rayons γ grâce à ses propriétés absorbantes.
- L'ajout de plomb (ou plus précisément de l'oxyde de plomb) à du verre forme le cristal et augmente son éclat.
- Le plomb a été introduit dans la composition de certains additifs (antidétonants) pour les carburants automobiles, par exemple le plomb tétra éthyle. Cette application est en voie de disparition.

- Un des facteurs de toxicité des munitions a été le plomb, massivement utilisé depuis longtemps pour la fabrication de munitions de guerre ou de chasse (grenaille) avec l'arsenic et l'antimoine qui lui sont associés.

Pour résumer, suite à des applications historiques ayant causé des problèmes de toxicité lorsque le plomb est absorbé par les organismes vivants, le plomb est dorénavant proscrit pour une certaine gamme de produits: les peintures, les meubles, les crayons et pinceaux pour artiste, les jouets, l'eau et les aliments, les ustensiles de cuisine au contact des aliments, les bavoirs pour bébés et les cosmétiques. Toutefois il est important de savoir que les pays ont leur propre système de réglementation (PROTEC, 2010).

3.3 Sources de contamination par le plomb :

3.4.1 Sources naturelles :

Les sources naturelles du plomb dans l'environnement proviennent de l'altération des matériaux géologiques et les émissions dans l'atmosphère par les volcans, les poussières emportées par le vent, les embruns marins et les incendies de forêt.

Le plomb est présent dans la lithosphère, l'hydrosphère et l'atmosphère (Thornton et al, 2001).

3.4.2 Sources anthropiques :

L'exploitation minière, la transformation des métaux, la fabrication, l'utilisation et l'élimination des produits contenant du plomb sont des sources de contamination par le plomb.

Les traces de métaux naturellement contenus dans le charbon, le pétrole, les combustibles fossiles et le bois, y compris le plomb, sont rejetées dans l'environnement lors de la combustion.

L'utilisation historique des pesticides contenant du plomb de l'arséniate de plomb dans les vergers est une source mineure de la présence du plomb dans l'environnement (Alloway et Ayres, 1997).

3.4 Spéciation du plomb :

Il est impossible de considérer la présence de plomb et de ses composés dans l'environnement et de sa toxicité potentielle pour l'écosystème et la population humaine sans tenir compte de sa forme minérale chimique.

Le plomb existe dans l'environnement sous différentes formes. En plus des minéraux naturels tels que la galène (sulfure de plomb, PbS) et le plomb métallique, les entrées du plomb dans l'environnement peuvent se présenter sous de nombreuses autres formes chimiques.

Les résidus de l'exploitation minière du plomb ont tendance à être sous la forme du minerai (en grande partie PbS , peut-être certains $PbSO_4$ ou $PbCO_3$), et les émissions provenant des œuvres fonderies seraient censées être un mélange d'oxydes de plomb, des sulfates de plomb et de plomb métallique. Ces formes ont tous très faible solubilité dans l'eau.

Les cendres volantes dans les incinérateurs municipaux de déchets solides peuvent contenir du chlorure de plomb, si des quantités importantes de chlore sont présentes dans les déchets (comme dans le PVC, le sel, le papier et les matières organiques).

D'une manière générale, le plomb est modifié par des processus naturels à partir de composés plus solubles tels que le chlorure de plomb, pour les moins solubles tels que le sulfate de plomb, le carbonate et le phosphate. Le plomb en contact avec le sol est en grande partie adsorbé sur des particules d'argile et de matière organique et sous ces formes il n'est que peu soluble.

L'examen des travaux antérieurs au Royaume-Uni ont trouvé du plomb se trouvait en grande partie sous les formes de PbO , $PbSO_4$ et $PbCO_3$ (Thornton, 1995).

La connaissance des espèces du plomb est importante, non seulement pour prédire sa mobilité et sa biodisponibilité, mais aussi dans l'évaluation du risque pour les organismes vivants. En général, les formes insolubles du plomb ne peuvent être facilement absorbées par les organismes vivants, tandis que les formes solubles sont facilement absorbées (Thornton et al, 2001).

3.5 Voies d'exposition :

L'exposition au plomb est estimée à représenter 0,6% de la charge mondiale de morbidité, avec la plus forte charge signalée pour les régions en développement.

L'exposition de la petite enfance au plomb entraîne ayant une déficience intellectuelle à environ 600.000 nouveaux cas d'enfants chaque année. Les récentes réductions dans l'utilisation du plomb dans l'essence, la peinture, la plomberie et la soudure ont donné lieu à des réductions substantielles des niveaux de plomb dans le sang. Cependant, des sources importantes d'exposition demeurent, en particulier dans les pays en voie de développement (OMS, 2016).

3.5.1 Apport du plomb par l'intermédiaire d'eau potable :

Les eaux de Canalisation peuvent être contaminées par le plomb à travers les tuyaux utilisés qu'ils soient des tuyaux de plomb, des tuyaux de cuivre soudés au plomb, ou à partir d'autres parties du système d'eau.

Le plomb se dissout facilement dans l'eau particulièrement acide ou douce. La concentration finale dépend de la durée de contact avec les composants de plomb (OMS, UNECE, 2007).

La teneur en plomb dans l'eau potable varie considérablement. Une étude à Hambourg, en Allemagne, dans une zone où des tuyaux de plomb sont courants dans les systèmes de plomberie anciens, a montré une grande variation de la concentration en plomb dans l'eau du robinet, de moins de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ à 330 mg.L^{-1} (Fertmann et al, 2004), avec une moyenne de 15 mg.L^{-1} .

Les concentrations élevées de plomb dans l'eau potable sont préoccupantes pour les enfants, en particulier pour les bébés au biberon si l'aliment de formule est préparé à partir de l'eau du robinet (OMS, UNECE, 2007).

3.5.2 L'absorption de plomb par inhalation de l'air ambiant :

Le plomb aéroporté peut contribuer de manière significative à l'exposition, en fonction de facteurs tels que l'usage du tabac, l'occupation, la proximité des routes très fréquentées, les fonderies de plomb, des ateliers de réparation, et les activités de loisirs (par exemple les sports impliquant des armes à feu) et aussi les déchets de l'incinération.

Par exemple au Pakistan, une étude menée sur les enfants vivant à proximité des ateliers de l'automobile et de la fabrication batterie a montré que les enfants avaient des taux sanguins de plomb variant entre 11,4 à 20,0 pg. dL⁻¹ donc plus élevé que le niveau recommandé par l'OMS qui est de 10,0 pg.dL⁻¹ (soumission Pakistan, 2010).

Dans les pays où l'essence au plomb est encore utilisée, l'inhalation des émissions des véhicules est une voie d'exposition majeure, en particulier à proximité des routes à fort trafic.

Dans certains pays, des bougies avec mèches de plomb peuvent être une source d'exposition. Par exemple, au Mexique, il est rapporté que des bougies utilisées dans le cadre des coutumes traditionnelles et les rituels dans les maisons, les églises, les cimetières et les chambres funéraires peuvent avoir des fils "de pabilo" contenant du plomb, et émettent jusqu'à 3000 microgrammes de plomb par heure lors de la brûlure (soumission du Mexique, 2005).

3.5.3 Le plomb dans le régime alimentaire

La dose journalière de plomb varie selon les pays et les sources varient avec le régime alimentaire.

Selon les données de l'Australie et les États-Unis d'Amérique, les petits enfants ont un apport quotidien significativement plus élevé par kg de poids corporel que les adultes.

Dans l'Union européenne, les fruits, les légumes, les céréales, les produits de boulangerie et les boissons sont les principales sources de plomb alimentaires (EU SCOOP, 2004).

Au Japon, la consommation quotidienne de plomb par personne en 2004 a été estimée à 26.8µg. La principale contribution est venue du riz (25%), les légumes et les algues (20%), les assaisonnements et les boissons (18%), et les poissons et fruits de mer (4%) (Soumission du Japon, 2005).

3.5.4 L'exposition professionnelle :

Le plomb aéroporté peut contribuer de manière significative à l'exposition professionnelle (surtout si les travailleurs sont des fumeurs). L'inhalation est la principale voie d'exposition au plomb des travailleurs dans les industries qui produisent, raffinent, utilisent ou qui émettent du plomb ou ses composés.

L'exposition professionnelle dans les installations industrielles et des ateliers a été abordée dans un certain nombre de rapports, en particulier des pays en développement (UNEP, 2010).

3.5.5 Autres sources d'exposition :

Certains médicaments et les cosmétiques traditionnels contenant du plomb peuvent entraîner une exposition à des niveaux élevés de plomb.

En effet, les composés de plomb sont utilisés comme principaux ingrédients dans un certain nombre de médicaments traditionnels dans certaines parties du monde. Ces produits peuvent même être exportés, en particulier que l'utilisation de la médecine alternative devient très répandue dans les pays développés (Saper et al, 2004; Muzi et al, 2005).

L'empoisonnement au plomb en raison de l'utilisation de produits cosmétiques et des médicaments traditionnels a été identifié chez les nourrissons, les enfants et les adultes. Dans certains pays, le khôl au plomb, également appelé al kohl, est traditionnellement appliquée au cordon ombilical des nouveau-nés dans la croyance erronée qu'il a une action astringente bénéfique. Dans d'autres pays, les enfants irritables sont faits pour inhaler les vapeurs (bokhoor) produites à partir de chauffage plomb métal ou sulfure de plomb sur des charbons ardents, dans la conviction que cela va les calmer (UNEP, 2010).

Les pays d'Amérique latine signalent également l'utilisation des médicaments traditionnels avec des concentrations élevées de plomb, par exemple les remèdes Mexicains traditionnel Azarcon (chromate de plomb) et greta (mélanges d'oxydes de plomb), qui peut contenir plus de 70 pour cent de plomb (MMWR, 1993).

Les jouets et bibelots contenant du plomb métallique ont été signalés comme une source d'exposition pour les jeunes enfants (MMWR, 2004b, 2006). Dans une étude réalisée en Inde, 20 pour cent des échantillons de jouets de Mumbai ont montré des concentrations de plomb 878,6 à 2104 ppm (Kumar et Pastore, 2007).

3.6 Effets sur la santé humaine :

Le plomb peut passer dans le système sanguin peu de temps après avoir été inhalé ou ingéré, puis atteindre les tissus mous (tels que le foie, les reins, les poumons, le cerveau, la rate, les muscles ou le cœur). Après quelques semaines, la majeure partie du plomb est rendue dans les os et les dents, où il peut rester stocké pendant très longtemps. En conséquence, une exposition répétée même à de petites quantités de plomb peut, avec le temps, se traduire par une forte accumulation de plomb, et plus la quantité de plomb accumulée dans le corps est importante, plus l'apparition de problèmes de santé est probable.

Les effets du plomb peuvent être toxiques en cas de brève exposition à de fortes concentrations (intoxication aiguë) ou d'exposition à des concentrations plus faibles sur une durée prolongée (intoxication chronique). Les symptômes d'une intoxication aiguë incluent un goût métallique dans la bouche et des troubles gastro-intestinaux tels que des vomissements, des crampes abdominales, la constipation et la diarrhée. Les symptômes d'une intoxication chronique sont difficiles à reconnaître, parce qu'ils sont identiques à ceux de bien d'autres affections. Une intoxication chronique grave peut toutefois s'accompagner de symptômes plus caractéristiques, tels qu'une ligne bleutée sur les gencives, une main tombante (incapacité de garder la main tendue), de fortes douleurs abdominales et une pâleur, autrement dit un aspect blanchâtre de la face (Ontario, 2011).

Le plomb peut aussi sérieusement endommager plusieurs systèmes du corps. Les effets possibles d'une surexposition au plomb sont les suivants :

- **Système sanguin :** Le plomb peut entraver la capacité du corps de produire de l'hémoglobine, la molécule des cellules rouges qui achemine l'oxygène vers les tissus. Il peut en résulter une anémie.
- **Reins :** Les reins purifient le sang avant qu'il ne soit distribué en vue de son utilisation par le reste du corps. Ils ne filtrent toutefois pas bien le plomb en circulation dans le sang. De plus, le plomb peut endommager les reins et réduire leur capacité de filtrer d'autres déchets présents dans le circuit sanguin.
- **Système gastro-intestinal :** Les effets du plomb sur le système gastro-intestinal peuvent inclure des douleurs abdominales, une perte d'appétit, des vomissements, des nausées et de la constipation ou au contraire de la diarrhée.

- **Système nerveux** : L'intoxication par le plomb peut se traduire par une atteinte du système nerveux périphérique entraînant une faiblesse musculaire. Elle peut aussi se manifester par des changements au niveau du comportement ou encore de l'acuité visuelle ou auditive. En très fortes concentrations, le plomb peut porter atteinte au cerveau et causer des convulsions, un coma, voire même la mort.
- **Appareil génital** : Vu qu'une mère et son enfant à naître partagent le même système sanguin, le plomb peut nuire au fœtus. L'exposition d'une femme enceinte à des quantités excessives de plomb peut entraîner une fausse couche ou l'accouchement d'un enfant mort-né. L'exposition au plomb peut par ailleurs entraver la production de sperme chez les hommes.
- **Os et dents** : Le plomb qu'une personne a absorbé peut se déposer dans ses tissus minéralisateurs (os et dents) et y rester stocké pendant très longtemps. Dans certaines circonstances, la quantité de plomb qui se dégage à nouveau des tissus augmente, retourne dans le système sanguin et attaque d'autres systèmes du corps : c'est le cas par exemple en période de grossesse, de lactation, de ménopause, de stress physiologique, de maladie chronique, en cas d'hyperthyroïdie, de maladie des reins, de fracture et de vieillissement; une carence en calcium exacerbe encore ce phénomène.

Aussi nombreux que puissent être les symptômes de l'intoxication par le plomb, il est fortement déconseillé de s'en remettre à leur apparition pour savoir si une exposition professionnelle au plomb pose un problème, parce que certains effets d'une intoxication ne se font sentir que très lentement et il peut arriver que les travailleuses affectés ne remarquent aucun changement dans leur état de santé. Il faut toutefois se rappeler que si quelqu'un ramène de la poussière chargée de plomb à la maison sur ses vêtements, ses chaussures, sur sa peau ou dans ses cheveux, les membres de sa famille risquent d'être exposés eux aussi. Les enfants sont particulièrement sensibles aux effets nocifs du plomb : même une exposition à de faibles doses peut nuire au développement intellectuel, au comportement, à la croissance et à la capacité auditive des nourrissons. La meilleure chose à faire est de prendre les mesures nécessaires pour réduire au maximum l'exposition des travailleuses et des travailleurs au plomb avant l'apparition de tout problème de santé.

Chapitre 4

*La biosorption du plomb sur
différents types de biomasses*

Chapitre 4 : La biosorption du plomb

La biosorption des métaux lourds est l'une des technologies les plus prometteuses impliquées dans l'élimination des ions métalliques toxiques des eaux usées. Un grand intérêt a été récemment dirigé vers la biosorption des métaux lourds en utilisant différents biomatériaux comme adsorbants.

Ce Chapitre examine les efforts fournis dans le domaine d'élimination du plomb par différents biosorbants tels que les algues, les champignons, les bactéries et même les déchets pharmaceutiques et agricoles. L'objectif est de rapporter quelques travaux de biosorption du plomb avec les différents paramètres et d'évaluer le potentiel de ces biosorbants.

4.1. Élimination du plomb par adsorption sur les algues :

Parmi les divers groupes de biosorbants utilisés au cours des dernières années, les algues ont acquis une position digne dans la biosorption des ions de métaux lourds de la phase liquide (Klimmek et Stan 2001, Davis et al 2003, Romera et al 2007, Lesmana et al 2009).

Les algues viennent sous le règne végétal, divergeant de la structure unicellulaire à organisme multicellulaire, avec leurs habitats allant de l'eau douce à l'eau marine et de la neige à la roche exposée.

La biosorption des ions métalliques sur la surface des algues dépend de la composition chimique de la paroi cellulaire.

Les groupements carboxyle, hydroxyle, sulfate, acide sulfonique et acide aminé présents dans la matrice de polysaccharide de la paroi cellulaire des algues fournissent des sites prédominants clés pour la biosorption des ions de métaux lourds. Habituellement, les algues marines contiennent des quantités élevées de groupes carboxyle, hydroxyle, phosphate et amine. Ces groupes améliorent significativement leur efficacité de biosorption.

Le tableau 4.1 résume quelques travaux réalisés sur la biosorption du plomb par différentes espèces d'algues.

Tableau 4.1 : Tabulation de quelques travaux réalisés sur des algues

Biomasse	C ₀ (mg.L ⁻¹)	pH	C _b (g.L ⁻¹)	Agitation (rpm)	T (°C)	q (mg.g ⁻¹)	Références
<i>Utricularia aurea</i>	10	ND	2	125	25	26.8	Yoonaiwong et al, 2011
<i>Cladophora fascicularis</i>	207	5	1	200	ND	124,314	Deng et al, 2006
<i>Cladophora fascicularis</i>	414	5	1	200	ND	165,752	Deng et al, 2007
<i>Cladophora fascicularis</i>	828	5	1	200	ND	165,752	Deng et al, 2008
<i>Turbinaria conoides</i>	100	4,5	2	150	30	49	Senthilkumar et al, 2007
<i>Padina sp.</i>	100	4	2	150	ND	48	Senthilkumar et al, 2007
<i>Turbinaria ornata</i>	100	5	2	150	ND	48,5	Senthilkumar et al, 2007
<i>sargassum polycystum</i>	100	4,5	2	150	ND	35	Senthilkumar et al, 2007
<i>codium tomentosum</i>	100	4,5	2	150	ND	38	Senthilkumar et al, 2007
<i>ulva lactuca</i>	100	5	2	150	ND	41	Senthilkumar et al, 2007
<i>hypnea valentiae</i>	100	4	2	150	ND	40	Senthilkumar et al, 2007
<i>gracilaria corticata</i>	100	4,5	2	150	ND	30	Senthilkumar et al, 2007
<i>gracilaria crassa</i>	100	5	2	150	ND	38	Senthilkumar et al, 2007
<i>gracilaria edulis</i>	100	4,5	2	150	ND	30,5	Senthilkumar et al, 2007
<i>cytoseira indica</i>	104	5	2	150	25	47,22	Montazer-Rahmati et al, 2011
<i>sargassum glaucescens</i>	104	5	2	150	25	45,84	Montazer-Rahmati et al, 2012
<i>nizimuddiniana zanardini</i>	104	5	2	150	25	50,41	Montazer-Rahmati et al, 2013
<i>padina australis</i>	104	5	2	150	25	46,51	Montazer-Rahmati et al, 2014
<i>oedogonium sp.</i>	100	ND	ND	ND	25	55	Gupta et Rastogi, 2008
<i>oedogonium sp.</i>	200	ND	ND	ND	25	111	Gupta et Rastogi, 2009
<i>nostoc sp.</i>	100	ND	ND	ND	25	40	Gupta et Rastogi, 2010
<i>Ecklonia radiat</i>	104	ND	2	ND	ND	52	Matheickal et Yu, 1996
<i>Chlorella vulgaris</i>	100	ND	0,75	150	25	80	Aksu et Kutsal , 1991
<i>Cladophora crispata</i>	200	5	0,25	150	25	24	Özer et al, 1994
<i>Laminaria japonica</i>	622	5,4	0,3	ND	ND	259	Luo et al, 2006
<i>Sargassum hystrix</i>	500	4,5	2	ND	30	275	Jalali et al, 2002
<i>Gelidium</i>	100	5,3	2	200	ND	25	Vilar et al, 2005

La plus grande capacité de biosorption (275 mg.g^{-1}) a été atteinte dans le cas de l'algue brune *Sargassum hystrix* dans des conditions de concentration de 500 mg.L^{-1} , un pH de 4,5 et à une température de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les capacités de biosorption des algues mentionnées dans le tableau (4.1) varient entre 26.8 et 275 mg.g^{-1} .

A partir du tableau (4.1), nous pouvons déduire le potentiel important de biosorption qu'ont ces algues, qu'elles soient brunes, vertes, rouges ou autres. C'est pourquoi que la biosorption sur des algues a été abondamment rapportée dans la littérature. Le nombre de travaux dans ce domaine est très important par rapport à d'autres types de biosorbants.

4.2. Elimination du plomb par adsorption sur les champignons :

L'application de la biomasse fongique pour éliminer les métaux lourds des eaux usées industrielles et / ou récupérer des métaux précieux est économiquement attractive pour l'industrie. Les processus de l'industrie alimentaire et de fermentation peuvent fournir une alimentation pas chère et constante de la biomasse fongique. Cette biomasse peut être cultivée en utilisant des milieux de croissance peu coûteux et des techniques de fermentation peu sophistiqués.

Les cellules fongiques mortes séquestrent des métaux par des groupes fonctionnels chimiques du matériau comprenant la cellule et en particulier la paroi cellulaire qui constitue un grand pourcentage du poids sec cellulaire.

Les surfaces des cellules fongiques peuvent être considérées comme une mosaïque de différents groupes fonctionnels où des coordinations complexes avec les métaux se forment. Parmi ces groupes nous avons les groupes carboxyle ($-\text{COOH}$), amide (NH_2), thiol (SH), phosphate (PO_4^{3-}), et de l'hydroxyde (OH^-) (Volesky, 1990b).

Le tableau (4.2) représente les capacités d'adsorption des différentes biomasses fongiques en termes d'adsorption des ions de plomb. Le tableau résume certains des résultats significatifs dans le domaine de la biosorption par biomasse fongique.

Quelques travaux réalisés sur divers champignons sont rapportés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Quelques travaux réalisés sur des champignons

Biomasse	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Ph	C _b (g.L ⁻¹)	agitation (rpm)	T (°C)	q (mg.g ⁻¹)	Références
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	100	6	1	100	25	76,95	Bahadir et al, 2007
<i>Rhizopus arrhizus</i>	50	4	ND	150	25	12,31	Bahadir et al, 2008
<i>Rhizopus arrhizus</i>	2,8	4,5	1	120	30	2,64	Bahadir et al, 2009
<i>Agaricus bisporus</i>	10	5	0,1	ND	ND	70	Vimala 2009
<i>Calocybe indica</i>	10	5	0,1	ND	ND	53	Vimala 2010
<i>Pleurotus platypus</i>	10	5	0,1	ND	ND	31,5	Vimala 2011
<i>Phellinus badius</i>	373	5	2	30	25	51,80	Matheickal et al, 1997
<i>Phellinus badius</i>	20	5	2	30	25	47,65	Matheickal et al, 1998
PHELLINUS BADIUS	124	5	2	30	25	39,37	Matheickal et al, 1999
<i>Rhizopus oligosporus</i>	100	5	0,5	ND	ND	140	Arif et al, 1999
<i>Aspergillus terreus</i>	50	4	0,175	50	30	246	Cordova et al, 2011
<i>amanita rubescens</i>	10	5	4	ND	20	2,425	Sari et Tuzan, 2009
<i>amanita rubescens</i>	10	5	4	ND	30	2,375	Sari et Tuzan, 2010
<i>amanita rubescens</i>	10	5	4	ND	40	2,325	Sari et Tuzan, 2011
<i>amanita rubescens</i>	10	5	4	ND	50	2,15	Sari et Tuzan, 2012
<i>Penicillium lanosa-coeruleum</i>	100	5,5	0,3	130	ND	24,2	Ilhan et al, 2004
<i>Rhizopus nigricans</i>	250	4	5	104	ND	36	Zhang, 1998
<i>Mucor rouxii</i>	10	5	0,67	125	ND	12,89	Yan et Viraraghavan, 2003
<i>Mucor rouxii</i>	10	6	0,67	125	ND	13,75	Yan et Viraraghavan, 2004
<i>Penicillium purpurogenum</i>	100	5	ND	250	20	98	Say et al, 2003

La plus grande capacité de biosorption (246 mg.g^{-1}) a été atteinte dans le cas de l'*Aspergillus terreus*, qui est une moisissure couramment utilisée dans l'industrie, dans des conditions de concentration de 50 mg.L^{-1} , de pH de 4, à une température de 30 °C et avec une concentration en biomasse de $0,175 \text{ mg.L}^{-1}$, quant à la plus petite ($2,64 \text{ mg.g}^{-1}$), elle a été obtenue dans le cas de *Rhizopus arrhizus*. Cette dernière valeur pourrait trouver son explication dans le choix des conditions opératoires où une concentration initiale en ions métallique était de $2,8 \text{ mg. L}^{-1}$ seulement.

De bonnes capacités d'adsorption sont obtenues dans le cas des champignons.

4.3. Elimination du plomb par adsorption sur les bactéries :

L'utilisation de la biomasse microbienne pour extraire les métaux lourds des solutions d'effluents est une zone de grande activité de recherche et de développement (Scott et Palmer 1990).

Des études antérieures ont montré que la biosorption des cations de métaux lourds par des micro-organismes est une réaction rapide et réversible qui n'est pas nécessairement médiée par des processus métaboliques (Shumate et Strandberg 1985). Les procédés utilisant des biomasses mortes peuvent être d'un grand intérêt en raison de la grande variété de micro-organismes et de faible coût de ces matériaux biologiques (Brierley et al, 1986).

Le tableau (4.3) regroupe quelques travaux de biosorption du plomb réalisés sur les bactéries.

Tableau 4.3 : Quelques travaux réalisés sur des bactéries

Biomasse	C_0 (mg.L ⁻¹)	pH	C_b (g.L ⁻¹)	agitation (rpm)	T (°C)	q (mg.g ⁻¹)	Références
<i>Bacillus cereus</i>	100	5	5	120	30	15	Murthy et al, 2012
<i>Myxococcus xanthus</i>	145	2	0,001	220	ND	0,07	Merroun et al, 1996
<i>Myxococcus xanthus</i>	145	5	0,001	220	ND	1,2	Merroun et al, 1997
<i>Myxococcus xanthus</i>	145	5,5	0,001	220	ND	1,2	Merroun et al, 1998
<i>Streptomyces rimosus</i> (treated)	100	ND	3	250	ND	34	Selatnia et al, 2004
<i>Citrobacter freundii</i>	147	4	2	150	25	26,4	Al-Garni, 2005
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	147	4	2	150	25	31,9	Al-Garni, 2006
<i>Citrobacter</i>	207	ND	0,34	150	28	70,8	Puranik et Paknikar, 1999
<i>Pseudomonas putida</i>	60	5	1	ND	35	22	Uslu et Tanyol, 2005
<i>Spirulina maxima</i>	50	5,5	1	150	20	42,5	Gong et al, 2009

La plus grande capacité de biosorption ($42,5 \text{ mg.g}^{-1}$) a été atteinte dans le cas de la *Spirulina maxima*, une bactérie de forme spiralée de la famille *Spiruline*, qui est utilisée comme complément alimentaire, dans des conditions de concentration et de pH de 50 mg.L^{-1} et $5,5$ respectivement et à une température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et avec une concentration en biomasse de 1 mg.L^{-1} .

A partir du tableau (4.3) et des travaux cités précédemment, la plus faible capacité de biosorption ($0,07 \text{ mg.g}^{-1}$), a été obtenue dans le cas de la bactérie *Myxococcus xanthus* avec une concentration 145 mg.L^{-1} , un pH égal à 2 et une concentration en biomasse de $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$.

4.4. Elimination du plomb par adsorption sur les déchets agricoles :

L'élimination des différents déchets industriels et des sous-produits est considérée comme un problème environnemental majeur. Le coût associé au traitement des déchets ou à l'élimination, le transport et l'accumulation peut parfois être le problème le plus difficile dans l'industrie. Ce problème augmente en particulier dans les industries alimentaires qui produisent d'énormes quantités de déchets et sous-produits.

Utilisant des déchets industriels comme biosorbants efficaces à faible coût introduit une solution bi fonctionnelle à partir d'un point de vue environnemental. Autrement dit, le traitement des effluents d'eaux usées avec ces déchets à coût zéro ajoute de la valeur à ces déchets tout en aidant à la résolution d'un problème environnemental important.

Le tableau (4.4) évalue le potentiel des déchets de l'industrie alimentaire et les déchets pharmaceutiques comme biosorbants, à faible coût efficaces pour l'élimination des ions Pb^{2+} .

Tableau 4.4 : Quelques travaux réalisés sur des déchets

Biosorbants	C ₀	pH	C _b (g.L ⁻¹)	Agitation (rpm)	T (°C)	q (mg.g ⁻¹)	Références
Feuilles de sésame	109	5	1	150	25	92	Liu et al, 2012
Feuilles de sésame	225	5	1	150	25	193,89	Liu et al, 2013
Sciure de bois	30	4,9	1	150	20	15	Chouchane et al, 2011
Epluchures d'orange	50	ND	2	120	30	22,5	Feng et al, 2001
Feuilles de maïs	100	3	10	ND	27	9,9	Babarinde et al, 2006
Déchets de <i>Phaseolus vulgaris L.</i>	100	5	4	ND	20	23	Özcan et al, 2009
Levure de bière	25	5	1	ND	30	17,5	Maciel et al, 2013
Epluchures d'orange	20	5	4	ND	25	4,975	Malkoc et al, 2006
Noyaux de pêches et d'abricots	54,65	7	10	ND	ND	5,34	Rashed, 2006
Boues laitières	200	5	2	ND	20	90	Sassi et al, 2010
Noyaux d'olive	18,86	5,5	13,3	ND	20	1,12	Fiol et al, 2006
Résidu de fabrication d'huile de palme	18,86	5,5	13,3	ND	20	1,12	Fiol et al, 2007
Résidu de fabrication d'huile de tournesol	10	4	ND	ND	ND	ND	Zhang et banks, 2006

Une capacité de biosorption de $193,89 \text{ mg.g}^{-1}$ a été obtenue pour la biosorption sur des feuilles de sésame, dans des conditions de concentration et de pH de 225 mg.L^{-1} et 5 respectivement à une température de 25 °C et avec une concentration en biomasse de $0,175 \text{ mg.L}^{-1}$,

Conclusion

Le plomb est un métal lourd très toxique, qui s'accumule dans le corps humain (en cas d'exposition même à faible dose) causant ainsi des problèmes sévère de santé.

Parmi les diverses méthodes d'élimination de ce métal entre autres, la biosorption s'avère être une technique efficace écologique et bon marché.

Ce travail est une synthèse des travaux d'élimination du plomb réalisés sur les différents types de biosorbants, de par lequel, nous aboutissons aux conclusions suivantes :

- La biosorption est un phénomène influencée par les propriétés physiques et chimiques du biosorbant, ainsi que diverses conditions de fonctionnement. De nombreux travaux ont étudié l'effet de ces paramètres dans les systèmes de traitement en batch. Cependant, très peu d'études ont été menées dans les systèmes de colonnes continues. Ces derniers sont d'une importance primordiale dans les applications à grande échelle. En outre, la plupart des travaux emploient des solutions aqueuses synthétiques plutôt que des eaux usées contenant des effluents réels où la concurrence et les interférences entre les ions dans le mélange pourraient affecter de manière significative les performances biosorption.
- La biosorption utilisant les déchets des industries alimentaires et pharmaceutiques pourrait fournir un moyen de traitement des effluents d'eaux usées viable et rentable, tout en faisant bon usage des matières résiduelles. Cependant, plus de travail devrait se concentrer sur l'extension des processus de biosorption proposés et étudier leur faisabilité technico-économique.
- En dépit de l'application généralisée de ces biosorbants dans le traitement des métaux lourds et des colorants, plus de recherche est nécessaire sur d'autres classes de polluants. En outre, d'autres travaux devraient être consacrés à l'étude de l'intensification des processus et de sa faisabilité économique. Une plus grande attention devrait également être accordée à l'amélioration de la résistance mécanique, la stabilité, la durée de vie, et la reproductibilité du biosorbant.

Bibliographie du chapitre 1:

Di BENEDETTO M., méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Dossier centre de SPIN, Ecole des mines de saint-Etienne, Canada, 1997

Journal officiel de la république algérienne, 2006

LE GOFF François, BONNOMET Vincent, Devenir et comportement des métaux dans l'eau: Biodisponibilité et modèle, INERIS, Mars 2004

O'CONNELL DW, Heavy metal adsorbents prepared from modification of cellulose: a review. Birkinshaw C, O' Dwyer TF. Bioresour Technol 99:6709–6724, 2008

STEKETEE Jaap, cahier SKB (fondation développement et transfert de connaissances sur le sol) sur les métaux lourds, Février 2010

VISHAL Mishra. Biosorption of zinc ion: a deep comprehension. India: 2014.

FAROOQ Umar, KOZINSKI Janusz A., Misbahul Ain Khan, ATHAR Makshoof. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. Elsevier, 2010.

Bibliographie du chapitre 2:

- AHALYA N., RAMACHANDRE T.V., KANAMADI R.D., "Biosorption of heavy metals", Res. J. Chem. Environ. 7, 71-79, 2003.
- ABU HASAN H, ABDULLAH SRS, KOFLI NT, KAMARUDIN SK. Isotherm equilibria of Mn²⁺ biosorption in drinking water treatment by locally isolated Bacillus species and sewage activated sludge. J Environ Manage, 2012.
- AKSU & KUSTAL T, "A bioseparation process for removing lead (II) ions from waste water using Chlorella vulgaris", J Chem Technol Biotechnol, 52 109-118, 1991.
- ALOMÀ I, MARTÍN-LARA M A., RODRÍGUEZ IL, BLÀZQUEZ G, CALERO M., "Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse". J Taiwan Inst Chem Eng, 2012.
- ANTUNES W M, LUNA A S, HENRIQUES C A, COSTA A C S, "an evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions", Electronic J Biotechnol, 6 2003.
- AY CO, OZCAN A S, ERDOĐAN Y, OZCAN A. "Characterization of *Punica granatum* L. peels and quantitatively determination of its biosorption behavior towards lead(II) ions and Acid Blue 40". Colloids Surf B Biointerfaces, 2012.
- AYHAN Demirbas, "Heavy metal adsorption onto agro-based waste material: A review", Journal of Hazardous Materials 157, 220-229 2008.
- VOLESKY B., "biosorption for the next century", chemical engineering department, MC grill University, MONREAL, Canada H3A2B2, June 20-23, 1999.
- BAKKALOGLU I, BUTTER T J, EVISON L M, HOLLAND F S, HANCOCK I C, "screening of various types of biomass for removal and recovery of heavy metals (Zn, Cu, Ni) by biosorption, sedimentation and desorption", Water Sci Technol, 38 269-277, 1998.
- BEVERIDGE T.J, MURRAY R.G.E, J.Bacteriol, 141, 876-883, 1980.
- BRADY, J.M. AND TOBIN J.M., Enzyme and microbial technology, 17, 9, 791-796, 1995.
- BRIERLEY, GOYAK, AMT-BIOCLAIM; "a new wastewater treatment and metal recovery technology, in Fundamental and applied biohydron metallurgy", edited by R W Lawrence, R M R Branion & H G Ebner (Elsevier, Amsterdam), 1986.
- BULGARIU D, BULGARIU L. "Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass". Bioresour Technol, 2012.

- COSTA C. H, DOS SANTOS B. Z., YAMAMURA A. P. G., YAMAURA M., “adsorption isotherm of uranyl ions by fish scales of corvine”, International Nuclear Atlantic Conference - INAC, Rio de Janeiro, R.J., Brazil, September 27 to October 2, 2009.
- CABUK A, ILHAN S, FILIK C, CALISKAN, “Pb²⁺ biosorption by pretreated fungal biomass”, Turk J Biol, 29, 23-28, 2005.
- COSSICH E S, TAVARES C R G, RAVAGNANI T M K, “Biosorption of chromonium (III) by Sargassum sp. Biomass”, Electronic J Biotechnol, 2004
- DAVIS, T.A., B. VOLESKY, AND A. MUCCI, Water Res., 37, 18, 4311-4300, 2003
- DE CARVALHO R P, CHONG K H, VOLESKY B, “Evaluation of the Cd and Zn biosorption in two-metal systems using an algal biosorbant”, Biotechnol prog, 1995.
- CLER VIL E., PFE 2007, Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux, site internet; <http://www.memoireonline.com>
- FREIRE-NORDI C S, VIEIRA A A H, NASCIMENTO, “the metal binding capacity of Anabaena spiroides extracellular polysaccharide: An EPR study”, Process Biochem, 40 -2215-2224, 2005.
- GABRIELA HUAMÁN PINO, LUCIANA MARIA SOUZA DE MESQUITA, MAURICIO LEONARDO TOREM, GUSTAVO ADOLFO SAAVEDRA PINTO, “Biosorption of cadmium by green coconut shell powder”, Minerals Engineering 19, 380–387, 2006.
- GONZÁLEZ BERMÚDEZ Y, RODRÍGUEZ RICO IL, GUIBAL E, CALERO DE HOCES M, MARTÍN-LARA M. “Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *sargassum muticum* brown alga. Application of statistical, design for process optimization”. Chem Eng J, 2012.
- GOUDRON R, BHENDE S, RUS E, SOFER S S, “camparison of cadmium biosorption by Gram-positive and Gram-negative bacteria from activated sludge”, biotechnol Lett, 1990.
- Hard and soft acids and bases, The magazine of chemical world, vol 81, number 07, cenear 81 07 p 50, 2003.
- HORIKOSHI T, NAKAJIMA A, SAKAGUCHI T, “Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems : Accumulation of uranium by microorganisms”, Eur J Appl Microbiol Biotechnol, 12 - 90-96, 1981.
- HUANG C P, WESTMAN D, QUIRK K, HUANG J P, “The removal of cadmium (II) from dilute solutions by fungal biomass”, Water Sci Technol, 20 369-376, 1988.
- ILHAN S, CABUK A, FILIK C, CALISKAN F, “Effect of pretreatment on biosorption of heavy metals by fungal biomass”, Trakya Univ J Sci, 5 11-17, 2004.

- ILHAN S, NOUBAKHSH M N, KILICARSLAN S, OZDAG H, "Removal of chromium, lead and copper ions from industrial waste water by *Staphylococcus saprophyticus* Turk", *Electronic J Biotechnol Lett*, 1990.
- FEBRIANTO J., KOSASIH A. N., SUNARSO J., JU Y., INDRASWATI N., ISMADJI S., "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbant: a summary of recent studies", *Journal of Hazardous Materials* 162, 616-645, 2009.
- KANG S Y, LEE J U & KIM K M, "Biosorption of Cr (III) and Cr (VI) onto the cell surface of *Pseudomonas aeruginosa*", *biochem Eng J* 2006.
- KOGEJ A, PAVKO A, "Laboratory experiments of lead biosorption by self-immobilized *Rhizopus nigricans* pellets in the batch stirred tank reactor and the packed bed column", *Chem Biochem Eng*, 15 75-79, 2001.
- LEE Y-C, CHANG S-P. "The biosorption of heavy metals from aqueous solution by *Spirogyra* and *Cladophora* filamentous macroalgae", *Bioresour Technol*, 2011.
- MARTINS AE, PEREIRA MS, JORGETTO AO, MARTINES M A. U, SILVA RIV, SAEKI MJ. "The reactive surface of Castor leaf powder as a green adsorbent for the removal of heavy metals from natural river water". *Appl Surf Sci*, 2013.
- MUNAGAPATI VS, YARRAMUTHI V, NADAVALA SK, ALLA SR, ABBURI K., "Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics". *Chem Eng J*, 2010.
- NILANJANA Das, VIMALA R, KARTHIKA P, "Biosorption of heavy metals- An overview", *School of Biotechnology, Chemical and Biochemical Engineering, Indian Journal of Biotechnology*, vol 7, app 159-169, April 2008.
- OZDEMIR G, CEYHAN N, OZTURK T, AKIRMARK F & COSAR T, "Biosorption of chromium (VI), cadmium (II) and copper (II) by *Pantoea* sp. TEM 18", *Chem Eng J*, 2004.
- PARK D, YUN Y S, YIM K H, PARK J M, "effect of Ni (II) on the reduction of Cr (VI) by *Ecklonia* biomass", *Bioresour Technol*, 97 1592-1598, 2006.
- REDDAD Z., "Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies, *Environ. Sci Technol.*, 36 (9), pp 2067-2073, 2002.

- RABBANI M, GHAFOURIAN H, SADEGHI S & NAZERI Y, "biosorption of Cr (III) by new bacterial strain (NRC-BT-2)", Int Congr Ser, 2005.
- RANI S, KIRROLIA A, BISHNOI NR. "Optimization of Ni (II) removal conditions from aqueous solutions by *Aspergillus fischeri*". Ann Agri Bio Res, 2013.
- REMACLE, "The cell wall and metal binding, in biosorption of heavy metals", Volesky (CRC Press Boca Raton, Florida) 1990.
- Remoudaki, E., A. Hatzikioseyan, P. Kousi, and M. Tsezos, Water Research, 37, 3843-3854, 2003.
- SHENG P S, TING Y P, CHEN J P, HONG L, "sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanism", J Colloid Interface Sci, 275 131-141, 2004.
- SINGH S, RAI B N ET RAI L C , "Ni (II) and Cr (VI) sorption kinetics by *Microcystis* in single and multimetallic system", Process Biochem, 36 1205-1213, 2001.
- SRIVASTAVA S & THAKUR I S, "Isolation and process parameter optimization of *Aspergillus* sp. For the removal of chromonium from tannery effluent", Bioresour Technol, 97 1167-1173, 2006.
- Strandberg G W, Shumate S E, Parrott J R, "Microbial cells as biosorbents for heavy metals, accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*", Appl Environ Microbiol, 41, 1981.
- TESEZOS M., E. REMOUNDAKI, A. HATZIKIOSEYIAN, "Biosorption -Principles and applications for metal immobilization from wastewater streams", 2007.
- TSEZOS, M., REMOUNDAKI E., ANGELATOU V., Int. Biodeter. Biodegrad.,35, 1995.
- VASUDEVAN, P., PADMAVATHY V., AND S.C. DHINGRA, Bioresource Technol., 82, 285-289, 2002.
- VEGLIO, F., BEOLCHINI F., Hydrometallurgy,44, 301, 301-316, 1997.
- XIAO X, LUO S, ZENG G, WEI W, WAN Y, CHEN L, et al. "Biosorption of cadmium by endophytic fungus (EF) *Microsphaeropsis* sp. LSE10 isolated from cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L". Bioresour Technol, 2010.
- ZUMRYE A., "Application of biosorption for the removal of organic pollutants; a review", Process Biochemistry, vol 40, p.997-1026, 2005.
- ZUMRIYE A., GONEN F., "Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves", Process Biochemistry, vol. 39, p. 599-613, 2004.

Bibliographie chapitre 3:

ALLOWAY, B.J., AYRES, D.C., “Chemical Principles of Environmental Pollution”, Blackie Academic and Professional, London, 1997.

EU SCOOP: “Assessment of the Dietary Exposure to Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury of the Population of the EU Member States”. Reports on Tasks for Scientific Cooperation. Report of Experts Participating in Task 3.2.11. Directorate-General Health and Consumer Protection. European Commission, Brussels, 2004

FERTMANN, R., HENTSCHELL, S., DENGLER, D., JANSSEN, U. and LOMMEL, A., “Lead exposure by drinking water: an epidemiological study in Hamburg”, Germany. *Int J Hyg Environ Health*, 207: 235-244, 2004.

Japan's submission, “Review of scientific information on lead. Ministry of the Environment”, Government of Japan, Tokyo, Japan, 2005.

Mexico's submission, « Información sobre fuentes de exposición a plomo y cadmio en México ». Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios. Protección es salud. August 2005.

MMWR *Morbidity and Mortality Weekly Report*, “Lead Poisoning Associated with Use of Traditional Ethnic Remedies”, *Morbidity and Mortality Weekly Report*, July 16, 1993 / 42(27);521-524, California, 1991-1992..

MMWR *Morbidity and Mortality Weekly Report* (2004b): Brief report: Lead poisoning from ingestion of a toy necklace - Oregon. *Morbidity and Mortality Weekly Report*, 2004, 53: 509-511, 2003.

MMWR *Morbidity and Mortality Weekly Report*, “Death of a child after ingestion of a metallic charm “, *Morbidity and Mortality Weekly Report*, 55; 1-2, March 23, 2006.

MUZI G, DELL'OMO M, MURGIA N, CURINA A, CIABATTA S, ABBRITTI G., “Lead poisoning caused by Indian ethnic remedies in Italy”. *Med Lav*. 96(2): 126-133, 2005.

Ontario, site official ministère du travail, Canada, 2011: www.labour.gov.on.ca

OMS/UNECE, “Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution. Joint WHO/Convention Task Force on the Health Aspects of Air Pollution”, World Health Organization Europe, 2007.

OMS Organisation Mondiale de la santé, WORLD HEALTH ORGANISATION, 2016, site official: www.who.int

Pakistan's submissions, "Ministry of Environment of Pakistan submitted a number of documents (reports, scientific publications and monitoring data) related to lead", 11 March 2010.

PROTEC, laboratoires de protection et technologies de l'environnement, France, 2010.

SAPER, R.B., KALES, S.N., PAQUIN, J., BURNS, M.J., EISENBERG, D.M., DAVIS, R.B., PHILLIPS, R.S., "Heavy metal content of ayurvedic herbal medicine products". JAMA, 292: 2868-2873, 2004.

THORNTON Iain, RAUTIU Radu, BRUSH Susan, "Lead the facts", préparé par IC Consultants Ltd London, UK, décembre 2001

THORNTON, "Metals in the Global Environment: Facts and Misconceptions", ICME, 1995.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, Chemicals Branch, DTIE, Final review of scientific information on lead, version Decembre 2010.