

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  $Cd^{2+}$  sur différents  
types de biomasses*

**Présenté par :**

BENMESBAH Fatima Doria

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  $Cd^{2+}$  sur différents  
types de biomasses*

**Présenté par :**

BENMESBAH Fatima Doria

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:

أدى وجود المعادن الثقيلة في كل من المياه السطحية والجوفية لزيادة اهتمام العلماء والمهندسين بهذا المجال. واحدة من هذه المعادن الثقيلة هو الكاديوم، وهو معدن غير أساسي وسام للكائنات الحية. هذا المعدن له تطبيقات مختلفة في مجموعة متنوعة من الطرائق الصناعية. الطرق التقليدية لإزالة المعادن من المياه الملوثة عموما مكلفة ولها الكثير من القيود، وقد تم النظر في طرق بديلة لإزالة المعادن باستعمال المواد البيولوجية. وقد أظهرت العديد من الدراسات ان الكائنات الحية الدقيقة والتي تشمل البكتيريا الفطريات الخمائر، الأعشاب البحرية والنفائيات الزراعية لها القدرة على إزالة كميات عالية نسبيا من الكاديوم من المحاليل المائية عن طريق ما يسمى بعملية الامتزاز

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الكاديوم، الماء، الكائنات الحية الدقيقة، الكتلة الحيوية.

## Abstract :

The presence of heavy metals in both surface and ground water has led to increased environmental concern by both scientists and engineers. One of such heavy metal of concern is cadmium, As a non-essential and toxic metal for human consumption. This metal has various applications in a variety of industrial processes and operations. The conventional methods of removing metals from wastewaters are generally expensive and have many limitations, alternative methods of metal removal and recovery based on biological materials have been considered. A number of micro-organisms including bacteria, fungi, yeast, and agricultural wastes has been studies in literature for their capacity to remove cadmium from aqueous solutions, this microbial biomass can retain relatively high quantities of metals by means of passive processes known as biosorption

Key words: Biosorption, Water, Cadmium, microorganisms, biomass.

## Résumé :

La présence de métaux lourds dans les eaux résiduaires a entraîné une préoccupation environnementale par les scientifiques et les ingénieurs. Un de ces métaux lourds est le cadmium, un métal non essentiels et toxiques pour les êtres vivants. Ce métal a de nombreuses applications dans divers procédés et opérations industriels. Les méthodes classiques d'élimination des métaux à partir des eaux usées sont généralement coûteuses et ont de nombreuses limitations, d'autres méthodes d'élimination des métaux lourds à l'aide de matériaux biologiques ont été considérés. Un certain nombre de micro-organismes comme les bactéries, les champignons, les levures, les Algues et les déchets agricoles, ont été étudiés dans la littérature pour leur capacité à éliminer le cadmium à partir de solutions aqueuses, ces micro-organismes peuvent retenir des quantités relativement élevées de métaux par des procédés passifs connus sous le nom biosorption

Mots clés : Biosorption, Cadmium, l'eau, micro-organisme, biomasse

## 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.*

*Encore une fois un grand merci à Mr. SELATNIA notre promoteur, Mme. TCHOULAK notre co-promotrice, aux deux membres de notre jury Mme. MEFTI et Mme. MEZIANI et enfin à notre président de jury Mr. BENYOUSSEF.*

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

## Dédicace:

*A mon père, mon idole, mon guide, mes exemples de courage, d'ambition, d'honnêteté, je ne saurais jamais exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi.*

*A ma mère, son sacrifice, son affection profonde m'ont permis de devenir ce que je suis. Que cette modeste récompense puisse être l'expression de mon amour, ma reconnaissance et ma gratitude.*

*A ma sœur Nihed, que j'ai aimé avant même notre rencontre, à mes frères, Abderrahmane, Maher Sofiane, et Charaf, à mes sœurs Insaf et Soumaya, à mes grands-parents Guoumaira, Badiâa et Mahmoud, à mes très chers oncles et tantes, à mes cousins et cousines, avec mes sentiments les plus affectueux.*

*A nos maîtres et professeurs, que ce travail dont vous êtes les inspirateurs et les guides soit pour vous l'assurance de notre respectueuse reconnaissance.*

*Au professeur BENYOUSSEF, vous nous avez toujours accueillis avec sympathie, votre compréhension, votre aide et votre patience furent pour nous un soutien précieux.*

*A mes très chers amis, Amine, Haroun, mes adorables et merveilleuses sœurs; Racha, Rachel, Imene, Rihab, qui ont toujours été présents malgré la longue distance qui nous sépare, aussi bien dans mes moments de joies, de surprises, que dans mes moments difficiles. Votre soutien moral m'a toujours poussé à aller de l'avant, et de reprendre mes forces à chaque moment de faiblesse.*

*Aucune dédicace ne serait aussi éloquente pour décrire l'amour que je porte à ; ma très chère amie et copine de chambre Sara, qui a toujours été mon ange gardien, mon âme sœur. Sa tendresse, son attention mon toujours comblé. L'adorable Ryma, avec qui j'ai partagé mes plus beaux moments de joie et surtout de folie, et qui m'ont permis d'avancer tout en gardant un paquet d'adorables souvenirs. Rym, celle qui a toujours su nous remonter le moral et nous soutenir dans nos moments de faiblesse. Et enfin Wissem, qui, malgré la distance qui nous sépare, n'a jamais cessé de m'apporter son amour et son amitié.*

*A ma merveilleuse amie et mon binôme, Dalal, avec qui je partage les mérites de ce travail ; le fruit de 5 ans de dur labeur et de sacrifice. Et sur qui je pouvais toujours compter pour faire le plein d'énergie, de bonheur et de motivation. Merci.*

*A un cher ami et un grand frère, Sofiane BENAÏSSA, qui n'a jamais cessé de nous apporter son soutien et ses encouragements.*

*A mes camarades de classe, je ne saurais jamais décrire l'affection, et l'amour que je porte pour vous, ensemble, nous avons surmonté toutes les épreuves, et toutes les difficultés qui ont fait face à notre chemin, je suis fier de vous.*

*Fatima Doria*

## *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 Propriétés des métaux lourds dans l'eau .....	11
1.4 Forme des métaux lourds dans l'eau .....	12
1.5 Les risques des métaux lourds sur la santé et l'environnement.....	13
1.6 Norme de rejet des métaux lourds dans l'eau .....	14
1.7 Techniques d'élimination des métaux lourds.....	15

### *Chapitre 2: La biosorption*

2.1 Introduction .....	22
2.2 Définition de la biosorption .....	22
2.3 Domaines d'application de la biosorption .....	22
2.4 Définition et origine des biosorbants .....	23
2.5 Avantages de la biosorption .....	23
2.6 Nature de la biomasse utilisée dans la biosorption .....	24
2.6.1 Des cellules vivantes .....	24
2.6.2 Des cellules mortes .....	24
2.7 Classification des biosorbants .....	24
2.7.1 Les bactéries .....	24
2.7.2 Les algues.....	26
2.7.3 Les champignons .....	27
2.7.4 Les levures .....	28
2.7.5 biosorbants issus des déchets agricoles .....	29
2.8 Principales propriétés des biosorbants en solution aqueuse .....	30
2.8.1 Fraction soluble .....	30
2.8.2 Gonflement .....	30
2.8.3 Capacité de rétention de l'eau CRE .....	30
2.9 Paramètres d'évaluation de l'efficacité des biosorbants .....	31
2.9.1 La capacité d'adsorption .....	31
2.9.2 La cinétique d'adsorption .....	31

2.10 Les fonctions de surface .....	32
2.11 Sites de biosorption .....	32
2.12 Mécanismes de biosorption .....	33
2.12.1 Complexation .....	34
2.12.2 Chélation .....	34
2.12.3 Echange ionique .....	35
2.12.4 Précipitation .....	35
3.12.5 Réduction .....	36

### *Chapitre 3: Pollution par le cadmium*

3.1 Définition .....	38
3.2 Historique .....	38
3.3 Propriétés physico-chimiques .....	38
3.4 Spéciation.....	39
3.5 Principales utilisations .....	39
3.6 Sources de rejets dans l'environnement .....	42
3.7 Sources d'exposition .....	43
3.8 Toxicité du cadmium.....	44
3.9 Effets du cadmium sur l'environnement .....	45
3.10 Normes et réglementations .....	45

### *Chapitre 4: biosorption du cadmium*

4.1 biosorption du cadmium par adsorption sur les algues .....	49
4.2 biosorption du cadmium par adsorption sur les champignons.....	51
4.3 biosorption du cadmium par adsorption sur les bactéries.....	53
4.4 biosorption du cadmium par adsorption sur les déchets agricoles.....	55
Conclusion .....	58
Bibliographie chapitre 1 .....	59
Bibliographie chapitre 2 .....	60
Bibliographie chapitre 3.....	64
Bibliographie chapitre 4.....	65



## *Liste des tableaux :*

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

Tableau I.2 : Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur

Tableau 3.1 : propriétés physico-chimiques du cadmium

Tableau 3.2 : Quelques principales utilisations du cadmium (Cd)

Tableau 3.3 : Teneurs limites des éléments métalliques des rejets dans l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie.

Tableau 3.4 : Teneurs admissibles de certains métaux dans les eaux de surface d'après l'O.M.S.

Tableau 4.1 : Adsorption du cadmium par différentes algues et sous différentes conditions opératoires

Tableau 4.2 : Biosorption du cadmium par différentes biomasses fongiques et sous différentes conditions opératoires

Tableau 4.3 : Quantités de cadmium adsorbées par différentes bactéries et sous différentes conditions opératoires

Tableau 4.4 : Quantités de cadmium adsorbées par différents déchets agricoles et sous différentes conditions opératoires

## **Introduction générale :**

L'élimination des métaux lourds des milieux environnementaux en générale, et les milieux aquatiques en particulier notamment, les eaux souterraines et les effluents industriels attire actuellement l'attention de plusieurs chercheurs et scientifique.

En effet l'élimination de ces métaux lourds des milieux aquatique constitue un défi et une préoccupation majeure, à cause de leurs faibles concentrations, et leurs toxicités.

Contrairement aux polluants organiques, les métaux lourds ne sont pas biodégradable, et ne peuvent pas être décomposés, ils peuvent entrer facilement dans la chaine alimentaire des êtres vivants, et peuvent avoir un effet toxique au fur et à mesure de leur accumulation dans les organismes vivants

Le cadmium est un dangereux polluant qui a été classé parmi les éléments cancérigène

Les techniques conventionnelles d'élimination des métaux lourds des effluents industriels comme l'échange d'ions, la précipitation chimique et l'osmose inverse sont couteuse et inefficace

La biosorption est apparue comme une méthode alternative pour le traitement des effluents industriels, les matériaux biologiques qui ont été employés pour l'élimination des métaux lourds incluent, les bactéries, les algues, les champignons, les levures et les déchets agricoles.

Ces biomatériaux s'avèrent être très efficaces, économiques et respectueux de l'environnement

Ce travail consiste en une recherche bibliographique sur les travaux qui ont été effectués sur la biosorption des ions cadmium  $Cd^{2+}$  sur différents types de biosorbants, notamment, les champignons, les bactéries, les algues, et les déchets agricoles. Les résultats des expériences réalisés sont regroupés dans le chapitre 4.

# Chapitre 1

*Contamination des eaux  
par les métaux lourds*

---

## Chapitre 1 : Contamination des eaux par les métaux lourds

### **1.1.Introduction :**

Depuis la révolution industrielle, la production des métaux lourds a augmentée rapidement, ces éléments forment en général des composés qui peuvent être toxiques, cancérigènes ou mutagènes même à faibles concentrations.

La pollution métallique des eaux est un problème environnemental en raison des procédés industriels qui aboutissent au rejet des métaux lourds dans les eaux naturelles.

Dans ce chapitre, nous allons mettre en évidence la notion de métaux lourds, ainsi que quelques procédés classiques de traitement des eaux naturelles polluées.

### **1.2.Définition des métaux lourds :**

Le terme " métaux lourds " fait référence à tout élément métal et métalloïde qui a une densité relativement élevée allant de 3,5 à 7 g.cm<sup>-3</sup> et est toxique à des concentrations faibles, et comprennent le mercure (Hg), le cadmium (Cd), l'arsenic (As), le chrome (Cr), le thallium (Tl), le zinc (Zn), le nickel (Ni), le cuivre (Cu) et le plomb (Pb) (Sanjay K. Sharma, 2014).

Ces métaux se trouvent largement dans la croûte terrestre, et sont non biodégradables dans la nature. Ils entrent dans le corps humain par l'air, l'eau et la nourriture. Certains 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). D'autres ont un rôle essentiel dans le métabolisme des êtres humains et des animaux en très faibles quantités, mais à des concentrations plus élevées, ils peuvent constituer un danger pour l'environnement et la santé des êtres vivants (Sanjay K. Sharma, 2014).

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.

### **1.3.Sources de pollution par les métaux lourds :**

#### **1.3.1. 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<sup>-1</sup>, 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 :

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

### **1.3.2. Sources anthropiques :**

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

- o Production primaire des métaux ;
- o Utilisation (batteries, catalyseurs, matériaux de construction, etc.), et traitement des métaux ;
- o Conservation du bois (arsenic, cuivre, chrome, également du mercure dans le passé) ;
- o 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 (Steketee, 2010).

## **1.4. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds :**

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables (Diard, 1996).

### **1.5. 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. Par exemple, les métaux dissous peuvent précipiter en cas de changement de pH ou de conditions redox, ce qui peut être le cas au niveau des zones de confluences de cours d'eau par exemple (Le Goff et Bonnet, 2004).

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) <sub>3</sub> )	
		Cr dissous	Cr <sup>6+</sup>
			Cr <sup>3+</sup>
Plomb	Pb	Pb en suspension (phosphate, carbonate, hydroxyde, sulfure)	
		Pb dissous Pb <sup>2+</sup>	
Cuivre	Cu	Cu en suspension	

		Cu dissous	Sous forme ionique $\text{Cu}^{2+}$ essentiellement avec possibilité $\text{Cu}^{1+}$
			Sous forme complexe
Etain	Sn	Sn en suspension (oxyde, ...)	
		Sn dissous $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$	
Nickel	Ni	Ni en suspension [ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , Cyanure de Ni, Carbonate]	
		Ni dissous	Sous forme ionique $\text{Ni}^{2+}$
			Sous forme complexe (Cyanure, EDTA, ...)

### **1.6. Les risques des métaux lourds sur la santé et l'environnement (Sanjay K. Sharma, 2014) :**

Le cadmium (Cd) est l'élément le plus toxique. A la différence des autres métaux lourds, le cadmium n'est pas essentiel pour les systèmes biologiques. Par conséquent, il n'a aucun bénéfice pour l'écosystème et seuls ses effets nocifs ont été rapportés. Les engrais phosphatés et les rejets de déchets sont les deux principales sources de transfert du cadmium dans l'environnement. Le cadmium peut causer un dysfonctionnement rénal, le cancer, ainsi que d'autre maladie dangereuse.

Le chrome (Cr) est couramment utilisé dans les industries du cuir et de bronzage, papier et fabrication de pâtes et de caoutchouc, Des niveaux élevés d'exposition peuvent causer des lésions hépatiques et rénales, l'ulcération de la peau et affectent également le système nerveux. Son effet sur les espèces végétales est la réduction du taux de photosynthèse. Il peut également causer des problèmes hématologiques et immunitaires chez les poissons d'eau douce.

Le cuivre (Cu) a été utilisé par l'homme depuis les temps préhistoriques. Il est utilisé dans la fabrication d'ustensiles, des fils électriques, des canalisations et dans la fabrication de laiton et bronze. Il constitue un élément essentiel pour le métabolisme des humains et des animaux. Toutefois, à une dose plus élevée, il peut causer des dégâts pour les reins, des vomissements, la diarrhée et la perte de force.

L'exposition humaine au plomb (Pb) provoque une toxicité sévère. Des doses plus élevées peuvent être très toxiques pour le système nerveux et peut nuire à la synthèse de l'hémoglobine. Les nouveau-nés

sont plus sensibles que les adultes. Le plomb aéroporté peut causer l'empoisonnement de la nourriture agricole par le dépôt sur les fruits, les sols et l'eau.

Le mercure (Hg) peut provenir des éruptions volcaniques. L'exposition au mercure provoque une toxicité pour le cerveau, la cécité, des dommages aux reins et peut causer des stress physiologiques, des avortements et des tremblements.

Le nickel (Ni) joue un rôle essentiel dans la synthèse des globules rouges, cependant, il devient toxique lorsqu'il est pris à des doses plus élevées. L'intoxication au nickel peut provoquer une réduction de la croissance des cellules, le cancer et les lésions du système nerveux.

La présence indésirable de fer (Fe) et de manganèse (Mg) dans l'eau potable peut constituer une menace pour la santé. Cependant, le fer et le manganèse sont requis par le système biologique, car ils jouent un rôle majeur dans la synthèse de l'hémoglobine et le fonctionnement des cellules. Une dose plus élevée en fer peut présenter une toxicité aiguë pour les nouveau-nés et les jeunes enfants. Le tube digestif absorbe rapidement le fer qui peut présenter un risque de toxicité pour les cellules et le cytoplasme. Le foie, les reins et les systèmes cardiovasculaires sont la principale cible de la toxicité du fer. Des troubles neurologiques et des lésions musculaires sont le résultat des effets toxiques du manganèse dans le corps humain.

### **1.7. 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**

<b>Paramètres</b>	<b>Unité</b>	<b>Valeur limite</b>	<b>Unité</b>
Cadmium	0,2 mg/l	Plomb total	0,5 mg/l
Fer	03 mg/l	Cuivre total	0,5 mg/l
Manganèse	01 mg/l	Zinc total	03 mg/l
Mercure total	0,01 mg/l	Chrome total	0,5 mg/l
Nickel total	0,5 mg/l	Chrome III+	03 mg/l



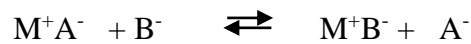
## **1.8. Différentes techniques de traitement des eaux polluées par les métaux lourds :**

### **1.8.1. Les méthodes classiques :**

Il existe plusieurs méthodes classiques d'élimination des métaux lourds :

#### **1.8.1.1. L'échange d'ions :**

Si un échangeur d'ions  $A^+M^-$  portant des cations  $A^+$  est placé dans une phase de solution aqueuse contenant des cations  $B^+$ , une réaction d'échange ionique aura lieu, et qui peut être représenté par l'équation suivante :



L'équation précédente illustre la différence essentielle entre l'échange d'ions et d'autres phénomènes de sorption. Le fait principal est que l'électro neutralité est conservé en tout temps dans les deux phases l'échangeur et la solution, ce qui exige à son tour que les ions  $A^+$  et  $B^+$  sont échangés dans des quantités équivalentes. (Harland, 1994)

Certaines résines synthétiques sont utilisées comme échangeurs d'anions (résines dites anioniques), tandis que d'autres sont employées comme échangeurs de cations (résines dites cationiques). Elles sont régénérables par action chimique.

Les résines sont donc utilisées pour le traitement d'eau industrielle et domestique, pour la production d'eau ultra pure, et aussi comme catalyseur dans différents procédés industriels et pour le traitement des effluents, ou bien dans les applications alimentaires et pharmaceutiques.

Ces résines sont constituées d'une matrice polymérique (polystyrène ou polyacrylate par exemple) sur laquelle sont greffés Les groupements fonctionnels. Ce sont ces groupements qui définissent le caractère de la résine et son affinité pour tel ou tel ion (Terchi Smail, 2009).

#### **1.8.1.2. Précipitation chimique :**

La précipitation chimique est la technologie la plus courante pour l'élimination des métaux lourds dissous (ioniques) des eaux industrielles polluées. Elle représente, en effet, 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds dissous (Budries, 1997). Le procédé le plus fréquent consiste à précipiter ces métaux sous forme d'hydroxydes à un PH de précipitation maximale par ajout de  $NaOH$ ,  $CaCO_3$ ,  $Ca(OH)_2$  et  $NaHCO_3$ . (Degrément, 1989).

Cette technique est limitée par la présence de complexants (cyanures, phosphates, ammoniacaux, EDTA, ...) qui inhibent la précipitation et en plus elle devient inefficace quand la concentration en métal est comprise entre 1 et 100mg/l (Degrément, 1989)

- Le nickel à titre d'exemple, peut être précipité sous forme d'hydroxyde, ou de sulfure (par addition de sulfure de sodium ou en présence de gaz sulfureux) :



- le cadmium n'est précipité par la soude et le lait de chaux qu'à partir d'un pH de 9,1 à 9,2. La précipitation est toutefois totale à un pH égal à 10. On effectue la précipitation de préférence avec une solution de carbonate de soude. Dans ce cas, la zone de précipitation du carbonate de cadmium formé se situe entre un pH de 7 et 7,5.
- Pour le zinc, la zone de précipitation est comprise entre un pH de 7,6 à 9,5 lorsque le réactif utilisé est la soude (Meink *et al*, 1980)

La précipitation est un procédé certes efficace, mais coûteux. Elle est toujours suivie d'une opération physique (décantation, filtration ou centrifugation) ayant pour but la séparation de la phase solide précipitée (formation d'une autre pollution sous forme de boue qu'il faudra traiter).

### 1.8.1.3. La flottation :

La flottation est une opération unitaire utilisée pour séparer des particules solides ou liquides (phase dispersée) d'une phase liquide (phase continue).

Le principe repose sur la capture de corps en suspension dans une pulpe à traiter, par des collecteurs flottants, le plus souvent des bulles d'air. Si les particules mises en contact avec les bulles sont captées par ces dernières, elles peuvent monter à la surface de la cellule, où ces agglomérats sont retenus dans une mousse qui est ensuite évacuée du procédé par déverse ou raclage. La séparation peut être sélective.

Ce procédé fait appel à la différence de masse volumique entre les deux phases en présence (Sarrot, *et al*, 2007).

Plusieurs cas peuvent être distingués :

- Si la masse volumique de la phase dispersée est nettement inférieure à celle de la phase continue, la séparation, qui s'effectue automatiquement, est dite naturelle ;
- Si la masse volumique de la phase dispersée est légèrement inférieure à celle de la phase continue, la flottation est dite assistée, puisque des moyens extérieurs doivent être mis en œuvre pour améliorer la séparation ;
- Si la masse volumique de la phase dispersée, à l'origine supérieure à celle de la phase continue, est artificiellement réduite, la flottation est dite provoquée. La qualité de la flottation provoquée dépend surtout des interactions physico-chimiques et hydrodynamiques entre les trois phases solides, liquide, gaz.

Le nombre d'expériences développées afin de mesurer le nombre de particules capturées par une seule bulle ascendante est en fait très modeste, certainement parce que cette mesure est très difficile à réaliser dans des conditions bien contrôlées.

#### 1.8.1.4. La floculation-coagulation :

La coagulation est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques amenant une suspension stable de particules de très petite taille en solution –colloïde- à se séparer en deux phases distinctes. Par exemple, le lait est une émulsion stable constituée de globules de matières grasses en suspension dans une solution aqueuse. L'ajout d'un acide ou d'une enzyme, la présure, va se traduire par la séparation du lait en deux phases : un gel de caséine, le « caillé » et un liquide surnageant, le « petit lait ». Le lait a coagulé (Mottot, 2000).

La floculation est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques menant à l'agrégation de particules stabilisées pour former des flocons ou « flocs ». Ce phénomène est réversible, c'est-à-dire que l'on peut casser ces agrégats, par exemple en agitant fortement le liquide, pour retrouver la solution de colloïdes initiale (Mottot, 2000).

Coagulation et floculation sont des processus souvent indissociables. En effet, la coagulation, en diminuant les forces de répulsion entre les particules, favorise les collisions et la formation d'agrégats ; la floculation, en permettant la croissance des agrégats accélère la séparation des phases.

Les principaux coagulants employés sont le sulfate d'ammonium et les sels de fer, qui une fois introduits dans la solution, forment des produits d'hydroxyde.

L'utilisation de sulfate d'ammonium présente des avantages notamment, son faible coût, sa facilité de manipulation et sa disponibilité, cependant, son utilisation présente une source de toxicité (Crini, Badot, 2007).

En pratique, les flocculants les plus courants sont : la chaux, les sels d'alumine, les sels de fer comme le chlorure ferrique, le sulfate ferrique ou le sulfate ferreux, les argiles et les polymères organiques tels que les poly électrolytes cationiques ou anioniques.

#### 1.8.1.5. L'osmose inverse :

On appelle osmose le transfert de solvant à travers une membrane semi-perméable sous l'action d'un gradient de concentration. Puisque la diffusion des solutés à travers cette membrane est impossible, le système va évoluer spontanément vers un état d'équilibre thermodynamique en déplaçant une partie du solvant du compartiment dilué vers le compartiment concentré. Le flux de solvant ne s'annulera que lorsque le potentiel chimique du solvant sera égal dans chacun des deux compartiments. Il est techniquement possible de s'opposer au flux de solvant en appliquant dans le compartiment concentré une pression supérieure à la pression osmotique (le flux de solvant dans le compartiment concentré entraîne une augmentation de la pression intérieure, la suppression mesurable lorsque l'état d'équilibre est atteint est appelée pression osmotique). Dans ce cas, le flux de solvant est inversé, c'est-à-dire que les particules de solvant quittent le compartiment concentré pour se diriger vers le compartiment dilué laissant piégés les minéraux, c'est le principe de l'osmose inverse (Crini, Badot, 2007).

Les principales applications industrielles de l'osmose inverse sont :

- Le dessalement d'eau de mer et d'eaux saumâtres
- L'élimination de pesticides et d'herbicides
- La production d'eau ultra pure
- La concentration d'antibiotique
- L'élimination des métaux lourds dans les eaux usées d'ateliers de galvanoplastie.

### 1.8.2. Les méthodes électrochimiques : (Crini, Badot, 2007).

#### 1.8.2.1. L'électrolyse :

Utilise la migration de composés ioniques sous l'influence d'un champ électrique. L'électrolyse implique des réactions d'oxydation-réduction qui modifient le degré d'oxydation des espèces dissoutes dans l'eau.

Il existe une grande variété d'électrolyseur, le choix dépend du type de réactions à mettre en jeu (oxydation ou réduction). L'électrolyse utilise un réactif propre, l'électricité. Ce réactif est disponible, pilotable, flexible et adaptable.

On peut citer comme exemples :

- L'oxydation du plomb sur électrode de platine
- La réduction du cadmium ou la précipitation de dérivés thiols sur électrode de mercure

### **1.8.2.2. L'électrodialyse :**

Un procédé membranaire électrochimique d'échange d'ions, qui permet de transférer sélectivement des ions grâce à des membranes échangeuses d'ions. Le principe est fondé sur la migration d'ions au contact d'une membrane qui leur est perméable sous l'action d'un champ électrique. Les membranes sont sélectives et ne laissent franchir que les ions.

L'électrodialyse est économe en énergie, c'est une méthode de concentration utilisée en galvanoplastie pour traiter les bains de dépôts, qui une fois concentrés et enrichis peuvent être réutilisés.

### **1.8.2.3. L'électrolyse-l'électrodialyse :**

L'électrodialyse peut être couplée à une étape d'électrolyse avec séparation par membrane échangeuses d'ions, ce procédé mixte permet à la fois de concentrer les ions, par la membrane sélective et d'éliminer les molécules, grâce aux réactions d'oxydo-réductions. L'idée est d'utiliser à la fois une membrane d'échange, pour accumuler les solutés, et une réaction chimique pour les détruire. Le principal inconvénient de la méthode est le coût très élevé des infrastructures.

### **1.8.3. L'adsorption :** (Crini, Badot, 2007)

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

En effet, des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques.

Celle-ci est réalisée sur des matériaux naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé.

Les procédés de traitement conventionnels sont très diverses, s'avèrent onéreux et peu performants surtout lorsque il s'agit de solutions peu concentrées en métaux dissous.

Les procédés membranaires ont pu aussi démontrer leur efficacité dans le domaine du traitement des eaux, mais leur prix d'exploitation élevé et leur complexité limitent leurs utilisations pour l'élimination des métaux.

La mise en point de nouvelles méthodes de traitement est un sujet de recherche d'actualité. On assiste au développement des techniques d'épuration en utilisant les matériaux biosorbants bon marché.

La préservation de l'environnement, en particulier, le problème de pollution de l'eau, est une préoccupation majeure, partagée par tous.

# 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  $\text{Cd}^{2+}$  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  $\text{Cd}^{2+}$  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<sup>-1</sup>. (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 nickel. 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<sup>-1</sup> et 38,2 mg.g<sup>-1</sup>, respectivement, et la capacité des *Cladophores* à adsorber Pb(II) et Cu(II) était de 45,4 mg.g<sup>-1</sup> et 13. 7 mg.g<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup> 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-cæruleum* a été étudié par Ilhan et al. Ils ont constaté que la chaleur et les prétraitements par le NaOH et les détergents, 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<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup> (Luo et al, 2010).

Récemment, (Rani et al, 2013) ont atteint une capacité maximale de biosorption de 26,1 mg.g<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 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, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 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<sup>-1</sup>; 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<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>.

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<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup> de plomb et de cadmium, mais seulement 36 mg.g<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>) puis Cu (70,4 et 67,2 mg.g<sup>-1</sup>) et enfin Cd (12 et 28,8 mg.g<sup>-1</sup>). La capacité de biosorption maximale pour les ions plomb (II) sur *Punica granatum L.* a été jugée de 193,9 mg.g<sup>-1</sup> (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'adsorbant, 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 Langmuir, 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,  $\text{OH}^-$  est une base plus forte que  $\text{H}_2\text{O}$ , mais les deux sont des bases dures. De même, le  $\text{Mg}^{2+}$  est un acide plus fort que  $\text{Na}^+$ , 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  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{R-COO}^-$  et  $=\text{C}=\text{O}$ .

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 donneurs 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 donneurs 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 3

*Le cadmium*

## Chapitre 3 : le cadmium

### **3.1. Définition :**

Le cadmium (Cd) est un métal d'origine naturelle, mou, brillant, blanc argenté ou bleu, de numéro atomique 48, situé dans le tableau périodique des éléments entre le zinc (Zn) et le mercure (Hg), avec un comportement chimique similaire à celui du Zinc. Il existe généralement sous forme d'un cation bivalent, complexé avec d'autres éléments (par exemple,  $\text{CdCl}_2$ ). Cet élément existe dans la croûte de la terre à environ 0.1 partie par million (Wedepohl, 1995), Il n'existe pas de minerais de cadmium en quantités exploitables ; le plus souvent il est présent sous forme d'impureté dans les dépôts de plomb (Pb) ou de zinc (Zn), et produit par conséquent comme sous-produit de ces deux éléments (Pb et Zn).



Le minerai le plus connu est la Greenokite, un sulfure de cadmium hexagonal, à 77,8 % de métal, associé au sulfure de zinc, sphalérite, et de plomb (Grant et Hansen, 2013).

### **3.2. Historique :**

Le nom de Cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmus, et dont la citadelle porte le nom de *kadmeia*, en français Cadmée. Le cadmium fut découvert en 1808 par Magnus Martin af Pontin, mais c'est en 1817 que l'Allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois (Astrid, 2013).

### **3.3. Propriétés physico-chimiques :**

#### **3.3.1. Propriétés physiques :**

C'est un métal blanc argenté ayant des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il fond à  $320.9^{\circ}\text{C}$  et bout à  $767^{\circ}\text{C}$ . Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques.

Sa masse spécifique (densité) est de  $8\,650\text{ kg/m}^3$ . Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux (Pichard, 2005).



### 3.3.2. Propriétés chimiques :

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est remplacé par le zinc métallique en solution : il est donc plus noble que le zinc. Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre CdO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Il réagit avec les acides et les bases. Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les chlorures d'hydrogène et acide sulfurique concentrés et chauds (Pichard, 2005).

Ce métal lourd a une configuration électronique stable ([Kr] 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>) et peut exister à l'état d'oxydation +I mais on le trouve presque exclusivement dans un +II valence dans le milieu naturel

Le tableau suivant résume quelques propriétés physico-chimiques du Cadmium :

**Tableau 3.1 : propriétés physico-chimiques du cadmium**

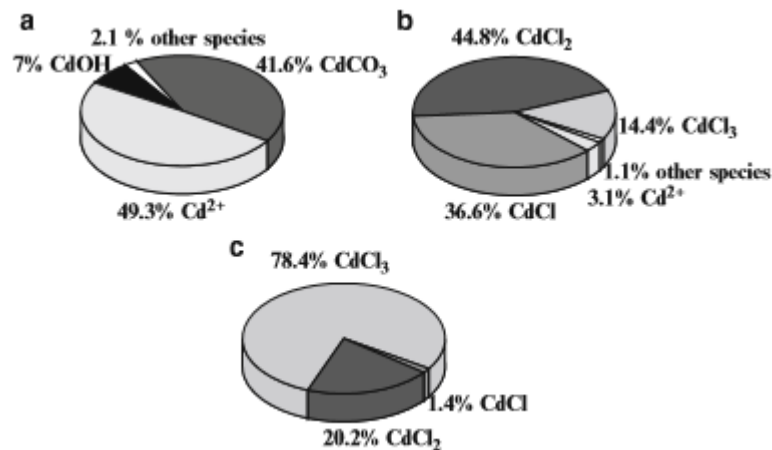
<b>Propriété</b>	
Nombre atomique	<b>48</b>
Masse atomique (g.mol <sup>-1</sup> )	<b>112.411</b>
Rayon atomique (pm)	<b>155</b>
Rayon ionique du Cd <sup>2+</sup> (pm)	<b>95</b>
Configuration électronique	<b>[Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup></b>
Point de fusion (°C)	<b>320.9</b>
Point d'ébullition (°C)	<b>767.3</b>
Masse volumique à 25°C (g.cm <sup>-3</sup> )	<b>8.642</b>
Potentiel redox (E0) pour Cd <sup>2+</sup> + 2é= Cd (V)	<b>-4.02</b>
L'énergie de première ionisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	<b>867</b>
L'énergie de seconde ionisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	<b>1.625</b>

### 3.4. Spéciations :

Dans les eaux naturelles, le cadmium est présent sous forme dissoute, colloïdale et particulaire. Ce sont différents facteurs physicochimique et biologique qui vont contrôler le passage de l'une à l'autre de ces espèces : le pH, le potentiel redox, la salinité, la concentration dans l'eau de divers agents complexants, les caractéristiques sédimentologies et la nature géochimique des particules (Chiffolleau *et al*, 1999).

### 3.4.1. Le cadmium dissous :

Les formes dissoutes de cet élément en milieu aquatique sont des espèces libres ( $\text{Cd}^{2+}$ ) et formées par des associations (complexation) de cadmium avec des composés (ligands ou complexants) minéraux ou organiques (Chiffoleau *et al*, 1999).



**Figure 3.1 : Distribution des espèces inorganiques  $\text{Cd}^{2+}$  dans différentes eaux naturelles (a) eau fraîche à pH=9.0 et I = 0.0015 mol L<sup>-1</sup> ; (b) l'eau de mer à pH=8.1 et I= 0.67 mol L<sup>-1</sup> ; (c) eau hyper saline à pH=6.4 et I= 6.3 mol L<sup>-1</sup> (I étant la salinité de l'eau) (Chiffoleau *et al*, 1999)**

#### a) Formes inorganiques :

Dans les eaux douces et pour des pH inférieurs à 8,  $\text{Cd}^{2+}$  est la forme dominante. Pour des pH supérieurs à 8, le cadmium précipite avec les carbonates. En zone côtière, lors du mélange des eaux douces avec l'eau de mer, le cadmium forme des complexes très stables avec les chlorures. Pour des salinités faibles, c'est l'espèce  $\text{CdCl}^+$  qui domine alors qu'en milieu marin, c'est  $\text{CdCl}_2$  qui est majoritaire (Long & Angino, 1977). D'autres chlorocomplexes ( $\text{CdCl}_3^-$ ) seraient aussi en quantité non négligeable (Mantoura *et al*, 1978). Les deux formes inorganiques les plus stables en milieu aquatique sont le cadmium à l'état libre ( $\text{Cd}^{2+}$ ) ou sous forme de chlorocomplexes ( $\text{CdCl}^+$ ). Dans les milieux anoxiques, le cadmium précipite sous forme de sulfure ( $\text{CdS}$ ).

#### b) Formes organiques : (Chiffoleau *et al*, 1999).

Le cadmium est assez peu complexé par les acides organiques simples ou les acides aminés présents dans l'eau de mer. Tandis qu'il peut former des complexes très stables avec des composés de type NTA (L'acide nitrilotriacétique) ou EDTA (Éthylène Diamine Tétra-Acétique), ainsi qu'avec les substances

humiques (qui proviennent de l'humus, ce dernier étant la couche supérieure du sol créée et entretenue par la décomposition de la matière organique ).

En milieu marin, du fait des plus faibles concentrations en agents complexants organiques et des fortes teneurs en chlorures, les formes organiques dissoutes du cadmium ne doivent pas être dominantes. De plus, les complexes organiques du cadmium sont moins stables que ceux d'autres éléments métalliques.

### 3.4.2. Le cadmium colloïdal : (Chiffoleau *et al*, 1999).

En milieu marin, le cadmium peut former des colloïdes avec des molécules de haut poids moléculaires : acides humiques, lipides, polysaccharides, etc.

### 3.4.3. Le cadmium particulaire : (Chiffoleau *et al*, 1999).

En milieu marin, le cadmium peut former avec le phosphate un minéral insoluble, très stable ( $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ ) qui serait la forme authigène la plus abondante par rapport au  $\text{CdCO}_3$  qui est moins stable. Lorsque les conditions deviennent anoxiques, le cadmium précipite sous forme de  $\text{CdS}$  ou coprécipite avec d'autres sulfures métalliques ( $\text{FeS}$ ).

En fonction des environnements étudiés, il existe une variabilité des associations cadmium-articule. Dans certains milieux, le cadmium est lié à la fraction carbonatée des sédiments. Il peut aussi être fortement associé à la matière organique particulaire.

## 3.5. Principales utilisations :

Le cadmium possède des propriétés particulières qui le rendent approprié pour une grande variété d'applications industrielles. Notamment : une excellente résistance à la corrosion, une faible température de fusion, une ductilité élevée, une haute conductivité thermique et électrique (National Resources Canada, 2007).

**Tableau 3.2 : Quelques principales utilisations du cadmium (United Nations Environment Programme, 2010)**

Application	L'utilisation
Les batteries Ni-Cd	L'utilisation majeure du cadmium
Cadmiage	Appliqué en couche mince sur l'acier, le cadmium protège contre la corrosion, en particulier saline

<b>anodes sacrificielles de zinc pour structures en acier</b>	Utilisé dans certains types d'anodes, mais la quantité de Cd total peut être marginal
<b>Comme des barres de commande (absorbeurs de neutron) et boucliers de sécurité dans les réacteurs nucléaires</b>	Le cadmium, le bore, le carbone, le cobalt, l'argent, le hafnium, le gadolinium, l'euporium sont les éléments les plus courants utilisés dans les barres de commande
<b>Fusibles dans les équipements électriques et électroniques</b>	Utilisé pour les fusibles électriques pour certaines températures
<b>Pigments dans les plastiques, la céramique, la peinture...etc.</b>	Utilisé pour certaines couleurs opaques, mais cet élément est écarté dans certains pays à cause de sa toxicité.
<b>Stabilisateurs en matières plastiques</b>	En particulier en PVC (polychlorure de vinyle), le cadmium est utilisé sous forme de sulfure de cadmium.
<b>réactifs d'analyse de laboratoire</b>	Généralement utilisé pour des analyses, mais la quantité de Cd total est marginal
<b>Alliages à bas point de fusion</b>	Fabriqués pour brasures de conducteurs électriques (Ag 50%, Cd 18%, Zn 16%, Cu 15%) et pour fusibles (Bi 50%, Pb 27%, Sn 13%, Cd 10%)

### **3.6. Source et rejets dans l'environnement :**

L'atmosphère, les milieux aquatiques (milieux d'eau douce et salée) et l'environnement terrestre reçoivent les rejets de cadmium.

Le cadmium peut se transmettre d'un milieu à un autre, en effet, ce dernier libéré dans l'atmosphère sera redirigé vers les milieux terrestres et aquatiques en tant que dépôts atmosphériques, alors que certaines quantités du cadmium rejetées dans le sol au fil du temps seront transférées vers les milieux aquatiques.

Les rejets importants de cadmium dans la biosphère peuvent être regroupés dans les catégories suivantes (UNEP, 2008) :

**a) Source naturelle :**

Les sources naturelles du cadmium dans la biosphère comprennent l'activité volcanique, et l'altération des roches et des minéraux. De plus, des quantités négligeables de cadmium entrent dans la biosphère par la poussière météoritique.

**• Les sources anthropiques (liée à l'activité humaine) :**

Provenant de la mobilisation des impuretés de cadmium dans les matières premières telles que les minéraux de phosphate, les combustibles fossiles et d'autres extraits, traités et les matériaux recyclés en particulier le zinc et le cuivre, de plus, il peut provenir des processus de fabrication, d'utilisation, de l'élimination et de l'incinération des produits à base de cadmium.

**3.7. Sources d'exposition :**

Le cadmium semble quantitativement absorbé d'abord par inhalation et moindrement par absorption gastro-intestinale. Il n'est pas absorbé par la peau. En dehors de l'exposition professionnelle, on peut y être exposé via (GHALI, 2008) :

- Les fumées et les poussières perdues par certaines industries (métallurgie, recyclage des batteries au cadmium, engrais phosphorés) ;
- La fumée de cigarette ;
- Les engrais phosphorés de synthèse (ou naturels parfois), qui en contiennent beaucoup et qui polluent le sol et les nappes ;
- Les effluents et boues d'épuration urbaine et/ou industrielles épandues sur les champs ou en forêt sont des sources parfois importantes de cadmium ;
- Certains aliments (dont par exemple les champignons, ou les organes tels le foie et les reins en contiennent souvent des taux supérieurs aux normes parce que ces organes ont pour rôle justement de capter et réduire les concentrations de cadmium circulant dans le système. Le blé et certains végétaux (e.g. épinards) semblent pouvoir l'accumuler plus que d'autres. Certains légumes et céréales peuvent concentrer le cadmium. Les cultures de céréales sur sols acides favorisent la contamination du grain, avec cependant des différences significatives selon les variétés plantées ;
- Les cendres et résidus d'incinération, après combustion d'objets contenant du cadmium (peintures, PVC, etc.) comme colorant, additif ou catalyseur ;
- l'air urbain (niveaux parfois très élevés près des centres de production).

### 3.8. Toxicité du cadmium : (GHALI, 2008)

Contrairement à de nombreux métaux (Cu, Zn, Fe, Co...), le cadmium n'a aucun rôle métabolique connu et ne semble pas biologiquement essentiel ou bénéfique au métabolisme des êtres vivants. Par contre, le cadmium se range parmi les métaux les plus toxiques pour les organismes. À de très fortes concentrations comprises entre 1 et 10 mg.L<sup>-1</sup>, soit 20000 à 200000 fois supérieures à celle normalement rencontrées dans le milieu marin côtier, il provoque à court terme la mort des espèces marines expérimentalement exposés. Ces concentrations ne se rencontrent jamais dans les milieux marins, même les plus contaminés.

Les effets qui ne provoquent pas la mort des individus mais des dysfonctionnements métaboliques ou physiologiques sont expérimentalement observables pour des concentrations encore relativement importantes comprises entre 1 et 50 µg.L<sup>-1</sup>.

Chez l'homme, le phénomène de toxicité aiguë du cadmium est connu depuis 1950 sous le nom de syndrome d'Itaï-Itaï défini par l'association d'une insuffisance rénale avec ostéoporose (déméralisation et fragilisation des os) et ostéomalacie (déméralisation et déformation des os).

Le cadmium est un poison cumulatif, il est estimé que 5% du cadmium ingéré par l'homme est réellement absorbé, un tiers du cadmium total de l'organisme se concentre dans les reins avec une demi-vie biologique de 20 ans. Les premiers signes d'intoxication humaine (dans le cas d'un empoisonnement chronique) consistent en un dysfonctionnement rénal, se traduisant par une décroissance de l'absorption tubulaire des protéines. La concentration critique dans le cortex rénal serait de 200 50 µg.g<sup>-1</sup> de poids sec. Cette concentration serait atteinte après 50 ans d'ingestion de 200 à 400 µg de cadmium par jour.

Les autres conséquences de l'exposition chronique au cadmium sont l'anémie, la coloration jaunâtre des dents, la rhinite, l'ulcération occasionnelle du septum nasal, les dommages au nerf olfactif et la perte de l'odorat.

Il faut noter que, outre la boisson et la nourriture, le tabagisme est une source importante de cadmium notée dans toutes les études épidémiologiques.

Plusieurs composés inorganiques du cadmium causent des tumeurs malignes chez l'animal. L'exposition professionnelle au cadmium peut être considérée comme responsable d'une augmentation significative du cancer du poumon, Le CIRC (Centre de Recherche International sur le Cancer) a déterminé qu'il y a suffisamment de preuve chez l'homme quant à la cancérogénicité du cadmium et de ses composés. Il s'avère également que le cadmium a la capacité de modifier le matériel génétique, en particulier les chromosomes. D'après le directeur du centre de recherche de la fondation "vive la santé" le cadmium serait un des facteurs de stérilité.

### 3.9. **Effet du cadmium sur l'environnement** : (www.lenntech.com, 2008)

Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols. Quand le cadmium est présent dans les sols cela peut être extrêmement dangereux, car la consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter. Les sols acidifiés amplifient la consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. Le cadmium peut s'accumuler dans leur organisme. Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations.

Quand les concentrations en cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol.

Dans les écosystèmes aquatiques le cadmium peut être bio accumulé dans les moules, les huîtres, les crevettes, les langoustines et les poissons. La sensibilité au cadmium peut varier entre les organismes aquatiques. Les organismes des eaux salées sont connus pour être plus résistants à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce. Les animaux mangeant ou buvant du cadmium peuvent parfois avoir une pression artérielle élevée, une maladie du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau.

### 3.10. **Normes et réglementation** :

Après s'être intéressés à la mesure en continu des polluants majeurs tels que le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), l'oxyde d'azote (NO) etc. Les nouvelles réglementations se sont penchées sur le problème des métaux lourds,

Le tableau 3.3 représente les normes de rejet, à titre indicatif, des eaux résiduaires de l'activité du traitement de surface dans quelques pays industrialisés et en Algérie.

**Tableau 3.3 : Teneurs limites des éléments métalliques des rejets dans l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie. (BOELIN, 1997, Journal Officiel de la République Algérienne 1993)**

Eléments	Concentration maximale en (mg.L <sup>-1</sup> )						
	France	Allemagne	Angleterre	Suisse	Etats-Unis	Japon	Algérie
Aluminium	5	-	-	10	-	-	5
Cadmium	0.2	3	0.2 à 2	0.2	1.2	0.1	0.2
Chromes VI	0.1	0.5	-	0.1	-	0.5	0.1
Chrome III	3	-	-	2	-	-	3
Cuivre	2	1	0.5 à 5	0.1	4.5	3	3
Fer	5	2	5	1	-	-	5
Nickel	5	3	0.5 à 2	2	4.1	3	5
Plomb	1	-	0.5 à 2	1	0.6	1	1
Etain	2	-	-	2	-	-	-
Zinc	5	3	-	2	4.2	5	5

Les teneurs admissibles de certains métaux dans les eaux de surface d'après l'O.M.S sont données dans le tableau suivant 3.4.



**Tableau 3.4 : Teneurs admissibles de certains métaux dans les eaux de surface d'après l'O.M.S. (Organisation Mondiale de la Santé. 1985)**

Elément	Valeur indiquée (mg.L <sup>-1</sup> )	Elément	Valeur indiquée (mg.L <sup>-1</sup> )
Arsenic	0.05	Manganèse	0.1
Cadmium	0.005	Mercure	0.01
Chrome	0.05	Plomb	0.05
Cuivre	0.05	Sélénium	0.01
Fer	0.1	Zinc	5

# Chapitre 4

*Biosorption des ions  $Cd^{2+}$  sur  
différents types de biomasses*

## Chapitre 4 : biosorption des ions Cd<sup>2+</sup> sur différents types de biomasses

### **1.4.Introduction :**

La biosorption a été définie comme étant la propriété de certains bio-molécules à séquestrer des ions métalliques ou d'autres molécules à partir de solutions aqueuses, elle diffère de la bioaccumulation, où le transport métabolique actif a lieu, alors que la biosorption implique un processus passif dans lequel l'interaction entre adsorbant et adsorbat se produit.

La biosorption de métaux lourds est devenue un domaine intéressant et actif de la recherche dans le domaine des sciences environnementales. Au cours de ces dernières années, de nombreux nouveaux procédés ont été testés avec succès, dont beaucoup ont été mis en service, et un grand nombre d'articles ont été publiés sur la biosorption.

Dans ce chapitre, nous allons rapporter quelques travaux qui ont été effectués dans le domaine de la biosorption des ions cadmium Cd<sup>2+</sup> sur différents types de biomasse, notamment, les champignons, les algues, les bactéries, et les déchets agricoles.

Les levures présentent des capacités d'adsorption relativement médiocres, c'est pour cela, qu'elles ne sont pas très rapportées dans la littérature.

### **4.2.Biosorption des ions Cd<sup>2+</sup> sur les algues :**

Les algues sont parmi les matériaux biosorbants qui sont facilement disponibles. Elles sont abondantes dans la nature et constituent une source de biomasse peu coûteuse (Wang & Chen, 2009).

De nombreuses études ont montré que les algues sont des outils précieux pour l'élimination des métaux lourds. Les algues ont été largement étudiées en raison de leur omniprésence dans la nature (Wang & Chen, 2009).

Les algues ont montré une grande capacité de biosorption des métaux parmi les différents micro-organismes utilisés dans ce domaine. De nombreuses études ont d'ailleurs été publiées au cours des dernières années, faisant état de la performance d'une grande variété d'algues à éliminer les métaux

Le tableau suivant rapporte quelques travaux réalisés sur la biosorption des ions cadmium Cd<sup>2+</sup> sur les algues :

Tableau 4.1 : Adsorption du cadmium par différentes algues et sous différentes conditions opératoires

Biomasse	T (K)	t (min)	Vitesse d'agitation (rpm)	pH	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	C <sub>b</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	q (mg.g <sup>-1</sup> )	Référence
<i>Undaria pinnatifida (brownalgae)</i>	293 ± 1	400	160	5	50	2	20.23	(Plaza Cazon <i>et al</i> , 2013)
<i>Ulva Lactuca (green algae)</i>	293	60	100	5	10	20	0.46	(Sari, Tuzen, 2007)
<i>Ceramium virgatum (red algae)</i>	293	60	100	5	10	10	0.97	(Sari, Tuzen, 2007)
<i>Padina sp.</i>	ND	60	150	6	50	0.3	1.42	(Mohd Naspu <i>et al</i> , 2014)
<i>Anabaena sphaerica</i>	298 ± 0.1	60	120	5.5	50	10	111.1	(Abdel-Aty <i>et al</i> , 2012)
<i>marine green algae</i>	293	30	ND	5	65	8	6.94	(Bulgariu, 2015)
<i>Scenedesmus obliquus</i>	303	ND	ND	5	50	0.8	61	(Chen <i>et al</i> , 2012)
<i>Sargassum oligocystum</i>	297	ND	120	ND	ND	10	2.385	(Delshabet <i>et al</i> , 2016)
<i>Oedogonium sp.</i>	298 ± 2	55	ND	5	200	1	110.2	(Gupta, Rastogi, 2008)
<i>Sargassum sp.</i>	295 ± 3	60	200	5.5	112.4	1	85.4	(Sheng <i>et al</i> , 2004)
<i>Padina sp.</i>	296 ± 3	60	200	5.5	112.4	1	84.3	(Sheng <i>et al</i> , 2004)
<i>Codium vermilara</i>	ND	ND	ND	6	134.5	0.5	21.8	(Romera <i>et al.</i> , 2007)
<i>Fucus cerenoides</i>	298 ± 0.1	50	ND	5	250	2.5	67.44	(Herrero <i>et al.</i> , 2005)
<i>Laminaria japonica</i>	298 ± 2	60	ND	5	450	1	140.5	(Liu <i>et al</i> , 2008)
<i>Sargassum muticum</i>	299 ± 0.1	120	ND	4.5	250	2.5	73	(Lodeiro <i>et al</i> , 2005)
<i>Fucus vesiculosus</i>	296	120	150	6	100	1	53	(Mata <i>et al</i> , 2008)
<i>Durvillaea potatorum</i>	298	200	200	5	450	2	105	(MATHEICKA <i>et al</i> , 1998)

Ces résultats obtenus pour différentes algues, et sous différentes conditions (température, pH, concentrations initiales en ions métalliques...) mettent en évidence la forte affinité des algues pour le cadmium.

Les algues *Laminaria japonica*, *Anabaena sphaerica*, *Oedogonium sp.*, *Durvillaea potatorum* accusent de très bonnes capacités d'adsorption pour le cadmium (140.5mg.g<sup>-1</sup>, 111.1mg.g<sup>-1</sup>, 110.2mg.g<sup>-1</sup>, 105 mg.g<sup>-1</sup> respectivement)

Les capacités d'adsorption des algues présentées varient selon la biomasse elle-même, et les conditions opératoires, de 0.46 mg.g<sup>-1</sup> (pour l'algue *Ulva Lactuca*) à 140.5 mg.g<sup>-1</sup>(pour l'algue *Laminariajaponica*)

### **4.3. Biosorption des ions Cd<sup>2+</sup> sur les champignons :**

Les champignons peuvent présenter une biomasse importante pour la décontamination des eaux polluées en métaux lourds et peuvent séquestrer des quantités considérables de métaux.

Les parois des cellules fongiques contiennent principalement des polysaccharides, des protéines et des lipides avec de nombreux groupements fonctionnels qui sont responsables de la liaison de métaux. Plusieurs biosorbants fongiques ont été utilisés pour l'élimination des métaux lourds d'une solution aqueuse.

Le tableau suivant présente quelques travaux réalisés sur la biosorption des ions cadmium Cd<sup>2+</sup> sur des biomasses fongiques, et rapporte les quantités maximales de cadmium adsorbée, sous différentes conditions opératoires de pH, de température, de concentration initiale des ions Cd<sup>2+</sup> ...etc.

Tableau 4.2 : Biosorption du cadmium par différentes biomasses fongiques et sous différentes conditions opératoires

la biomasse	T (°K)	t (min)	Vitesse d'agitation (rpm)	pH	C0 (mg.L-1)	Cb (g.L-1)	q (mg.g-1)	référence
<i>Amanita rubescens</i>	293	60	120	5	10	4	2.42	(Sari, Tuzen, 2008)
<i>Trametes versicolor (morte)</i>	293	60	400	5.5	400	1	120.6 ± 3.8	(Arika <i>et al</i> , 2001)
<i>Aspergillus niger</i>	298	ND	120	5.76	25.8	5.63	4.3	(Amini <i>et al</i> , 2008)
<i>Lactarius scrobiculatus</i>	293	60	120	5.5	10	4	2.375	(Altun Anayurt <i>et al</i> , 2009)
<i>Lentinus edodes</i>	298	240	150	7	100	1	60	(Chen <i>et al</i> , 2008)
<i>Aspergillus niger</i>	298 ± 2	40	200	7	10	2	9.2	(Hajahmadi <i>et al</i> , 2015)
<i>Rhizopus cohnii</i>	298	120	150	4.5	100	1	14	(Jin-ming <i>et al</i> , 2010)
<i>Clitopilus schyphoides</i>	293	20	250	5	200	1	71	(Moussous <i>et al</i> , 2012)
<i>Microsphaeropsis sp</i>	303	180	150	6.5	100	1	69.5	(Xiao <i>et al</i> , 2009)
<i>Rhizopus. arrhizus</i>	296 ± 2	40	ND	7	56.2	2	25.29	(YIN <i>et al</i> , 1998)
<i>Pleurotus platypus</i>	301 ± 2	60	120	6	10	10	0.7	(Vimala, Das, 2009)
<i>Agaricus bisporus</i>	301 ± 2	240	120	6	10	10	0.68	(Vimala, Das, 2009)
<i>Calocbe indica</i>	301 ± 2	240	120	6	10	10	0.45	(Vimala, Das, 2009)
<i>Pennicillium digitatum</i>	298	ND	ND	5.5	ND	6.5	3.5	(Vegli, Beolchini, 1997)

Les résultats de ces travaux confirment que les champignons peuvent être des biosorbants très efficace pour l'élimination des métaux lourds en générale, et du cadmium en particulier.

La biomasse fongique *Trametes versicolor* (biomasse morte), présente une capacité d'adsorption relativement élevée  $120.6 \pm 3.8 \text{ mg.g}^{-1}$  qui est atteinte après 60 minutes de biosorption, sous une température de 20 °C, un pH=5,5 avec une concentration initiale des ions cadmium de  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  et une concentration de la biomasse de  $1 \text{ g.L}^{-1}$

Les capacités d'adsorption des biomasses fongiques rapportées dans le tableau 4.2 varient de 2,375  $\text{mg.g}^{-1}$  pour *Lactarius scrobiculatus* jusqu'à  $120.6 \pm 3.8 \text{ mg.g}^{-1}$  pour la *Trametes versicolor*.

#### **4.4. Biosorption des ions Cd<sup>2+</sup> sur les bactéries :**

L'utilisation de la biomasse bactérienne pour l'élimination des métaux lourds dans les eaux résiduaires est une perspective suggérée par de nombreux chercheurs traitant des interactions métal-bactéries, La présence sur les surfaces des biomasses bactériennes, des groupes polarisables capables d'interagir avec des cations métalliques, est responsable de leur capacité de liaison métallique réversible.

Diverses biomasses bactériennes ont été identifiées et considérées comme biosorbants efficaces des métaux lourds. Le tableau suivant illustre certaines d'entre elles :

Tableau 4.3 : Quantités de cadmium adsorbées par différentes bactéries et sous différentes conditions opératoires

la biomasse	T (°K)	t (min)	Vitesse d'agitation (rpm)	pH	CO (mg.L <sup>-1</sup> )	Cb (g.L <sup>-1</sup> )	q (mg.g <sup>-1</sup> )	référence
<i>Pantoea sp. TEM18</i>	298	15	150	6	95.8	1	52	(Ozdemir <i>et al</i> , 2004)
<i>Dry Oscillatoria sp.</i>	296 ± 2	60	100	6	100	4	30.5	(Katircioglu <i>et al</i> , 2007)
<i>Citrobacter Strain MCM B-181</i>	301 ± 3	30	120	6	56.2	2	27.5	(Puranik, Paknikar, 1999)
<i>Bacillus Subtilis</i>	293	180	150	5.92	300	1	165	(Muhammed Fayyaz <i>et al</i> , 2014)
<i>Spirulina Platensis</i>	299	90	150	8	60	20	2.76	(Al-Homaiden <i>et al</i> , 2015)
<i>bacillus cereus</i>	301 ± 2	30	150	5	50	1	24	(Huang <i>et al</i> , 2013)
<i>escherichia coli</i>	303 ± 2	60	75	5	100	20.1	3.87	(Kao <i>et al</i> , 2009)
<i>Bacillus lateroporus</i>	303 ± 2	120	150	7	50	4	9.5	(Kulkarni <i>et al</i> , 2013)
<i>Pycnoporus sanguineus</i>	303	240	150	6	300	30	4.15	( mashitah <i>et al</i> , 2007)
<i>Alcaligenes sp.</i>	298	ND	ND	4_8	10	0.38	10	(Vegligho, Beolchini, 1997)
<i>Arthrobacter globiformis</i>	293	ND	ND	7	1	0.6	0.2	(Vegligho, Beolchini, 1997)
<i>Arthrobacter oiscosus</i>	293	ND	ND	7	1	0.6	1.4	(Vegligho, Beolchini, 1997)
<i>Streptomyces noursei</i>	301	ND	ND	6	1_110	3.5	3.4	(Vegligho, Beolchini, 1997)



L'efficacité des bactéries sélectionnées en tant que biosorbants a été confirmée. La capacité d'adsorption dépend fortement des conditions opératoires.

L'étude de l'adsorption du cadmium sur la bactérie *Bacillus Subtilis* a donné une capacité d'adsorption de 165 mg.g<sup>-1</sup>, dans une solution de pH=6, une concentration initiale des ions Cd<sup>2+</sup> de 300 mg.L<sup>-1</sup> et une concentration en biomasse de 1 mg.g<sup>-1</sup>.

Les capacités d'adsorption des bactéries rapportées dans le tableau ci-dessus varient de 2,76 mg.g<sup>-1</sup> pour la bactérie *Spirulina Platensis*, à 165 mg.g<sup>-1</sup> pour la *Bacillus Subtilis*.

#### **4.5. Biosorption des ions Cd<sup>2+</sup> sur les déchets agricoles :**

Un certain nombre de déchets agricoles et des sous-produits ont été étudiés dans la littérature pour leur capacité à éliminer le cadmium des solutions aqueuses, Le tableau suivant montre les résultats de plusieurs études qui ont été effectuées en utilisant divers déchets agricoles pour l'élimination du cadmium à partir de solutions aqueuses.

Tableau 4.4 : Quantités de cadmium adsorbées par différents déchets agricoles et sous différentes conditions opératoires

Biomasse	T (K)	t (min)	Vitesse d'agitation (rpm)	pH	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	C <sub>b</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	Q (mg.g <sup>-1</sup> )	Références
peau sèche de noix de coco	299	120	150	6	–	3,33	4,99	(Ho,Ofomaja, 2006)
boue activé séchée	293	180	120	6	112,4	2,5	33,7	(Remenarova et al, 2011)
poudre de duramen de Areca catechu	302 ± 2	30	120	6	20	5	19,4	(Chakravarty et al, 2010)
la paille de blé	303	210	–	6	50	10	4,2	(Dang et al, 2008)
la paille de riz	298	30	150	5	50000	10	5,32	(Ding et al, 2012)
les graines de Alhaji Maurorum	298	45	120	6,5	20	20	0,855	(Ebrahimi et al, 2015)
La levure de boulanger (S.cerevisiae)	303	5	200	6	25	1	15,38	(Göksungur et al, 2003)
poudre de coquilles d'escargot (Lymnaea luteola)	303 ± 1	40	150	6	100	10	20	(Hossain et al, 2015)
chitosane	298	180	200	6	100	1	70,9	( Madala et al, 2013)

---

Les déchets agricoles constituent des biosorbants efficaces pour l'élimination des ions métalliques.

Les capacités d'adsorption varient de 0,855 mg de cadmium adsorbée par g de graines d'Alhaji Maurorum, à 70,9 mg de cadmium adsorbée par g de chitosane.

Le chitosane possède une capacité d'adsorption relativement importante 70,9 mg.g<sup>-1</sup> sous les conditions opératoires de : pH=6, T=25°C, C<sub>0</sub>=100 mg.L<sup>-1</sup>.

## **Conclusion générale :**

Le cadmium a attiré l'attention de plusieurs environmentalistes comme étant l'un des métaux les plus toxiques, la biosorption s'est avéré être une méthode alternative des méthodes conventionnelles qui présentent l'inconvénient d'être coûteuse et peu performante

Les micro-organismes comme les algues, les champignons, les bactéries, et les déchets agricoles ont été utilisés dans plusieurs travaux comme des biosorbants potentiels pour l'élimination du cadmium des eaux industrielles polluées

La biosorption des métaux lourds en générale, et le cadmium en particulier, dépend de plusieurs paramètres, à savoir, les conditions opératoires utilisées comme le pH, la température, les concentrations initiales des métaux lourds en solution...etc, la nature de la biomasse, l'affinité entre soluté et biosorbant, le prétraitement de la biomasse...etc.

De nouvelles techniques de traitement et d'analyse des biosorbants pourraient nous permettre de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques des biosorbants, et leurs comportements vis-à-vis des métaux lourds.

Ces travaux ouvrent des perspectives intéressantes en termes d'étude d'autres méthodes de biosorption, de caractérisations physicochimiques et régénération des biosorbants, et enfin d'applications de ces biosorbants dans des domaines autre que la dépollution.

## Bibliographie Chapitre 1:

BUDRIES.N, "Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne". Thèse de Magister ENP Algérie, 1997.

CRINI Grégorio et BADOT Pierre-Marie, "Traitement et épuration des eaux industrielles polluées", presse universitaire de Franche-Comté, 2007.

Degrément SA, "Memento technique de l'eau", tome 2, 9<sup>ème</sup> Edition du cinquantenaire, 1989.

DIARD P, "Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant", Thèse de doctorat de l'INSA Lyon France, 1996.

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

DORE.M, "chimie des oxydants de traitement des eaux", Ed Lavoisier, Paris 1989.

HARLAND.C. E, "Ion exchange Theory and Practice", royal Society of Chemistry Paperbacks, 2<sup>ème</sup> Edition, 1994.

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.

MEINK.F, STOOFF.N, KOHLSCHUTTER. H, " Les eaux résiduaires industrielles ", Ed. Masson, Paris, 1982.

MOTTOT Yves, "Coagulants et flocculants", texte de la 279<sup>e</sup> conférence de l'Université de tous les savoirs, 2000.

SANJAY K. Sharma, "Heavy Metals in Water Presence, Removal and Safety", Department of Chemistry, JECRC University, Jaipur, India, 2015.

SARROT.V, HUANG.Z, LEGENDRE.D, GUIRAUD.P, "Experimental determination of particles capture efficiency in flotation", Chemical Engineering Science, 2007.

STEKETEE Jaap, "Cahier SKB (fondation développement et transfert de connaissances sur le sol) sur les métaux lourds", 2010.

TERCHI Smail, "Adsorption du bore en solution aqueuse, essais de dépollution", Memoire de magistere, université Mentouri Constantine, 2009.

## **Bibliographie 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 Mn<sup>2+</sup> 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, “Pb<sup>2+</sup> 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.
- GONZÀLEZ 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 :**

ASTRID SIGEL, HELMUT SIGEL, ROLAND K.O. SIGEL," Cadmium : From Toxicity to Essentiality", Metal Ions in Life Sciences, Vol 11, 2013.

BOELIN, J.C. "Les techniques de l'ingénieur-analyse des eaux résiduaires". Mesures de la pollution p 4200, traité analyse et caractérisation, volume P5, 1997.

CHIFFOLEAU Jean-François, GONZALEZ Jean-Louis, MIRAMAND Pierre, THOUVENIN Bénédicte, " Le cadmium : comportement d'un Contaminant métallique en estuaire", 1999.

GHALI SOUAD, "Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux", l'université de SKIKDA, 2008

GRANT AND. HANSEN.D.K, " Cadmium Toxicity and Treatment", Bernhoft Centers for Advanced Medicine, LosAngeles, CA93023, USA, 2013.

Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire. "Conventions et accords internationaux- lois et décrets- arrêtes, décisions, avis, communication et annonces". 1993.

Long, D. T. & E. E. Angino, "Chemical speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in mixed freshwater, seawater and brine solutions", Geochim, Cosmochim, Acta 41, 1977.

Mantoura.R. F. C, & Riley.J. P., "The analytical concentration of humic substances from natural waters", Analytica Chimica, Acta 76, 1978.

National Resources Canada (2007). Canadian Minerals Yearbook.

Organisation Mondiale de la Santé. "Directives de qualités pour l'eau de Boisson". Genève, 1985.

PICHARD.A, "Cadmium et ses dérivés". Fiche INERIS- DRC-01-25590-00DF 249, Version 2-3- doc, 2005.

Recherches google. Effets du cadmium. [http://www.lenntech.com/francais/feedback fr htm](http://www.lenntech.com/francais/feedback_fr.htm), 2008.

UNEP, United Nations Environment Programme, 2010

UNEP, United Nations Environment Program, "Interim Review of Scientific Information on Cadmium". Geneva, 2008.

WEDEPOHL HANS K., "The Composition of the Continental Crust", Geochimica et Cosmochimica Acta, 59 (7). 1217-1232, 1995.

## **Bibliographie chapitre 4 :**

Abdel Aty Azza. M *et al*, "biosorption of cadmium and lead from aqueous solutions by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass",

BULGARIU Dumitru, BULGARIU Laura, "Potential use of alkaline treated algae waste biomass as sustainable biosorbent for clean recovery of Cadmium (II) from aqueous media : batch and column studies", *Journal of Cleaner production*, 2015.

CHAKRAVARTY Paresh, SEN SARMA.N, SARMA.H.P, "Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution using heartwood powder of *Areca catechu*", *Chemical Engineering Journal* 162, 2010.

CHEN Guiqiu *et al*, "Cadmium removal from simulated waste water to biomass byproduct of *Lentinus edodes* ", *Bioresource Technology* 99, 2008.

CHEN *et al*, "Biosorption of cadmium by CO<sub>2</sub>-fixing microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N", *bioresource technology* 105, 2012.

CHOJNACKA *et al*, "Biosorption of Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions by blue-green algae *Spirulina* sp: Kinetics, equilibrium and the mechanism of the process ", *Chemosphere* 59, 2004.

HO Yuh-Shan, OFOMAJA Augustine E, " Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent", *Biochemical Engineering Journal* 30, 2006.

MOHD NASPU.A.S *et al*, "the feasibility study of brown marine algae toward cadmium ions as a low cost biosorbent", *J.Med. Bioeng.*3, 2014.

OZDEMIRA Guven, CEYHANB Nur, OZTURKA Tansel, AKIRMAKC Feyza, COSARC Tamer, " Biosorption of chromium(VI), cadmium(II) and copper(II) by *Pantoea* sp. TEM18", *Chemical Engineering Journal* 102, 2004.

PLAZA CAZON. J, VIERA. M, DONATIE, GUIBAL. E, "Zinc and cadmium removal by biosorption on *Undaria pinnatifida* in batch and continuous processes", *Journal of Environmental Management*, 2013.

SARI Ahmed, TUZEN Mustafa, "biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass", *Journal of hazardous Materials*, 2008.

SHIN.W.S, KIM.Y.K, "Biosorption characteristics of heavy metals (Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) from aqueous solution by *Hizikia fusiformis*, *Environ. Earth Sci.* 71, 2014.

VIMALA, DAS, "Biosorption of Cd(II) and Pd(II) from aqueous solutions using mushrooms: a comparative study"*Journal of hazardous materials*, 2009

WANG Jianlong, CHEN Can, "Biosorbents for heavy metals removal and their future", *Biotechnology Advances* 27, 195–226, 2008

XIAO *et al*, "Biosorption of cadmium by endophytic fungus (EF) *Microsphaeropsis* sp. LSE10 isolated from cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L". *Bioresource Technology* 101, 2009.

YIN *et al*, "Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater", 1998.