

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'HYDRAULIQUE -ARBAOUI Abdellah-

DEPARTEMENT D'HYDRAULIQUE URBAINE

## MEMOIRE DE MASTER

*Pour l'obtention du diplôme de Master en Hydraulique*

**Option: ASSAINISSEMENT**

**THEME :**

**ELIMINATION DES METAUX LOURDS PAR LES  
PROCEDES BIOTECHNOLOGIQUES**

**PRESENTE PAR :**

**M<sup>elle</sup> HARCHEB Lyliia**

**Devant les membres du jury**

<b>Nom et Prénoms</b>	<b>Grade</b>	<b>Qualité</b>
M <sup>me</sup> MEDDI Hind	M.C.B.	Président
M <sup>r</sup> AMMARI Abdelhadi	M.C.B.	Examineur
M <sup>r</sup> BOUFEKANE Abdelmadjid	M.A.A.	Examineur
M <sup>r</sup> HOULI Samia	M.A.A.	Examineur
M <sup>me</sup> TAFAT Leila	M.A.A.	Promotrice

**Septembre - 2014**

## ملخص

في الجزائر يتم معالجة المياه بالطرق التقليدية أساسا باستعمال الحمأة المنشطة و هذه الأخيرة لا تزيل الملوثات المعدنية. فلهذا عند خروج المياه المنقاة من المحطة تحمل معها كمية غير ضئيلة من المعادن الثقيلة. لتمكيننا من إعادة استخدام أمثل لهذه المياه بدون خطر للصحة و البيئة، يجب إضافة معالجة ثلاثية. هذه المعالجة يمكن أن تقام بفضل الطرق التكنولوجية الحيوية التي تستخدم القدرة التي تملكها بعض الكائنات الدقيقة لتخزين الشوارد المعدنية. التي تمثل بديل للطرق الفيزيائية المكلفة و المعقدة.

هذه المذكرة تمثل دراسة مختلف تقنيات التراكم الأحيائي لهذه الكائنات الحية الدقيقة.

**مفتاح الكلمة:** المعادن الثقيلة، التكنولوجيا الحيوية، الامتصاص الحيوي، سمية، الكائنات الحية الدقيقة.

## Résumé:

En Algérie, le traitement des eaux se fait par les procédés conventionnels essentiellement par boues activées, ces derniers ne prennent pas en charge l'élimination des polluant métalliques, ce qui fait que a le sortie de la station, les eaux épurées véhiculent une quantité non négligeable d'élément trace métallique. pour une réutilisation optimale de ces eaux sans risque sanitaire et environnementale, un traitement tertiaire s'impose. Ce traitement peut être assuré par des procédés biotechnologiques basés sur la capacité que possède certain micro-organismes à accumuler les cations métalliques, qui constituent une alternative aux procédés physico-chimique couteux et complexe.

Ce mémoire constitue une étude bibliographique portant sur les différentes techniques de bioaccumulation de ces micro-organismes.

**Mots-clés:** métaux lourd, biotechnologie, bio-sorption, toxicité, micro-organisme.

## Abstract:

In Algeria, water treatment is done by conventional proceed generally by activated sludge; these latter do not take in charge elimination of metallic pollutant. So that, in the exit of station, purified water vehicle a considerable quality of trace metallic element. For an optimal re-use of this water without health and environmental risk, a tertiary treatment is essential. This treatment can be ensured by biotechnological processes based on the ability possessed by some micro-organisms to accumulate the metal cations, which constitute an alternative to the expensive and complex physic-chemical processes.

This thesis constitutes a bibliographical study relating to the various techniques of bioaccumulation of these micro-organisms.

**Keywords:** heavy metals, biotechnology, organic-sorption, toxicity, micro-organism.

# Table des matières

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

## Chapitre I : Origines, transfert et toxicité des métaux lourds

Introduction .....	02
I.1.Origine des métaux lourds.....	02
I.1.1.Origine géochimique.....	02
I.1.2.Origine industrielle.....	03
I.1.3.Origine atmosphérique .....	04
I.1.3.1.L'industrie.....	04
I.1.3.2.Les transports .....	05
I.1.4.Origine domestique.....	06
I.1.5.Origine agricole .....	06
I.2.Localisation et mobilité des métaux lourds dans le sol.....	08
I.2.1.Localisation dans les constituants du sol.....	08
I.2.1.1.Les argiles.....	08
I.2.1.2.Les carbonates de calcium .....	08
I.2.1.3.Les oxydes.....	08
I.2.1.4.La matière organique .....	08
I.2.2. Les différents mécanismes de retentions.....	08
a- Adsorption .....	08
b- Précipitation.....	09
c- Substitution dans le réseau cristallin.....	09
d- Inclusion (piégeage mécanique) .....	09
I.2.3. Localisation le long du profil pédologique .....	10
I.2.4. Transfert et mobilité des métaux lourds dans le sol .....	10
I.2.4.1. Facteurs et conditions de mobilité .....	10
a- Le PH du sol.....	10
b- Le potentiel d'oxydo-réduction.....	10
c- La température et l'humidité du sol.....	10
d- L'apport de matière organique.....	11
I.2.4.2. Transfert des métaux lourds vers les nappes phréatiques.....	11
I.2.4.3. Transfert des métaux lourds vers les plantes.....	11
a- Transfert par les parties aériennes.....	11
b- Transfert par les racines.....	12
I.3.Toxicité des métaux lourds .....	12
I.3.1. Effets toxiques sur l'homme .....	12
I.3.2. Impact des métaux lourds sur la faune et la flore du sol .....	14
I.4. Norme et réglementation.....	15
I.4.1. Norme Algériennes.....	15
Conclusion .....	15

## Chapitre II : Procédés d'élimination des métaux lourds

Introduction .....	16
II.1.Procédés physico chimique.....	16
II.1.1.Précipitation .....	16
II.1.1.1.Précipitation sous forme d'hydroxydes.....	16
II.1.1.2.Précipitation sous forme de sulfure.....	17
II.1.1.3.Limite du procédé.....	17
II.1.2.Adsorption .....	17
II.1.2.1.Adsorption par le charbon actif .....	18
II.1.2.2.Limite du procédé.....	19
II.1.3.Echange d'ions.....	19
II.1.3.1.Propriété des échanges d'ions.....	20
II.1.3.1.1.Echangeurs de cations fortement acides.....	20
II.1.3.1.2.Echangeurs de cations faiblement acides.....	20
II.1.3.2.Limite du procédé.....	21
II.1.4.Séparation par membrane.....	21
II.1.4.1.Séparation membranaire classique.....	21
II.1.4.1.1.Mécanisme de séparation.....	22
II.1.4.1.2.Caractérisation des membranes.....	22
II.1.4.1.3.Nanofiltration.....	23
II.1.4.1.4.Osmose inverse.....	24
II.1.4.1.5.Limite des procédés.....	25
II.1.4.2.Procédés électro-membranaire.....	25
II.1.4.2.1.Electrodialyse.....	25
II.1.4.2.2.Limite du procédé.....	26
II.2.Procédés biologiques.....	27
Conclusion.....	27

## Chapitre III : Techniques de biosorption des métaux par les microorganismes.

Introduction .....	28
III.1.La biosorption.....	28
III.1.1.Les principaux biosorbants.....	28
III.1.2.Biosorption des métaux lourds par les bactéries.....	28
III.1.2.1.Structure et géométries des bactéries.....	29
III.1.2.2.Réactivité des bactéries vis à vis des métaux.....	30
III.1.2.3.Exemple d'expérience effectuée sur la capacité d'accumulation des métaux lourds par les bactéries.....	31
III.1.3.Biosorption des métaux lourds par les champignons.....	32
III.1.3.1.Structure de la paroi des champignons .....	32

III.1.3.2.Réactivité des champignons vis-à-vis des métaux.....	32
III.1.3.3.Exemple d'une étude expérimentale effectuée sur les capacités d'accumulation des métaux lourds par <i>Penicillium expansum</i> .....	33
III.1.4.Biosorption des métaux lourds par les microalgues.....	34
III.1.4.1.Caractérisation des microalgues.....	34
III.1.4.2.Caractères biochimiques des microalgues.....	34
III.1.4.3.Potentiel de membrane.....	35
III.1.4.3.1.Diffusion simple.....	35
III.1.4.3.2.Diffusion facilitée.....	37
III.1.4.4.Mécanisme de bioaccumulation des métaux lourds par les microalgues.....	37
III.1.4.5.Exemple d'une étude expérimentale effectuée sur la capacité d'accumulation des métaux lourds par les microalgues.....	38
Conclusion.....	38
 <b>Conclusion générale</b> .....	 38

## Liste des tableaux

Tableau I.1 : Teneur moyenne en métaux lourds de différentes roches ( en mg/kg).....	03
Tableau I.2 : Utilisation industrielle de quelques métaux lourds .....	04
Tableau I.3 : Estimation de certains métaux lourds émis par la décharge d'Oued Semar.....	05
Tableau I.4 : Sources routières en métaux lourds.....	05
Tableau I.5 : Apport en métaux lourds par les eaux pluviales en (g/hab/an).....	06
Tableau I.6 : Apport domestiques en métaux lourds en g/hab/an).....	06
Tableau I.7 : Fourchette de variation des teneurs en métaux lourds des engrais (g/t de MS).....	07
Tableau I.8 : Fourchette de variation des teneurs en métaux lourds du fumier de bovins en (g/t en MS).....	07
Tableau I.9: Fourchette de variation des teneurs en métaux lourds dans les boues d'épuration.....	07
Tableau I.10: Principaux effets des métaux lourds sur la santé.....	14
Tableau I.11: Norme de rejet Algérienne .....	15
Tableau II.1: Caractéristiques des membranes.....	23
Tableau III.1: Teneur en métaux lourds des boues utilisées.....	33

## Listes des figures

Figure I.1: Localisation des métaux lourds dans les sols.....	09
Figure I.2: Différents voies d'exposition pour l'homme.....	13
Figure II.1: Principe de l'adsorption par charbon actif .....	19
Figure II.2 : Principe de filtration tangentielle.....	21
Figure II.3 : Schéma d'une membrane de Nanofiltration spiral.....	24
Figure II.4 : Schéma du principe de l'osmose inverse.....	25
Figure II.5 : Principe de l'électrodialyse.....	26
Figure III.1 : Schématisation des deux types de parois cellulaires bactériennes à Gram positif et négatif.....	30
Figure III.2 : Schématisation des interactions entre métaux et bactéries.....	31
Figure III.3 : Structure de la membrane plasmique.....	35
Figure III.4: Transport passif et transport actif.....	35
Figure III.5 : Canaux ioniques à ouverture contrôlée par le ligand.....	36
Figure III.6 : Canaux ioniques à ouverture contrôlée par la tension.....	36
Figure III.7 : Bioaccumulation de métaux par des organismes aquatiques.....	61

# Glossaire

**Biosorption** : accumulation des métaux par une biomasse.

**Hydrophile** : composé soluble dans l'eau.

**Spéciation chimique**: distribution d'un élément selon différentes formes chimiques dans un système.

**Hydrophobe** : composé soluble dans les corps gras.

**Chélation** : processus physicochimique qui conduit à la formation d'un complexe entre un ion métallique positif et une substance organique.

**Glycane** : est un polymère composé de monosaccharides reliés entre eux par une liaison glycosidique.

**Monosaccharides** : se sont des oses qui possèdent au moins 3 atomes de carbone.

**Acide téichoïque** : est un acide qui permet au peptidoglycane de s'attacher à la membrane des bactéries.

**Peptidoglycane** : est constitué d'une partie glucidique (= polysaccharide) et d'une partie peptidique, il forme la paroi bactérienne des bactéries à Gram positif et à Gram négatif, maintenant la forme des cellules et assurant une protection mécanique contre la pression osmotique.

**Polysaccharide** : est un polymère.

**Polymère** : constituent une classe de matériaux. D'un point de vue chimique, un polymère est une substance composée de macromolécules.

**Alkylation** : est une réaction chimique, qui conduit à l'augmentation du nombre d'atomes de carbone d'un composé organique.

**Forces de Van Der Waals** : est une interaction électrique de faible intensité entre atomes, molécules, ou entre une molécule et un cristal.

**C.E.R.H.Y.D** : Centre de Recherche d'Hydrocarbure.

**F.A.O**: Food and Agriculture Organization



# Introduction général

L'eau douce ne constitue que 2.5% de l'eau présente dans le monde, sa disponibilité et sa qualité sont de plus en plus menacées par l'augmentation de la pollution, en particulier due à l'urbanisation, à la croissance démographique, au développement industriel et à l'agriculture intensive.

L'Algérie constitue l'un des pays les plus affectés par les pénuries d'eau et la réutilisation des eaux usées épurées pourrait s'avérer être une alternative intéressante pour la résorption du déficit hydrique, mais pour une réutilisation optimale et sans risque sanitaire, il faudra procéder à un traitement des eaux plus poussés que ceux utilisés actuellement, car ces derniers ne prennent pas en charge l'élimination complète des micro-organismes pathogènes et les éléments traces métalliques qui persistent dans les eaux épurés.

Les métaux lourds malgré leurs faibles concentrations, sont des éléments toxiques qui sont à l'origine de graves maladies telles que les troubles respiratoires et digestifs, ils présentent aussi un risque d'écotoxicité pour les plantes, le sol et les espèces aquatiques. Afin d'éliminer ces métaux lourds présent dans les effluents, il existe plusieurs procédés tertiaires tels que les précipitations chimiques, l'adsorption, les procédés membranaires, et l'échange d'ions. Ces procédés sont coûteux, complexes et sont eux même source de pollution secondaire.

Grace au développement des biotechnologies de nouveaux procédés plus efficaces et plus économiques ont vus le jour, ils sont basés sur la capacité que possède certain micro-organisme tel que les bactéries, les champignons, les micro-algues et les levures, à accumuler les cations métalliques par un mécanisme de biosorption.

Notre travail consiste à faire la lumière sur ces procédés biotechnologiques, en faisant une étude bibliographique divisé en trois chapitres, le premier étant consacré à l'origine, le transfert et la toxicité des métaux lourds, le second chapitre constitue les procédés d'élimination des métaux lourds et enfin le troisième chapitre portera sur les techniques de biosorption des métaux lourds.

# Chapitre I

## Origine, transfert et toxicité des métaux lourds

## Introduction

Un métal lourd désigne un élément de la table périodique ayant un poids spécifique supérieur à 5 (densité supérieur à  $500\text{kg/m}^3$ ).

L'appellation de métaux lourds tend à être remplacé par « Elément traces » du fait qu'ils ne représentent que 0.6% de l'ensemble des éléments chimiques présent dans le monde et que la concentration de chacun d'entre eux est inférieure à 0.1%, mais aussi le fait que certains éléments non métalliques tel que l'Arsenic et le Sélénium soient considérés comme des métaux lourds.

Dans un milieu naturel, on trouve deux catégories de métaux lourds, la première catégorie regroupe tous les éléments traces indispensables au processus biologiques donc à la production agricole végétal et animale, se sont les oligo-éléments (Zn, Cu, Cr, Mo, Mn, Fe, Ni...), et la deuxième catégorie regroupe les éléments métalliques toxiques, non nécessaire à la croissance des organismes vivants tel que le cadmium, le mercure et le plomb.

De nos jours, les sources anthropiques des métaux lourds, avec la pollution on été introduite dans l'écosystème, causant ainsi une forte augmentation des éléments traces et leur concentration dans les rejets des eaux résiduaires, ces métaux ne sont pas tous piégés dans les boues pendant le traitement des eaux usées, une partie est évacuée avec l'eau épurée et sa réutilisation pourrait être dangereuse.

Pour pouvoir trouver une solution à ce problème, on devrait connaître l'origine, le transfert et la toxicité de ces métaux ce qui sera le sujet de ce chapitre.

### I.1. Origine des métaux lourds

Les métaux lourds sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais ceux-ci sont présents dans les roches. C'est les phénomènes naturelles qui les réparent dans l'environnement, ajoute à ça le cumul des apports anthropique. Ainsi on distingue les origines suivant :

- Origine géochimique ;
- Origine industrielle ;
- Origine atmosphérique ;
- Origine domestique ;
- Origine agricole.

#### I.1.1. Origine géochimique

Les métaux lourds sont naturellement présent dans la croûte terrestre, ils sont concentrés dans le magma granitique, ils remontent en surface sous l'effet des processus dynamiques des plaques tectoniques, les éruptions volcaniques et les activités des sources thermales. Les roches sont altérées et désagrégées par l'action mécanique de l'érosion et par l'attaque des acides formés dans l'atmosphère (acide carbonique), puis l'eau transporte en aval les débris rocheux et les divers particules mises en solution, et ces dernières s'accumulent dans le lit du cours d'eau lorsque la vitesse de l'eau devient insuffisante pour transporter les particules rocheuses.

Le tableau 1 donne une indication des teneurs moyennes en métaux lourds de certaines roches.

**Tableau I.1** : Teneur moyenne en métaux lourds de différentes roches (en mg/kg)

Elément	Roches cristallines		Roches sédimentaires	
	Roches neutres	Granites	Argiles-schistes	Grès
Cr	50	25	100	35
Ni	55	8	95	2
Cu	35	20	57	-
Zn	72	60	80	16
As	2.4	1.5	6.6	1
Se	0.5	0.5	0.6	0.5
Mo	0.9	1	2	0.2
Cd	-	0.1	0.3	<0.01
Sn	-	3	10	<0.1
Hg	-	0.08	0.4	0.03
Pb	15	20	20	7

Source : F.A.O

### I.1.2. Origine industrielle

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement et de transport) y ont rejeté leurs effluents. Le tableau suivant donne des exemples d'utilisations industrielles de quelques métaux lourds. [21]

**Tableau I.2** : Utilisation industrielle de quelques métaux lourds. [21]

<b>Métal lourd</b>	<b>Utilisation industrielle</b>
<b>Cuivre</b>	Alliage, fils électrique, canalisations, pesticides, photographie, tannerie.
<b>Plomb</b>	Accumulateurs, peintures, tôles, manutentions, soudures, imprimerie, miroiterie, cristallerie, céramique, raffinerie pétrole.
<b>Cadmium</b>	Traitement de surfaces, accumulateurs, stabilisants PVC, pneumatique, huiles de moteurs, alliages, pigments, cellules photoélectriques.
<b>Zinc</b>	Galvanisation, alliages, pesticides, pigments, pneumatiques, engrais.
<b>Mercure</b>	Peintures, amalgame dentaire, pharmacie, pâtes à papier, électrolytes, agrochimie.
<b>Chrome</b>	Sidérurgie, fonderie, tannerie, verrerie, traitement de surfaces, pigment
<b>Sélénium</b>	Caoutchouc, électronique, peinture, verre, cosmétique.
<b>Nickel</b>	Galvanoplastie, industrie du papier, automobiles, raffineries de pétrole, engrais.

### I.1.3. Origine atmosphérique

Présents à l'état de traces dans l'atmosphère, les métaux lourds sont principalement sous forme particulaire, ce qui leur permet d'une part d'être transportés sur de longues distances, et d'autre part de pénétrer dans les voies respiratoires des organismes vivants, ils sont aussi à l'origine de la pollution des eaux de pluies. Leur présence dans l'atmosphère est essentiellement due aux activités industrielles, aux différents moyens de transport et à des sources naturelles, telle que les feux de forêts, les éruptions volcaniques et par entrainement des particules provenant du sol.

#### I.1.3.1. L'industrie

Les retombées atmosphérique proviennent essentiellement de la combustion de charbons, de pétrole, de l'industrie des métaux et du traitement des déchets, ainsi que d'autres processus industriels.

Le tableau suivant nous renseigne sur certain métaux lourds émis par la décharge d'Oued Semar.

**Tableau I.3** : estimation de certains métaux lourds émis par la décharge d'Oued Semar

polluant	Concentration à 1Km (mg/m <sup>3</sup> )	Concentration à 10Km (mg/m <sup>3</sup> )	Valeur limite d'exposition (mg/m <sup>3</sup> )
Zinc (Zn)	23.50	4.185	5
Plomb (Pb)	3.02	0.558	0.5
Cuivre (Cu)	1.51	0.279	1
Chrome (Cr)	0.75	0.223	1
Cadmium (Cd)	0.34	0.056	0.05

Source : CERHYD

### I.1.3.2. Les transports

La circulation automobile et les infrastructures routières constituent aussi des sources de métaux lourds. On observe sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (usure des moteurs) ainsi que des dépôts de zinc et de cadmium provenant de l'usure de pneus (le zinc entre dans la composition des pneumatiques, le cadmium l'accompagne comme impureté).

Le **tableau I.4** indique les principales sources de métaux lourds engendrées par les véhicules et les voies de circulation.

**Tableau I.4** : Sources routières en métaux lourds. [30]

Provenance	Métaux lourds
Lubrifiant : additifs	Zinc (Zn), Cadmium (Cd), Molybdène, Cobalt, Baryum
Pneumatiques: stabilisants des caoutchoucs	Cadmium (Cd), Zinc (Zn)
Équipements de protection : glissière, clôture, usure de la chaussée	Zinc (Zn), Cadmium (Cd), Manganèse, Chrome
Pièce d'usure des véhicules : freins	Zinc (Zn), Cadmium (Cd), Cuivre, Chrome, Manganèse

Les émissions de l'atmosphérique sont à l'origine de la pollution des eaux de pluie. Les substances polluantes sont en suspension sous forme de gaz, de vapeurs de composés organiques ou minéraux, de particules solides (poussières  $\Phi > 100\mu\text{m}$ ) ou liquides (aérosols  $\Phi < 100\mu\text{m}$ ). Les apports en métaux lourds par les eaux pluviales sont représentés dans le tableau 6.

**Tableau I.5 :** Apports en métaux lourds par les eaux pluviales en g/hab/an. [4]

Sources	Zn	Cr	Pb	Cd
Pluie	3,4	0,05	0,95	0,04
Précipitations sèches	1,25	0,05	1	0,04
Trafic routier	0,805	1,595	9,2	0,005
Corrosion	13,955	-	-	0,03
<b>Total</b>	<b>18,955</b>	<b>1,695</b>	<b>11,15</b>	<b>0,115</b>

#### I.1.4. Origine domestique

Les métaux lourds proviennent des différents usages domestiques de l'eau, elles se répartissent en eaux ménagères (eau de salle de bain et cuisine) qui sont généralement chargées de détergents, de solvants, de graisses et de débris organiques. Il s'agit aussi des rejets des toilettes, aux quels peuvent s'ajouter selon l'importance et le type d'agglomération, les eaux usées d'ensembles collectifs (Hôpitaux, Ecoles et parkings) et celles des activités artisanales et commerciales (cabinets médicaux, pharmacie, ateliers photo et ateliers de tôlerie) ou urbaine qui sont à l'origine de la corrosion des conduites, dans les réseaux intérieurs des immeubles et au niveau des branchements entre le réseau public et le compteur de l'abonné, qui est la source d'une fraction importante de la charge en cuivre et plomb des eaux usées, le ruissellement des eaux pluviales sur les toitures, les chaussées et d'une manière générale sur l'ensemble des surfaces imperméables de la cité qui conduit à l'enrichissement en plomb, zinc et nickel de l'effluent.

Le tableau I.6 indique la fourchette d'estimation des apports domestiques en métaux lourds.

**Tableau I.6 :** Apports domestiques en métaux lourds (g/hab/an). [4]

Métal	Zn	Cr	Hg	Cd
Fourchette d'estimation	10 - 21	0,6 – 1,2	0,03 – 0,06	0,10 - 0,20

#### I.1.5. Origine agricole

Les activités agricoles sont également à l'origine d'une contamination de l'environnement. Le Sulfate de cuivre (bouillie bordelaise) est utilisé pour traiter les vignes et les arbres fruitiers.

L'arséniate de plomb ou des dérivés mercuriels ont été utilisés dans le passé comme pesticides. Certains engrais, fabriqués à partir de minerais riches en phosphates, peuvent aussi avoir de fortes Concentrations en cadmium présent en impureté.

Les boues des stations d'épuration, les composts d'ordures ménagères, le fumier de bovin (tableau I.8) ou le lisier utilisé pour amender les surfaces agricoles sont également susceptibles d'être contaminés par les métaux.

Le tableau I.7, donne les fourchettes de variation des teneurs en métaux lourds dans les engrais.

**Tableau I.7 :** Fourchettes de variation des teneurs en métaux lourds des engrais (g/t de MS). [1]

Engrais	Zn	Cr	Pb	Cd
Engrais phosphatés	50 - 600	90-1500	0,5-40	9 – 100
Engrais azotés	2 - 10	6-10	0,5-10	0 – 10
Engrais potassiques	1 - 15	0,1-15	5-15	0,1 - 2

**Tableau I.8 :** Fourchettes de variation des teneurs en métaux lourds du fumier de bovins en g/t de MS. [10]

Elément	Fumier de bovins
Zn	75 - 500
Cd	0,3 - 1,5
Cr	5-60
Pb	5-90

Le tableau I.9 indique les fourchettes de variation des teneurs en métaux lourds dans les boues d'épuration.

**Tableau I.9 :** Fourchettes de variation des teneurs en métaux lourds dans les boues d'épuration. [1]

Boues d'épuration	Elément				
	Pb	Cd	Mg	Cr	Zn
Fourchette en %	90 - 70	70 - 50	> 90	80 - 70	80 - 60

### Remarque

Dans les stations d'épuration, à l'issue des traitements des eaux, les métaux lourds se trouvent dans leur grande majorité (70 à90 %) dans les boues produites, et pour la partie restante, dans les eaux épurées seront ainsi rejetées dans le milieu naturel. [19]



## **I.2. Localisation et mobilité des métaux lourds dans le sol**

### **I.2.1. Localisation dans les constituants du sol**

Les métaux lourds se répartissent entre la phase solide et la phase liquide qui constituent le sol. Le plus souvent, la quantité existante dans la solution du sol ne représente qu'un infime pourcentage de la totalité du polluant. Les métaux lourds se concentrent donc dans la fraction solide du sol, où ils se répartissent dans les différentes fractions organiques et minérales. [27]

#### **I.2.1.1. Les argiles**

On trouve une fraction importante des métaux lourds du sol dans la phase argileuse : ils sont inclus dans les réseaux silicatés sous une forme très peu disponible, ou encore adsorbés à la périphérie des argiles.

#### **I.2.1.2. Les carbonate de calcium**

En sol calcaire, les carbonates de calcium sont les constituants majeurs qui interviennent dans la fixation des métaux lourds soit par adsorption, par précipitation d'hydroxydes ou de carbonates, ou encore par insertion dans le réseau de  $\text{CaCO}_3$ . [27]

#### **I.2.1.3. Les oxydes**

Dans la majorité des sols, les oxydes de fer et de manganèse représentent la phase de rétention privilégiée de métaux lourds.

#### **I.2.1.4. La matière organique**

Elle participe efficacement à la rétention des métaux lourds qui peuvent être retenus sous forme échangeables (donc assez facilement mobilisable) ou à l'état de complexes dans lesquels ils sont plus énergiquement fixés. [27]

### **I.2.2. Les différents mécanismes de retentions**

Les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds dans les solides sont :

#### **a) Adsorption**

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

## b) Précipitation

C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures.

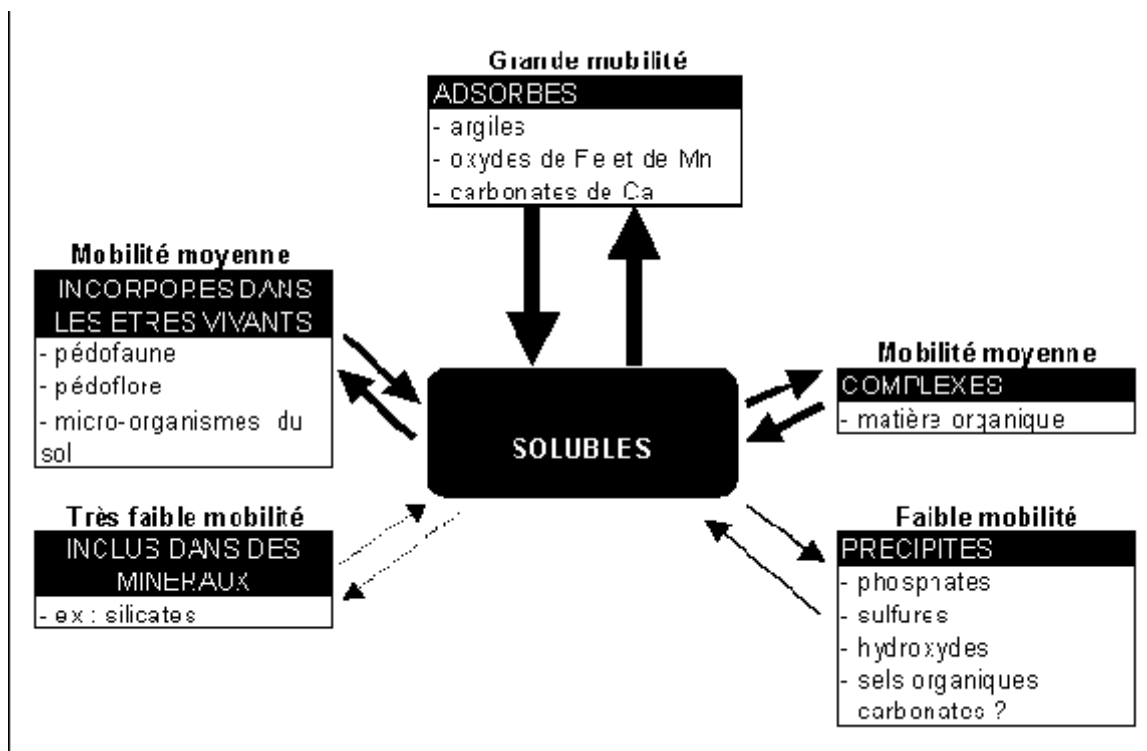
## c) Substitution dans le réseau cristallin

Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin ; sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est, par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation.

## d) Inclusion (piégeage mécanique)

Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

La figure I.1 résume l'ensemble des transferts des métaux lourds dans les différents compartiments du sol.



**Figure I.1** : Localisation des métaux lourds dans les sols. [27]

### **I.2.3. Localisation le long du profil pédologique**

Dans le sol, la concentration en métaux lourds varie avec la profondeur. En raison de leur très forte liaison avec les différentes phases solides énumérées auparavant, les micro-éléments issus d'apports extérieurs vont s'accumuler en surface. Leur concentration va donc décroître avec la profondeur et marquer dans le cas des sols cultivés, une nette discontinuité au dessous de la couche travaillée. C'est essentiellement l'horizon de surface (0-15 cm) qui s'enrichit en métaux lourds en raison du fort pouvoir immobilisateur du sol vis-à-vis de ces éléments, l'horizon (15-40 cm) présente aussi un enrichissement lié au travail agricole du sol. Dans le cas des sols sableux, on observe un enrichissement significatif des couches plus profondes jusqu'à l'horizon (60-80 cm). [27]

### **I.2.4. Transfert et mobilité des métaux lourds dans le sol**

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexations...etc.), cette évolution dépend fortement du milieu et de plusieurs facteurs du sol.

#### **I.2.4.1. Facteurs et conditions de mobilité**

##### **a) Le pH du sol**

Le pH joue un rôle très important dans la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions [18]. La solubilité diminue donc lorsque le pH augmente, passe par un minimum, puis augmente quand l'élément se retrouve sous forme anionique.

##### **b) Le potentiel d'oxydo-réduction**

Certains métaux sont plus ou moins mobiles selon leur état d'oxydo-réduction. Par exemple, le manganèse et le fer dont les formes réduites sont plus mobiles dans le sol que les formes oxydées. Les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité d'un élément de trois manières différentes: changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même, changement du degré d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément lui-même pour former un complexe et formation ou dissolution de phases porteuses de l'élément trace.

##### **c) La température et l'humidité du sol**

Elles jouent un rôle indirect en favorisant l'activité biologique du sol, et donc la production de substances acides ou complexantes issues de la biodégradation de matières organiques. L'élévation de température agit directement sur la dissolution de composés fixant un métal lourd, facilitant ainsi son absorption par la flore.

L'humidité agit également directement dans les processus de précipitation et de solubilisation. Par ailleurs, un excès d'hygrométrie peut conduire à un défaut d'aération du sol, favorisant ainsi la solubilité de certain.

**d) L'apport de matière organique**

L'apport de matière organique permet d'immobiliser les métaux lourds du sol qui ont pour elle une grande affinité, mais la minéralisation ultérieure peut les remettre en solution, il ne s'agit donc que d'une immobilisation temporaire.

**I.2.4.2. Transfert des métaux lourds vers les nappes phréatiques**

Les précipitations (pluie, neige) et l'irrigation sont les principales sources d'eau des sols. Une partie est évacuée par évaporation ou ruissellement de surface. Une partie pénètre dans le sol et se dirige alors soit vers les racines des plantes, soit, par gravité, vers les horizons profonds et les nappes phréatiques. Au cours de ces transports, l'eau se charge en éléments en traces dissous. Ce transfert d'éléments en traces vers les nappes phréatiques dépend de certains paramètres :

La forme chimique initiale du métal (ions et complexes solubles) ;

-La perméabilité du sol et du sous-sol ;

-La porosité du sol ;

-La composition minéralogique du sol ;

-Le pH: dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques insolubles ;

-L'activité biologique: certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogènes ;

-Le potentiel redox du sol : en d'autres termes l'aération du sol, les pratiques culturales et les événements climatiques modifient l'aération du sol et donc la mobilité des métaux lourds ;

-La teneur en matières organiques du sol : complexation des métaux par les substances humiques.

**I.2.4.3. Transfert des métaux lourds vers les plantes**

Les plantes sont exposées de deux façons aux éléments-traces : par les parties aériennes et par les racines.

**a) Transfert par les parties aériennes**

Les éléments-traces sous forme de poussière ou de gaz peuvent entrer directement par les stomates des feuilles. Une partie des retombées atmosphériques, solubilisée par l'eau de pluie ou d'irrigation, peut traverser la cuticule des feuilles et des fruits. Constituée d'un réseau imprégné de cires, la cuticule recouvre les organes aériens des plantes et n'existe pas sur les racines. [9]

Elle fonctionne comme un faible échangeur de cations. Un gradient de la plus basse à la plus forte densité de charge se met en place à partir de la surface externe vers les parois des cellules, la pénétration des ions à travers la cuticule s'en trouvant favorisée le long de ce gradient. [29]

### **b) Transfert par les racines**

Le transfert se fait :

- Par cheminement direct : de la phase solide vers la plante. Ce chemin serait négligeable (moins de 5% des transferts).
- Par cheminement indirect, les métaux transitant par la phase liquide. Dans ce dernier cas, le flux de masse et la diffusion constitueraient les deux mécanismes explicatifs de leur déplacement vers la plante.

Le flux de masse est un mouvement engendré par le courant hydrique passant de l'extérieur à l'intérieur du végétal entraînant avec lui des ions qu'il contient. La diffusion est un déplacement d'ions des sites à forte concentration vers les sites à concentration plus faible. [22]

On note que l'absorption des métaux lourds par les plantes dépend du type de sol, du Ph, de l'humidité, de la température, du type de plantes et de la concentration d'un élément dans la solution du sol.

### **I.3. Toxicité des métaux lourds**

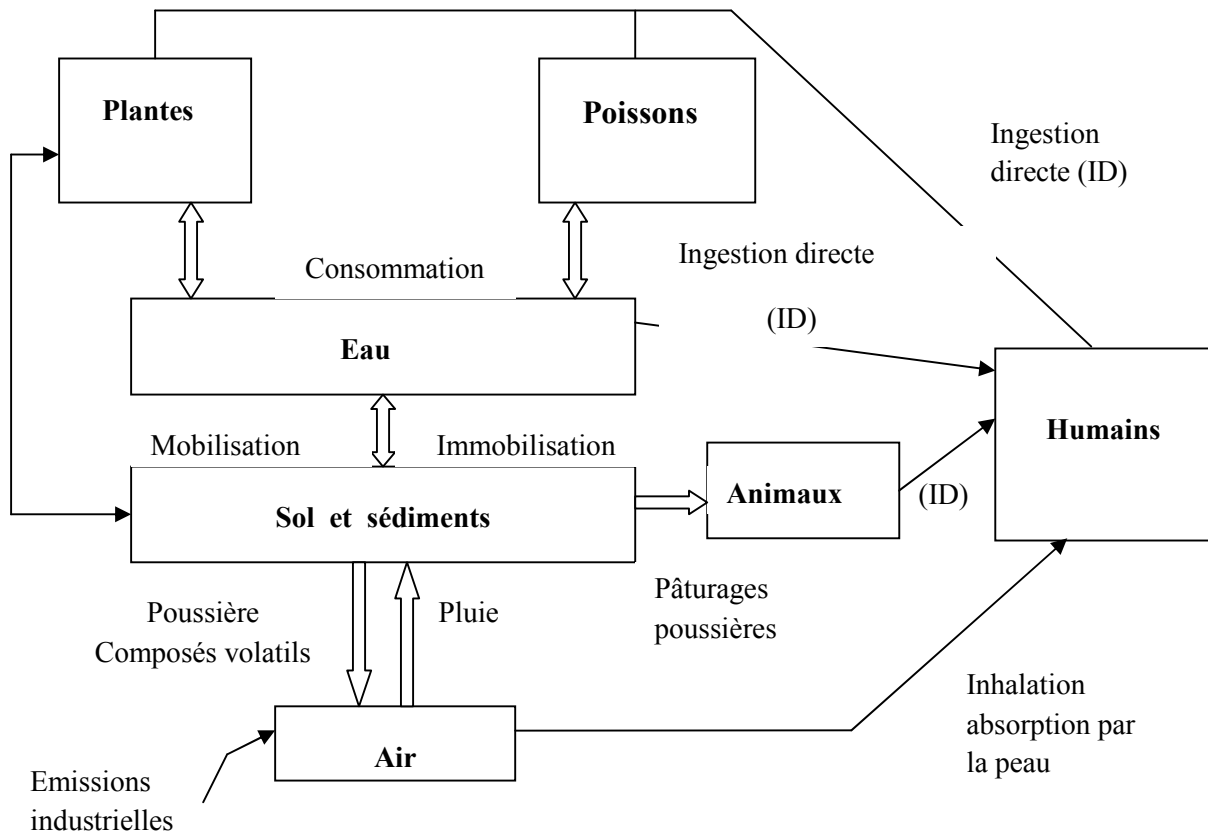
La toxicité d'un métal dépend de sa spéciation (forme chimique) autant que des facteurs environnementaux. [3]. Dans le sol, les métaux lourds peuvent exister sous forme d'ion libre ou sous forme liée à des particules de sol. Cependant, un métal n'est toxique pour les organismes vivants que s'il est sous forme libre ; il est alors biodisponible.

Par "spéciation" d'un métal, on entend sa répartition parmi différentes formes physiques ou chimiques. La "spéciation physique" d'un métal fait appel à sa distribution entre des formes particulaires (>200nm), colloïdales (10-200nm) ou dissoutes (<10nm), alors que la "spéciation chimique" d'un élément métallique se réfère surtout à son implication dans la formation de divers complexes de coordination. [30]

#### **I.3.1. Effets toxiques sur l'homme**

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine; le plomb et le cadmium peuvent prendre la place du calcium et de la vitamine D en cas de carence) par la contamination des chaînes alimentaires, bioaccumulation (accumulation de métaux lourds dans les plantes et les animaux ces derniers étant incapable de les éliminer) et contamination de l'eau, ou par inhalation (les vapeurs peuvent se dissoudre dans les muqueuses du système respiratoire ou arriver dans la circulation sanguine par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires).

La figure I.2 illustre les différentes voies d'exposition pour l'homme.



**Figure I.2 :** Différents voies d'exposition pour l'homme. [19]

- Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie et peut provoquer des maladies graves. Le tableau **I.10** nous renseigne sur l'effet que peut avoir certains métaux lourds sur la santé humaine.

**Tableau I.10** : Principaux effets des métaux lourds sur la santé

<b>Métaux</b>	<b>Effets sur la santé</b>
<b>Aluminium</b>	Neurotoxique, suspecté de jouer un rôle dans la maladie d'Alzheimer
<b>Arsenic</b>	Lésions cutanées, troubles digestifs, troubles de la reproduction, cancérigène avérée
<b>Cadmium</b>	Néphrotoxique, cancérigène avéré
<b>Chrome (VI)</b>	Troubles respiratoires, inflammations des muqueuses, ulcères, cancérigène avéré
<b>Cuivre</b>	Irritation des muqueuses respiratoires et oculaires, douleurs épigastriques, céphalées, nausées, étourdissements, vomissements, diarrhée, tachycardie, une insuffisance rénale
<b>Mercure</b>	Neurotoxique puissant, reprotoxique
<b>Nickel</b>	Atteinte du système respiratoire, cancérigène avéré
<b>Plomb</b>	Neurotoxique, responsable de saturnisme, troubles du développement cérébral, perturbations psychologiques et difficultés d'apprentissage scolaire chez les enfants, peut-être cancérigène.
<b>Vanadium</b>	Irritation des poumons, de la gorge des yeux et des cavités nasales, troubles digestifs et neurologiques.

### I.3.2. Impact des métaux lourds sur la faune et la flore du sol

Une concentration excessive de métaux lourds dans le sol peut se traduire par des modifications quantitatives et qualitatives de la flore (bactéries, champignons et algues...etc.) et la faune du sol (vers de terre, fourmis, coléoptères, termites, araignées, nématodes, mollusques, protozoaires.....etc.). Dans les cas extrêmes, des fonctions biologiques du sol peuvent être altérées et des effets phytotoxiques peuvent être observés, avec des conséquences sur le fonctionnement des cycles biogéochimiques.

Au plan quantitatif, les effets toxiques d'une concentration excessive d'éléments traces se manifestent par une chute plus au moins importante de l'abondance des microorganismes ou du niveau de la biomasse microbienne, et une altération de la structure de cette communauté. A l'origine de ces manifestations toxiques, se trouve principalement l'inactivation d'enzymes par fixation irréversible d'éléments traces sur des protéines à activité enzymatique. Au plan qualitatif, les modifications de la faune et la flore du sol sous l'influence des éléments traces résultent principalement de la sensibilité différentielle des différents genres et espèces. Au-delà d'un certain seuil, seuls les microorganismes les plus résistants peuvent survivre, d'où une diminution de la diversité. [13]

#### I.4. Norme et réglementation

Les effets négatifs des métaux lourds sur l'homme et l'environnement ont poussé le pouvoir public à instaurer des normes et des réglementations à respecter concernant les rejets de métaux lourds, et ceux dans le but de préserver la santé humaine et l'environnement.

##### I.4.1. Norme Algériennes

Le décret du dix juillet 1993, relatif aux rejets d'effluents liquides industriels fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quand à l'émission de métaux lourds dans l'environnement. Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30°C et un Ph qui doit être compris entre 5.5 et 8.5.

**Tableau I.11** : Norme de rejet Algériennes.

Eléments	Valeurs maximales (mg/l)
CN	0.1
Al	5
Cd	0.2
Cr <sup>+3</sup>	3
Cr <sup>+6</sup>	0.1
Fe	5
Mn	1
Hg	0.01
Ni	5
Pb	1
Cu	3
Zn	5
Phénols	0.5

#### Conclusion

Les métaux lourds sont présents dans la nature sous forme de traces, leur présence ne constitue pas en elle-même un danger pour l'humanité et l'environnement, c'est plutôt les phénomènes naturels (érosion, éruption volcanique, pluie...) et les activités humaines, qui provoquent leurs diffusions dans l'environnement en quantités importantes.

En fonction de plusieurs paramètres et facteurs, les métaux lourds subissent un grand nombre de transformations qui sont à l'origine de leur mobilité dans le sol, l'eau et l'air.

En raison de la toxicité, la persistance et la bioaccumulation des métaux lourds même à faibles concentrations, ces derniers présentent un danger pour l'homme, les végétaux et les animaux d'où l'importance de traiter efficacement les eaux avant de les rejeter ou les réutiliser. Pour cela, il existe divers procédés physico-chimiques et biologiques, et qui feront l'objet du deuxième chapitre.



# Chapitre II

## Procédés d'élimination des métaux lourds

## **Introduction**

Les métaux sont présents naturellement dans notre environnement, surtout dans la croûte terrestre où ils contribuent à l'équilibre de la planète, certain d'entre eux sont même nécessaire pour l'homme à l'état de trace. Cependant, par l'intervention humaine, les métaux sont répartis, concentrés et modifiés chimiquement, augmentant ainsi leur toxicité et l'exposition des être humains à ce dernier.

Du fait des activités humaines et industrielles, une grande quantité de métaux lourds se retrouve dans les eaux usées, le traitement de ces derniers se fait au moyen de procédés conventionnels (généralement par boues activées) qui ne prennent pas en charge l'élimination des métaux lourds, qui sont des éléments persistant. Une grande partie se trouvant piégée dans les boues, mais une partie non négligeable est évacuée avec les eaux épurées.

Pour procéder à une réutilisation optimale et sans risque des eaux usées épurées, une élimination de ces métaux lourds devrait être envisagée au moyen d'un traitement tertiaire. Il existe un grand nombre de procédés d'élimination des métaux lourds. Les possibilités offertes par ces techniques sont très étendues et permettent l'élimination de presque 99% des différents éléments traces contenus dans les eaux usées. Dans ce chapitre nous allons essayer de détailler ces différentes techniques.

## **II.1. Procédés physico chimique**

### **II.1.1. Précipitation**

Cette méthode consiste à précipiter des métaux lourds (Zn, Cd, Cu, Ni.....) dissous rencontrés principalement dans les effluents urbains au moyen des réactifs spécifiques. Elle conduit, suite à une réaction chimique, à la formation de complexes insolubles qui peuvent être ensuite éliminés par une technique de séparation appropriée telle que la filtration ou la décantation.

Lorsqu'il s'agit de traiter des eaux contenant des métaux lourds, il est souvent nécessaire de les prétraiter en vue d'éliminer les composés qui interfèrent avec la précipitation. Il en est ainsi de l'ammoniac et des cyanures qui forment des complexes solubles avec les métaux lourds. Ils peuvent être détruits par chloration en milieu alcalin.

Plusieurs procédés peuvent être envisagés comme la précipitation sous forme d'hydroxydes ou de sulfures. [15]

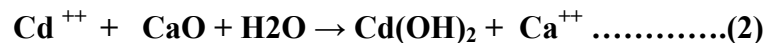
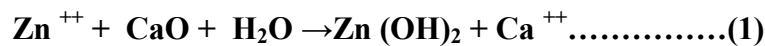
#### **II.1.1.1. Précipitation sous forme d'hydroxydes**

C'est une méthode qui consiste à neutraliser les effluents acides, permettant ainsi de précipiter les métaux lourds. Chaque métal dissous a un pH distinct auquel la précipitation optimale d'hydroxydes peut se produire.

En se dissociant, les ions  $\text{OH}^-$  se lient aux métaux pour donner des hydroxydes métalliques insolubles.

Parmi les différentes bases employées pour la neutralisation, la chaux hydratée et la soude sont les plus utilisées. La soude caustique est plus facile à manipuler et à doser, cependant son emploi est plus coûteux et les boues formées sont plus légères, ce qui entrave leur élimination par décantation. Par contre la précipitation à la chaux est relativement peu onéreuse et les boues formées sont plus compactes et peuvent être éliminées facilement. [15]

A titre d'exemple, Les réactions de bases du zinc et cadmium avec de la chaux vive sont présentées comme suit :



### II.1.1.2 Précipitation sous forme de sulfure

Les métaux lourds peuvent être également précipités sous forme de sulfures par réaction avec le sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), dans une étroite zone de pH (6-10), donnant des sulfures colloïdaux qui exigent la coprésence d'hydroxyde de fer pour être floculés. Par exemple la précipitation du sulfure de cadmium est réalisée à un pH compris entre 7,5-8,5. Cette méthode semble donner de meilleurs résultats que la précipitation d'hydroxydes de cadmium par addition de chaux. [15]

Les réactions de base se traduisent par les équations suivantes :



### II.1.1.3. Limite du procédé

- Formation de grande quantité de cambouis contenant des composés toxiques ;
- L'efficacité du système se fonde sur d'autres techniques de séparation solide/liquide comme la clarification, la floculation, et/ ou la filtration ;
- L'addition de réactifs doit être soigneusement commandée pour exclure des concentrations inacceptables dans l'effluent ;
- Difficultés de précipitation en présence de plusieurs métaux à éliminer ;
- Le processus peut être coûteux, selon les réactifs utilisés, les normes de décharge imposées ;
- Ce processus exigera souvent l'ajustement de pH;
- L'inefficacité de processus en présence des agents complexant comme les cyanures.

### II.1.2. Adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques...etc.) extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle elles sont immergées. La fixation sur la surface solide se fait d'une manière plus ou moins réversible. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation). [7]

Les procédés d'adsorption sont utilisés pour plusieurs applications principales, comme les traitements d'affinage des eaux potables, le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Les adsorbants naturels employés présentent des surfaces spécifiques variables : 40 à 800 m<sup>2</sup>/g pour les bentonites, 600 à 1200 m<sup>2</sup>/g pour les charbons actifs. De nouveaux adsorbants minéraux et organiques sont développés : les alumines et oxydes métalliques de surfaces qui varient de 300 à 400 m<sup>2</sup>/g et les résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 à 750 m<sup>2</sup>/g. L'expérience a montré que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre, et présentent une grande capacité d'adsorbant (surface d'adsorbant importante) par rapport aux autres adsorbants. [7]

### II.1.2.1. Adsorption par charbon actif

Le charbon actif est produit à partir de matières carbonées d'origine végétale ayant subi un traitement thermique appelé "activation". Un traitement à très haute température lui donne une structure hexagonale, analogue à celle du graphite, permettant l'adsorption des micro-éléments sur les surfaces externes et interne du charbon.

Il est produit au moyen de deux procédés :

- **Procédés physiques** : carbonisation, puis activation à 800-1000°C sous atmosphère contrôlée, en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau.
- **Procédés chimiques** : déshydratation, carbonisation et activation à 400-600 °C simultanées.

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes:

- 1) Transfert de la particule.
- 2) Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du charbon.
- 3) Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration.
- 4) Adsorption dans un micropore

Ces étapes sont illustrées dans la figure suivante :

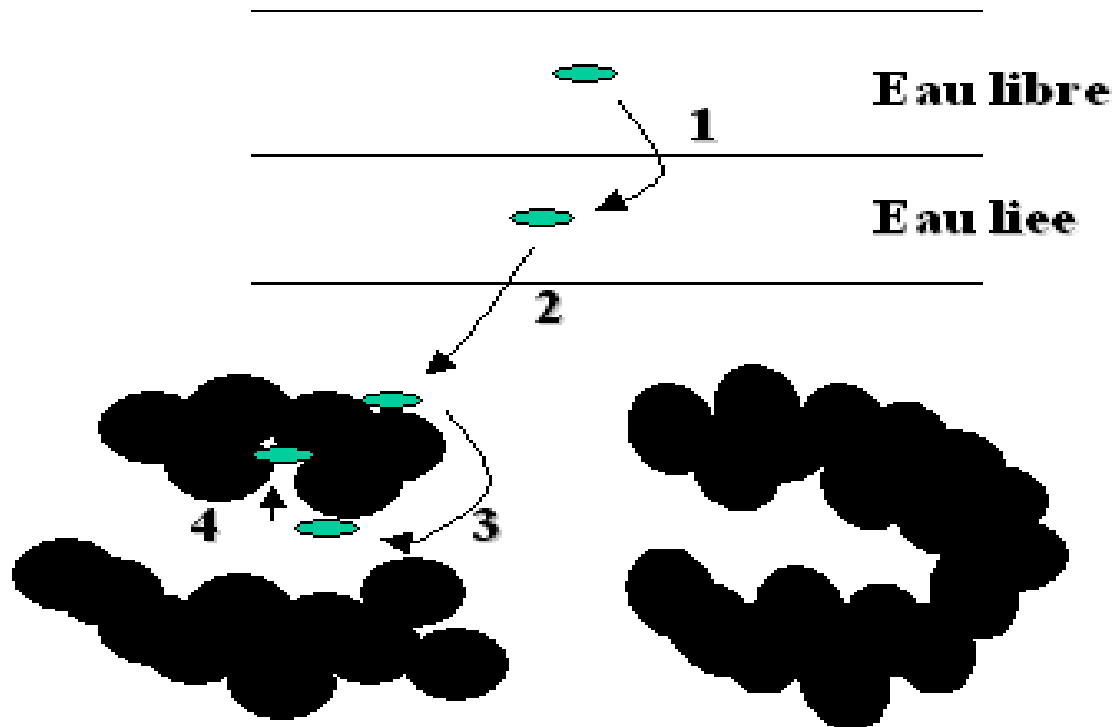


Figure II.1: Principe de l'adsorption par charbon actif. [7]

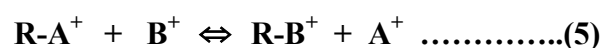
#### II.1.2.2. Limite du procédé

- Coûts chers pour les concentrations élevées en métal ;
- La présence des contaminants multiples peut affecter l'exécution de processus (l'utilisation de carbone pour des mélanges de polluants métalliques n'est pas efficace) ;
- L'efficacité du processus dépend de la taille des pores et de la qualité du carbone.

#### II.1.3. Echange d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles (résine), comportant dans leur structures moléculaires des radicaux acides ou basiques susceptible de permuter, sans modification apparente de leur aspect physique, et sans altérations ou solubilisation, les ions positifs ou négatifs, fixés sur les radicaux, contre des ions de même signe se trouvant en solution dans le liquide à leur contact. Cette permutation appelée échange d'ions permet de modifier la composition ionique du liquide objet du traitement, sans modification du nombre total d'ions existant dans le liquide au début de l'échange. [24]

Les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives. Elles sont représentées comme suit :



Où R : radical anionique faisant partie de la résine échangeuse d'ions

A<sup>+</sup> : ions fixés sur la résine neuve

B<sup>+</sup> : ions en solution

### II.1.3.1. Propriété des échangeurs d'ions

Les échangeurs d'ions actuels sont des résines polymères à base de polystyrènes. Ils sont fabriqués sous forme de billes de diamètre 0,3 à 1,2 mm. [16]

Ces résines possèdent une importante réactivité chimique et sont aptes à l'échange d'ions de part les groupes chimiquement actifs disséminés sur toute la surface et à l'intérieur des billes. Le nombre de sites échangeurs par unité de poids de résine détermine la capacité d'échange de celle-ci. [26]

La nature des sites échangeurs fixe, non seulement la nature des ions permutés (sélectivité) mais aussi la vitesse d'échange. On distingue les résines du type acide fort ou faible et les résines du type base forte et faible. Les échangeurs du type cationique assurent la permutation de l'ion hydrogène  $H^+$  ou de tous autres cations ; les échangeurs basiques assurent la permutation des ions hydroxyle ( $OH^-$ ) ou de tous autres anions.

#### II.1.3.1.1. Echangeurs de cations fortement acides

Ces échangeurs sont caractérisés par la présence de radicaux sulfoniques  $HSO_3^-$ , dont les acidités sont voisines de celles de l'acide sulfurique. Ces résines peuvent briser les liaisons des sels neutres et en libérer les acides associés.

L'équation N° 6 représente une réaction typique observée lors de l'utilisation d'un échangeur de cations fortement acide :



Lorsque la résine est saturée d'ion de zinc, on doit la régénérer à l'aide d'une solution de HCL ou de  $H_2SO_4$ . on a alors la réaction de régénération suivante :



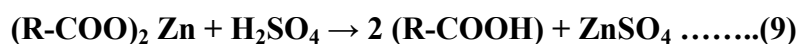
#### II.1.3.1.2. Echangeurs de cations faiblement acides

Ces échangeurs, quant à eux, sont caractérisés par la présence de radicaux carboxyliques,  $COOH$ . Ces résines peuvent attirer les cations associés à l'alcalinité de l'eau et libérer de l'acide carbonique.

L'équation N°8 représente une réaction typique observée lors de l'utilisation d'un échangeur de cations faiblement acides :



Lorsque cette résine est saturée, on peut la régénérer à l'aide d'une solution concentrée de HCL ou de  $H_2SO_4$ , on a alors :



### II.1.3.2.Limite du procédé

- Coût élevé ;
- Elimination partielle de certains ions ;
- Le pH de l'eau à traiter peut affecter le choix de résine d'échange d'ion.

### II.1.4. Séparation par membrane

La séparation par membranes s'effectue au moyen des procédés membranaires classiques et des procédés électromembranaires.

#### II.1.4.1. Séparation membranaire classique

Les méthodes de séparation membranaire sont un procédé de séparation utilisant comme agent séparant une membrane synthétique qui est une couche mince de matière. Elle permet l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dans un mélange, entre les deux milieux qu'elle sépare. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée rétentat alors que celle qui traverse cette dernière est appelée perméat.

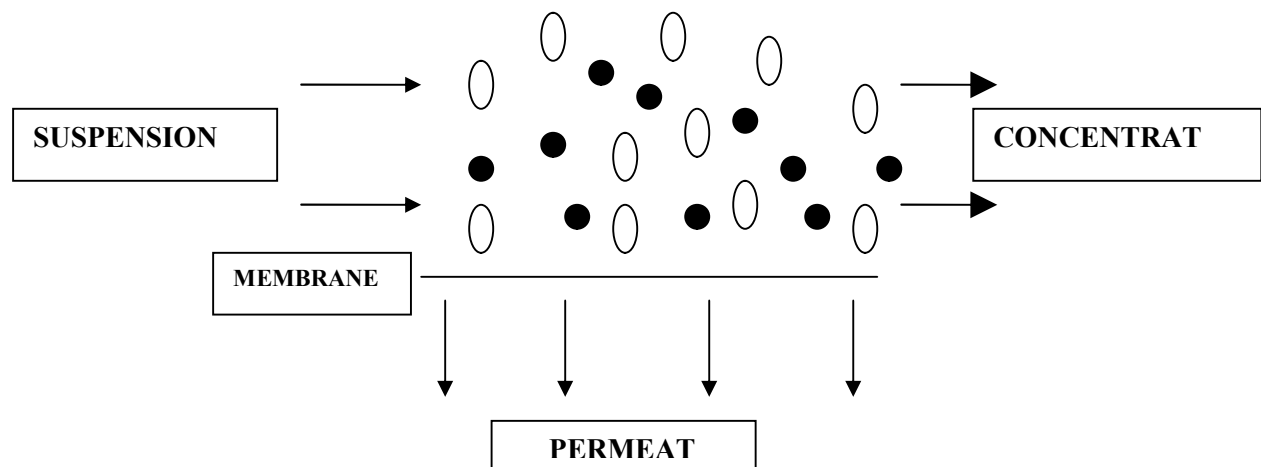


Figure II.2 : Principe de la filtration tangentielle. [20]

La séparation se fait sous l'action d'une force motrice de transfert selon un mécanisme de séparation défini

Ces forces motrices peuvent être :

- une différence de potentiel chimique (ex : dialyse).
- une différence de potentiel électrique (ex : électrodialyse).
- une différence de pression (osmose inverse et nanofiltration).

#### II.1.4.1.1. Mécanisme de séparation

Les mécanismes qui jouent un rôle dans la séparation membranaire peuvent être :

- Le tamisage : le transfert a lieu dans une membrane poreuse et résulte de la différence de la taille des composants par rapport à celle des pores de la membrane (MF, UF, NF).
- La sorption et la diffusion : le transfert a lieu dans une membrane dense et résulte de l'affinité de la membrane pour les molécules à séparer (sorption) et de la facilité de ces molécules à diffuser à travers la membrane (diffusion) .
- Le transfert d'ions : le transfert a lieu au travers des membranes denses échangeuses d'ions (techniques électromembranaires). Il résulte d'une part de l'interaction ionique entre les ions de la membrane et ceux des mélanges à séparer et, d'autre part, de l'action d'un champ électrique.

Le transfert peut aussi résulter d'une combinaison de ces différents mécanismes.

#### II.1.4.1.2. Caractérisation des membranes

Il existe une grande diversité de membranes que l'on classe selon leur matériau, leur forme et le diamètre des particules retenues.

- **Type de structure**

Cette classification ne tient compte que de leur structure physique. On trouve des membranes isotopes dont les propriétés structurelles restent constantes tout le long de leur épaisseur ; des membranes anisotropes dont la structure varie de la surface vers l'intérieur et plus récemment des membranes constituées par une mince pellicule semi-perméable sur un support poreux. Les membranes isotopes avaient besoin d'une haute pression de travail pour arriver à faire passer l'eau tout le long de la pellicule membranaire. Pour les deux autres membranes, la pression requise est faible. [23]

- **Matériel de fabrication**

Selon la nature des matériaux constitutifs, on parle de membranes organiques, fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polyamides...etc.) qui ont une grande adaptation aux différentes applications. Des membranes minérales sont composées de corps minéraux tels que la céramique, qui peuvent travailler dans des conditions extrêmes de température et d'agressivité chimique et des membranes composites, apparues récemment, caractérisées par une superposition de plusieurs couches et beaucoup plus fines que les membranes classiques. [23]

- **Diamètre des particules retenues**

Selon le diamètre de leurs pores , et donc des particules retenues, on trouve des membranes de microfiltration (MF) qui retiennent des particules dont le diamètre est compris entre  $1\mu\text{m}$  et  $0,1\mu\text{m}$ ; des membranes d'ultrafiltration (UF), de  $0,1\mu\text{m}$  à  $0,01\mu\text{m}$  ; des membranes de nanofiltration (NF), de  $0,01 - 0,001 \mu\text{m}$  et des membranes d'osmose inverse (OI) de  $0,001 - 0,0001 \mu\text{m}$ . [17]

Le tableau II.1 montre la classification des membranes, les pressions opératoires de chacune et les flux unitaires caractéristiques.



**Tableau II.1 : Caractéristiques des membranes. [23]**

Paramètres	Classification des membranes			
	Microfiltration (MF)	Ultrafiltration (UF)	Nanofiltration (NF)	Osmose inverse (OI)
Plus petites espèces retenues	Colloïdes micro-organismes	Virus, matière organique polymérisée	Ions divalents, petites molécules organiques	La plupart des espèces dissoutes
Pressions opératoires (bar)	0,2-1	0,1-5	5-15	15-80
Flux unitaires (l/m <sup>2</sup> .h)	100-500	50-200	15-30	15-30

D'après le tableau II.1 les ions bivalents peuvent être retenus par la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI).

#### II.1.4.1.3. Nanofiltration

La nanofiltration est un procédé de séparation effectué sur une membrane semi-perméable par l'application d'une différence de pression qui est la force motrice. Elle couvre un domaine de séparation intermédiaire entre l'Ultrafiltration et l'Osmose Inverse dans la famille des procédés à membranes sous pression. Sa capacité de séparation se situe entre 0,01 - 0,001 µm. Les nanofiltres sont mis en œuvre selon le principe de la filtration tangentielle avec un transfert de matière à travers la membrane dû à un gradient de pression pouvant varier de 10 à 40 bars. La couche active de ces nanofiltres est constituée d'un matériau organique ou inorganique présentant une structure microporeuse avec des diamètres de pores de l'ordre du nanomètre. [28]

Les modules actuellement proposés sont de type tubulaire (Membranes sous forme de tube, jusqu'à 13 mm de diamètre) qui sont généralement constituée d'un matériau minéral tel que la céramique et elles peuvent traiter tout types de produits, ou spiral (Membranes planes roulées en spirale) qui sont généralement constituée d'un matériau organique et ayant un cout relativement moindre. Le choix de la géométrie du module dans le cas d'une utilisation précise se fera en fonction du liquide à traiter et du coût.

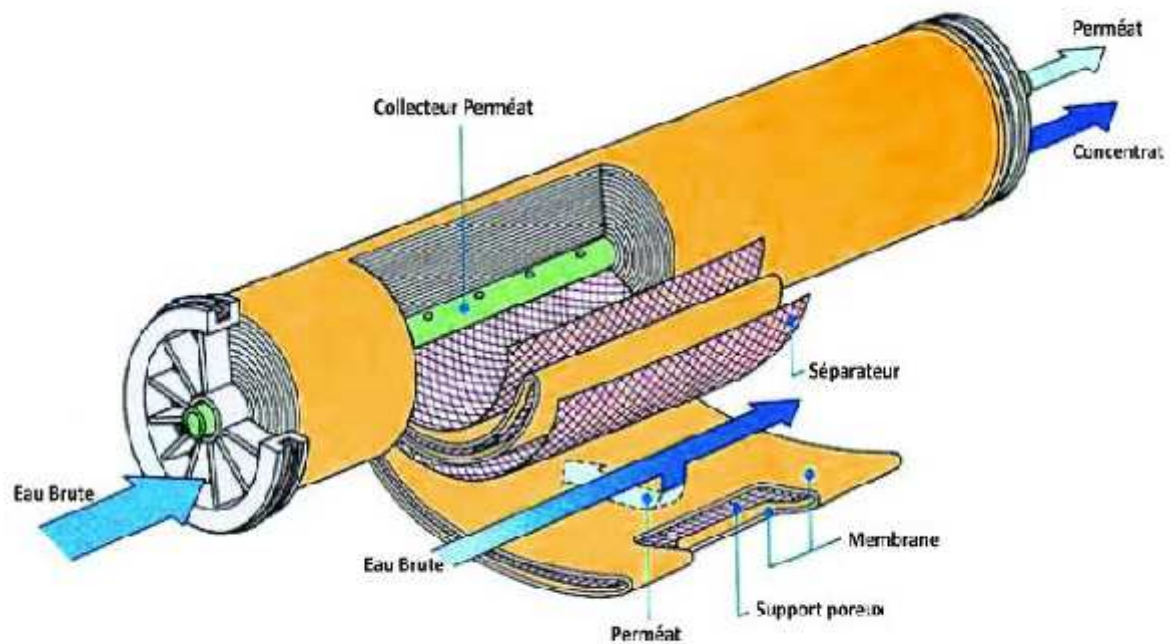
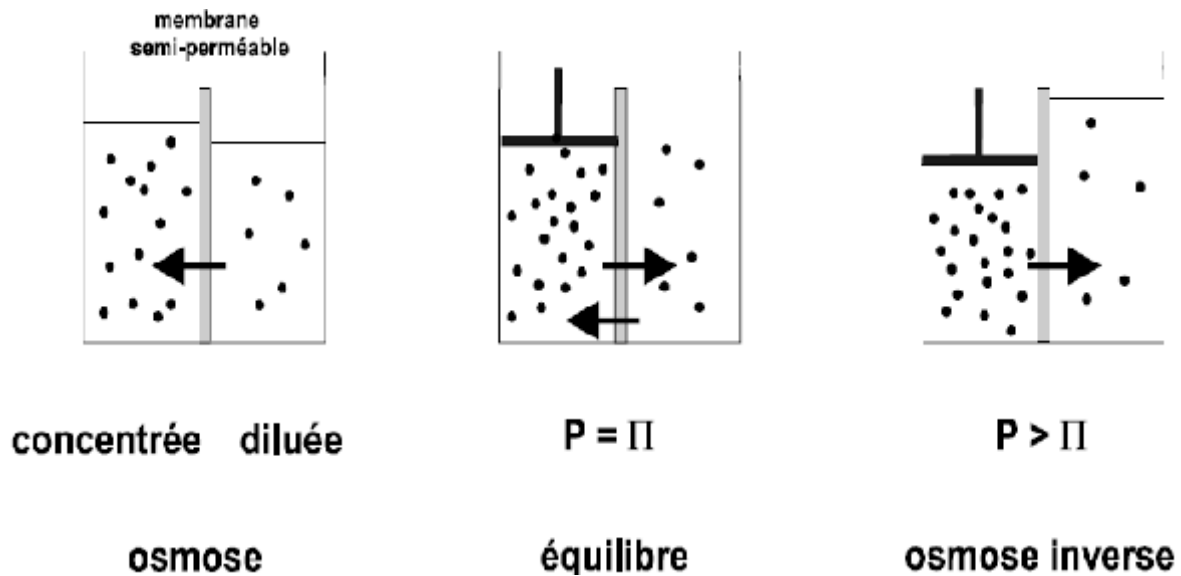


Figure II.3 : Schéma d'une membrane de Nanofiltration.

#### II.1.4.1.4. Osmose inverse

L'osmose est le transfert de solvant à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. Si on considère un système à deux compartiments séparés par une membrane semi-sélective et contenant deux solutions de concentrations différentes, l'osmose se traduit par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée. Si on applique une pression sur la solution concentrée, la quantité d'eau transférée par osmose va diminuer. Avec une pression suffisamment forte le flux d'eau va même s'annuler : cette pression est nommée la pression osmotique  $\Pi$ . Si on dépasse la valeur de la pression osmotique, on observe un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique : c'est le phénomène de l'osmose inverse. [2]



**Figure II.4 :** Schéma du principe de l'osmose inverse. [2]

En osmose inverse les transferts de solvant et de soluté se font par solubilisation - diffusion: toutes les espèces moléculaires (soluté et solvant) se dissolvent à travers la membrane et diffusent à l'intérieur de celle-ci comme dans un liquide sous l'action d'un gradient de concentration et de pression. Le transfert ne dépend donc plus de la dimension des particules mais de leur solubilité dans le milieu membranaire. Les séparations sont donc d'origine chimique et sont liées au pouvoir solvant de la membrane.

Les membranes d'osmose inverse sont assez fine (taille des pores entre 0,001 et 0,0001 $\mu\text{m}$ ) et ne laisse passer que les plus fines molécules, comme les molécules d'eau et certains gaz dissous (dioxyde de carbone). Les grosses molécules sont retenues par la membrane : les sels dissous de calcium et magnésium responsables de la dureté de l'eau ; les oligo-éléments ; les métaux (cuivre, zinc, plomb, cadmium, nickel,.....etc.); les nitrates; les polluants (pesticides, herbicides, phosphates, chlore,.....etc.); les dioxines; les virus et les bactéries et la radioactivité.

#### II.1.4.1.5. Limite des procédés

- Cherté des membranes.
- Colmatage des membranes.
- Coût énergétique élevé par rapport au traitement chimique.
- Durée de vie limitée des membranes, soit par perte de résistance mécanique, ou soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.

#### II.1.4.2. Procédés électro-membranaire

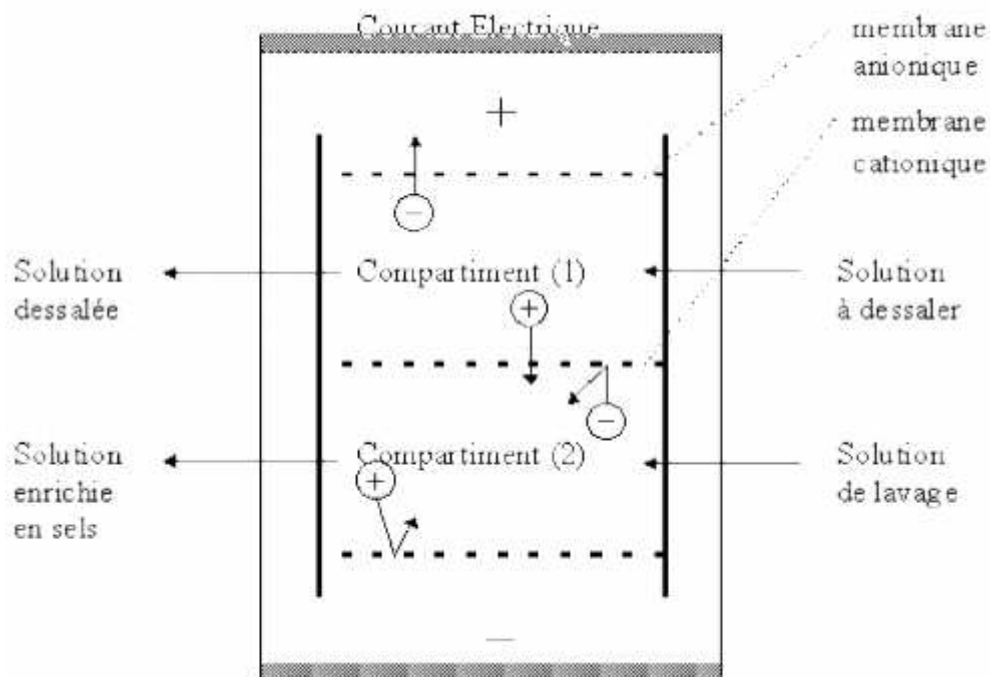
##### II.1.4.2.1. Electrodialyse

L'électrodialyse est une technique qui assure une extraction des ions suffisamment ionisés d'une solution. L'appareil qui l'effectue, un électrodialyseur, est composé de nombreux

compartiments et de membranes alternativement anioniques et cationiques. Lors de l'action du champ électrique, la membrane anionique autorise le passage des anions et la membrane cationique laisse franchir les cations. [31]

Les cations sortent du premier compartiment en franchissant la membrane cationique et sont bloqués dans le deuxième compartiment par la membrane anionique. Les anions migrent dans le sens inverse du courant électrique, ils sortent aussi du premier compartiment en migrant par la membrane anionique et sont bloqués par la membrane cationique.

Ce qui explique que le premier compartiment a sa concentration en sel dissous qui diminue. C'est donc un compartiment de dilution. Le deuxième compartiment se voit augmenter en sels dissous. C'est alors un compartiment de concentration. Un compartiment est en dilution, l'autre en concentration, l'autre en dilution, l'autre en concentration et ainsi de suite. Une électrode à chaque extrémité de l'appareil assure le passage du courant. Les membranes alternativement anioniques et cationiques séparent les compartiments. Les substances non ionisées qui sont dissoutes dans la solution a sa teneur qui reste la même, car le courant électrique n'a aucune influence.



**Figure II.5 : Principe de l'électrodialyse. [31]**

#### II.1.4.2.2. Limite du procédé

- Le rendement total de l'électrodialyse peut être abaissé par des fuites électriques se produisant au niveau de l'empilement des membranes

- Au cours d'un transfert ionique prolongé au travers des membranes échangeuses d'ions, des phénomènes abaissant les performances de l'électrodialyse peuvent se produire (baisse du rendement, accroissement de la résistance électrique) et provoquer une altération irréversible des membranes. L'entretien des membranes est donc assez contraignant.
- L'élimination des sels a un rendement d'environ 45 % par passe, il faut donc plusieurs passes.

## II.2. Procédés biologiques

C'est des procédés représentant une alternative peu coûteuse aux procédés physico chimique éliminant les métaux lourds des eaux épurées, ils sont basé sur les capacités de bioaccumulation (biosorption) en métaux de divers espèces biologiques. Parmi ces espèces biologiques, nous citons les bactéries, les algues les champignons et les levures.

Dans notre travail, nous allons élucider les techniques de biosorption des métaux lourds par ces différentes espèces biologiques. Cette étude fait l'objet du chapitre III.

## Conclusion

Il existe plusieurs procédés physico-chimiques qui traitent les effluents chargés en éléments traces métalliques, tels que la précipitation chimique, le charbon actif, l'osmose inverse, la nanofiltration, l'échange d'ions, et les procédés électromembranaires. Ces systèmes de traitements sont très efficaces mais en raison de leur cout élevés et la complexité de leur mise en œuvre, leur emploi est réduit.

Actuellement, les recherches se sont orientées vers des procédés biotechnologiques, utilisant des microorganismes tels que les bactéries, les algues, les levures et les champignons pour l'élimination des métaux lourds présents dans les effluents, en considération qu'ils sont prometteurs, économiques, préservent l'environnement et simples en gestion.

# Chapitre III

## Techniques de biosorption des métaux lourds par les micro-organismes

## Introduction

Les recherches menées pour trouver un moyen plus économique et plus respectueux de l'environnement et qui élimine efficacement les métaux lourds, ont conduit les chercheurs à s'intéresser aux procédés biotechnologiques basés sur la capacité que possède certain micro-organismes à accumuler les éléments traces métalliques.

De nombreux micro-organismes tels que les algues, les levures, les champignons et les bactéries ont été étudié et examinées pour voir leurs capacités de biosorption des métaux lourds, et les résultats donnés sont très encourageants, ces biosorbants différent selon leurs structure et leurs spécificité, en effets certain d'entre eux peuvent accumuler les métaux lourds sans priorité spécifiques, alors que d'autres ne peuvent accumuler qu'un seul type de métal.

Notre travail portera sur les techniques de biosorption des métaux lourds par ces micro-organismes.

### III.1 La biosorption

La biosorption est un phénomène complexe où les espèces métalliques se déposent sur le biosorbant au moyen de différents mécanismes de sorption. En effet, les ions métalliques peuvent se fixer à la biomasse par différents mécanismes physicochimiques, dépendant de la nature de la biomasse et des conditions environnementales. Ces mécanismes par lesquels les ions métalliques se fixent à la biomasse font intervenir le plus souvent des liaisons covalentes, des réactions d'oxydoréduction, de la précipitation ou une combinaison de ces différents procédés.

#### III.1.1 Les principaux biosorbants

Il existe un grand nombre de biosorbant différents afin d'extraire les métaux lourds présents dans les eaux résiduelles. Cependant, seuls les biosorbants avec une grande capacité et sélectivité d'adsorption peuvent être considérés et utilisés dans un grand processus industriel. Les matériaux biologiques utilisés sont des algues, des bactéries, des champignons, des levures, des plantes et des adsorbants bon marché : sciure de bois, noix de coco, charbon, bois, épis de palmier, noyaux d'olives, etc.

L'extraction des ions métalliques par des cellules vivantes et mortes consiste en deux différents modes. Le premier mode est indépendant de l'activité métabolique de la cellule. Il implique une liaison des ions métalliques au niveau de la surface de la membrane cellulaire et du matériel extracellulaire. Ceci fait référence à une extraction passive, une biosorption. Le second mode est l'extraction du métal dans la cellule à travers la membrane cellulaire et est dépendant du métabolisme cellulaire. Ceci fait référence à une extraction active, à une bioaccumulation. [12]

#### III.1.2 Biosorption des métaux lourds par les bactéries

La connaissance des propriétés de surfaces des bactéries est une étape nécessaire à la compréhension du rôle joué par les bactéries dans les différents processus auxquels elles participent. Pour cela il faut s'intéresser à la géométrie des cellules, la structure de leur paroi,

leur capacité à échanger des protons ou à retenir des cations, leur propriété d'hydrophobie ainsi que leur charge de surface.

### III.1.2.1 Structure et géométries des bactéries

On trouve dans le sol de nombreuses espèces bactériennes qui se distinguent les unes des autres par leur morphologie, leur composition chimique, leur mode de vie et de nombreux autres facteurs, comme leur fonction dans un écosystème. Les morphologies bactériennes peuvent être très variées. Les cellules peuvent être courtes, pratiquement sphériques (coques) ou allongées (bacilles). Les bacilles sont essentiellement des cylindres à extrémités hémisphériques mais on en connaît aussi à extrémités fines, pointues (formes en fuseau) ou au contraire planes (bacilles dits « à bouts carrés»). Certains corps bacillaires sont incurvés ou spiralés.

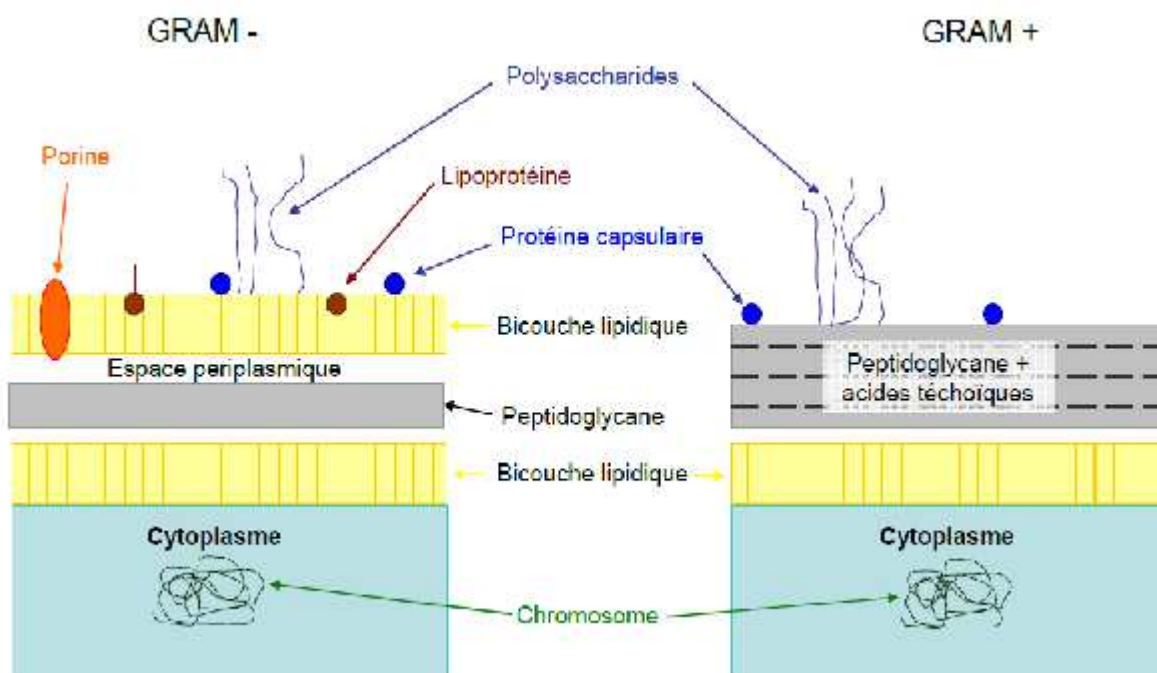
Afin de se protéger des variations de l'environnement (pression osmotique, température, teneur en oxygène, eau...) les bactéries ont développé une paroi cellulaire particulière. La paroi est une structure rigide et résistante qui entoure le cytoplasme et sa membrane et lui donne sa forme.

Malgré les variations structurales, la paroi des bactéries contient une molécule originale, le peptidoglycane. Celui-ci constitue une structure très rigide autour de la cellule, c'est un véritable exosquelette responsable de la forme des bactéries. Ce réseau est composé de chaînes de glycanes reliées entre elles par des chaînons peptidiques. La densité du réseau de peptidoglycane (PG) permet de distinguer deux types de bactéries : les bactéries à Gram positif et les bactéries à Gram négatif.

La paroi des bactéries à Gram positif est principalement constituée de peptidoglycane qui constitue un réseau épais, il s'y ajoute également d'autres constituants, notamment des grandes chaînes de polymères secondaires. Les acides sont associés au réseau de peptidoglycane et atteignent la surface externe et constituent des antigènes importants.

La paroi des bactéries à Gram négatif apparaît hétérogène. On distingue une couche interne et une membrane externe, séparées par un espace périplasmique. La couche interne contient du peptidoglycane qui recouvre la membrane cytoplasmique et dont la structure est comparable à celui des bactéries à Gram positif. Toutefois, il ne contient jamais d'acides téichoïques. Il est le squelette de l'enveloppe et il joue un rôle essentiel pour l'intégrité cellulaire. L'espace périplasmique contient des lipoprotéines qui relient la membrane externe au peptidoglycane et qui participent à la cohésion de la paroi. La membrane externe est constituée d'une double couche phospholipidique dans laquelle flottent des lipopolysaccharides (LPS) et des protéines. Les lipopolysaccharides sont des molécules complexes jouant un rôle important dans les propriétés antigéniques et dans le pouvoir pathogène (endotoxine). Cette membrane externe constitue une barrière qui protège la bactérie mais qui ne s'oppose pas au passage de toutes les molécules. Sa perméabilité est assurée par des protéines membranaires (les porines). [8]





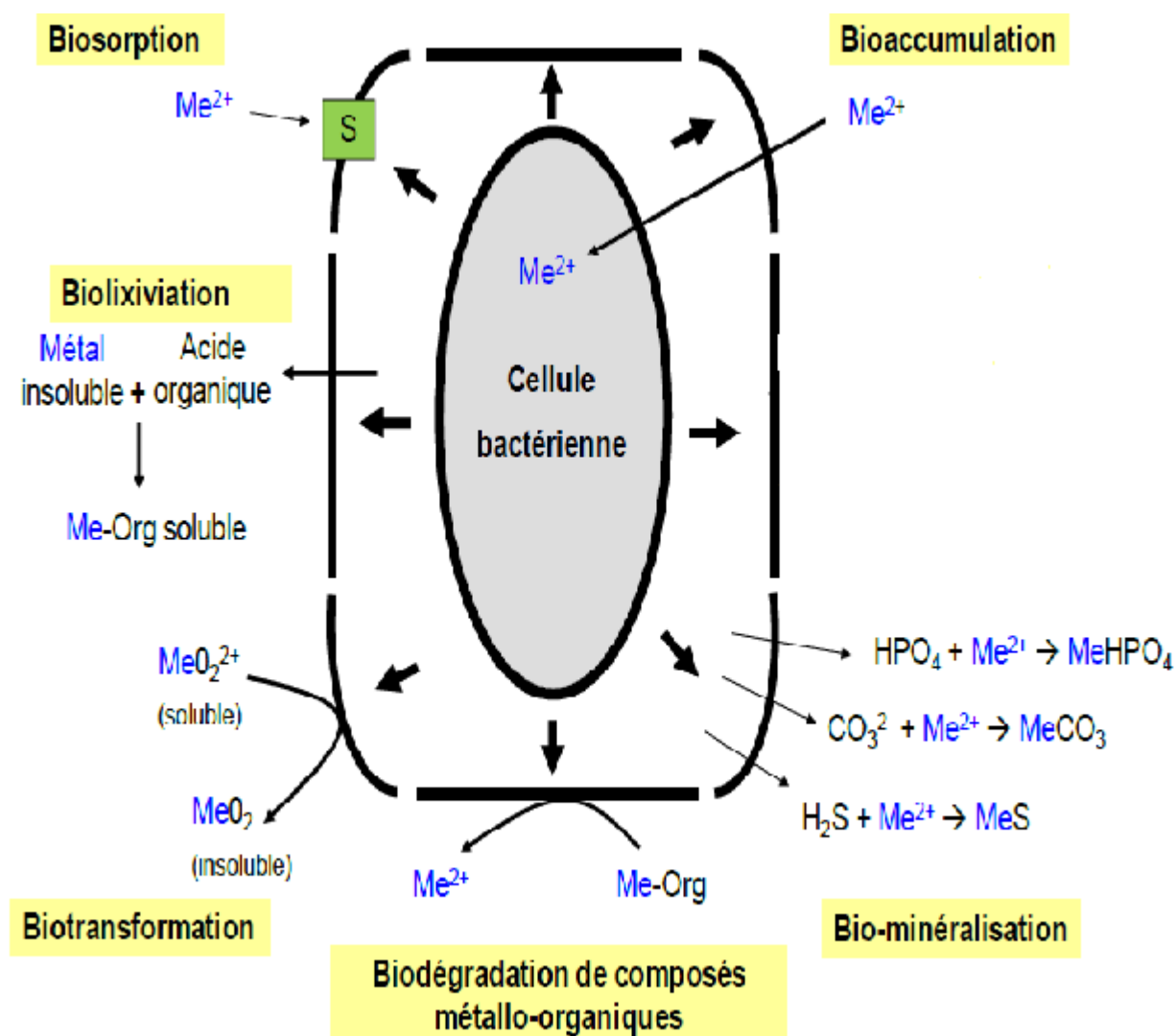
**Figure III.1 :** Schématisation des deux types de parois cellulaires bactériennes à Gram positif et négatif. [8]

### III.1.2.2 Réactivité des bactéries vis à vis des métaux

Les bactéries, peuvent interagir avec les métaux via différents mécanismes. On peut observer une transformation des métaux par des processus d'oxydation/réduction. Ces modifications modifient généralement la toxicité et la mobilité du métal d'origine.

Les métaux peuvent également être accumulés par des phénomènes d'adsorption passive (indépendante du métabolisme) et donc de l'état physiologique des cellules (vivantes ou mortes), ils sont rapides et réversibles, Ils ont lieu à l'interface cellule/solution et mettent en jeu des mécanismes tels que l'échange ionique, la complexation de surface ou la précipitation. Elles peuvent aussi être accumulés par transport actif à l'intérieur de la cellule (dépendante du métabolisme) et sont donc spécifiques à chaque souche bactérienne.

Il a également été observé la production par les microorganismes de substances telles que des composés organiques ou des sulfides, par exemple, qui modifient la solubilité, et donc la mobilité des métaux. De plus, de par leur participation aux cycles biogéochimiques, les microorganismes modifient les caractéristiques de la matière organique dans leur environnement, ce qui peut modifier le comportement des métaux via des mécanismes de chélation ou complexation. Enfin les bactéries peuvent influencer de manière indirecte la mobilité des métaux par des modifications du milieu, par exemple par acidification. Ces différents mécanismes sont résumés dans la Figure III.2. [14]



**Figure III.2** : Schématisation des interactions entre métaux et bactéries. [14]

### III.1.2.3 Exemple d'expérience effectuée sur la capacité d'accumulation des métaux lourds par les bactéries

Plusieurs expériences d'adsorption des métaux lourds ont été entreprises avec des bactéries (Streptocoques, Staphylocoques, Bacilles, Escherichia coli, Pseudomonas...etc.). Les chercheurs biologistes L.O. Odokuma et A.E Abah ont mené une expérience pour la dépollution d'un fleuve tropical. Ils ont étudié la bioaccumulation de trois (03) métaux lourds Pb, Zn et Cd, par trois (03) bactéries : Bacille, Staphylocoque et Pseudomonas. [25]

Les niveaux de métaux lourds dans les eaux de fleuve étaient : Pb (0,01 à 0,02mg/L), et le Zn (0,01 à 0,07mg/l), et dans le sédiment : Pb (0,03 à 0,07mg/L), Cd (0,001 à 0,009 mg/l) et le Zn (0,27 à 1,27mg/L). Le pourcentage d'accumulation des métaux lourds par Bacillus, Staphylocoque et les pseudomonas après 24h d'exposition aux métaux lourds

étaient respectivement : cadmium (68.6%, 58.4% et 28.3%), Pb (91.6%, 68.1% et 52.9%) et Zn (71.6% 72.1% et 77.0%). Les potentiels de bioaccumulation des trois bactéries ont indiqué que le bacille présente le potentiel le plus élevé pour le cadmium et le plomb, suivi de Staphylococcus, tandis que les pseudomonas montraient le moindre potentiel.

#### ✓ **Récapitulation**

Ces résultats ont montré effectivement la plus grande capacité d'absorption des métaux lourds par les bactéries. La biomasse microbienne est l'un des matériaux de biosorption efficace pour l'élimination des métaux lourds dans les rejets urbains. [32]

### **III.1.3 Biosorption des métaux lourds par les champignons**

Les champignons sont des organismes eucaryotes pluricellulaires ou unicellulaires. ils sont immobiles et se nourrissent par l'absorption des molécules organiques directement dans le milieu. . Leurs hyphes, pourvues d'une paroi chitineuse ou cellulosique est la zone de contact entre les champignons et le milieu extérieur et les champignons, c'est grâce a elle qu'elle adsorbe les métaux lourds.

#### **III.1.3.1 Structure de la paroi des champignons**

La paroi présente 20 à 30% du poids sec du mycélium. Elle a une taille qui varie en fonction de l'endroit. Elle a une structure multicouche avec 80% de polysaccharides (chitine et glucane). La composition peut varier en fonctions des espèces et des conditions environnementales. Les polysaccharides sont organisés en microfibrilles, elles sont cimentées entre elles par d'autres polysaccharides.

Les microfibrilles sont composées de chitine qui est spécifique a la paroi des champignons et des levures. La chitine est une molécule de la famille des glucides, et de formule  $(C_8H_{13}NO_5)_n$ . Elle peut former des chaînes ionisables permettant de fixer les éléments métalliques. C'est pour cela quelle est utilisé comme adsorbant pour capter les métaux lourds.

#### **III.1.3.2 Réactivité des champignons vis à vis des métaux**

L'absorption des métaux lourds par les champignons est conditionnée par de nombreux facteurs physico-chimiques tels que le pH, la température, la matière organique, la nature des cations et des anions, La forme chimique du polluant, sa concentration, ses interactions possibles avec d'autres éléments constituent des paramètres essentiels déterminants l'interaction entre les métaux lourds et les champignons. [3]

Les champignons absorbent des métaux lourds en deux phases, actives et passives, dépendantes ou indépendantes du métabolisme. [12]

La fixation directe des métaux par les champignons se produit au niveau des parois grâce à la chitine qui portent de nombreux groupement anioniques qui sont un véritable piège pour les cations métalliques.

L'accumulation des métaux lourds se fait aussi grasse à des biomasses mortes, en effet les expériences faites par Tobin et al, qui consistaient a utilisé la biomasse morte de Rizopus, pour éliminer le cuivre, et ils ont trouvé une accumulation de 210 mmol De  $Cu^{2+}$  par Kg de matières sèches, se qui est un résultat très prometteurs.

Il existe plusieurs champignons qui ont la capacité d'accumuler les métaux lourds parmi eux ont cite : R.Arrhizus, Aspergillus sp, Pleurotus Ostreratus, P.Chrysogenum, Penicillium sp, ainsi que les levures.

### III.1.3.3 Exemple d'une étude expérimentale effectuée sur la capacité d'accumulation des métaux lourds par Penicillium expansum

Une expérience a été menée par Behrouz Eshghi Malayer sur des Penicillium expansum (champignons microscopique), en les exposants à plusieurs milieux ayants différentes teneurs en métaux lourds.

Des boues industrielles ont été utilisées comme contaminant du milieu de culture, sa teneur en métaux lourds est représentée dans le tableau suivant :

**Tableau III.1 : Teneur en métaux lourds des boues utilisées**

Métaux	Teneur en métaux lourds (ppm)
Fe	60800
Zn	22300
Ni	7700
Cu	4060
Cr	25000
Cd	150
Somme des métaux lourds	120010

Les analyses comparatives entre des teneurs en métaux lourds de Penicillium expansum croissant sur un milieu liquide contenant du malt, et de 2 autres milieux contenant du malt mais enrichis avec 100 g/l et 250 g/l de boue montrent que ce mycélium est capable d'accumuler des quantités importantes de métaux lourds (Cr, Cu, Ni...), et les accumulations varient en fonction du métal considéré.

Il a constaté que la teneur en chrome de Penicillium expansum poussant sur le milieu avec 250 g/l de boue atteint 65,3 ppm ce qui correspond à plus de 65 fois la teneur du champignon qui pousse sur un milieu contenant 100 g/l de boue et 217 fois plus de la teneur de celui qui a poussé sur le milieu témoin.

La teneur de cuivre accumulée par ce champignon ayant poussé sur le milieu 'pollué' (250 g/l) peut atteindre 17303 ppm, ce qui correspond à plus de 1 600 fois la teneur moyenne du témoin. La teneur en cadmium atteint 11 ppm, soit à peu près 7,3 fois celles du témoin.

#### ✓ Récapitulation

Les résultats de cette expérience montrent que certains champignons procèdent d'une grande capacité pour accumuler les métaux lourds et leur utilisation pour l'élimination des métaux lourds présents dans les effluents serait une alternative efficace et moins coûteuse que les procédés physico-chimiques.

### III.1.4 Biosorption des métaux lourds par les microalgues

#### III.1.4.1 Caractérisation des microalgues

Les algues proprement dites ont presque une distribution universelle dans les masses d'eau convenablement éclairées, qu'elles soient douces ou salées. Elles constituent en réalité un vaste ensemble hétérogène d'embranchements très distincts les uns des autres et n'ayant entre eux que peu de caractères communs. On distingue, en effet, les rhodophytes, les chromophytes, les chlorophytes et les cyanobactéries. Elles forment un ensemble d'organismes très divers, de structure et de taille variées. Certaines algues unicellulaires ne dépassent pas 2-3  $\mu\text{m}$  de diamètre (microalgues) alors que d'autres peuvent atteindre et même dépasser 30-50 m de long (macroalgues). Bien que surtout abondantes dans les milieux aquatiques (mer et eaux douces), elles sont susceptibles de vivre dans des différentes conditions écologiques. Très diverses également par leur morphologie et le degré de complication de leur structure, on peut, en outre, rencontrer parmi elles tous les types possibles de reproduction sexuée et de cycle de développement.

#### III.1.4.2 Caractères biochimiques des microalgues

Les microalgues se caractérisent par une paroi cellulaire de nature pecto-cellulosique qui protège la cellule de son environnement et une membrane plasmique qui se compose principalement de 40% de lipides (Phospholipides; Glycolipides) et de 60% de protéines (intra- membranaires et périphériques) et accessoirement de glucides (figure III.3). [5]

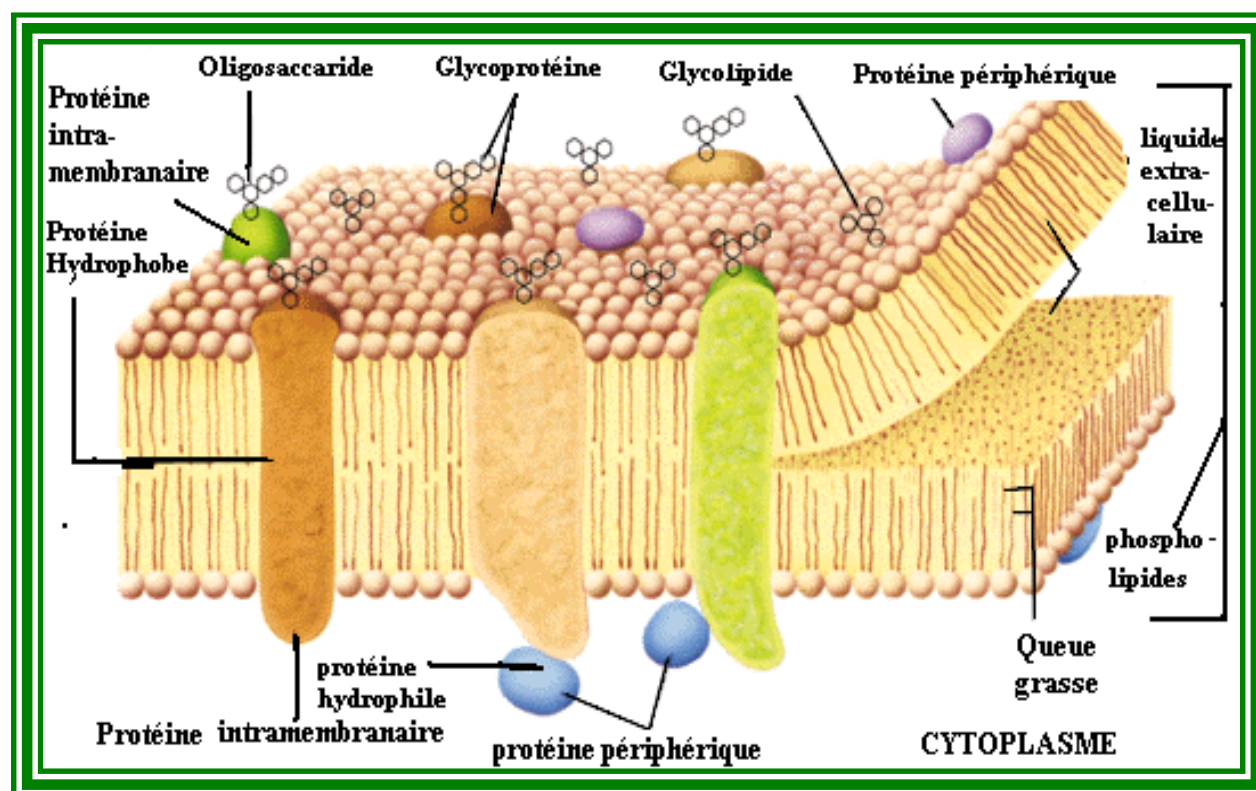


Figure III.3 : Structure de la membrane plasmique. [5]

### III.1.4.3 Potentiel de la membrane

La membrane plasmique détermine une différence de potentiel électrique entre le milieu extracellulaire et le cytoplasme. Ce dernier porte une charge négative par rapport au liquide extracellulaire, car les anions et les cations sont inégalement répartis entre les deux milieux. La différence de potentiel électrique existant de part et d'autre d'une membrane, appelée potentiel de membrane, varie entre  $-50$  et  $-200$  mv selon le type de cellule. Le potentiel de membrane se comporte comme une pile, et il influe sur le passage de toutes les substances chargées à travers la membrane, favorisant l'entrée des cations et la sortie des anions : les ions diffusent suivant leur gradient électrochimique, un gradient qui combine l'influence de la force électrique (potentiel de membrane) et celle de la force chimique (gradient de concentration). La plus grande partie des échanges trans-membranaire se fait par un transport passif, qui ne nécessite aucune dépense d'énergie de la part de la cellule, et il se produit même si la cellule est morte : diffusion passive et diffusion facilitée (figure III.4). [11]

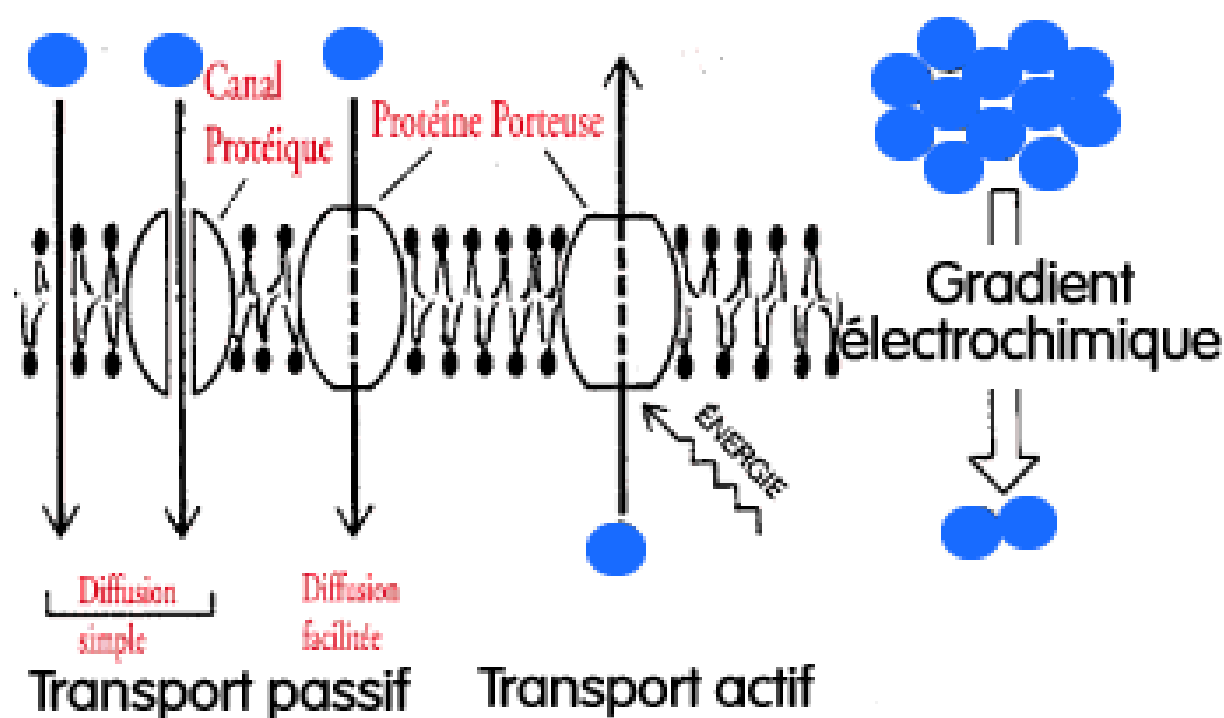


Figure III.4 : Transport passif et transport actif. [11]

#### III.1.4.3.1 Diffusion simple

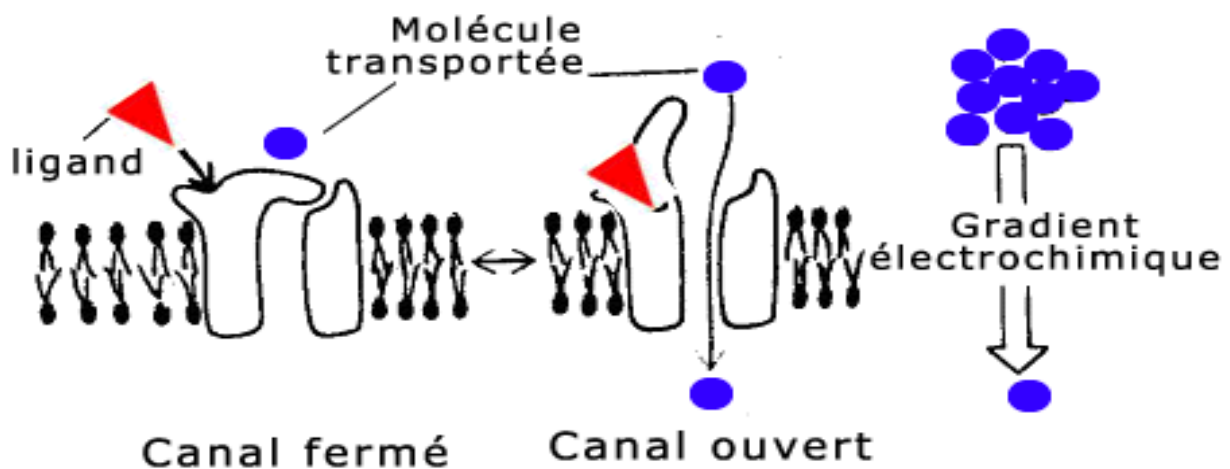
C'est le processus par lequel une substance passe librement sans l'aide d'une protéine de transport, d'un compartiment à un autre au travers d'une membrane sous la seule action des forces thermodynamiques ou à travers des canaux ioniques à ouverture contrôlée. Le flux à travers la membrane est proportionnel au gradient électrochimique (= potentiel électrochimique). C'est le cas des petites molécules comme l'eau, l'oxygène ou le gaz carbonique et des substances solubles dans les gras.

### ➤ Canaux ioniques à ouverture contrôlée

Ils existent des canaux protéiques qui normalement sont fermés. Ils ne s'ouvrent que de manière provisoire dans des conditions particulières. En s'ouvrant, ces canaux laissent passer un ion ou un groupe d'ion particulier. On en distingue deux types :

- **Canaux réglés par le ligand**

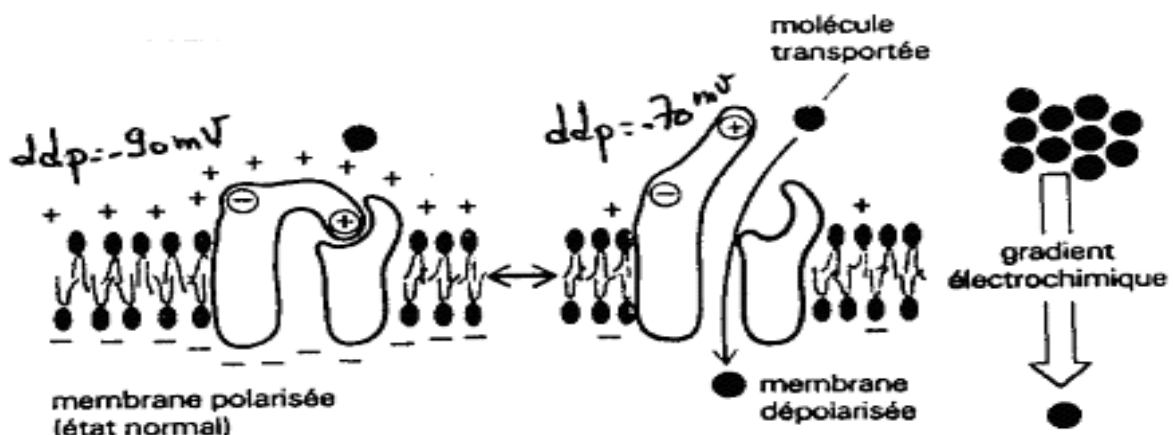
Ils ne permettent le passage des ions dans le sens du gradient de concentration qu'après la fixation du ligand (figure III.5).



**Figure III.5 :** Canaux ioniques à ouverture contrôlée par le ligand. [11]

- **Canaux réglés par la tension**

Ils ne permettent le passage des ions dans le sens du gradient de concentration qu'après une petite variation de la différence de potentiel ( $ddp$ ) de la membrane (figure III.6).



**Figure III.6 :** Canaux ioniques à ouverture contrôlée par la tension. [11]

### III.1.4.3.2 Diffusion facilitée

Elle concerne la perméabilité de diverses molécules (oses, ions, acides aminés) qui passent à travers la membrane plasmique sous l'effet du gradient électrochimique. Ces substances sont prises en charge par des protéines porteuses (=, qui les délivrent à l'intérieur de la cellule.

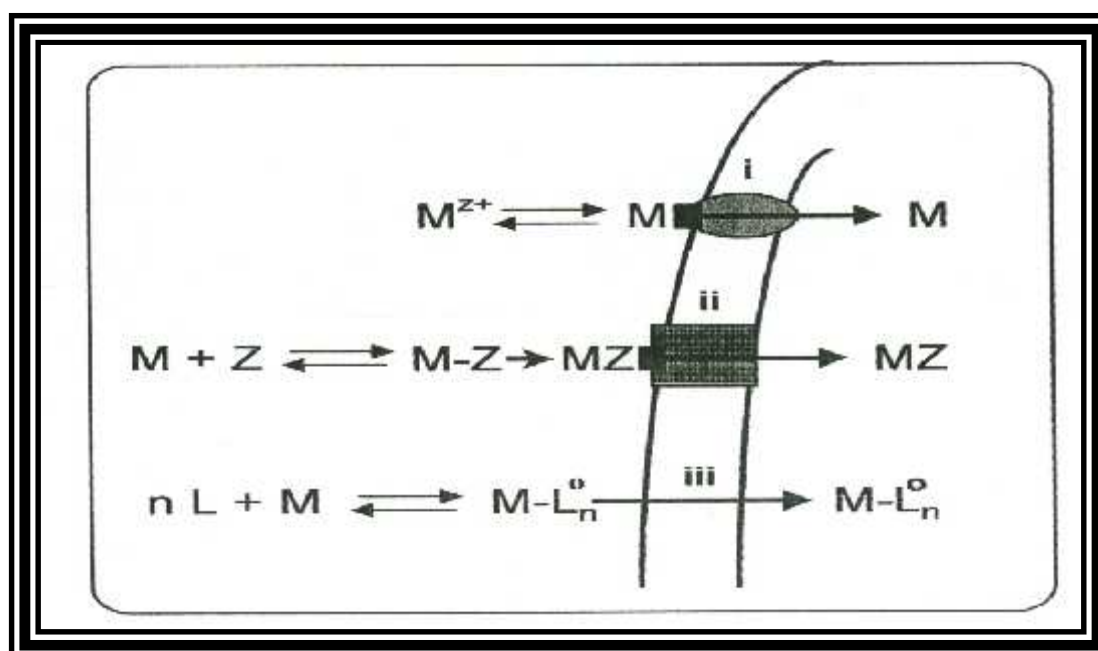
### III.1.4.4 Mécanisme de bioaccumulation des métaux lourds par les microalgues

Trois mécanismes de prise en charge des métaux ont été identifiés pour les algues [6] :

-Transport facilité du cation, impliquant soit un transporteur trans-membranaire protéique, soit un canal trans-membranaire (figure III.7, voie i) : C'est la voie qui prédomine, aussi bien pour les métaux essentiels (pour lesquels, il existe des systèmes de transport facilité conçus pour assurer et/ou contrôler la prise en charge de ces oligo-éléments nutritifs essentiels) que pour les métaux non-essentiels comme le cadmium (Cd) ou le plomb (Pb), qui réussissent à "tromper" les systèmes de transport cationique présents à l'interface membranaire.

-Transport facilité d'un complexe métallique anionique, impliquant un transporteur d'anions relativement peu sélectif (figure III.7, voie ii) : c'est un transport "accidentel", qui sert normalement à transporter les éléments essentiels, et il peut s'accommoder non seulement du ligand libre Z, mais également du complexe M-Z. Ce transport offre donc au métal une voie additionnelle pour atteindre l'intérieur de la cellule.

-Transport passif par simple diffusion d'un complexe métallique neutre (fig III.7, voie iii) : ces complexes peuvent traverser les membranes biologiques directement, sans devoir emprunter les systèmes (canaux) impliqués dans le transport membranaire des métaux essentiels comme le cuivre (Cu) et le Zinc (Zn).



**Figure III.7 :** Bioaccumulation de métaux par des organismes aquatiques [6].



### III.1.4.5 Exemple d'une étude expérimentale effectuée sur la capacité d'accumulation des métaux lourds par les micro-algues

Une étude expérimentale effectuée à l'école nationale supérieure d'hydraulique par DERIAS Houda sur l'élimination des métaux lourds par différentes espèces algales comportant plusieurs essais, parmi eux les essais de biosorption du Zinc et du cadmium effectués pour trois cultures algales différentes : culture N°1 (Scenedesmus, Chlorelles et Diatomées), culture N°2 (Chlorelles), et culture N°3 (Scenedesmus). Tout en tenant compte des principaux paramètres influent sur la biosorption des métaux lourds, tel que la concentration en métal, la concentration de la biomasse algale, le pH et la température en effet pour ce travail il a été retenu les paramètres suivants :  $T^{\circ} = 18^{\circ} - 22^{\circ}$ ;  $pH = 6,5-7,5$ .

Il ressort de cette étude que la culture algale N°1 qui est un mélange de trois espèces algales (Chlorelles, Scenedesmus et Diatomées) présente une grande capacité de biosorption vis-à-vis du zinc (70% à 84%) et le taux de fixation varie entre 40% et 48% pour les chlorelles et 36% à 50% pour les scenedesmus.

Pour le cadmium, les scenedesmus semblent plus tolérantes vis-à-vis de cet élément toxique, dont les taux de fixation varient entre 73%-81%. Et les chlorelles fixent modérément le cadmium (46%- 55%). Enfin la culture algale N° 1 composée de 52% scenedesmus, présente également une affinité pour le cadmium dont le taux de fixation varie de 60% à 75%.

#### ✓ Récapitulation

Les résultats de ces essais montrent que les micro-algues possèdent une grande capacité pour accumuler les métaux lourds, et cela dépend du type d'espèce algale et le type de métal qu'on veut éliminer. Leur utilisation pour l'élimination des métaux lourds présents dans les effluents serait une alternative efficace et moins coûteuse que les procédés physico chimique.

#### Conclusion

Au terme de ce chapitre, il vient de conclure que les procédés biotechnologiques se basent sur le pouvoir bio-accumulateur que possède certains micro-organismes vis-à-vis des métaux lourds.

Chacun de ces micro-organismes que nous avons pu évoquer au cours de cette synthèse diffèrent selon leurs structures et leurs spécificités, qui déterminent les mécanismes de biosorption de chacun d'entre eux.

La capacité de biosorption des métaux lourds par les micro-organismes dépend du type de métal et sa concentration, du pH, de la température, ainsi que de la concentration des micro-organismes.

## Conclusion générale

Nous avons pu définir au cours de ce travail de synthèse l'origine des éléments traces métalliques, leurs mobilités et les facteurs influençant cette dernière, ainsi que leur toxicité et son incidence sur la santé humaine et l'environnement en général.

En effet, ces métaux lourds peuvent être d'origine géochimique, industrielle, atmosphérique, domestique ou agricole. La mobilité de ces derniers est conditionnée par plusieurs paramètres à savoir : le Ph, le potentiel d'oxydo-réduction, l'humidité, la température et la présence de matière organique.

Par ailleurs, la toxicité de ces éléments traces représente un grand risque non seulement vis-à-vis de l'environnement, mais aussi sur la santé humaine du moment qu'elle peut être source d'un bon nombre de maladies graves tels que les troubles digestifs ainsi que plusieurs cancers.

Cependant, ces fameux éléments, se retrouvent de plus en plus en abondance dans les rejets domestiques ou industriels. Cette problématique nous pousse à songer d'avantage aux moyens les plus efficaces qui pourront être éventuellement adoptés afin de lutter contre leurs effets nocifs. En effet, il existe des procédés de traitement classiques tels que les précipitations chimiques, l'adsorption, les procédés membranaires et les échanges d'ions.

Seulement leurs complexités de mise en œuvre, leurs couts d'investissement très élevés, ainsi que la pollution engendrée par ceux-ci ont poussé les chercheurs à s'intéresser aux techniques biotechnologiques utilisant le pouvoir bio-accumulateurs de certains micro-organismes vis-à-vis des métaux lourds.

Pour comprendre en quoi consistent ces procédés biotechnologiques, la recherche bibliographique s'est focalisée sur l'étude de trois micro-organismes à savoir : les bactéries, les champignons et les micro-algues.

Cette dernière a révélé que ces micro-organismes diffèrent selon leurs structures qui définissent les mécanismes de biosorption adaptés, et leurs spécificités. En effet, certain d'entre eux peuvent accumuler les métaux lourds sans priorité spécifiques, alors que d'autres ne peuvent accumuler qu'un seul type de métal.

Cette capacité de biosorption dépend du type du métal et sa concentration, du pH, de la température, ainsi que de la concentration des micro-organismes.

D'après les résultats des études expérimentales présentées, il s'avère que ces trois micro-organismes mis dans des conditions optimales, possèdent une grande capacité d'accumulation pour les métaux lourds.

Au terme de ce travail de synthèse on peut dire que, les procédés biotechnologiques s'avèrent être une alternative beaucoup moins couteuse en termes d'investissement, facile à mettre en œuvre, et surtout plus respectueuse de l'environnement comparés aux procédés classiques.

Concernant, le domaine de la recherche, cette discipline offre beaucoup de pistes et de perspectives inexplorées auxquelles les chercheurs devraient se pencher.

## Références bibliographiques.

- [1] **E. ADLER** : Boues d'épuration et métaux lourds, revue HEXAGONE, environnement n° 36, Avril / Mai, 2001, P : 27-29.
- [2] **AQUANOSTALGIE** : Osmoseur, Qualité de l'eau en aquariophilie, France, Janv 2007.
- [3] **H. BABICH; G. STOTZKY**: Sensitivity of varies bacteria including actrinomycetes and fungi to cadmium and influence of thon sensitivity, environ, microbial, 1977. P: 681-685.
- [4] **C. BALTZER** : Les métaux lourds dans les boues d'épuration urbaines du BAS-RHIN, mémoire de fin d'étude, DESS " Sciences de l'Environnement " Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1991-1993.
- [5] **A. CAMPBELL et J. B. REECE**, Biologie, adaptation et révision scientifique de Richard Mathieu, 2ème édition, édition De Boeck, 2004. P : 143-159.
- [6] **P.G.C.CAMPBELL**, Interactions between trace metals and organisms: critique of the free-ion activity model, dans A. Tessier et D. Turner (edit.), Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems, Chichester, UK, J.Wiley and Sons Ltd., 1995. P: 45-102.
- [7] **DEGREMENT** : Mémento technique de l'eau, Tome 1, 9ème édition, EDITIONS du cinquantenaire, 1989, P : 146-249.
- [8] **J.P. EUZEBY** : Morphologie et structure des bactéries, Dictionnaire de bactériologie vétérinaire (DBV), Ecole nationale vétérinaire de Toulouse, janvier 2004.
- [9] **M. FERRANDON ; A. Chanel** : Absorption foliaire des aligo- éléments perspectives agricoles, 1989.P : 134.
- [10] **C. JUSTE** : les micropolluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines, ADEME, Paris, 1995, P : 209.
- [11] **H.HILALI**, Perméabilité membranaire, Département de physiologie et thérapeutique, IAV, Hassan II, Rabat, Maroc, 1999.
- [12] **Gadd**: copper adsorption by rhizopus arrhizus, cladosrpium racinae and pericillium italicum, springer, Berlin. 1986. P: 84-90.
- [13] **M.C.GIRARD**, sols et environnement, cours, exercices et étude des cas, édition DUNOD, Paris, 2005. P : 804.
- [14] **M. LEDIN**: Accumulation of metals by micro-organisms-processes and importance for soil systems, Earth science, reviews, 2000. P: 1-31.
- [15] **L. LEVESQUE** : Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales rapport N° 6, le Cuivre, le Chrome et le Nickel, Office International de l'Eau, 1979. P: 198.

[16] **LEWATIT** : Echangeurs d'ions, résines absorbantes et catalyseurs destinés au traitement de l'eau et de solutions diverses, à l'épuration d'eaux résiduelles et à la chimie, Ed Bayer, Lewatit, n°10, 1992. P : 20.

[17] **R. LETTERMAN**. Membranes, IN: Water Quality and Treatment, Mc Graw-Hill Handbooks. Fifth Edition, American Water Association, New-York, 1999.

[18] **J. LIONS** : étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt : expérimentation, études in situ et modélisation, thèse de doctorat. Ecole National Supérieure des mines de paris, France, 2004. P : 248.

[19] **B. LOMBI , WENZEL W.W., ADRIANO D.C.** Arsenic-contaminated soils: I. risk assessment, chap 33, in Remediation engineering of contaminated soils, D.L. Wise, D.J. Trantolo, E.J. Cichon, H.I. Inyang and U. Stottmeister editors, Dekker, New York, 2000, P: 715-738.

[20] **A.MAUREL** : Techniques séparatives à membrane, Considérations théoriques, Traité génie des procédés, Tech de l'ingénieur, J 2790, vol J3, 1993.

[21] **F. MEINCK** : Les eaux résiduelles industrielles, 2<sup>ème</sup> édition, Edition MASSON, Paris, 1977.

[22] **G. MIQUEL** : Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, rapport du sénat français, France, Avril 2001. P: 100-261.

[23] **M.O. MIZIER**. Les membranes : une solution à bien des problèmes. L'Eau, l'Industrie, les Nuisances. 1998, N°211, P: 25-33.

[24] **J.O. NRIAGU, J.M. PACYNA**: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, nature 333, 1988. P: 134-139.

[25] **L.O.ODOKUMA, A.E.ABAH**: Heavy metal biosorption by three bacteria isolated from a tropical river, African Global journal of environmental sciences, Vol 2, N°2, 2003. P: 98-101.

[26] **C. OEHME** : Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de galvanoplastie", Ed "Oberfläche-Surface", Lewatit, n°6, 1971. P : 18.

[27] **P. PERRONO** : les micropolluants métalliques et les sols amendés par des boues résiduelles urbaines, mémoire D.U.E.S.S, université Picardie, Amiens, 1999.

[28] **P.Y. PONTALIER ; A. ISMAIL ; M. GHOUL** : Etude de l'influence des conditions opératoires sur la séparation sélective des ions par des membranes de nanofiltration, Cahier scientifique IAA, 1995. P : 642-646.

[29] **M. Prasard; J. Hagemeyers**: heavy metal stress in plant from molecules to ecosystem spongers, 1999.P: 401.

[30] SETRA, pollution des sols et des végétaux à proximité des routes, note d'information, Economie, Environnement, Conception 73, Décembre 2004, P : 1-12.

[31] J. VIOLLEAU : Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant : application au lactosérum, thèse pour l'obtention de grade de docteur de l'institut National polytechnique, spécialité : sciences des agro-ressources, Toulouse, Dec 1999. P: 122.

[32] B.VOLESKY, Z.R.HOLAN, Biosorption of heavy metals, Biotechnol, Prog, 1995. P: 235-250.