

**EFFECT OF THE PRESENCE OF CO-IONS ON THE
KINETICS OF BIOSORPTION OF CADMIUM FROM
AQUEOUS SOLUTIONS BY SOLID ACTIVATED
SLUDGE: EXPERIMENTAL STUDY AND MODELING**

**EFFET DE LA PRESENCE DE CO-IONS SUR LA
CINETIQUE DE BIOSORPTION DU CADMIUM EN
SOLUTION AQUEUSE PAR UNE BOUE ACTIVEE
SOLIDE: ETUDE EXPERIMENTALE ET
MODELISATION♦**

Houcine Benaïssa*, Mohamed-Amine Elouchdi

*Laboratoire de Matériaux Sorbants et Traitement des Eaux,
Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen,
B.P. 119, 13000 Tlemcen, ALGERIE*

*Corresponding author: ho_benaïssa@yahoo.fr

Received: 05/03/2008

Accepted after revision: 28/03/2008

Abstract: Our previous work has shown that dried activated sludge has the aptitude to remove important quantities of cadmium ions from simple synthetic aqueous solutions. In continuation, the present study describes the results of the experimental investigation and modelling of the influence of the different co-ions presence such as: cations (Na^+ , K^+ and Ca^{2+}) and anions (Cl^- , SO_4^{2-} and CO_3^{2-}), at various initial concentrations, on

♦ Paper presented at the fifth edition of: "Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée – COFrRoCA 2008", 25 – 29 June 2008, Bacău, Romania.

cadmium biosorption kinetics by dried activated sludge, in batch conditions at 25 °C and natural initial pH of solution. The choice of these ions has been made because of their permanent presence in industrial wastewaters. As results obtained, the presence of these co-ions in solution was found to inhibit the uptake of cadmium by dried activated sludge at different degrees. Na^+ and Cl^- ions have no significant/weak effect. For K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} and CO_3^{2-} ions, the effects ranged from an inhibition of cadmium by K^+ , CO_3^{2-} and SO_4^{2-} ions to a weak inhibition by Ca^{2+} ions. The results also showed that the kinetics of biosorption of cadmium by dried activated sludge was described by a pseudo-second order rate model.

Keywords: *biosorption, cadmium, dried activated sludge, kinetics, effect of co-ions, modeling*

INTRODUCTION

L'industrie est un important consommateur de métaux, et à ce titre, constitue la source majeure de pollution métallique de l'eau par le rejet de ses effluents vers le milieu naturel [1]. Le cadmium - pour ne citer que celui-là - est utilisé dans une large variété de processus industriels tels que: la préparation des alliages, le traitement des surfaces, l'électronique, dans l'industrie du caoutchouc et des pneumatiques comme agent de vulcanisation, dans l'industrie des matières plastiques comme stabilisant, etc. [2-4]. Le cadmium est bien connu pour ses effets négatifs sur l'environnement où il s'accumule à travers la chaîne alimentaire, en posant un sérieux problème à la santé humaine [5, 6]. Les technologies conventionnelles d'élimination du cadmium dans les effluents industriels ont atteint leurs limites dans beaucoup de cas surtout pour les faibles concentrations inférieures à 100 ppm [7-9]. L'évolution des règlements en matière de rejets industriels ou des considérations économiques ont donc motivé de nouvelles recherches dans le domaine de traitement de rejets industriels. Depuis quelques d'années, diverses études ont montré qu'une variété de matériaux d'origine biologique naturelle a l'aptitude de fixer des quantités importantes de cations métalliques à partir de solutions simples [10]. A titre d'exemple, la boue activée en quantité importante comme déchet des stations d'épuration des eaux domestiques, peut s'avérer un bon matériau sorbant, potentiellement valorisable dans le traitement des effluents pollués. On cherche ainsi à utiliser un déchet pour dépolluer un autre déchet (les effluents liquides), ce qui est une démarche attractive et d'ailleurs l'objet de notre travail. Le terme général « biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété de microorganismes de retenir des ions métalliques lourds toxiques à partir de solutions aqueuses [11]. Peu de résultats [12-17] sont disponibles dans la littérature sur la biosorption d'ions métalliques lourds à partir de solutions par la boue activée. Cependant, les effluents industriels contiennent généralement plusieurs métaux lourds en solution, ainsi que différents ions (cations et anions) provenant du procédé industriel lui-même [4, 18-20]. Ces divers composés peuvent interagir avec les métaux lourds et modifier ainsi leur comportement vis-à-vis de la biomasse. Les performances de biosorption de la boue activée vis-à-vis d'un ion donné en solution, peuvent être affectées.

Comme continuation de nos précédents travaux [21, 22], nous avons étudié ici l'effet de la présence de co-ions: cations (Na^+ , K^+ et Ca^{2+}) et anions (Cl^- , SO_4^{2-} et CO_3^{2-}), toujours présents dans divers effluents industriels, sur la cinétique de biosorption du cadmium en solution aqueuse synthétique par une boue activée à l'état solide, en conditions batch. Pour analyser les données expérimentales ainsi obtenues, seulement le modèle du pseudo-second ordre, simple et très utilisé dans la littérature, a été utilisé sur la base de son adéquation démontrée dans nos travaux précédents [21, 22] pour ce même système.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériau sorbant

Durant tout ce travail, on a utilisé comme matériau biosorbant : une boue activée collectée à l'état solide au mois de février 2001 à partir d'une station biologique conventionnelle de traitement des eaux de la ville de Maghnia (Wilaya de Tlemcen – ALGERIE), sous forme de larges copeaux. Avant son utilisation, elle avait subi un séchage au soleil à l'air libre pendant une semaine, suivi d'un broyage et d'un tamisage. Les échantillons utilisés sans traitement préalable, durant toutes les expériences de sorption du cadmium, avaient la granulométrie 0,2 – 5,0 mm.

Dans le but de déterminer la teneur initiale en cadmium dans la boue activée utilisée, on a mis en contact cette dernière avec trois solutions acides différentes: H_2SO_4 , HNO_3 et HCl respectivement de concentration 0,01 N en plus d'une eau distillée. D'après les résultats obtenus (non présentés ici), il s'était avéré que la boue activée contenait effectivement du cadmium, et ceci pour les conditions opératoires utilisées ici. Une grande quantité de cadmium dépassant les 100 mg/g a été relarguée en présence de H_2SO_4 (0,01N) ; avec les deux autres acides, les quantités en cadmium étaient moins importantes. En présence de l'eau distillée, cette quantité était très faibles voir négligeable.

Ion métallique

Pour préparer une solution mère en ion cadmium de concentration 1 g/L, on a utilisé un sel: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Windor Laboratories Limited) et une eau distillée dont le pH initial était dans la gamme 5,7 – 6,2. Des solutions de concentration bien déterminée en cadmium (100 mg/L utilisée dans ce travail) ont été préparées ensuite par dilution.

Des solutions de concentration bien déterminée en co-ions ont été préparées respectivement à partir de sels de nitrate de: sodium (Rhône-Poulenc), potassium (Merck) et de calcium (Merck); et de sels de chlorure (Nentech), sulfate (Merck) et de carbonate de sodium (Azochim) en dissolvant des quantités exactes de ces sels dans la solution contenant l'ion cadmium. Tous ces produits chimiques d'origine commerciale ont été utilisés sans purification préalable.

Cinétique de sorption

Dans un bécher, on a mis en contact 0,3 L de solution contenant l'ion cadmium de concentration 100 mg/L, seul et en présence de co-ions, avec 0,6 g de boue activée à

l'état solide. Le mélange ainsi obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 400 t/min et à une température de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. L'évolution du pH de la solution au cours du phénomène de sorption du cadmium a été suivie en continu à l'aide d'un pH/Ionimètre ORION 710A. A des temps bien déterminés, l'évolution de la concentration en ion cadmium en fonction du temps a été suivie à l'aide d'une électrode spécifique de cadmium type ORION Modèle 9448. La quantité en ion cadmium biosorbé par gr. de boue activée a été déterminée par la relation suivante:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

où : C_0 et C_t sont les concentrations en ion cadmium respectivement initiale et au temps t (mg/L), V : volume de la solution utilisé (L) et m : masse du biosorbant utilisé (g).

Pour étudier l'effet de la présence de certains cations fréquemment rencontrés dans les solutions métallifères sur la cinétique de biosorption du cadmium par la boue activée, on a choisi les ions suivants : Na^+ , K^+ et Ca^{2+} sous forme de sels de nitrate. Des concentrations en cations: 0,2, 1,0 et 2,0 g/L ont été choisies. Concernant l'étude de l'effet de la présence d'anions sur la cinétique de biosorption du cadmium par la boue activée, on a choisi les anions suivants : Cl^- , SO_4^{2-} et CO_3^{2-} sous forme de sels de sodium. Des concentrations en anions : 0,2, 1,0 et 2,0 g/L pour Cl^- et SO_4^{2-} et 0,05, 0,1 et 0,2 g/L pour CO_3^{2-} ont été choisies. Ce choix de concentrations en co-ions a été fait sur la base d'informations obtenues de la littérature [18, 23, 24].

Des expériences préliminaires avaient montré que des pertes dues à la sorption de l'ion cadmium par les parois des récipients utilisés étaient négligeables.

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Effet des cations

Les Figures 1-3 présentent respectivement les courbes de cinétique de biosorption du cadmium par la boue activée en absence et en présence de différents cations compétiteurs: Na^+ , K^+ et Ca^{2+} à différentes concentrations initiales.

Quelle que soit la nature et la concentration des cations testés, les courbes de cinétique obtenues ont la même forme caractérisée par une forte biosorption du cadmium dès les premières minutes de contact boue activée-solution et qui s'atténue pour atteindre un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre augmentait avec l'augmentation de la concentration en ion Na^+ : environ 4 h pour 0,2 g/L et 6 h pour 2 g/L. Malgré que les concentrations en ion sodium utilisées étaient largement supérieures à celle du cadmium, les courbes de cinétique de biosorption du cadmium, en présence de l'ion sodium à différentes concentrations initiales (voir Figure 1), sont faiblement décalées de celle obtenue en présence de l'ion cadmium seul en solution. Les quantités de cadmium biosorbé à l'équilibre par la boue activée sont comme suit: 39,10 ; 40,07 ; 38,72 et 38,48 mg/g pour $[\text{Na}^+] = 0$; 0,2 ; 1 et 2 g/L respectivement, ce qui indique que l'ion sodium ne semble pas inhiber significativement la biosorption du cadmium par la boue activée.

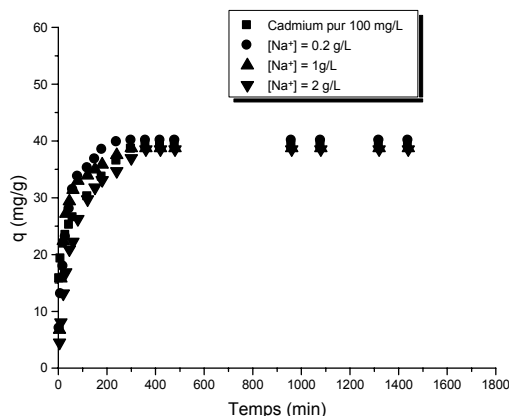


Figure 1. Effet de l'ion Na^+ sur la cinétique de biosorption du cadmium en solution par la boue activée

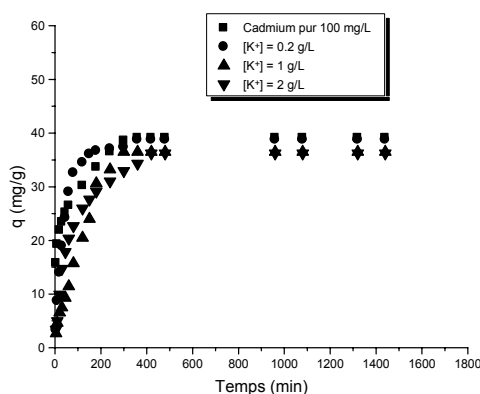


Figure 2. Effet de l'ion K^+ sur la cinétique de biosorption du cadmium en solution par la boue activée

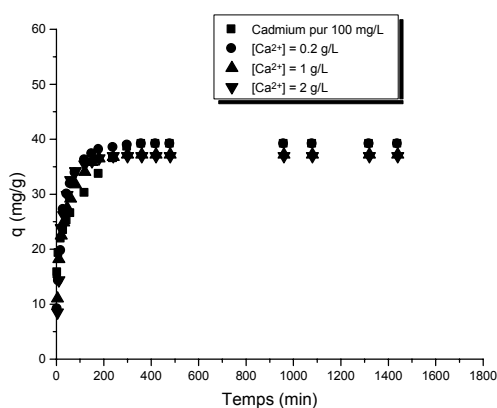


Figure 3. Effet de l'ion Ca^{2+} sur la cinétique de biosorption du cadmium en solution par la boue activée

En ce qui concerne l'ion potassium, son influence sur la biosorption du cadmium est plus marquée comparée à celle observée avec l'ion sodium (voir Figure 2). Les courbes de cinétique de biosorption du cadmium en présence du potassium sont décalées par rapport à celle obtenue avec l'ion cadmium seul en solution. La quantité de cadmium biosorbé à l'équilibre diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration en ion potassium : 39,10 ; 38,76 ; 36,47 et 36,21 mg/g pour $[\text{K}^+] = 0 ; 0,2 ; 1$ et 2 g/L respectivement. Ceci indique bien un phénomène de compétition entre les ions Cd^{2+} et

les ions K^+ pour les sites de fixation de la boue activée : le potassium est d'autant plus inhibiteur que sa concentration en solution est élevée. En général, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre augmentait légèrement avec l'augmentation de la concentration en ion K^+ : environ 6 h pour 0,2 g/L et 7 h pour 2 g/L.

En présence de l'ion calcium, la biosorption du cadmium par la boue activée est moins réduite comparée à celle obtenue avec l'ion K^+ : les courbes de cinétique de biosorption du cadmium (voir figure 3) sont faiblement décalées par rapport à celle du cadmium seul. La quantité de cadmium biosorbé à l'équilibre diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration en ion calcium : 39,10 ; 39,13 ; 37,21 et 36,90 mg/g pour $[Ca^{2+}] = 0 ; 0,2 ; 1$ et 2 g/L respectivement. L'effet compétiteur de l'ion calcium vis à vis de la biosorption du cadmium est moins important que celui de l'ion potassium. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre diminuait en général avec l'augmentation de la concentration en ion calcium : 4 h pour 0,2 g/L et 2,5 h pour 2 g/L.

Durant les expériences de biosorption du cadmium par la boue activée, quelle que soit la nature et la concentration des cations testés, on a toujours observé (voir Fig. 4 comme un exemple typique) une augmentation dans la valeur du pH initial des solutions dès les premières minutes de contact boue activée-solution pour atteindre finalement un état d'équilibre, d'ailleurs analogue à celle observée avec du cadmium seul, sans toutefois atteindre la valeur de sa précipitation. Cette augmentation dans la valeur du pH de la solution peut être interprétée comme due à une possible compétition entre les ions Cd^{2+} et le co-ion d'une part et les ions H_3O^+ d'autre part pour l'occupation des sites de biosorption présents sur la boue activée.

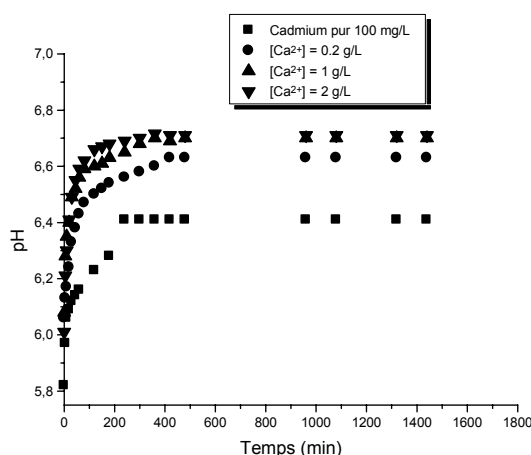


Figure 4. Evolution du pH des solutions au cours de la cinétique de biosorption du cadmium par la boue activée, en absence et en présence de l'ion Ca^{2+} (comme exemple typique)

Effet des anions

La nature des contre-ions, destinés à stabiliser les métaux lourds sous forme cationique, peut aussi influencer leur biosorption sur la surface du biosorbant. Certains anions peuvent avoir une affinité telle vis-à-vis du métal, qu'ils forment un complexe soluble ou insoluble, difficilement déplaçable en présence du biosorbant [18]. Les Figures 5-7 présentent respectivement les courbes de cinétique de biosorption du cadmium par la boue activée en absence et en présence des anions : Cl^- , SO_4^{2-} et CO_3^{2-} à différentes concentrations initiales.

Là aussi, quelle que soit la nature et la concentration des anions testés, les courbes de cinétique obtenues ont la même forme caractérisée par une forte biosorption du cadmium dès les premières minutes de contact boue activée-solution et qui s'atténue pour atteindre un état d'équilibre. D'après la figure 5, les courbes de cinétique de biosorption du cadmium par la boue activée, en absence et en présence de l'ion chlorure, sont presque superposées pour toutes les concentrations choisies à l'exception de celle de 2 g/L, où une légère augmentation dans la biosorption du cadmium est observée. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est environ de 6 heures. En ce qui concerne la présence de l'anion sulfate, son influence sur la cinétique de biosorption du cadmium par la boue activée est plus marquée que celle observée en présence de l'anion chlorure (voir Fig. 6). Ainsi, les courbes de cinétique obtenues, sont légèrement décalées par rapport à celle du cadmium seul en solution. Plus la concentration en anion sulfate augmentait, plus la quantité de cadmium biosorbé à l'équilibre diminuait : 38,64 mg/g ($[\text{SO}_4^{2-}] = 0,2 \text{ g/L}$) et 33,66 mg/g ($[\text{SO}_4^{2-}] = 2 \text{ g/L}$). Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est environ 4 heures sauf pour la concentration de 2 g/L où il est de 7 heures. En ce qui concerne l'ion carbonate, on a utilisé des concentrations plus faibles que celles des anions précédents car sa présence a fortement inhibé la biosorption du cadmium par la boue activée (voir Fig. 7). De plus, on a remarqué d'après les résultats obtenus et représentés sur la figure 9 ci-dessous, que pour les concentrations respectives de 0,1 g/L et 0,2 g/L, on a atteint la zone de précipitation dès le début, donc on n'a plus affaire à l'ion Cd^{+2} mais à un carbonate de cadmium. Plus la concentration en ion carbonate augmentait, plus la quantité de cadmium biosorbé à l'équilibre diminuait : 36,40 mg/g ($[\text{CO}_3^{2-}] = 0,05 \text{ g/L}$) et 30,49 mg/g ($[\text{CO}_3^{2-}] = 0,2 \text{ g/L}$). Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre augmentait avec la concentration en ion carbonate : il était dans l'intervalle 3-5 h.

Durant les expériences de biosorption du cadmium par la boue activée en présence des anions, on a aussi observé une évolution dans la valeur du pH initial des solutions, semblable à celle observée précédemment pour les cations, seulement avec les anions Cl^- et SO_4^{2-} (voir Fig. 8 à titre d'exemple). En ce qui concerne la présence de l'anion carbonate, on a constaté une légère diminution dans cette valeur seulement avec la concentration initiale en carbonate de 0,2 g/L provoquant la formation d'un précipité (voir Fig. 9).

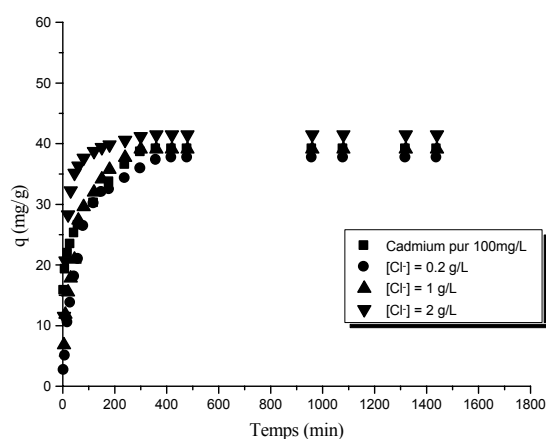


Figure 5. Effet de la présence de l'anion Cl^- sur la cinétique de biosorption du cadmium par la boue activée

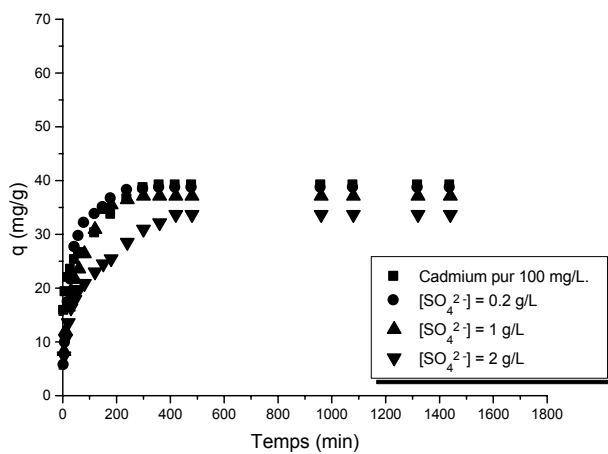


Figure 6. Effet de la présence de l'anion SO_4^{2-} sur la cinétique de biosorption du cadmium par la boue activée

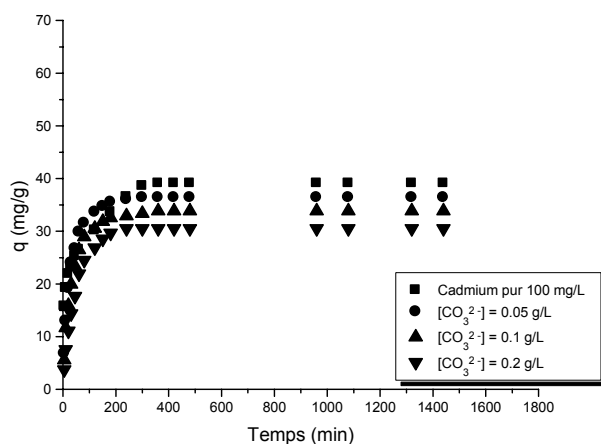


Figure 7. Effet de la présence de l'anion CO_3^{2-} sur la cinétique de biosorption du cadmium par la boue activée

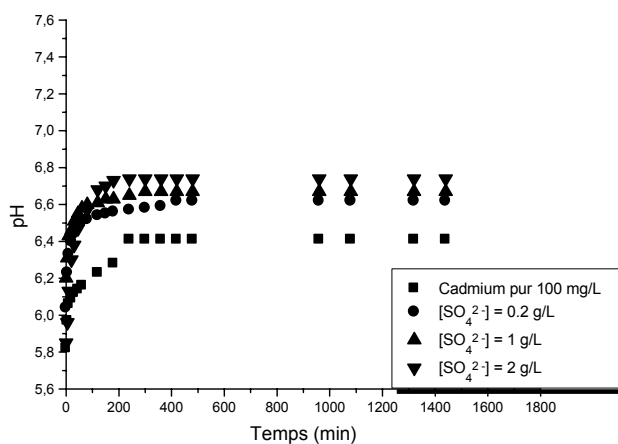


Figure 8. Evolution du pH des solutions au cours de la cinétique de biosorption du cadmium en solution par la boue activée, en absence et en présence de l'ion SO_4^{2-} (à titre d'exemple)

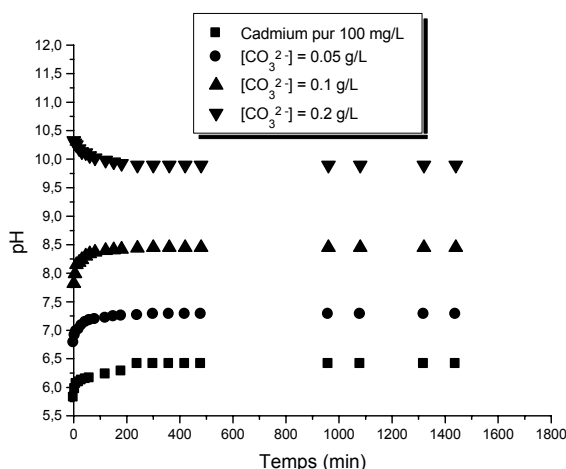


Figure 9. Evolution du pH des solutions au cours de la cinétique de biosorption du cadmium en solution par une boue activée, en absence et en présence de l'ion CO_3^{2-} (à titre d'exemple)

Modélisation

Pour analyser la cinétique de biosorption du cadmium par la boue activée, on a utilisé seulement le modèle du pseudo-second ordre [25, 26] issu de la littérature et qui a montré son adéquation dans des travaux précédents [21, 22] pour ce même système. Son équation s'écrit comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

où : k (g/mg/min) est la constante de vitesse du modèle; q_e et q_t représentent respectivement les quantités de soluté sorbé (mg/g) à l'équilibre et au temps t . Les constantes issues des différents essais de modélisation des données de cinétique de biosorption de l'ion cadmium par la boue activée (voir Fig. 10 et 11 à titre d'exemples) sont indiquées dans le Tableau 1.

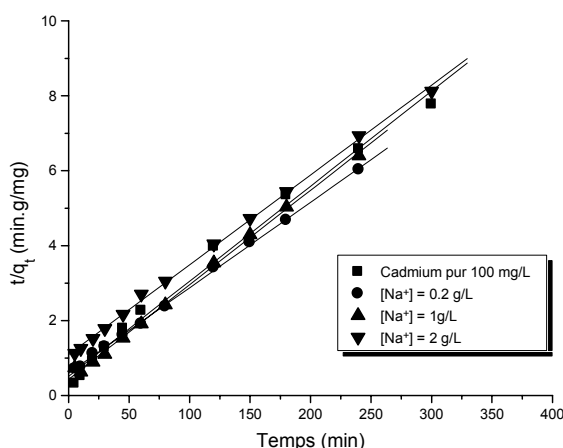


Figure 10. Modélisation de la cinétique de biosorption du cadmium en solution par une boue activée, en absence et en présence de l'ion Na^+ à différentes concentrations

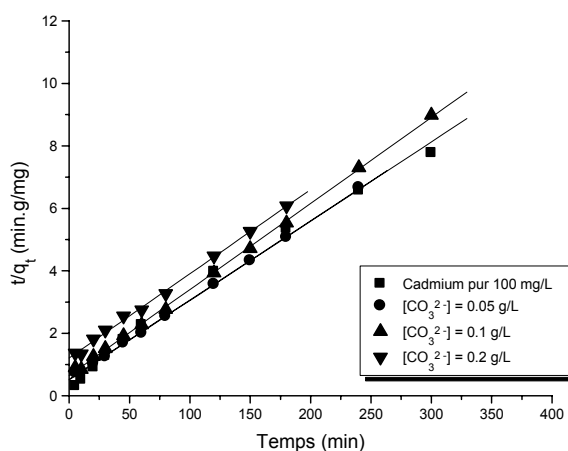


Figure 11. Modélisation de la cinétique de biosorption du cadmium en solution par une boue activée, en absence et en présence de l'ion CO_3^{2-} à différentes concentrations

Tableau 1. Constantes du modèle pseudo-second ordre issues de la linéarisation des données cinétiques de la biosorption du cadmium en solution par la boue activée, en absence et en présence de co-ions. Concentration initiale en cadmium $C_0 = 100 \text{ mg/L}$

Na^+			
$[\text{Na}^+]$ (g/L)	$q_e \text{ cal. (mg/g)}$	$k \cdot 10^4 \text{ (g /mg/min)}$	R^2
0	39,53	6,25	0,990
0,2	43,86	4,37	0,998
1,0	39,68	7,33	0,998
2,0	41,84	2,62	0,998
K^+			
$[\text{K}^+]$ (g/L)	$q_e \text{ cal. (mg/g)}$	$k \cdot 10^4 \text{ (g /mg/min)}$	R^2
0	39,53	6,25	0,990
0,2	43,67	2,96	0,990
1,0	50,76	0,65	0,790
2,0	39,37	2,16	0,996
Ca^{2+}			
$[\text{Ca}^{2+}]$ (g/L)	$q_e \text{ cal. (mg/L)}$	$k \cdot 10^4 \text{ (g /mg/min)}$	R^2
0	39,53	6,25	0,990
0,2	41,49	6,68	0,998
1,0	39,22	7,99	0,998
2,0	39,84	8,07	0,998
Cl^-			
$[\text{Cl}^-]$ (g/L)	$q_e \text{ cal. (mg/g)}$	$k \cdot 10^4 \text{ (g /mg/min)}$	R^2
0	39,53	6,25	0,990
0,2	45,45	1,60	0,994
1,0	42,02	3,54	0,996
2,0	42,55	10,92	0,998

SO_4^{2-}			
$[\text{SO}_4^{2-}]$ (g/L)	q_e cal. (mg/g)	$k \cdot 10^4$ (g /mg/min)	R^2
0	39,53	6,25	0,990
0,2	42,55	4,03	0,998
1,0	40,98	3,75	0,988
2,0	32,05	4,79	0,982
CO_3^{2-}			
$[\text{CO}_3^{2-}]$ (g/L)	q_e cal. (mg/g)	$k \cdot 10^4$ (g /mg/min)	R^2
0	39,53	6,25	0,990
0,05	39,52	6,06	0,998
0,10	36,36	5,85	0,998
0,20	37,17	3,00	0,996

En se basant sur les valeurs du coefficient de régression ainsi obtenues ($R^2 = 0,982-0,998$), il s'était avéré que le processus suivait une cinétique de pseudo-second ordre. Les valeurs de la quantité de cadmium biosorbé par la boue activée à l'équilibre ainsi déterminées, en absence et en présence de co-ions, étaient très proches de celles déterminées expérimentalement confirmant ainsi l'aptitude du modèle de pseudo-second ordre à décrire les données de cinétique de biosorption du cadmium.

CONCLUSION

Les résultats obtenus confirment que la boue activée peut éliminer l'ion cadmium à partir de solution aqueuse synthétique et que la présence de certains co-ions peut diminuer à des degrés différents la biosorption du cadmium et ceci par une action compétitive entre eux en présence de la boue activée. Cela signifie qu'ils se lient au niveau de sites de biosorption identiques, et que la compétition joue en faveur de l'élément qui possède la meilleure affinité pour ces groupements. Il apparaît que les cations les plus perturbateurs (potassium et calcium) sont biosorbés en quantité relativement significative en même temps que la cadmium. Quant à l'effet de la présence des anions sur la cinétique de biosorption du cadmium par la boue activée, à l'exception de la faible influence de l'ion chlorure, les anions sulfates et surtout carbonates diminue la biosorption du cadmium dans l'ordre d'efficacité suivant : $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. Quelle que soit la nature et la concentration des co-ions testés, le modèle du pseudo-second ordre décrit de manière acceptable les données de cinétique de biosorption du cadmium en solution par la boue activée. Cependant, une étude plus approfondie devrait être réalisée dans le futur pour confirmer ces résultats et aussi avec d'autres co-ions afin de mieux comprendre le mécanisme de sorption mis en jeu.

Acknowledgments:

This work has been supported by Ministry of High Education and Scientific Research, Algeria (Project No. E 1301/07/02).

RÉFÉRENCES

1. Norberg, A.B., Persson, H.: *Biotechnology and Bioengineering*, **1984**, **23**, 239-246;
2. Holan, Z.R., Volesky, B., Prasetyo, I.: *Biotechnology and Bioengineering*, **1993**, **41**, 819-825;
3. Volesky, B., May, H., Holan, Z.R.: *Biotechnology and Bioengineering*, **1993**, **41**, 826-829;
4. Chong, K.H., Volesky, B.: *Biotechnology and Bioengineering*, **1996**, **49**, 629-639;
5. Hutton, M., Symon, C.: *Science Total Environment*, **1986**, **57**, 129-150;
6. Nriagu, J.O.: *Environment Pollution*, **1988**, **50**, 139-161;
7. Singh, D.B., Prasad, G., Rupainwar, D.C., Singh, V.N.: *Water Air and Soil Pollution*, **1988**, **42**, 373-386;
8. Yin, J., Blanch, H.W.: *Biotechnology and Bioengineering*, **1989**, **34**, 180-188;
9. Sadowski, Z., Golab, Z., Smith, R.W.: *Biotechnology and Bioengineering*, **1991**, **37**, 955-959;
10. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D.: *Water Research*, **1999**, **33** (11), 2469-2479;
11. Tsezos, M., Volesky, B.: *Biotechnology and Bioengineering*, **1982**, **24**, 385-401;
12. Gourdon, R., Diard, P., Funtowicz, N.: *FEMS Microbiology Reviews*, **1994**, **14**, 333-338;
13. Atkinson, B.W., Bux, F., Kasan, H.C.: *Water SA*, **1998**, **24** (2), 129-135;
14. Gourdon, R., Bhende, S., Rus, E., Sofer, S.S.: *Biotechnology Letters*, **1990**, **12** (11), 839-842;
15. Gourdon, R., Rus, E., Bhende, S., Sofer, S.S.: *Applied Microbiology and Biotechnology*, **1990**, **34**, 274-278;
16. Tien C-T., Huang, C.P. in: *Heavy Metals in the Environment: Trace Metals in the Environment I* (Vernet, J.-P. – éditeur), Ed. Elsevier, **1991**, 295-311;
17. Lister, S.K., Line, M.A.: *Bioresource Technology*, **2001**, **79**, 35-39;
18. Fourest, E.: *Thèse de Doctorat de l'USTM- Grenoble, France*, **1993**;
19. Tobin, J.M., Cooper, D.G., Neufeld, R.J.: *Applied and Environment Microbiology*, **1984**, **47** (4), 821-824;
20. De Carvalho, R.P., Chong, K.H., Volesky, B.: *Biotechnology Progress*, **1995**, **11**, 39-44;
21. Benaïssa, H., Elouchdi, M.A.: *Actes de la quatrième Conférence Internationale de Génie Chimique*, Amman (Jordanie), **2002**, **1**, 221-233;
22. Benaïssa, H., Elouchdi, M.A.: *Actes du Workshop International sur l'Eau dans le Bassin Méditerranéen : Ressources et Développement Durable*, Monastir (Tunisie), **2002**, **1**, 273-277;
23. Diard, P.: *Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France*, **1996**;
24. Matheickal, J.T., Yu, Q., Feltham, J.: *Environmental Technology*, **1997**, **18**, 25-34;
25. Ho, Y.S.: *Ph.D. Thesis, University of Birmingham, U.K.*, **1995**;
26. Ho, Y.S., McKay, G.: *Water Research*, **2000**, **34** (3), 735-742.