

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME  
D'INGENIEUR EN SCIENCES DE LA MER

**Etude de la valorisation d'une biomasse  
marine, *Posidonia oceanica*, en tant que  
biosorbant des ions métalliques  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  
 $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$**

Présenté par :

- M<sup>lle</sup> KHALFANI Dalila
- M<sup>lle</sup> KERAGHEL Mehdi

Soutenu le 24/07/2011 devant le jury suivant :

Mr SEMROUD	Professeur	(E.S.S.M.A.L)	Président
Mr HAMDI	Professeur	(E.S.S.M.A.L)	Promoteur
M <sup>me</sup> HAMDI	Maitre de conférence	(E.S.S.M.A.L)	Examinatrice
M <sup>lle</sup> AIT AMEUR	Maitre de conférence	(E.S.S.M.A.L)	Examinatrice

Promotion : 2010 / 2011



# Remerciements

En préambule à ce mémoire, nous souhaiterions adresser nos remerciements aux personnes ayant contribué de près ou de loin, à leur manière et à des degrés différents, à l'élaboration et à l'accomplissement de ce mémoire. Il s'agit pour nous, d'un devoir spontané de reconnaissance et de gratitude, envers toutes les personnes sans lesquelles ce mémoire n'aurait pas pu prendre forme. Ce travail est aussi le leur.

Un grand merci à notre directeur de mémoire, M. HAMDI, pour avoir suggéré un thème aussi passionnant et pertinent, d'avoir accepté de diriger ce travail malgré ses multiples occupations, de nous avoir toujours ménagé une attention particulière et surtout pour nous avoir laissé une grande liberté dans nos choix tout en étant présent à chaque fois que l'on ai eu besoin. Merci pour votre grandeur scientifique et votre modestie.

Nous tenons à remercier Monsieur SEMROUD de nous avoir fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury, qu'il trouve ici l'expression de notre profond respect. Un grand merci également à Mme HAMDI et Mlle AIT AMER qui ont bien voulu faire partie du jury et d'apporter leurs vives contributions à l'enrichissement de ce travail par leurs commentaires constructives, leur bon sens et leur expérience.

Le présent travail est le fruit des efforts conjugués de tant de personnes à qui nous voudrions exprimer nos plus vifs remerciements :

Nous voudrions d'abord témoigner notre reconnaissance à nos parents. La réalisation de ce mémoire n'aurait pas été possible sans leur soutien moral et affectif. Nous les remercions de nous avoir donné un environnement familial et matériel idéal, de nous avoir enseigné les valeurs essentielles de la vie (humilité, honnêteté, passion et rigueur). Merci d'avoir su nous comprendre et nous diriger dans les moments les plus difficiles et de nous avoir toujours fait confiance, de nous avoir comblés de votre tendresse et amitié.

Merci également à tous les professeurs et corps pédagogique qui ont contribué à notre formation durant ces cinq années passées à l'ENSSMAL. Nous tenons aussi à remercier toutes les personnes qui ont gentiment accepté de répondre à nos courriers électroniques, leur aide a été tout aussi précieuse. Merci au professeur Ncibi.

Nous sommes particulièrement reconnaissantes à Monsieur Youcef pour la disponibilité, le soutien, la bonne humeur et la collaboration et grâce à qui le premier contact avec la pratique s'est déroulé dans de très bonnes conditions.

Merci à Monsieur AZOUZ d'avoir éclairé notre lanterne à maintes reprises. Merci également à l'ensemble des techniciens du laboratoire de l'ENSSMAL et de Sidi Fredj ainsi qu'aux bibliothécaires de l'école pour leur dévouement et leur collaboration.

Que tous les amis et camarades de promotion trouvent en ce travail l'expression de notre profonde gratitude pour leur agréable compagnie, leur franche camaraderie et leur amitié précieuse. Pour ces années passionnantes, du fond du cœur : MERCI.

Pour finir, nous prions le seigneur Dieu pour que nos aptitudes et nos travaux futurs puissent servir notre pays et le rendre toujours meilleur.

# Dédicaces

## *Mehdia*

*A la mémoire de mon père,*

*Ce grand homme, qui fut et qui restera mon plus grand exemple,*

*Reçois ici toute la reconnaissance de ta fille et les mérites de tes sacrifices.*

*A ma mère et à ma sœur, vous qui représentez mon monde.*

*A Dalila, mon binôme, mon amie, ma sœur.*

## *Dalila*

*A mes parents qui m'ont tant donné, et à qui je dois ma vie entière,*

*A mes frères et sœurs qui me soutiennent quoi qu'il en soit, m'encouragent et m'offrent la joie de vivre,*

*A toi Mehdi, qui grâce à toi j'ai appris le partage du travail et la valeur humaine, sans oublier la langue Coréenne qui m'a ouvert l'esprit et permit des moments de détente et de changement de culture,*

*A vous mes amis qui êtes le monde bien vivant de mes délires, joies et haines. Sans vous je serai loin de ce que je suis aujourd'hui.*

**A tous ceux qui nous sont chers.**



## Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des schémas	
Liste des formules	
Liste des symboles	
Liste des acronymes	
<b>Introduction</b> .....	1
.	
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	
I – Les métaux lourds.....	3
I.1 - Définition des métaux lourds.....	3
I.2 – Les propriétés atomiques et physico-chimiques du Pb, Cu, Ni, Zn et Cd.....	4
I.3 - Origines des métaux lourds en méditerranée.....	5
I.4 - Les teneurs limites en métaux lourds dans l'eau potable.....	5
I.5 - Toxicité et spéciation chimique des métaux lourds.....	5
II - <i>Posidonia oceanica</i> .....	7
II.1 - Systématique.....	7
II.2 - Description écologique.....	7
II.3 - Description biologique.....	7
II.4 - Rôles de l'herbier de Posidonie.....	8
II.5 - Les feuilles mortes.....	8
II.5.1 - Formation des banquettes.....	8
II.5.2 - Formation des aegagropiles.....	9
II.6 - Utilisation des feuilles mortes.....	9
II.7 - Anatomie et biochimie d'une feuille de Posidonie.....	9
II.7.1 - Structure cellulaire.....	9
II.7.2 - Composition biochimique pariétale.....	10
III - Adsorption et biosorption.....	11
III.1 - Adsorption.....	11
III.1.1 - Définition.....	11
III.1.2 - Types d'interactions adsorbant-adsorbat.....	11
III.1.3 - Facteurs influençant la rétention des métaux.....	12
III.1.4 - Processus d'adsorption.....	13
III.2 - Biosorption.....	13
III.2.1 - Définition.....	13
III.2.2 - Propriétés des biosorbants.....	14
III.2.3 - Modification des biosorbants.....	14
III.2.4 - Modélisation de l'adsorption.....	14
A - Cinétique d'adsorption.....	14
B - Equilibre d'adsorption.....	15
B.1 - Classification des isothermes d'adsorption.....	15
B.2 - Modélisation.....	15
III.2.5 - thermodynamique d'adsorption (Aspect énergétique).....	19
<b>Chapitre II : Matériel et méthodes</b>	
I - Matériel .....	20
I.1 - Produits chimiques.....	20
I.2 - Verrerie et autre.....	20
I.3 - Outil logistique.....	21
I.4 - Appareils et systèmes de mesure.....	22
II - Méthodes.....	23

II.1 - Caractérisation de la biomasse.....	23
II.1.1 - Conditionnement de la biomasse.....	23
A - Collecte des pelotes.....	23
B - Prétraitement .....	23
B.1 - Séparation des fibres.....	23
B.2 - Lavage.....	23
B.3 - Séchage.....	23
B.4 - Broyage.....	24
B.5 - Tamisage et stockage.....	24
II.1.2 - Caractérisation de la biomasse.....	24
A - Caractérisation physico-chimique.....	24
A.1 - Humidité.....	24
A.2 - Matières volatiles.....	24
A.3 - pH d'équilibre.....	25
A.4 - Gonflement.....	25
A.5 - Capacité de rétention d'eau.....	25
B - Caractérisation physique.....	25
B.1 - Densité et volume poreux.....	25
B.2 - Porosité.....	26
B.3 - Surface spécifique (BET).....	26
C - Caractérisation chimique.....	27
Chimie de surface.....	27
II.1.3 - Récapitulatif de la caractérisation de la biomasse.....	27
II.2 - Etude de l'adsorption des métaux par les fibres mortes de Posidonie.....	29
II.2.1 - Préparation des solutions métalliques utilisées .....	29
II.2.2 - Mode opératoire des essais en batch.....	29
II.2.3 - Protocoles expérimentaux.....	30
A- Cinétique d'adsorption.....	30
B - Isothermes d'adsorption.....	30
C - Variation de la quantité de biomasse.....	30
D - Variation du pH.....	31
II.2.4 - Récapitulatif des essais en batch.....	31
II.2.5 - Méthodes de quantification des métaux lourds.....	32
A – Principe général de la SAA.....	32
B – Mode de fonctionnement du spectromètre d'absorption à flamme .....	32
II.2.6 - Validation des modèles de cinétique d'adsorption.....	33
II.2.7 - Validation des isothermes d'adsorption.....	33

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

I - Caractérisation de la biomasse.....	35
I.1 - Caractérisation physicochimique.....	35
A – Humidité, teneur en cendres et en matière volatile.....	35
B - pH d'équilibre.....	35
C - Gonflement.....	35
D - Capacité de rétention d'eau.....	36
I.2 - Caractérisation physique.....	36
A - Densité et porosité.....	36
B - Surface spécifique.....	36
I.3 - Caractérisation chimique (Groupes fonctionnels de surface).....	37
I.4 - Autres paramètres à prendre en considération.....	38
A - La composition biochimique des fibres de Posidonie.....	38
B - La fraction soluble.....	39
C - Etude de la fraction minérale relarguée.....	39
D - Observation au microscope électronique à balayage.....	39

I.5 - Récapitulatif des résultats de la caractérisation de la biomasse.....	39
II - Etude de l'adsorption des métaux lourds sur les fibres de Posidonie.....	40
II.1 - Cinétique d'adsorption.....	40
Modélisation de la cinétique.....	41
II.2 - Isothermes d'adsorption.....	44
Modélisation des isothermes.....	45
Comparaison avec d'autres biosorbants.....	48
II.3 - Etude de l'effet de la variation de la masse du biosorbant.....	50
II.4 - Etude de l'effet de la variation du pH de la solution.....	51
II.5 - Etude de l'effet de la variation de la température.....	52
II.6 - Etude thermodynamique.....	53
A - Etude de l'enthalpie libre.....	53
B - Etude de l'enthalpie.....	54
C - Etude de l'entropie.....	55
II.7 - Synthèse générale.....	57
<b>Conclusion.....</b>	<b>60</b>

## **Bibliographie**

## **Glossaire**

## **Annexes**

## **Résumé**

<b>Tableau 1</b> : Les propriétés atomiques et physico-chimiques du Pb, Cu, Ni, Zn et Cd.....	4
<b>Tableau 2</b> : Les teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable en mg/l.....	5
<b>Tableau 3</b> : Les effets toxiques des métaux lourds Pb, Cu, Cd, Zn et Ni sur les organismes vivants.....	6
<b>Tableau 4</b> : Comparatif entre l'adsorption physique et chimique.....	12
<b>Tableau 5</b> : Définition des étapes de fixation d'une molécule (ou atome) d'adsorbat.....	13
<b>Tableau 6</b> : Les modèles les plus utilisés dans la modélisation de la cinétique d'adsorption en phase liquide –solide.....	16
<b>Tableau 7</b> : Les modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide – solide.....	17
<b>Tableau 8</b> : Les hypothèses des modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide – solide .....	18
<b>Tableau 9</b> : Les énergies de liaison des différents mécanismes d'adsorption.....	19
<b>Tableau 10</b> : Récapitulatif des caractéristiques des produits utilisés.....	20
<b>Tableau 11</b> : Inventaire de la verrerie utilisée au laboratoire.....	20
<b>Tableau 12</b> : Récapitulatif des méthodes utilisées pour la caractérisation de la biomasse.....	28
<b>Tableau 13</b> : Récapitulatif des expériences réalisées au laboratoire.....	31
<b>Tableau 14</b> : Comparaison des méthodes de quantification des métaux lourds.....	32
<b>Tableau 15</b> : Teneurs en humidité et en cendres obtenues pour les fibres de Posidonie et celles d'une autre biomasse « le Vétiver ».....	35
<b>Tableau 16</b> : Résultats de mesure de la densité et de la porosité des fibres de Posidonie.....	36
<b>Tableau 17</b> : Caractéristiques physiques de différents biosorbants natifs.....	36
<b>Tableau 18</b> : Propriétés physiques d'un charbon actif fabriqué à partir des fibres du précurseur biologique : <i>P.oceanica</i> .....	37
<b>Tableau 19</b> : Résultats obtenus à partir de la spectroscopie infrarouge.....	38
<b>Tableau 20</b> : Récapitulatif des résultats obtenus pour la caractérisation de la biomasse.....	39
<b>Tableau 21</b> : Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation et des équations linéaires pour le modèle du pseudo second-ordre appliqué pour la cinétique d'adsorption du $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Cd^{2+}$ sur les fibres à 20°C.....	42
<b>Tableau 22</b> : Résultats de calcul des paramètres du modèle pseudo second-ordre type 1.....	43
<b>Tableau 23</b> : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Cd^{2+}$ sur les fibres de Posidonie par le modèle de Langmuir type 1.....	47
<b>Tableau 24</b> : Récapitulatif des valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues au cours de différentes études d'adsorption sur <i>P.oceanica</i> .....	56

<b>Liste des figures</b>	<b>Pages</b>
<b>Figure 1</b> : Description biologique de la Posidonie.....	8
<b>Figure 2</b> : A gauche : Formation des banquettes ; à droite : Une Banquette de <i>Posidonia oceanica</i> .....	8
<b>Figure 3</b> : Les aegagropiles.....	9
<b>Figure 4</b> : Section longitudinale d'une feuille de Posidonie.....	10
<b>Figure 5</b> : Les étapes du mécanisme d'adsorption.....	13
<b>Figure 6</b> : Verrerie utilisée au laboratoire; 1) Eprouvettes, 2) Cristallisoirs, 3) Fioles, 4) Erlenmeyers, 5) Béchers, 6) Pipettes.....	21
<b>Figure 7</b> : Ensemble de petits matériels utilisés au laboratoire.....	21
<b>Figure 8</b> : Ensemble d'appareils et de systèmes de mesure utilisés au laboratoire.....	22
<b>Figure 9</b> : Illustrations de quelques expérimentations effectuées au laboratoire.....	34
<b>Figure 10</b> : Spectre IR des fibres de <i>P.oceanica</i> .....	37
<b>Figure 11</b> : Cinétique d'adsorption expérimentale des ions $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Cd^{2+}$ sur les fibres de Posidonie.....	40
<b>Figure 12</b> : (A) Représentation graphique du modèle pseudo-second ordre type 1, (B) Cinétique théorique d'adsorption du $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Cd^{2+}$ sur les fibres selon le modèle de pseudo-second ordre type 1 .....	43
<b>Figure 13</b> : Isothermes d'adsorption du $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Cd^{2+}$ sur les fibres.....	45
<b>Figure 14</b> : (A) Représentation graphique du modèle de Langmuir type 1 à 20°C, (B) Isothermes théoriques d'adsorption du $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Cd^{2+}$ sur les fibres selon le modèle de Langmuir type 1 .....	48
<b>Figure 15</b> : Histogramme représentant l'évolution des rendements de fixation des métaux en fonction de la variation de la quantité de biomasse.....	50
<b>Figure 16</b> : Evolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre du $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Cd^{2+}$ sur les fibres en fonction du pH des solutions utilisées.....	51
<b>Figure 17</b> : Courbes présentant les isothermes d'adsorption du $Pb^{2+}$ à différentes températures .....	52
<b>Figure 18</b> : Variation de l'enthalpie libre $\Delta G^\circ$ (KJ/mol) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques $C_0$ (mg/l).....	53
<b>Figure 19</b> : Variation de l'enthalpie $\Delta H^\circ$ (KJ/mol) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques $C_0$ (mg/l).....	55
<b>Figure 20</b> : Variation de l'entropie $\Delta S^\circ$ (J/mol.K) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques $C_0$ (mg/l).....	56

<b>Liste des schémas</b>	<b>Pages</b>
<b>Schéma 1</b> : Les facteurs influençant la capacité de rétention des métaux par un adsorbant..	12
<b>Schéma 2</b> : Caractéristiques des biosorbants.....	14

(1) Calcul de la quantité adsorbée à un temps t.....	15
(2) Calcul du rendement de fixation à un temps t.....	15
(3) Formules des modèles de cinétique (tab.6).....	16
(4) Formules des modèles d'isothermes (tab.7).....	17
(5) Calcul de l'enthalpie libre $\Delta G^\circ$ (méthode 1).....	19
(6) Calcul de l'enthalpie libre $\Delta G^\circ$ (méthode 2).....	19
(7) Calcul des paramètres thermodynamiques $\Delta H^\circ$ et $\Delta S^\circ$ .....	19
(8) Calcul du coefficient de distribution.....	19
(9) Calcul de l'humidité résiduelle .....	24
(10) Calcul du taux de matière volatile.....	25
(11) Calcul du gonflement.....	25
(12) Calcul de la capacité de rétention d'eau.....	25
(13) Calcul de la densité réelle.....	26
(14) Calcul de la densité apparente.....	26
(15) Calcul du volume poreux total.....	26
(16) Calcul de la porosité.....	26
(17) Calcul de la surface spécifique.....	27
(18) Loi de BEER-LAMBERT .....	32
(19) Calcul de l'erreur NSD, Normalized Standard Deviation.....	33
(20) Calcul de l'erreur ARE, Average Relative Error .....	33
(21) Calcul de l'erreur MPSD, Marquardt's percent standard deviation.....	33
(22) Calcul de l'erreur HYBRID, Hybrid error function .....	33
(23) Calcul du facteur de séparation $R_L$ .....	48

## Liste des symboles

<b>Symbole</b>	<b>Définition</b>	<b>Dimension</b>
1/n	Exposant de Freundlich	-
$A_{KC}$	Koble-Corrigan	$(L/mg)^p$
$A_m$	Encombrement d'une molécule de vapeur adsorbée sur un solide	$^{\circ}A^2$
$A_{R-P}$	Redlich-Peterson	L/mg
$B_{K-C}$	Koble-Corrigan	$(L/mg)^p$
$B_{R-P}$	Redlich-Peterson	$(L/mg)^g$
C	Concentration de la substance absorbante	Mol/L
$C_0$	Concentration initiale de l'adsorbat	mg/L
$C_B$	Concentration en biomasse	mg/L
$C_{blanc}$	Concentration du blanc	mg/l
$C_e$	Concentration résiduelle de l'élément à l'équilibre	mg/l
$C_{ech}$	Concentration de l'échantillon	mg/l
$C_f$	Concentration de la solution fille	mg/g
$C_{finale}$	Concentration finale	mg/l
$C_m$	Concentration de la solution mère	mg/g
CRE	Capacité de rétention d'eau	g/g
$C_t$	Concentration de l'adsorbat à un temps t	mg/L
D	Coefficient de Duninin-Radushkevich	$mol^2 \cdot K \cdot J^{-2}$
$D_{app}$	Densité apparente	$g/cm^3$
$d_p$	Diamètre des particules	m
$D_r$	Densité réelle	$g/cm^3$
$D_u$	Coefficient d'Urano	$m^2/s$
$D_w$	Coefficient de diffusion intra-particulaire	$m^2/s$
g	Redlich-Peterson	-
$\Delta G^{\circ}$	Enthalpie libre	KJ/mol
Gonf	Gonflement	%
H	Vitesse initiale d'adsorption	$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$
$\Delta H^{\circ}$	Enthalpie	KJ/mol
I	Intensité de lumière transmise	Ampère
$I_0$	Intensité de lumière incidente	Ampère
K	Constante du pouvoir fractionnel	$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$
$K_0$	Constante cinétique de l'ordre zéro	$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$
$K_1$	Constante cinétique du premier ordre	$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$
$K_{1p}$	Constante cinétique du pseudo-second ordre	$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$
$K_2$	Constante cinétique de second ordre	$g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$
$K_{2p}$	Constante cinétique de pseudo-second ordre	$g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$
$K_d$	Coefficient de distribution	L/g
$K_f$	Constante de Freundlich	mg/g
$K_L$	Constante de Langmuir	L/mol
$K_p$	Constante de la diffusion intra-particulaire	$mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$
$K_T$	Constante de Temkin	L/mg

$m$	Masse de l'adsorbant	g
$M$	Masse molaire de l'adsorbant	g/mol
$M_{\text{après calcination}}$	Masse après calcination	g
$M_{\text{sèche}}$	Masse sèche	g
$m_0, M$	Quantité de biomasse	g
$m_1$	La masse de la posidonie après séchage à 40°C.	g
$m_2$	La masse du matériau après séchage à 105°C	g
$N$	Nombre de mesures effectuées	-
$N_{\text{Avo}}$	Constante d'Avogadro	Molécule/mol
$n_m$	Capacité d'une monocouche	mg/g
$P$	Koble-Corrigan	-
$P$	Pression finale	Pascal
$P_0$	Pression initiale	Pascal
$P_1$	Poids du méthanol à ajouter à $M_0$ pour remplir l'éprouvette	g
$P_2$	Poids du méthanol replissant l'éprouvette vide	g
$P_m$	Nombre de paramètres du modèle de régression	-
$Q_e$	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
$q_{ei}^{\text{cal}}$	Quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des modèles	mg/g
$q_{ei}^{\text{exp}}$	Quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch	mg/g
$Q_m$	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
$Q_t$	Quantité adsorbée à un temps $t$	mg/g
$R$	Constante des gaz parfait	k.J/(mol.K)
$R_L$	Facteur de séparation de Langmuir	mol/mg
$R_w$	Facteur d'approche à l'équilibre	-
$S$	Surface spécifique	m <sup>2</sup> /g
$\Delta S^\circ$	Entropie	J/molK
$T$	Température	°C ou K
$t$	Temps de contact	min
$t_{\text{ref}}$	La plus longue durée basée sur les expériences de cinétique	min
$V$	Volume de la solution	L
$V.P.T$	Volume poreux total	cm <sup>3</sup> /g
$V_1$	Volume du vide	ml
$V_2$	Volume du méthanol ajouté	ml
$V_{\text{ech hydraté}}$	Volume qu'occupe l'échantillon hydraté	ml
$V_{\text{ech sec}}$	Volume qu'occupe l'échantillon sec	ml
$V_f$	Volume de la solution fille	ml
$V_m$	Volume de la solution mère	ml
$V_T$	Volume total	ml
$\alpha$	Coefficient d'Elovich	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
$\beta$	Constante d'Elovich	g/mg
$v$	Coefficient du pouvoir fractionnel	-
$\rho$	Masse volumique de l'eau	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{\text{app}}$	Masse volumique apparente	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_m$	Masse volumique du méthanol	g/cm <sup>3</sup>

## Liste des acronymes

<b>Symbole</b>	<b>Définition</b>
AIEA	Agence Internationale de l'Energie Atomique
As	Arsenic
ARE	Average Relative Error (Erreur Relative Moyenne)
BET	Brunauer, Emmett et Teller
Cd	Cadmium
Ca	Calcium
CRE	Capacité de Rétention d'Eau
COD	Carbone Organique Dissous
COT	Carbone Organique Total
CAC	Charbon Actif Commercial
CAG	Charbon Actif en Grains
CAP	Charbon Actif en Poudre
Cr	Chrome
Co	Cobalt
Com.ver	Communication verbale
Cu	Cuivre
ED	Eau Distillée
ENSSMAL	Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral
ETM	Eléments Traces Métalliques
Sn	Etain
Fig	Figure
HYBRID	Hybrid error function (Fonction d'Erreur Hybride)
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
Mg	Magnesium
Mn	Manganèse
MPSD	Marquardt's percent standard deviation (Pourcentage de Déviation Standard de Marquardt).
MH	Masse humide
MS	Masse sèche
Hg	Mercure
N	Azote
Ni	Nickel
NSD	Normalized Standard Deviation (Déviation Standard Normalisée)
Nrm	Normes
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
Pb	Plomb
pH <sub>pznpc</sub>	Point of Zero Net Proton Charge (Point de charge nulle)
<i>P.oceanica</i>	<i>Posidonia oceanica</i>
pH	Potentiel Hydrogène
S/L ratio	Ratio Solide/Liquide
Réf	Référence
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscope à balayage d'électrons)
Tab	Tableau
XPS	X-ray Photoelectron Spectrometry (Spectrométrie à rayons X)
Zn	Zinc





# Introduction générale



# Introduction générale

Les applications de la biomasse sont multiples et souvent anciennes. Hormis les usages alimentaires et agricoles, la biomasse a de tout temps été utilisée comme combustible, matériau et carburant. Ce n'est qu'au début du XX<sup>ème</sup> siècle qu'elle a commencé à servir de matières premières de la chimie. En effet, elle est utilisée actuellement pour produire des tensioactifs, solvants, encres, peintures, résines, liants, lubrifiants, produits antigel, etc.

Dans le domaine de l'adsorption, de nombreuses études ont porté sur la caractérisation et quantification du pouvoir adsorbant d'une panoplie de biomasses d'origine marine ou agricole (bactéries, champignons, algues, plantes), notamment *Posidonia oceanica*.

En effet, l'idée d'utiliser cette plante marine comme matériau adsorbant a récemment vu le jour, suite aux travaux entrepris par Warnau *et al.*<sup>1</sup>; Pergent et Pergent-Martini<sup>2</sup>; Lafabrie *et al.*<sup>3</sup>; Lafabrie *et al.* (2008) et Lafabrie *et al.* (2009) qui ont démontré l'utilité de l'herbier de Posidonie comme outil d'évaluation de l'étendue spatiale d'une contamination métallique à l'état de trace. Sa qualité bio-accumulatrice vis-à-vis des métaux lui a valu l'attention des chercheurs qui ont entrepris de pousser plus loin l'étude de cette propriété.

Notre travail s'inscrit dans cette optique. Il porte sur la valorisation d'un déchet d'origine marine (Pelotes de Posidonie) comme biosorbant dans l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse tels que le Plomb ( $Pb^{2+}$ ), Cuivre ( $Cu^{2+}$ ), Nickel ( $Ni^{2+}$ ), Zinc ( $Zn^{2+}$ ) et Cadmium ( $Cd^{2+}$ ). Le choix des métaux a été encouragé par les récents travaux de Lafabrie *et al.* (2008) qui ont démontré qu'à l'exception du chrome, les métaux Cd, Co, Hg, Ni et Pb sont préférentiellement accumulés au niveau du limbe des feuilles.

Notons que les pelotes proviennent essentiellement de la décomposition des feuilles et des écailles de Posidonie, ce constat suggère le succès éventuel de leur utilisation en tant que biosorbant.

De plus, cette biomasse a déjà donné des résultats prometteurs lors d'une étude très récente sur l'adsorption du  $Pb^{2+}$  (Allouche *et al.*, 2011), ce qui nous encourage à espérer des résultats satisfaisants.

De cet objectif se dégage une question majeure :

**Les pelotes de Posidonie peuvent-elles être valorisées comme biosorbant des ions métalliques  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  ?**

---

<sup>1</sup> Warnau *et al.*, 1995 in Allouche *et al.*, 2011.

<sup>2</sup> Pergent et Pergent-Martini, 1999 in idem.

<sup>3</sup> Lafabrie *et al.*, 2007 in idem.

L'originalité de notre approche consiste en l'emploi comme biosorbant d'un déchet marin abondant, largement répandu et bon marché, « *Posidonia oceanica* ». Ce procédé utilise un déchet (les pelotes de mer) pour en traiter un autre (les eaux usées), ce qui, en soit, est un avantage potentiel par rapport aux autres techniques existantes.

De même, ce travail présente un double aspect, environnemental et économique. D'une part, la valorisation d'un sous-produit naturel en l'occurrence les fibres de *Posidonie*, et d'autre part, l'étude de l'efficacité adsorbante de ce matériau et donc son incorporation éventuelle aux procédés de traitement des eaux chargées en ions métalliques.

De plus, l'utilisation de ce biosorbant pourrait constituer pour l'Algérie, qui est un pays en plein développement et dont le souci majeur est de développer son économie, un procédé alternatif techniquement fiable et économiquement viable.

Pour répondre à cette interrogation, des expérimentations sur des fibres de Posidonie ont été menées au laboratoire de l'ENSSMAL, à partir de solutions aqueuses artificiellement contaminées par les nitrates de Plomb, de Cuivre, de Zinc, de Cadmium et les chlorures de Nickel.

Le développement de ce mémoire est articulé autour de trois parties :

Une première partie intitulée « Synthèse bibliographique », qui retrace les connaissances actuelles sur les métaux lourds, la biomasse dans son milieu naturel (*Posidonia oceanica*) ainsi qu'un aperçu général sur l'adsorption et la biosorption.

Une deuxième partie intitulée « Matériel et méthodes », où sont décrits le matériel utilisé au laboratoire, les protocoles expérimentaux relatifs à la caractérisation de la biomasse et aux essais en batch ainsi qu'aux techniques d'analyse.

Une troisième partie intitulée « Résultats et discussions », dans laquelle sont présentés les résultats relatifs à :

- La caractérisation de la biomasse.
- La cinétique d'adsorption.
- Les isothermes d'adsorption.
- L'influence de la variation de la quantité de biomasse.
- L'influence de la variation du pH des solutions utilisées.
- L'influence de la variation de la température.
- L'étude thermodynamique.

Nous concluons ce travail par une discussion des résultats, une synthèse générale et une conclusion où sont citées quelques perspectives concernant la biomasse marine utilisée dans le domaine de dépollution.

# Chapitre 1



*Synthèse  
bibliographique*

## I – Les métaux lourds

Les métaux lourds sont les contaminants inorganiques majeurs (Brunet, 2008). Ils sont utilisés dans les industries pour des activités diverses. La plupart sont reconnus comme étant toxiques et cancérigènes, posant ainsi un réel problème pour l'homme et l'écosystème aquatique<sup>1</sup>. Car contrairement aux contaminants organiques, les métaux ne sont pas biodégradables et doivent être « immobilisés » ou extraits (Brunet, 2008). Plusieurs méthodes d'extraction sont appliquées, telles que la précipitation chimique, l'évaporation, l'échange d'ions, la complexation, l'adsorption, l'électrolyse ou l'osmose inverse<sup>2</sup>.

Cette partie consiste en une synthèse bibliographique qui retrace les connaissances actuelles sur les métaux lourds et dans laquelle sont précisés une définition, les principales propriétés atomiques et physico-chimiques des cinq métaux lourds (Pb, Cu, Ni, Zn et Cd) faisant l'objet de ce travail, leurs origines, les teneurs limites dans l'eau potable, les domaines d'utilisation, et enfin leurs effets toxiques sur les organismes vivants.

### I.1 - Définition des métaux lourds

Les métaux sont des corps simples, issus le plus souvent de minerais ou d'autres métaux, caractérisés par une importante conductivité thermique et électrique, une dureté et une malléabilité, un éclat « métallique » et une tendance très nette à former des cations et des alliages utilisables dans l'industrie (Miquel *et al.*, 2001).

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe (Benedetto, 1997) : D'un point de vue **chimique**, ce sont les éléments de la classification périodique formant des cations en solution (Huynh, 2009) ; D'un point de vue **physique**, ce sont les métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une masse volumique <sup>3</sup> supérieure à 5 (g.cm<sup>-3</sup>) ; Et enfin, d'un point de vue **biologique**, on en distingue deux types en fonction de leur toxicité : métaux essentiels et métaux non-essentiels ou toxiques (Huynh, 2009).

L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique (Miquel *et al.*, 2001). Le terme « éléments traces métalliques ETM » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement<sup>4</sup>. Ils sont aussi « la trace » du passé géologique et de l'activité de l'homme (Miquel *et al.*, 2001).

La classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (Zn), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (As) (Voir classification des éléments chimiques en Annexe 1). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation « ETM » (Miquel *et al.*, 2001). Dans les sciences environnementales, les métaux lourds les plus fréquents et associés aux notions de **pollution** et de **toxicité** sont généralement : As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn (Benedetto, 1997).

<sup>1</sup> Dantas *et al.*, 2001 in Nussbaum, 2008.

<sup>2</sup> Crist *et al.*, 1996 in Nussbaum, 2008.






<sup>3</sup> Adriano, 2001 in Huynh, 2009.

<sup>4</sup> Baker et Walker, 1989 in Huynh, 2009.

## I.2 - Les propriétés atomiques et physico-chimiques du Plomb, Cuivre, Nickel, Zinc et Cadmium

Tout métal est caractérisé par des propriétés physico-chimiques et atomiques qui le distinguent des autres. Celles des métaux choisis pour cette étude : le plomb, le cuivre, le nickel, le zinc et le cadmium sont résumées dans le tableau suivant (Tab 1)

**Tableau 1** : Les propriétés atomiques et physico-chimiques du Pb, Cu, Ni, Zn et Cd.

<b>Généralités</b>							
Nom, Symbole, N° atomique	Plomb, Pb, 82	Cuivre, Cu, 29	Nickel, Ni, 28	Zinc, Zn, 30	Cadmium, Cd, 48		
Classe	4A-Métal pauvre	1B-Métal de transition	10B-Métal de transition	2B-Métal de transition	2B-Métal de transition		
Groupe, période, bloc	14, 6, p	11, 4, d	10, 4, d	12, 4, d	12, 5, d		
Couleur	blanc-gris	Orange cuivré	Blanc argenté	Gris bleuté	Blanc bleuté		
Etat à 20°	Solide	Solide	Solide	Solide	Solide		
Minéral principal	Galène	Bornite, chalcopyrite	Météorites	Smithsonite, Blende	Greenockite		
<b>Propriétés atomiques</b>							
Masse atomique	207,2 µg	63,546 µg	58,6934 µg	65,39 µg	112,411 µg		
Rayon atomique	180 pm	135 pm	135 pm	135 pm	155 pm		
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>		
Etat d'oxydation	4, 2	2, 1	2, 3	2	2		
Oxyde	Amphotère	Faiblement basique	Faiblement basique	Amphotère	Base faible		
Structure cristalline	Cubique face centrée 	Cubique face centrée 	Cubique face centrée 	hexagonale 	hexagonale 		
<b>Propriétés physico-chimiques</b>							
Point de fusion	328°C	1 080°C	1 455°C	420°C	321°C		
Point d'ébullition	1 740°C	2 565°C	2 730°C	907°C	765°C		
Densité	11,34	8,9	8,9	7,14	8,64		
Chaleur massique (J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	129	380	440 à 20°C	390	233		
Electronégativité	1,87	2,00	1,91	1,65	1,69		
Molécule courante	PbO	CuSO <sub>4</sub>	NiO	ZnO	CdO		
<b>Les isotopes</b>							
Isotopes les plus stables	<sup>202</sup> Pb- <sup>204</sup> Pb (1,4%) - <sup>205</sup> Pb- <sup>206</sup> Pb (24,1%) - <sup>207</sup> Pb (22,1%) - <sup>208</sup> Pb (52,4%) - <sup>210</sup> Pb	<sup>63</sup> Cu (69,17%) - <sup>64</sup> Cu- <sup>65</sup> Cu (30,83%) - <sup>67</sup> Cu	<sup>56</sup> Ni- <sup>58</sup> Ni (68%) - <sup>59</sup> Ni- <sup>60</sup> Ni (36,1%) - <sup>61</sup> Ni (1,13%) - <sup>62</sup> Ni (3,6%) - <sup>63</sup> Ni- <sup>64</sup> Ni (0,91%)	<sup>64</sup> Zn (48,6%) - <sup>65</sup> Zn- <sup>66</sup> Zn (27,9%) - <sup>67</sup> Zn (4,1%) - <sup>68</sup> Zn (18,8%) - <sup>70</sup> Zn (0,6%) -	<sup>106</sup> Cd (1,25%) - <sup>108</sup> Cd (0,89%) - <sup>109</sup> Cd (12,49%) - <sup>110</sup> Cd- <sup>111</sup> Cd (12,8%) - <sup>112</sup> Cd (24,13%) - <sup>113</sup> Cd (12,26%) - <sup>114</sup> Cd (28,73%) - <sup>116</sup> Cd (7,49%)		

### I.3 – Origines des métaux lourds en méditerranée

- **Origines naturelles :** Altération et érosion des roches ; Volcanisme sous-marin ; Sources hydrothermales sous-marines ; Dégradation des matières organiques (végétales, animales et fossiles) contenant des métaux en traces à des concentrations plus ou moins faibles ; Aérosols naturels ; Poussières cosmiques ; etc. "Mustapha Boulahdid (com.ver)".
- **Origines anthropiques :** Combustion des combustibles fossiles ; Métallurgie ; Les eaux usées urbaines et industrielles ; Exploitation, traitement et enrichissement des gisements miniers ; Navigations maritimes et accidents en mer ; Activités portuaires ; Entretien et réparations navales ; etc. "Mustapha Boulahdid (com.ver)". En effet, les principaux domaines d'utilisation des cinq métaux faisant le sujet de cette étude constituent de réelles sources de pollution anthropique (Voir Tab 1 en Annexe 1).

### I.4 - Les teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable

Les normes de potabilité admises pour les métaux lourds sont données dans le tableau suivant qui représente le seuil fixé par l'organisation mondiale de la santé OMS mises à jour en 2006 (Tab 2).

**Tableau 2 :** Les teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable en mg/l.

Métal	Plomb	Cuivre	Nickel	Zinc	Cadmium
Normes OMS (mg/l)	0,01	2	0,07	3	0,003

Source : lenntech.fr

### I.5 - Toxicité et spéciation chimique des métaux lourds

La toxicité d'un métal dépend autant de sa spéciation chimique que des facteurs environnementaux<sup>5</sup>. Le terme spéciation fait référence aux formes spécifiques dans lesquelles ces éléments chimiques se trouvent dans une matrice (Serpaud *et al.*, 1994). L'importance de la spéciation repose sur le fait que l'évaluation de la concentration totale n'est pas suffisante pour déterminer l'impact environnemental d'un métal<sup>6</sup>. Cependant elle peut donner des informations très utiles sur la nature des indicateurs biologiques pour suivre une intoxication (Picot, 2003). De plus, elle joue un rôle capital sur leur biodisponibilité. Il est généralement considéré que la forme ionique libre des métaux est la forme la plus assimilable mais aussi la plus toxique pour les organismes<sup>7</sup> (Voir Spéciation chimique des métaux en Annexe 1).

Dans le cadre de notre étude, contrairement au Cuivre, au Zinc et au Nickel dont la présence en trace est nécessaire au bon fonctionnement de l'organisme, le Cadmium et le Plomb sont des éléments non-essentiels qui n'interviennent dans aucun mécanisme biologique, à de faibles doses ils sont toxiques pour l'homme, la flore et la faune. Leur toxicité est aggravée par leur capacité de bioaccumulation (Ramade, 2000). Ces contaminants font donc l'objet d'une attention particulière. Pour cela la toxicité de chacun de ces éléments (Pb, Cu, Cd, Zn et Ni) sera abordée séparément dans le tableau qui va suivre (Tab 3).

<sup>5</sup> Babich, 1980 *in* Huynh, 2009.

<sup>6</sup> Tessier, 1979 *in* Kribi, 2005.

<sup>7</sup> Sunda et Guillard, 1976 ; Morel, 1983 *in* Rossi, 2008.

Tableau 3 : Les effets toxiques des métaux lourds Pb, Cd, Cu, Zn et Ni sur les organismes vivants.

	Homme (Adulte et Enfant)	Faune et Flore	Bactéries	Références
<b>Pb</b>	Saturisme <sup>A</sup> (Troubles digestifs, coliques, douleurs abdominales, vomissements) <sup>8</sup> , troubles d'ordre Neurologique <sup>9</sup> , décalcification ou ostéoporose <sup>C</sup> , hypertension artérielle <sup>10</sup> , Anémie, Encéphalopathie, Neuropathie périphérique, Infertilité masculine, Altération de la synthèse d'hémoglobine, Néphropathie <sup>11</sup> ,	<b>Chez les mammifères</b> , Atteintes hématologiques <sup>14</sup> , rénales <sup>15</sup> , immunologiques <sup>12</sup> et neurologiques <sup>13</sup> . <b>Chez les crustacés</b> ( <i>Cancer magister</i> et <i>Schylla serrata</i> ), effets létaux <sup>D</sup> . <b>Chez les mollusques</b> (bivalves), Anomalie dans le développement embryonnaire <sup>E</sup> . <b>Chez le phytoplancton</b> , Inhibition de la croissance <sup>16</sup> et de la production primaire <sup>F</sup> .	Phénomène complexe dépendant des espèces considérées <sup>17</sup> . Par exemple ; Résistance des bactéries d'eau douce ( <i>Azotobacter</i> sp. et <i>Micrococcus luteus</i> ) en se liant au plomb dont 99 % se situe au niveau de la membrane <sup>18</sup> . Inhibition de la croissance du picoplancton hétérotrophe <sup>17</sup> .	<sup>8</sup> Haguenoer et Furon, 1982 ; Awad et al., 1986 ; Pollock et Ibels, 1986 ; Schneitzer et al., 1990 in <b>B</b> . <sup>9</sup> Awad et al., 1986 ; Pasternak et al., 1989 ; Haenninen et al., 1979 in <b>B</b> . <sup>10</sup> CSHPF, 1996 in <b>B</b> . <sup>11</sup> ATSDR, 1999 in <b>B</b> . <sup>12</sup> Simmonds et al., 1995 in <b>B</b> . <sup>13</sup> INSERM, 1999 in <b>B</b> . <sup>14</sup> Hillam et Ozkan, 1986 in <b>B</b> . <sup>15</sup> Alfano et al., 1982 ; Slomianka et al., 1989 ; Tennekoon et al., 1979 ; Windebank et al., 1980) in <b>B</b> . <sup>16</sup> Rivkin, 1979 in <b>F</b> . <sup>17</sup> Caroppo et al. 2006 in <b>F</b> . <sup>18</sup> Tornabene et Edwards, 1972 in <b>F</b> . <sup>19</sup> Hook et Fisher, 2001 in <b>F</b> . <sup>20</sup> Le Faucheur et al., 2004 in <b>F</b> . <sup>21</sup> Miao et Wang, 2006 in <b>F</b> . <sup>22</sup> Fulladosa et al., 2005 ; in <b>F</b> . <sup>23</sup> OMS, 1984 in <b>K</b> . <sup>24</sup> Kerku et Munday, 1962 in <b>K</b> . <sup>25</sup> Amiard et Amiard-Triquet, 1986 in <b>K</b> . <sup>26</sup> Manley et al., 1984 in <b>K</b> . <sup>27</sup> Watling, 1981 ; Watling et Watling, 1982 in <b>K</b> . <sup>28</sup> Steele et al., 1973 in <b>K</b> . <sup>29</sup> Chung et Brinkhuis 1986 in <b>K</b> . <sup>30</sup> Starr et Jones, 1957 in <b>F</b> . <sup>31</sup> Sunda et Ferguson, 1983 in <b>F</b> . <sup>32</sup> Lehmann, 1910 in <b>K</b> . <sup>33</sup> Chrometzka, 1936 in <b>K</b> . <sup>34</sup> Guja, 1973 in <b>K</b> . <sup>35</sup> Bagshaw et al., 1986 in <b>K</b> . <sup>36</sup> Bernhard et Zattera, 1975 in <b>K</b> . <sup>37</sup> Caberi, 1990 in <b>K</b> . <sup>38</sup> Leblanc et al., 2004 in <b>M</b> .
<b>Cd</b>	Syndrome d'Itai-Itai (Insuffisance rénale avec ostéoporose et ostéomalacie) <sup>G</sup> , Pneumopathie cadmique, Troubles dyspnéiques, Anémie, Atteintes hépatorénales <sup>H</sup> et protéinurie <sup>I</sup> .	<b>Chez les copépodes</b> ( <i>Acartia</i> spp): effets sur la production d'œufs, du taux de capture et du développement ovarien <sup>19</sup> . <b>Chez les crustacés</b> (larves), effets sur la respiration et la stimulation enzymatique <sup>J</sup> . <b>Chez le phytoplancton</b> , inhibition de la croissance <sup>20</sup> , et de l'absorption d'azote et de phosphore dans les cellules planctoniques <sup>21</sup> . <b>Chez les végétaux</b> , Inhibition de la photosynthèse et du développement racinaire, Flétrissement <sup>J</sup> .	Selon les espèces, effets sur la viabilité et la croissance <sup>22</sup> . Stress oxydatif <sup>J</sup> .	
<b>Cu</b>	Irritation et lésions muqueuses, dommages capillaires, lésions hépatiques et rénales, dépression, irritation gastro-intestinale sévère, modifications nécrotiques au niveau du foie <sup>23</sup> . Associé au plomb, il aggrave le risque de la maladie de Parkinson <sup>H</sup> .	<b>Chez les crustacés</b> ( <i>Carcinus maenas</i> ), effets sur l'activité cardiaque <sup>24</sup> . <b>Chez les mollusques</b> , effets sur l'enfouissement, la reptation <sup>25</sup> , la croissance de la coquille <sup>26</sup> , et les vitesses de filtration <sup>27</sup> . <b>Chez le poisson (poisson-chat)</b> , effets sur l'activité nyctémérale <sup>28</sup> . <b>Chez les algues</b> ( <i>Laminaria saccharina</i> ), effets sur la libération des méiospores, le développement des gamétophytes, la gamétogénèse, et la croissance des sporophytes <sup>29</sup> . <b>Chez le phytoplancton</b> , inhibition de la croissance <sup>I</sup> et de l'activité photosynthétique <sup>E</sup> .	Effets sur la croissance <sup>30</sup> , et l'incorporation des acides aminés <sup>31</sup> .	
<b>Zn</b>	Fièvre aiguë, irritation du pharynx, toux, dyspnée, douleurs musculaires et articulaires <sup>32</sup> , irritation gastrique <sup>33</sup> , ulcères gastro-duodénaux et divers effets hépatiques <sup>34</sup> .	<b>Chez les crustacés</b> ( <i>Artemia</i> spp), effets sur l'éclosion des larves <sup>35</sup> . <b>Chez les échinodermes</b> ( <i>Paracentrotus lividus</i> ), effets sur le développement larvaire <sup>36</sup> . <b>Chez le poisson</b> : Altération des branchies, inhibition de la ponte <sup>F</sup> . <b>Chez les algues</b> , effets létaux ( <i>Ulva lactuca</i> ) <sup>37</sup> , diminution de l'activité photosynthétique <sup>E</sup> .	-	
<b>Ni</b>	Maux de tête, vertiges, nausées, vomissements, insomnie, serrement thoraciques, toux non productive, perturbation visuelle, faiblesse <sup>38</sup> , dermatite, dysfonctionnement rénal et effets allergènes <sup>38</sup> .	<b>Chez les mollusques</b> (bivalves) : effets sur la production des œufs <sup>I</sup> .	Effet mutagène aux concentrations très élevées du nickel tétracarbonyle <sup>38</sup> .	<sup>A</sup> Picot, 2003 – <sup>B</sup> Pichard et al., 2003 – <sup>C</sup> Glorenneec et al., 2007 – <sup>D</sup> Cossa et al., 1993 – <sup>E</sup> Colloque hydro-écologie, 2007 – <sup>F</sup> Rossi, 2008 – <sup>G</sup> Martin-Grain et Simon, 2004 – <sup>H</sup> Ramade, 2000 – <sup>I</sup> Chiffolleau et al., 2001 – <sup>J</sup> SFRP 2003 – <sup>K</sup> PNUE, 1996 – <sup>L</sup> Carter et Cameron 1977 – <sup>M</sup> Lachambre et Fisson, 2007.

## II – *Posidonia oceanica*

*Posidonia oceanica* (Linnaeus) Delile est une des rares phanérogames à s'être adaptée à la vie marine. Cette espèce pérenne est présente dans presque toute la Méditerranée dont elle est endémique (Semroud, 1993).

Cette partie traite essentiellement les caractéristiques de la Posidonie dans son milieu naturel, et dans laquelle sont précisés une systématique, une description écologique et biologique, le mode de reproduction, les types d'herbiers, le rôle écologique, les feuilles mortes de la Posidonie et leur utilisation, et enfin une description biochimique pariétale.

### II .1 - Systématique

**Règne** *Plantae* - **Sous-règne** *Tracheobionta* - **Division** *Magnoliophyta* - **Classe** *Liliopsida* - **Sous-classe** *Alismatidae* - **Ordre** *Najadales* - **Famille** *Posidoniaceae* - **Genre** *Posidonia* - **Espèce** *Posidonia oceanica*<sup>1</sup>.

### II .2 - Description écologique

Véritable forêt sous marine, l'herbier de posidonies se développe entre la surface et 20-40m, en dépendant de la transparence de l'eau (Boudouresque *et al.*, 2006) ; de la lumière<sup>2</sup> ; de la température (9 - 29,2°C)<sup>3</sup> ; de la salinité (33 - 41‰)<sup>4</sup>, et de l'hydrodynamisme dont l'intensité peut entraîner l'érosion de la matte ce qui fragilise l'herbier<sup>5</sup>.

### II .3 - Description biologique

La Posidonie se caractérise par (Fig 1) :

- a) **Des racines**<sup>6</sup> ainsi que des **rhizomes**, rampants (plagiotropes) ou dressés (orthotropes) généralement enfouis dans le sédiment<sup>7</sup> et pouvant atteindre 70cm de profondeur.
- b) **Des feuilles** regroupées en faisceaux, larges de 8-11mm et longues de 20-80cm<sup>6</sup>, vivent entre 5 et 8 mois<sup>8</sup>, Comportent un limbe et un pétiole qui forme les **écailles** à la base des feuilles détachées (Boudouresque *et al.*, 2006).
- c) **Des fruits** ; sous forme d'une olive, de couleur vert foncé à noir. Ils contiennent une seule graine, mûrissent en 6 à 9 mois, se détachent entre mai et juillet et flottent un certain temps<sup>9</sup>.
- d) **Des fleurs** ; hermaphrodites, groupées en une inflorescence de 4 à 10 fleurs au sommet d'un pédoncule de 10-30cm de longueur, ne fleurissent pas tous les ans<sup>10</sup>.
- e) **Matte** : c'est l'ensemble des racines, des rhizomes et des écailles dont les interstices ont été comblés par les sédiments<sup>11</sup>.
- f) **Des Pelotes de mer** : formées par des fragments de rhizomes, d'écailles et de feuilles, le tout amalgamé par du sable et roulé par les vagues (Boudouresque, 1992).

<sup>1</sup> Delile, 1813 in Wikipedia.fr

<sup>2</sup> Elkalay *et al.*, 2003 in Boudouresque *et al.*, 2006.

<sup>3</sup> Augier *et al.*, 1980 ; Robert, 1988 in idem.

<sup>4</sup> Ben Alaya, 1972 in idem.

<sup>5</sup> Augier et Boudouresque, 1967 in idem.

<sup>6</sup> Giraud *et al.*, 1979 ; Boudouresque et Meinesz, 1982 in idem.

<sup>7</sup> Caye, 1980 in idem.

<sup>8</sup> Giraud, 1979 ; Ott, 1980 ; Thélin et Boudouresque, 1983 in idem.

<sup>9</sup> Hartog, 1970 ; Boudouresque et Meinesz, 1982 in idem.

<sup>10</sup> Hartog 1970 in idem.

<sup>11</sup> Boudouresque *et al.*, 1980 ; Boudouresque et Jeudy de Grissac, 1983 in idem.

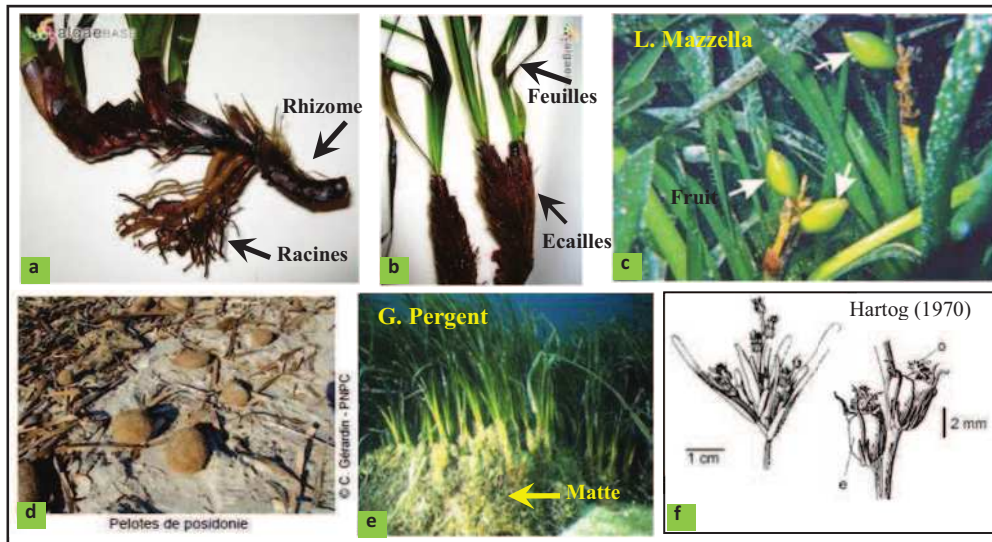


Figure 1 : Description biologique de la Posidonie.

## II .4 - Rôles de l'herbier de Posidonie

L'herbier de Posidonie constitue un **refuge**, une **frayère** et une **nurserie** pour de nombreuses espèces de poissons et de crustacés d'intérêt économique ; Protège le littoral, en limitant la force de la houle et l'érosion des plages grâce aux lacis des feuilles, et des banquettes formées sur les plages à partir des feuilles mortes ; Constitue la base de la chaîne alimentaire, en produisant d'énormes quantités de matière végétale (~ 40%) est exportée sous forme de feuilles mortes vers d'autres types de fonds ; Produit de l'oxygène (à 10m de profondeur, 1m<sup>2</sup> d'herbier dégage jusqu'à 14L/J d'O<sub>2</sub>) ; Piège et fixe les sédiments, en outre favorise la transparence de l'eau ; Constitue un outil efficace de surveillance de la qualité globale des eaux et des milieux littoraux (Semroud, 1993 ; Boudouresque *et al.*, 2006).

## II .5 - Les feuilles mortes de Posidonie

### II .5.1 - Formation des banquettes

Les feuilles mortes et parfois les rhizomes de Posidonie à divers états de fragmentation et de dégradation (jusqu'au stade de fibres), sont entraînés par les tempêtes d'hiver et d'automne soit vers d'autres écosystèmes benthiques, de l'étage infralittoral à l'étage bathyal, soit vers les plages où ils s'accumulent localement en quantités considérables, sur une épaisseur pouvant atteindre 1-2m (Fig 2). Ces accumulations sont nommées "**banquettes**"<sup>12</sup>.



Figure 2 : A gauche : Formation des banquettes<sup>13</sup>, A droite : Une Banquette de *P. oceanica* (Source : Internet).

<sup>12</sup> Molinier et Picard, 1953 ; Picard, 1965a ; Blanc, 1971 in Boudouresque *et al.*, 2006.

<sup>13</sup> Boudouresque et Meneisz, 1982 in Boudouresque *et al.*, 2006 et Semroud, 1993.

## II.5.2 - Formation des aegagropiles

Les fibres de sclérenchyme issues de la dégradation des feuilles, écailles et rhizomes de Posidonies, roulées et enchevêtrées par le ressac sur de petits fonds, s'agglutinent généralement autour d'un fragment de rhizome qui sert de point de départ. L'aegagropile est souvent latéral par rapport à ce fragment : en grossissant, elle se détache et devient libre ; Des aegagropiles de la taille d'un œuf d'autruche ont été signalées (Boudouresque, 1992) (Fig 3).



Figure 3 : Les aegagropiles (Chenoua 2011)

## II .6 - Utilisation des feuilles mortes de Posidonie

Les feuilles mortes de *Posidonia oceanica* ont été utilisées par l'homme depuis l'Antiquité et même depuis la Préhistoire<sup>12</sup>, où elles servaient de **litière** il y a plus de 100 000 ans<sup>14</sup>.

Ces feuilles ont été utilisées notamment dans **la fabrication de chaussures** en Egypte antique<sup>15</sup>, **l'emballage des verreries** à Murano (Venise)<sup>13</sup>, **l'isolation thermique et phonique**<sup>13</sup>, **l'agriculture** comme **compost**<sup>16</sup>, **la production de papier** vers la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle<sup>17</sup>, **les soins médicaux**, en particulier contre le mal de gorge et les maladies de la peau en Egypte<sup>18</sup>, **l'Alimentation animale** (avec les fruits) vue la bonne valeur nutritive des feuilles semblable à celle du foin ou de la luzerne<sup>19</sup>.

Aujourd'hui, des essais modernes sont en cours pour sa valorisation dans divers domaines, notamment dans l'épuration des eaux. En effet, il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques<sup>20</sup>. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, pour éliminer les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture (Chandra Sekhar *et al.*, 1997).

## II .7 - Anatomie et biochimie d'une feuille de Posidonie

### II .7.1 - Structure cellulaire

La section longitudinale d'une feuille de *P.oceanica* révèle la présence de lacunes aérifères dont l'ensemble constitue l'aérarium, (c'est-à-dire un canal gazeux qui va de l'extrémité de la feuille à la racine). La feuille est aussi constituée d'amas de sclérenchyme (qui après dégradation des feuilles, donneront des fibres), de faisceaux libéro-ligneux (l'appareil conducteur et fonctionnel) généralement situés entre l'épiderme et le parenchyme, et de cellules à tannins (qui contiennent en réalité des acides phénoliques ; composés à propriétés antibiotiques et antifeeding) (Fig 4 et Fig 7 en Annexe 2).

<sup>14</sup> De Lumley *et al.*, 1969 in Boudouresque *et al.*, 2006.

<sup>15</sup> Tackholm et Drar 1954 in idem.

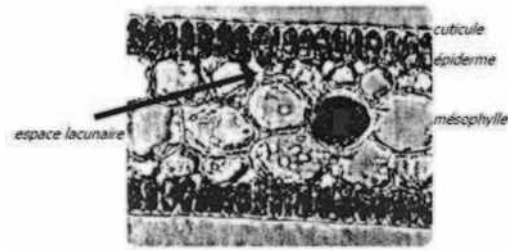
<sup>16</sup> Germain de Saint-Pierre, 1857 ; Sauvageau 1920 ; Knoche, 1923 ; Braun-Blanquet *et al.*, 1952 ; Astier, 1972 in idem.

<sup>17</sup> Sauvageau, 1890 ; Lami, 1941 in idem.

<sup>18</sup> Cazzuola, 1880 in idem.

<sup>19</sup> Molinier et Pellegrini, 1966 in idem.

<sup>20</sup> Crini, 2005 in Joseph, 2009.



**Figure 4** : Section longitudinale d'une feuille de Posidonie (Source : Colombo *et al.*, 1982)

## II .7.2 - Composition biochimique pariétale

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine insoluble dans l'eau<sup>21</sup> (Voir Figures de 8, 9, 10, 11, 12 en Annexe 2).

Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables<sup>22</sup>, la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et l'hémicellulose sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessible aux micro-organismes<sup>23</sup>. L'intérêt de ces composés tient au fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique que dans les propriétés d'adsorption des biosorbants (Joseph, 2009).

La cellulose semble ne pas jouer un grand rôle dans les mécanismes d'adsorption<sup>24</sup>. A titre d'exemple, le coton, constitué à 90% de cellulose présente une faible efficacité d'adsorption vis-à-vis des polluants métalliques (Robert *et al.*, 1973).

Avec une production mondiale de près de 63.000 tonnes métriques/an, la lignine constitue le deuxième bio-polymère synthétisé par les végétaux<sup>25</sup>. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), elle joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée dans la rétention de polluants. C'est le cas, entre autres, de la lignine extraite de la bagasse, étudiée par Peternel *et al.*<sup>26</sup> dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb (0,388 mmol/g) est trois fois supérieure à celle obtenue avec le CAC en poudre (0,13 mmol/g) dans des conditions opératoires identiques (pH= 5, T= 30 °C)<sup>26</sup>.

Au-delà de ces composés, il existe d'autres éléments actifs susceptibles de jouer un rôle favorable à l'adsorption des polluants, tels que les pectines dont la présence de l'acide galacturonique et des fonctions carboxyliques, confère de bonnes propriétés adsorbantes<sup>27</sup>. De même, les groupements phénoliques, entrant dans la composition des tannins, confèrent aux biosorbants des propriétés importantes d'adsorption<sup>24</sup>, Cependant leur présence peut entraîner la coloration de l'effluent traité. Par conséquent, un prétraitement chimique est souvent nécessaire pour les matériaux riches en tanins, en vue de prévenir la coloration de l'eau traitée, due principalement au relargage de composés phénoliques (Joseph, 2009) (Voir Figures de 13, 14 en Annexe 2).

<sup>21</sup> Darnell *et al.*, 1990 in Ibañez 2002.

<sup>22</sup> Palmisano et Barlaz, 1996 ; Aguilar-Juarez, 2000 in Joseph, 2009.

<sup>23</sup> Palmisano et Barlaz, 1996 in idem.

<sup>24</sup> Bailey *et al.*, 1999 in idem.

<sup>25</sup> Mohan, 2005 in idem.

<sup>26</sup> An *et al.*, 2001 ; Reddad, 2002 ; Peternel *et al.*, 1997 in idem.

<sup>27</sup> Reddad, 2002 in idem.

### III – Adsorption et biosorption

Cette partie traite dans un premier temps l'adsorption en précisant une définition de ce processus de dépollution, les types d'interactions adsorbants-adsorbats, les facteurs influençant la rétention des métaux lourds, et les processus d'adsorption. Dans un deuxième temps, elle traite la biosorption d'une façon générale, en précisant une définition, les propriétés des biosorbants, la modification des biosorbants, la modélisation de l'adsorption et enfin l'étude thermodynamique du processus de biosorption.

#### III.1 - Adsorption

Parmi les méthodes les plus « conventionnelles » développées dans le domaine de la dépollution des eaux chargées en ions métalliques, les traitements chimiques, tels que l'adsorption, offrent plusieurs avantages dont le faible coût de construction et d'entretien de la plupart des dispositifs.

##### III.1.1 - Définition

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase fluide chargée en composés organiques ou inorganiques (l'adsorbat) et une phase solide (l'adsorbant). Ce phénomène résulte des forces d'attraction existant entre les molécules du fluide et les atomes (ou ions) composant le solide (Gregg et Sing, 1991). Dans cette étude, seule l'adsorption liquide-solide est traitée.

A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations. Ses principaux inconvénients résident dans la compétition qui s'exerce entre les molécules de tailles différentes et le prix relativement élevé des matériaux usités et de leur régénération (Voir Tab 2 en Annexe 3).

##### III.1.2 - Types d'interactions adsorbant-adsorbat

Les forces non-compensées, de nature physique et/ou chimique, existant à la surface des matériaux adsorbants leur confèrent des propriétés fixatrices de polluants, et ce par les différents types d'interactions adsorbat-adsorbant (Voir Annexe 3) qui définissent trois types d'adsorption : physique (**physisorption**) et chimique (**chimisorption**), dont la comparaison est illustrée dans le Tableau 4, ainsi que la **complexation de surface**<sup>1</sup>.

La complexation de surface désigne la capacité des groupements fonctionnels (-COOH, -OH, ...), de la surface des adsorbants, à former des complexes avec des cations. Toutefois, elle concerne principalement les associations entre les métaux et les composés organiques et consiste en un remplacement de deux atomes d'hydrogènes émanant des groupes hydroxyles (-OH), par un cation métallique bivalent tel que  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$ . Ce type de complexe, comprenant une liaison chimique covalente entre un atome de la surface et un cation métallique est appelé « complexe de sphère interne » impliquant des liaisons chimiques fortes et donc spécifiques. A l'inverse, lorsque la surface est chargée, des ions, souvent entourés de molécules d'eau, peuvent être retenus proches de la surface par des interactions électrostatiques de type physique, appelées « complexes de sphère externe ».

<sup>1</sup> Rouquerol, 1999 in Keleşoğlu, 2007.

Tableau 4 : Comparatif entre l'adsorption physique et chimique.

	Physisorption	Chimisorption
<b>Type de liaisons</b>	Faibles (désorption faciles) Intermoléculaires (Van der Waals ; spécifiques) + Electrostatiques (non-spécifiques)	Fortes (désorption difficile) Covalentes + ioniques (à moindre degré)
<b>Force des liaisons (fonction de l'énergie d'adsorption)</b>	Entre 5 et 40 K.J/mol (exothermique)	Supérieure à 80 k.J/mol (exo ou endothermique)
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Légèrement supérieure à la chaleur de liquéfaction	Elevée
<b>Spécificité</b>	Peu spécifique	Spécifique
<b>Désorption</b>	Réversible	Souvent irréversible
<b>Cinétique</b>	Rapide à atteindre l'équilibre	Lente et peut ne pas l'atteindre
<b>Formation de couches</b>	Multicouches	Monocouche
<b>Température du processus</b>	Voisine de la température de liquéfaction de l'adsorbat	Très supérieure à celle-ci
<b>Structure moléculaire</b>	Peu modifiée	Modifiée significativement

Source : Matheickal *et al.*, 1998 in Joseph , 2009 (modifié)

### III .1.3 - Facteurs influençant la rétention des métaux lourds

Les facteurs pouvant jouer un rôle dans la rétention des métaux sont résumés dans ce qui suit :

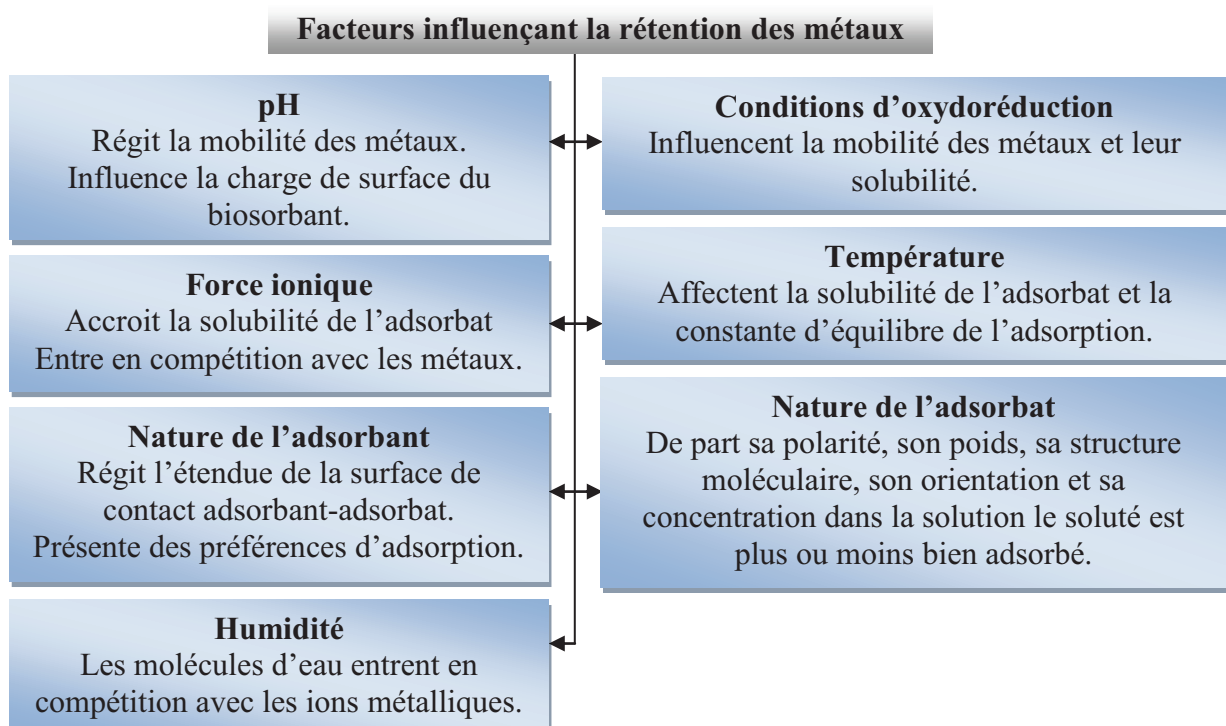


Schéma 1 : Les facteurs influençant la capacité de rétention des métaux par un adsorbant.

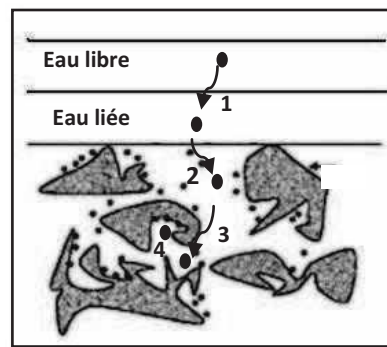
### III .1.4 - Processus d'adsorption

Le transfert de masse des molécules d'adsorbat de la phase liquide vers la phase solide (adsorbant) se déroule généralement en quatre étapes (Tab 5 ; Fig 5) :

**Tableau 5 :** Définition des étapes de fixation d'une molécule (ou atome) d'adsorbat.

1	Transport de l'adsorbat de la phase fluide (eau libre) à la subsurface (eau liée) de l'adsorbant : <b>Transfert de masse externe</b> (par advection et dispersion).	Très rapide
2	Transport à travers la subsurface, aussi appelée « film de diffusion ».	Rapide
3	Transport simultané dans les pores de l'adsorbat par diffusion due au gradient de concentration : <b>Diffusion de surface</b> (ou diffusion de pores).	Lente
4	Interaction de l'adsorbat avec les sites actifs de l'adsorbant se situant sur la surface développée des pores internes de ce dernier (c'est l'adsorption) <sup>2</sup> .	Très rapide

Source : Cardot, 2005 (modifié)



**Figure 5 :** Les étapes du mécanisme d'adsorption.

Source : Calvet, 2003 (modifié)

## III .2 - Biosorption

Certains pays en développement ont opté pour des techniques d'assainissement alternatives, afin de réduire leur dépendance vis-à-vis des pays industrialisés, telles que la production locale de charbon actif à partir de déchets agricoles et marins ainsi que le lagunage. Par ailleurs, suite à de nombreux travaux publiés récemment, l'éventualité d'utiliser des adsorbants d'origine biologique est de plus en plus envisagée.

### III .2.1 - Définition

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption. Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides de forme brute générale  $C_x(H_2O)_y$  et désignant une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone.

Ces biosorbants sont d'origine marine ou agro-industrielle et désignent la biomasse à la fois végétale (algues et plantes), animale et bactérienne.

<sup>2</sup> Metcalf et Eddy, 2003 in Keleşoğlu, 2007.

### III .2.2 - Propriétés des biosorbants

Les principales propriétés des biosorbants sont représentées dans le diagramme suivant :

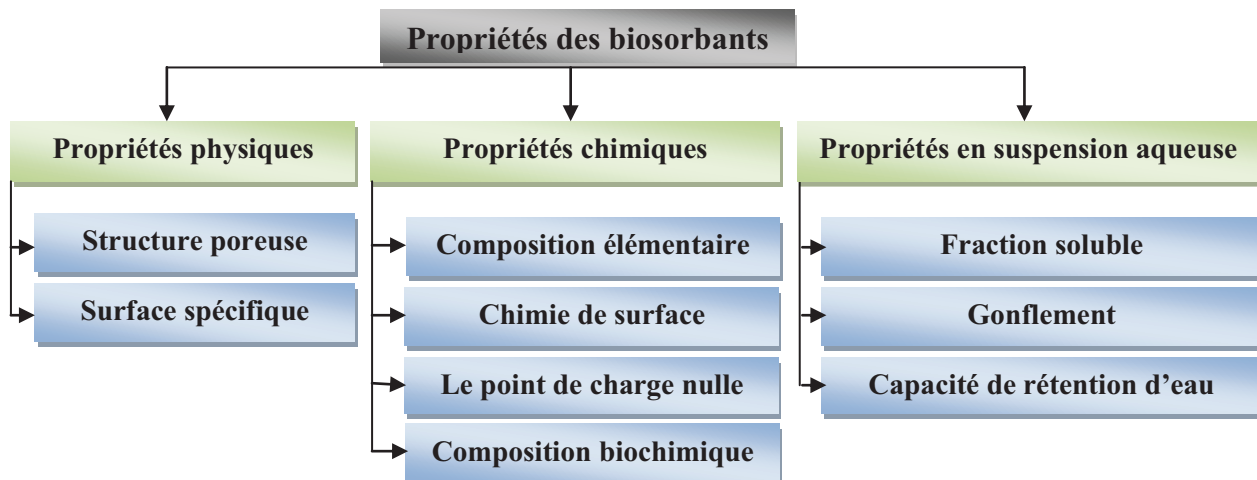


Schéma 2 : Caractéristiques des biosorbants

### III .2.3 - Modification des biosorbants

Les inconvénients majeurs de l'utilisation de biosorbants natifs dans l'épuration des eaux résident dans leur fraction soluble, leur capacité élevée de gonflement et de rétention d'eau ainsi que dans la présence de certains cations au niveau de leur surface qui réduisent le nombre de sites disponibles (Hawari *et al.*, 2006). Sans oublier la lenteur du processus de biosorption qui peut atteindre 48h voire plus.

Parmi les principaux traitements chimiques permettant de stabiliser les biosorbants, tout en améliorant leur capacité d'adsorption, la **protonation** et la **réticulation** viennent en tête de liste en affectant principalement la chimie de surface des matériaux<sup>3</sup>.

Dans la même optique, les traitements biologiques contribuent à l'augmentation de la surface spécifique par une dégradation bactérienne de la biomasse. Joseph *et al.* (2007) ont abouti, au terme de la modification de la bagasse, à une capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb qui a quasiment triplé avec une réduction de 92 % du COT.

La modification des biosorbants en vue de la fabrication de charbons actifs permet d'obtenir un produit final de qualité égale ou supérieure aux CAC, en termes de développement de la structure poreuse et de modification de la chimie de surface. A titre d'exemple, le charbon actif préparé à partir de la coque de noix adsorbe au moins deux fois plus de Cu et de Pb, et environ 25 fois plus de Zn que le CAG Filtrasorb 200<sup>4</sup>.

### III .2.4 - Modélisation de l'adsorption

#### A - Cinétique d'adsorption

La cinétique décrit l'évolution en fonction du temps du processus de sorption jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Ça permet donc, l'estimation du temps de contact nécessaire entre

<sup>3</sup> Bailey *et al.*, 1999 in Joseph, 2009.

<sup>4</sup> Bansode *et al.*, 2003 in idem.

le sorbant et le polluant. C'est pour cette raison que la cinétique représente le second indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant (juste après la capacité d'adsorption).

La quantité adsorbée ( $Q_t$ ) à un temps « t » et le rendement de fixation (F), sont donnés respectivement par les relations (1) et (2) ;

$$Q_t \text{ (mg/g)} = (C_0 - C_t) V / m \dots\dots\dots (1)$$

$$F \text{ (\%)} = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

**V** : Volume de la solution (L) ; **m** : Masse de l'adsorbant (g) ; **C<sub>0</sub>** : Concentration initiale de l'adsorbant (mg/L) ; **C<sub>t</sub>** : Concentration de l'adsorbant à un temps t (mg/L)

Pour rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière entre les phases liquide et solide, de nombreux modèles cinétiques ont été développés (Tab 6).

### B - Equilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend des interactions adsorbant-adsorbant ainsi que des propriétés de ces derniers. Les données expérimentales obtenues sous les conditions d'équilibre peuvent être utilisées pour déduire les isothermes d'adsorption, représentées par les courbes liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption. L'étude de leurs allures est représentative du mode d'adsorption et des mécanismes mis en jeu.

#### B.1 - Classification des isothermes d'adsorption

La littérature recense deux types de classification des isothermes d'adsorption (Voir Annexe 3) ;

- Classification de Brunauer *et al.*, 1940 : Développée principalement pour les gaz et qui s'est avérée efficace pour les systèmes d'adsorption liquide-solide.
- Classification de Giles *et al.*, 1974 pour les solutions à faibles concentrations :

Les isothermes de la classe « S » ou isothermes sigmoïdes sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'effet « coopératif » explique le fait que l'adsorption devienne progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît.

Les isothermes de la classe « L » ou de Langmuir sont obtenues lorsque l'adsorption du solvant est facile et que les molécules adsorbées forment des pages à la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, la croissance du degré de recouvrement rend l'adsorption difficile.

Les isothermes de la classe « H », ou isothermes à Haute affinité, se rencontrent dans le cas où le soluté subit une adsorption chimique, soit lors de fortes interactions adsorbant-adsorbant.

Les isothermes de la classe « C » tiennent leur nomination de « la partition constante de l'adsorbant sur l'adsorbant ».

#### B.2 - Modélisation

Parmi les nombreux modèles qui ont été développés, ceux à deux paramètres sont les plus souvent rencontrés dans la littérature (Tab 7 et 8).

Tableau 6 : Les modèles les plus utilisés dans la modélisation de la cinétique d'adsorption en phase liquide –solide

Modèle	Equation	Equation linéaire	Paramètres	Domaines d'application et Hypothèses	Références
Elovich	$Q_t = \beta * \ln(\alpha * \beta * t)$	$Q_t = \beta * \ln(\alpha * \beta) + \beta * \ln(t)$	$\alpha$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ); $\beta$ (g/mg)	Décrit l'adsorption de type chimique	Khambhaty <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i>
Pouvoir fractionnel	$Q_t = k * t^v$	$\ln(Q_t) = \ln(k) + v * \ln(t)$	$v$ ; $k$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	-	Khambhaty <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i>
Ordre zéro	$Q_t = Q_e - k_0 * t$	$Q_t = Q_e - k_0 * t$	$Q_e$ (mg/g); $k_0$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	-	Khambhaty <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i>
1 er ordre	$Q_e = Q_t * \exp(k_1 * t)$	$\ln(Q_e/Q_t) = k_1 * t$	$k_1$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	-	Khambhaty <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i>
Pseudo 1er ordre (équation de Lagergren)	$Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_1 * t)]$	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 * t$	$Q_e$ (mg/g); $k_1$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Décrit les phénomènes ayant lieu lors des 1 <sup>ères</sup> minutes du processus d'adsorption (20 à 30 premières min)	Lagergren <i>et al.</i> , 1898
Second ordre	$Q_t = Q_e / (1 + Q_e * k_2 * t)$	$(1/Q_t) = (1/Q_e) + k_2 * t$	$Q_e$ (mg/g); $k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	-	Khambhaty <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i>
Pseudo 2nd ordre (équation de Ho et McKay)	Type 1	$t/Q_t = (1/k_2 * Q_e^2) + (t/Q_e)$	$Q_e$ (mg/g); $k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Applicable à un intervalle de temps plus large. Une molécule de soluté réagit avec deux sites d'adsorption. Décrit l'adsorption de type chimique.	Ho et McKay, 1999 <i>in B</i>
	Type 2	$1/Q_t = (1/k_2 * Q_e^2) * (1/t) + (1/Q_e)$			
	Type 3	$Q_t = Q_e - (1/k_2 * Q_e) * (Q_t/t)$			
	Type 4	$Q_t/t = K_2 * Q_e^2 - k_2 * Q_e * Q_t$			
Diffusion de matière interne (MI)	$Q_t = k_p * t^{0.5}$	$Q_t = k_p * t^{0.5}$	$k_p$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ); constante de diffusion intra-particulaire du soluté.	<p>Appliqué lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire (lorsque la droite passe par l'origine) et ce tant que la capacité d'adsorption reste &lt; 20% de la capacité maximale.</p> <p><b>Hypothèses :</b> La distribution initiale dans la sphère est constante ; La concentration à la surface = la concentration initiale pour t&gt;0 ; La concentration du soluté à l'intérieur de la particule est nulle à t<sub>0</sub>.</p> <p>Avec : <math>K_p = (12 * Q_e / d_p) * (D_w / \pi)^{1/2}</math> <math>D_w</math> : coefficient de diffusion intra-particulaire (m<sup>2</sup>/s) <math>d_p</math> : diamètre de la particule adsorbante (m)</p>	Olgun <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i>

$\alpha, k, k_0, k_1, k_{1p}, k_2$  et  $k_{2p}$  : Constantes de vitesse d'adsorption       $Q_e$  et  $Q_t$  : Quantités d'ions adsorbés à l'équilibre et au temps t      t : Temps de contact  
A : Behnamfard et Salarirad, 2009      B : Joseph, 2009.      t : Temps de contact

Tableau 7 : Les modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide – solide

Modèle	Equation	Equation linéaire	Paramètres	Références										
<b>Freundlich</b>	$Q_e = K_F * (C_e)^{1/n}$	$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + (\ln(C_e)/n)$	$K_F$ (mg/g): constante de Freundlich $1/n$ (équivalent de $b_F$ ): exposant de Freundlich, mesure l'intensité de l'adsorption ou l'hétérogénéité de surface.	Li <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i> Khambhaty <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i>										
					<b>Langmuir</b>	$Q_e = (K_L * Q_m * C_e) / (1 + K_L * C_e)$	$C_e/Q_e = (1/K_L * Q_m) + (C_e/Q_m)$ $1/Q_e = (1/K_L * Q_m) * (1/C_e) + 1/Q_m$ $Q_e = Q_m - (1/K_L) * (Q_e/C_e)$ $Q_e/C_e = K_L * Q_m - K_L * Q_e$	$Q_m$ (mg/g): capacité maximale d'adsorption $K_L$ (L/mol): constante de Langmuir	El Nemr, 2009 <i>in A</i>					
										<b>Temkin</b>	$Q_e = Q_m * \ln(K_T * C_e)$	$Q_e = Q_m * \ln(K_T) + Q_m * \ln(C_e)$	$Q_m$ (mg/g): capacité maximale adsorbée $K_T$ (L/mg): constante de Temkin	Khambhaty <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i>
<b>Redlich-Peterson</b>	$Q_e = (A_{RP} * C_e) / (1 + B_{RP} * C_e^g)$	$\ln [(A_{RP} C_e / Q_e) - 1] = g * \ln(C_e) + \ln(B_{RP})$	$* A_{RP}$ (L/mg) ou (mg/g) ; $B_{RP}$ (L/mg) <sup>g</sup> ; $g$	Li <i>et al.</i> , 2009 <i>in A</i>										
					<b>Koble-Corrigan</b>	$Q_e = (A_{KC} * C_e^p) / (1 + B_{KC} * C_e^p)$	$1/Q_e = (1/A_{KC} * C_e^p) + (B_{KC}/A_{KC})$	$A_{KC}$ (mg/g) ou (L/mg) <sup>p</sup> ; $B_{KC}$ (L/mg) <sup>p</sup> ; $p$	-					
Modèles à deux paramètres														
Modèles à trois paramètres														

$Q_e$  et  $C_e$  représentent respectivement, la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) et la concentration résiduelle de l'élément à l'équilibre (mg/l).

\* Paramètre optimisé en utilisant une méthode d'essai par itération.

Tableau 8 : Les hypothèses des modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide – solide.

Modèle	Hypothèses	Références
<b>Freundlich</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorption en multicouche ;</li> <li>• Sites de sorption énergétiquement hétérogènes ;</li> <li>• Limitation au milieu dilué ;</li> <li>• Distribution exponentielle des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption ;</li> <li>• Pas de capacité max d'adsorption ;</li> <li>• Interactions adsorbat-adsorbat prises en compte ;</li> <li>• N'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations (car pas de limite supérieure pour les fortes concentrations) ;</li> <li>• Les sites d'adsorption les plus forts vont être occupés les 1<sup>ers</sup> et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites.</li> </ul>	<p>Li <i>et al.</i>, 2009 in A</p> <p>Khambhaty <i>et al.</i>, 2009 in A</p>
<b>Langmuir</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sites de sorption énergétiquement homogènes ;</li> <li>• Une seule molécule fixée par site ;</li> <li>• Adsorption en monocouche ;</li> <li>• Interactions adsorbat-adsorbat négligées ;</li> <li>• Taux de désorption indépendant de l'occupation des sites avoisinants ;</li> <li>• S'applique bien à l'adsorption chimique ainsi qu'à l'adsorption physique lorsque le système est proche de l'équilibre.</li> </ul>	<p>El Nemr, 2009 in A</p>
<b>Temkin</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison ;</li> <li>• Existence d'interactions indirectes adsorbat-adsorbat qui causent une baisse linéaire de la chaleur d'adsorption des molécules avec le recouvrement de surface.</li> </ul>	<p>Khambhaty <i>et al.</i>, 2009 in A</p>
<b>Duninin-Radushkevich</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La quantité adsorbée de n'importe quelle concentration de l'adsorbat est une fonction gaussienne du potentiel de Polanyi.</li> </ul>	<p>Hameed <i>et al.</i>, 2008 in A ; Khambhaty <i>et al.</i>, 2009 in A</p>
<b>Redlich-Peterson</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorption mono-composée ;</li> <li>• Décrit l'équilibre d'adsorption sur une large gamme de concentrations.</li> </ul>	<p>Li <i>et al.</i>, 2009 in A</p>
<b>Koble-Corrigan</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorption mono-composée ;</li> <li>• Souvent utilisé avec les surfaces d'adsorption hétérogènes.</li> </ul>	<p>-</p>

Modèles à deux paramètres

Modèles à trois paramètres

**III .2.5 - Thermodynamique d’adsorption (Aspect énergétique)**

Les propriétés thermodynamiques d’un système sont des propriétés macroscopiques représentant des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L’énergie d’une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface et elle atteint un minimum à une certaine distance de la surface près d’un site d’adsorption. Ce minimum est appelé un puits d’énergie potentielle, caractérisé par l’énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ):

$$\Delta G^0 \text{ (kJ/mol)} = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \dots\dots\dots (5)$$

$\Delta H^0$  (kJ/mol) correspond à l’enthalpie et  $\Delta S^0$  (J/mol/K) à l’entropie de la réaction.

Par ailleurs, les molécules adsorbées ont moins de degrés de liberté par rapport aux molécules dans la phase liquide et l’entropie  $\Delta S^0$  du système diminue.

Ainsi, en s’aidant de la modélisation des isothermes d’adsorption, le calcul de ces paramètres est rendu possible. En effet, Langmuir a établi une relation entre la constante  $K_d$ , et les grandeurs thermodynamiques:

$$\Delta G^0 = - RT \ln (K_d) \dots\dots\dots (6)$$

$$\ln (K_d) = (\Delta S^0/R) - (\Delta H^0/RT) \dots\dots\dots (7)$$

R : Constante des gaz parfaits [8,314 kJ/(mol K)] et T la température en °Kelvin.

$K_d$  : Coefficient de distribution, peut être calculé par l’équation (8) :

$$K_d = Q_e/C_e \dots\dots\dots (8)$$

$Q_e$  représente la quantité adsorbée par masse d’adsorbant (mg/g) et  $C_e$  la concentration résiduelle du soluté à l’équilibre (mg/l). Les valeurs de  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  peuvent être calculées respectivement à partir de la pente et de l’intersection de la droite  $\ln (K_d) = f(1/t)$ .

D’une façon générale, l’enthalpie de la chimisorption est beaucoup plus importante que celle de la physisorption (200 kJ/mol et 20 kJ/mol respectivement). A l’exception de quelques cas, la chimisorption est exothermique. Si la valeur de l’enthalpie est plus petite que -25 kJ/mole, c’est une physisorption alors que si elle est plus petite que -40 kJ/mole, c’est une chimisorption<sup>14</sup> (Tab 9).

**Tableau 9** : Les énergies de liaison des différents mécanismes d’adsorption.

Interaction adsorbent-adsorbat	Enthalpie (KJ/mol)		Type d’adsorption
	- $\Delta H$	+ $\Delta H$	
Liaison électrostatique	> 40	> 200	Chimisorption
Interactions de dispersion et liaisons hydrogènes	8 - 40	-	Physisorption
Interaction dipôle-dipôle	< 8	< 20	Physisorption

Source : Atkins, 1994 in Keleşoğlu, 2007.

<sup>14</sup> Atkins, 1994 in Keleşoğlu, 2007.

# Chapitre 2



**Matériel  
et méthodes**

## I – Matériel

## I.1 - Produits chimiques

Les produits consommables utilisés durant ce travail sont résumés dans le tableau 10.

**Tableau 10** : Récapitulatif des caractéristiques des produits utilisés.

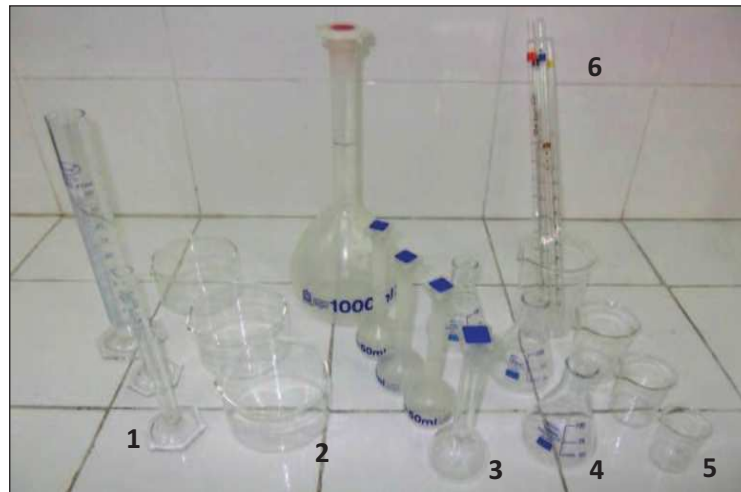
Formule	Dénomination	Fabriquant	M <sub>r</sub> (g/mol)	Pureté	Contenance
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nitrates de plomb	Riedel-de Hanën	331,21	99%	500g
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Nitrates de cuivre	PANREAC QUIMICA SA	241,6	99%	500g
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Chlorures de Nickel	Flucka AG, chemischefabrik	237,71	99%	1 kg
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Nitrates de zinc	PANREAC QUIMICA SA	297,47	98 à 102%	1 kg
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Nitrates de cadmium	Pro analysi, MERCK	308,47	99%	250g
HNO <sub>3</sub>	Acide nitrique	Biochem Chemopharma	63,01	68 à 70%	1L
		MERCK	63,01	65%	2,5L
HCl	Acide chlorhydrique	Panreac	36,46	37%	1L
NaOH	Hydroxyde de sodium	MERCK	-	27%	2,5L
pH=7,01	Solution étalon	HANNA instruments	-	±0,01 (25°C)	1L
pH=4,01	Solution étalon	HANNA instruments	-	±0,01 (25°C)	1L
CH <sub>3</sub> OH	Méthanol	Riedel-de Haën	32,04	99,7%	2,5L

## I.2 - Verrerie et autres

Les manipulations effectuées ont nécessité l'utilisation de la verrerie suivante (Tab 11 ; Fig 6) :

**Tableau 11** : Inventaire de la verrerie utilisée au laboratoire.

Matériel	Contenance (ml)	Erreur	Fabriquant	
Eprouvettes	5	±0,1 (in 20°C)	SIMAX, Czech Republic	
	10	±0,2 (ex 27°C)	RIVIERA	
	100	±1 (ex 27°C)	RIVIERA	
Cristallisoirs	300	-	RIVIERA	
Fioles	Verre	50	±0,09 (in 20°C)	BRAND, Allemagne
	Plastique	50	±0,12ml (in 20°C)	BRAND, Allemagne
		1000	±0,8ml (in 20°C)	BRAND, Allemagne
Erlenmeyers	100	-	EROSE, SILAX, CHENGDUCHINA	
Béchers	250	-	SILAX	
	100	-	SCHOTT DURAN, FISHERBRAND	
	50	-	SCHOTT DURAN	
	25	-	SILAX	
Pipettes	1	±0,01	RIVIERA	
	2	± 0,02	RIVIERA	
	5	±0,045 (ex 20°C)	HIRSCHMANN TechColor, Allemagne	
	10	±0,1 (ex 27°C)	RIVIERA	



**Figure 6 :** Verrerie utilisée au laboratoire; 1) Eprouvettes, 2) Cristallisoirs, 3) Fioles, 4) Erlenmeyers, 5) Bêchers, 6) Pipettes

Les expériences effectuées durant cette étude ont nécessité aussi du matériel ordinaire de laboratoire (Fig 7) : 1) Papier aluminium et transparent ; 2) Entonnoirs ; 3) Rouleaux en papier ; 4) Pipettes SENDOR ; 5) Barreaux magnétiques ; 6) Petites boîtes en aluminium ; 7) Supports en bois des tubes à essai ; 8) Pincés ; 9) Spatules ; 10) Pissettes ; 11) Boîtes de Pétri petit format (10cm de diamètre) ; 12) Creusets en porcelaine ; 13) Propipette de 10ml (POBEL, Espagne) ; 14) Flacons en verre (tubes à essai) et en polyéthylène ; 15) Mortier en porcelaine ; 16) Papiers filtres plissés (MACHEREY-NAGEL, MN 619 d'un diamètre de 150mm, Allemagne) ; 17) Dessiccateur ; Sachets de congélation.



**Figure 7 :** Ensemble de petits matériels utilisés au laboratoire.

### I .3 - Outils logistiques

Les résultats obtenus sont traités par Microsoft Excel 2007 et Origin version 8. Ces logiciels se sont montrés d'une grande aide dans la modélisation des données.

### I .4 - Appareils et systèmes de mesure

Afin d'effectuer les expériences indispensables à la compréhension du phénomène d'adsorption, plusieurs appareils et systèmes de mesures sont utilisés (Fig 11) :

- (1) Balance de précision à  $\pm 0,001g$ , KERN EW 220-3NM ;
- (2) Four à muffle WISETHERM, Digital PID Control, Digital Timer Function; DENVER-instrument M-220D  $\pm 10^{-4}g$  ;
- (3) pH-mètre HANNA-instruments, pH 211, Microprocessor pH-meter ;
- (4) Agitateur magnétique IKAMAG.REO, IKA WERKE, GMBH 8 CO.KG, D-79219 Stanfen, DREHZAHL ELECTRONIC; STUART, heat-stif, SB0162 ;
- (5) Micropipette, allant de 40 à 200 $\mu$ l. Transferpette, Allemagne ;
- (6) Bain marie avec agitateur compris, MEMMERT type WNB22. F.-Nr : L508.0191 ; 230v ; DIN 12876-3-K1 : 1 Nenntemp: 95°C; SCHUTZART DIN EN 60529-IP20 ;
- (7) Etuve MEMMERT, modèle 600 à 256 litres ;
- (8) Broyeur centrifuge à billes, RETSCH S100 ;
- (9) Tamis de 80 et 200 $\mu$ m (AFNOR) ;
- (10) Spectromètre d'absorption atomique à flamme SAA de type VARIAN ;

Ainsi qu'un réfrigérateur « Condor », une hotte, un Spectromètre à Transformée de Fourier de type ASCO 4100 et un Microméritics ASAP 2010 pour la surface spécifique.



**Figure 8** : Ensemble d'appareils et de systèmes de mesure utilisés au laboratoire.

## II – Méthodes

### II.1 – Caractérisation de la Biomasse

#### II.1.1 - Conditionnement de la biomasse

Les opérations de préparation de la biomasse décrites ci-dessous ont été conçues et suivies uniquement dans un souci de rigueur scientifique indispensable à toute étude en laboratoire. Elles ne s'intègrent pas au procédé lui-même tel qu'il pourrait éventuellement être mis en pratique.

#### A - Collecte des pelotes

Dans l'objectif d'évaluer la capacité d'adsorption des micropolluants métalliques par un déchet biologique (pelotes de Posidonie), une certaine quantité de biomasse a été collectée.

La cueillette des aegagropiles de *P. oceanica* s'est faite en deux lots, le long du rivage de la partie ouest d'Alger (Zéralda, Chenoua, ...) et ce dans la période du début Mars 2011. Ce site de récolte a été choisi en raison de la forte abondance des herbiers sous-marins de cette phanérogame et qui est donc propice à la formation de pelotes issues de l'effilochage des feuilles mortes (Fig 9.A).

#### B – Prétraitement

Les pelotes, ainsi prélevées, ont subi un prétraitement permettant d'obtenir une biomasse propre, débarrassée des résidus d'éléments extérieurs. Ce matériau sera utilisé par la suite dans les différentes expérimentations effectuées durant cette étude.

##### B.1 - Séparation des fibres

Dans un premier temps, les pelotes sont effilochées manuellement afin de décompacter la biomasse naturelle, et dans un deuxième temps, elles sont débarrassées à la pince des gros débris de végétaux et autres enchevêtrés avec les fibres (Fig 9.B).

##### B.2 – Lavage

Une fois les fibres effilochées manuellement, elle sont lavées à plusieurs reprises afin d'éliminer le sable contenu dans ces agglomérats ainsi que d'autres déchets ayant été enchevêtrés avec les fibres au-cours de leur formation et qui sont susceptibles de fausser les résultats des essais d'adsorption en batch.

Cette étape a consisté en quatre lavages des fibres à l'eau du robinet suivis d'un rinçage à l'eau distillée afin d'éliminer les résidus de sels minéraux et de chlore (Fig 9.C).

##### B.3 - Séchage

L'élimination de l'eau contenue dans les fibres s'est faite par séchage à l'étuve à 40°C. Étant un produit biologique, cette température permet la dessiccation du matériau sans pour autant affecter ses caractéristiques structurales et fonctionnelles. Le séchage est maintenu jusqu'à ce que le poids devienne constant, soit près de 48h (Fig 9.D).

### B.4 – Broyage

Les fibres sèches sont soumises à deux types de broyage. En effet, la plus grande portion, prévue pour les essais en batch, est pilée manuellement dans un mortier en porcelaine dans le but d'homogénéiser le matériau et d'uniformiser la taille de ses particules (Fig 9.E)

L'autre portion est réduite en poudre à l'aide d'un broyeur centrifuge à billes disponible au niveau du laboratoire de SIDI FREDJ, et dont le principe de fonctionnement consiste à faire tourner un mortier hermétiquement fermé contenant des billes, qui en s'entrechoquant vont écraser le matériau. Les billes sont faites en agate. Ces pierres semi-précieuses très dures permettent de préparer de façon fiable et sans contamination l'échantillon à analyser. Dans le présent travail, le broyage s'est maintenu à 400 tours/min pendant 45 minutes. La poudre obtenue a servi à la caractérisation de la biomasse (Fig 9.F).

Effectivement, dans les méthodes d'analyses physico-chimiques telles que la Spectroscopie IR, il est essentiel que l'échantillon à analyser soit homogénéisé de la meilleure manière possible et pulvérisé à un degré de finesse spécifique.

### B.5 - Tamisage et stockage

Le tamisage constitue la dernière étape de la préparation du matériau natif issu du broyage manuel et automatique. Durant cette opération deux tamis sont utilisés ; le premier à maille de 200µm et le second à maille de 80µm. Le tamisât est récupéré ensuite dans des cristallisoirs et conservé à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur (Fig 9.G et H).

## II.1.2 - Caractérisation de la biomasse

### A - Caractérisation physico-chimique

#### A.1 – Humidité

La détermination de l'humidité permet de quantifier l'eau contenue dans la biomasse et de déduire son poids sec. Suivant la norme NF X31-102, un séchage préliminaire des fibres (<200µm) est effectué à l'étuve à 40°C jusqu'à ce que la masse devienne constante ( $m_1$ ).

De la même manière, la quantité  $m_1$  obtenue est remise à l'étuve à 105±2°C pendant 45mn jusqu'à ce que la masse se stabilise ( $m_2$ ). L'humidité résiduelle est donnée par :

$$Hr (\%) = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100 \dots \dots \dots (9)$$

$m_1$  : Masse des fibres (g) après séchage à 40°C ;  $m_2$  : Masse ( $m_1$ ) après séchage à 105°C.

Les statistiques de répétabilité ont été possibles en travaillant par triplicatas.

#### A.2 - Matières volatiles

Suivant le protocole de Ncibi *et al.*, 2009, le taux de cendres (%) est déduit par calcination de 2g de biomasse (<80µm) en deux essais dans un four à moufle à 550°C pendant 2h, jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Pour éliminer toute l'eau résiduelle susceptible

d'entraîner la surestimation de la matière volatile, les fibres sont préalablement séchées à 105°C (Fig 9.I). La quantité de matière organique (volatile) est donnée par :

$$\text{Matière volatile (\%)} = [(M_{\text{sèche}} - M_{\text{après calcination}}) / M_{\text{sèche}}] \times 100 \dots \dots \dots (10)$$

### A.3 - Ph d'équilibre

Suivant le protocole de Joseph (2009), le pH du biosorbant utilisé est déterminé en mettant en contact 1g de matériau (<80µm) avec 100ml d'eau distillée. Le mélange est soumis à une agitation magnétique de 300 tours/min pendant 24h durant lesquelles le pH est mesuré chaque 25min pendant les deux premières heures puis chaque 1h. Au terme de ces 24 heures, les fibres sont égouttées, séchées à l'étuve à 40°C puis remises en contact avec 100ml d'eau distillée avant d'effectuer une dernière mesure du pH (Fig 9.J).

### A.4 - Gonflement

Le gonflement est défini comme étant le rapport entre le volume occupé par une masse connue de matériau dans une éprouvette remplie d'eau et le volume qu'occupait ce même matériau à l'état sec.

Suivant le protocole de Joseph (2009), le gonflement de la biomasse est déterminé en mettant dans une éprouvette de 100ml, un certain volume de biomasse inférieure à 80µm (10ml, soit près de 4,889g) et en complétant à 100ml avec de l'eau distillée. Une fois le mélange homogénéisé, il est laissé au repos à température ambiante pendant 24h, jusqu'à ce que le volume final devienne constant (Fig 9.K). Le gonflement est donné par :

$$\text{Gonf (\%)} = [V_{\text{ech hydraté}} / V_{\text{ech sec}}] \times 100 \dots \dots \dots (11)$$

La lecture du volume de l'échantillon hydraté se fait à partir de la graduation de l'éprouvette.

### A.5 - Capacité de rétention d'eau

Ce paramètre, indicateur de l'applicabilité d'un matériau biologique dans l'épuration des eaux, est exploité dans cette étude suivant le protocole de Joseph (2009) qui consiste à mélanger 300mg de biomasse (<200µm) avec 100ml d'eau distillée dans des Erlenmeyers sous agitation magnétique de 300tours/min pendant 16h à basse température (entre 4 et 10°C).

Au terme de cette étape, les fibres sont égouttées sur papiers filtres pendant 1h30 puis pesées avant et après séchage à l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. (Fig 9.L). Pour une meilleure précision, l'expérience a été réalisée en triplicatas.

$$\text{CRE (\%)} = (M_{\text{Biosorbant humide}} / M_{\text{Biosorbant sec}}) \times 100 \dots \dots \dots (12)$$

## B - Caractérisation physique

### B.1 - Densité et volume poreux

Dans le but de déterminer la densité de la biomasse (<80µm), le matériau est préalablement séché à 105°C afin de le déshydrater. Trois essais sont réalisés pour chaque densité.

➤ **Densité réelle :**

La densité réelle du matériau est déterminée selon le protocole de Hamdi *et al.* (1998) qui consiste à mettre une certaine quantité  $M_0$  de matériau dans une éprouvette de 10ml tarée qui va être remplie de méthanol puis pesée. La connaissance de la tare, de la masse volumique du méthanol  $\rho_m=0,792\text{g/cm}^3$  ainsi que du volume de l'éprouvette permet de déduire la  $D_r$  (à 25°C) à partir de la relation suivante :

$$D_r (\text{g/cm}^3) = (M_0 \times \rho_m) / [(P_2 - P_1) \times \rho] \dots \dots \dots (13)$$

Sachant que  $P_1$  (g) et  $P_2$  (g) correspondent respectivement au poids du méthanol à ajouter à  $M_0$  pour remplir l'éprouvette et au poids du méthanol remplissant l'éprouvette vide.

La masse volumique de l'eau étant :  $\rho = 1\text{g/cm}^3$  à 25°C.

➤ **Densité apparente :**

La densité apparente des fibres est déterminée selon le protocole de Hamdi *et al.* (1998) qui consiste à mettre une quantité  $M$  du matériau correspondant à un volume  $V$  dans une éprouvette de 5ml, préalablement lavée et séchée. Afin de minimiser les erreurs dans la lecture du volume, il est nécessaire de bien secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains et d'éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette.

$$D_{app} (\text{g/cm}^3) = M / (V \times \rho) \dots \dots \dots (14)$$

A partir de ces deux paramètres, **le volume poreux total (VPT)** est déduit par la relation :

$$V.P.T (\text{cm}^3/\text{g}) = [(1/D_{app}) - (1/D_r)] \times (1/\rho) \dots \dots \dots (15)$$

## B.2 - Porosité

La porosité d'un solide, par définition, correspond au rapport entre le volume du vide  $V_1$  et le volume total  $V_T$ . Cette caractéristique est mesurée selon le protocole de Hamdi *et al.* (1998) en remplissant une éprouvette de 10ml de fibres ( $< 200\mu\text{m}$ ) jusqu'à un certain volume  $V$  correspondant à une masse  $M_1$  puis en ajoutant du méthanol jusqu'à un volume  $V_2$  correspondant à une masse  $M_2$ . La porosité des 3 répliques effectués est calculée par :

$$\varepsilon (\%) = V_1/V_T = ( [ (M_2 - M_1) / \rho_m] - V_2 ] / V_T ) \times 100 \dots \dots (16)$$

Le choix du solvant a porté sur le méthanol en raison de sa petite taille moléculaire grâce à laquelle il peut s'introduire avec facilité dans le réseau poreux du matériau.

## B.3 - Surface spécifique (BET, 1938)

La surface spécifique d'un adsorbant est obtenue à partir de la capacité d'adsorption du matériau en phase gazeuse et représente l'aire occupée par une molécule « sonde » adsorbée en monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, qui ont utilisé l'adsorption du di-azote ( $\text{N}_2$ ) à 77 Kelvin pour pouvoir décrire la structure poreuse. D'autres méthodes permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption du  $\text{N}_2$  à 77 Kelvin.

L'appareil utilisé dans cette étude est de type micromeritics ASAP 2010. Le principe de la technique consiste à dégazer la biomasse préalablement séchée et pesée dans une cellule raccordée à l'appareil pendant 12h au moyen d'une pompe à huile et à diffusion. Une fois dégazée, la cellule est menée à  $-195^{\circ}\text{C}$  au moyen d'une Vase Dewar contenant de l'azote pure liquide. Celui-ci est introduit par la suite d'une manière progressive.

A partir de la capacité d'adsorption et de la dimension des molécules adsorbées, il est possible d'évaluer la surface spécifique avec le modèle (B.E.T).

Le tracé de la fonction  $P/n(P_0-P)$  en fonction de  $P/P_0$  est une relation linéaire aux faibles pressions ( $P/P_0 < 0,35$ ). La pente de cette courbe « s » est égale à  $(C-1)/n_m C$  et l'ordonnée à l'origine « i » est égale à  $1/n_m C$ . La solution de ce système d'équation donne  $n_m$  égale à  $1/(S+i)$  et C égale à  $(S/i)+1$ . Enfin la surface spécifique est déduite selon l'équation suivante :

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = (n_m/M) \times N_{\text{Avo}} \times A_m \times 10^{-20} \dots\dots\dots(17)$$

**M** : Masse molaire de l'adsorbant (g/mol) ; **A<sub>m</sub>** : Encombrement d'une molécule de vapeur adsorbée à la surface du solide; **N<sub>Avo</sub>** : Constante d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  molécules par mole) ; **n<sub>m</sub>** : Capacité d'une monocouche.

## C - Caractérisation chimique

### Chimie de surface (Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier)

La spectroscopie IR est fondée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. Principalement utilisée pour l'identification des types de liaisons, structures et groupements fonctionnels, elle s'applique à la fois pour les composés organiques et inorganiques. En effet, une fois illuminées par les radiations IR appropriées, les liaisons vont vibrer et de l'énergie va être absorbée. Chaque mode vibrationnel de liaison et d'étirement absorbe dans une fréquence particulière.

A l'inverse de la spectroscopie IR, la méthode de Boehm<sup>1</sup> est quantitative et consiste à doser les groupements oxygénés acides et basiques de surface.

La détermination aisée de la présence de groupements fonctionnels sur une molécule fait de l'Infrarouge une technique d'analyse complémentaire à la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et la Spectrométrie de Masse lors de la détermination, de l'identification ou de la confirmation de structure de produits connus ou non.

L'analyse IR a été réalisée à l'Université de Blida par un spectromètre de type ASCO4100. Des pastilles d'épaisseur de 2/10 mm suffisamment transparentes aux rayonnements ont été préparées par mélange de façon homogène de 2 % de poudre de fibres de posidonie (<80 μm). Avant chaque analyse, l'échantillon a subi un prétraitement thermique pour éliminer le maximum d'eau physisorbée.

## II.1.3 – Récapitulatif de la caractérisation de la biomasse

<sup>1</sup> Boehm, 1994 in Joseph 2009.

Tableau 12 : Récapitulatif des méthodes utilisées pour la caractérisation de la biomasse.

Caractérisation physico-chimique						
Paramètres	Nrm et réf	Réplicas	Diamètre	Liquide	M <sub>Biomasse</sub>	Ratio L/S
Humidité résiduelle (H <sub>r</sub> ) en (%)	NF X31-102	3	< 200 µm	ED	3g de biomasse mouillée	-
Matière volatile en (%)	Ncibi <i>et al.</i> , 2009	2	< 80 µm	-	2g de biomasse sèche	-
pH d'équilibre	Joseph 2009	1	< 80 µm	ED	1g de biomasse sèche	1/10
Gonflement en (%)	Joseph, 2009	1	< 80 µm	ED	~ 4,889 g	1/~50
Capacité de rétention d'eau (CRE) en (%)	Joseph, 2009	3	< 200 µm	ED	300 mg	1/3
Caractérisation physique						
Paramètres	Nrm et réf	Réplicas	Diamètre	Liquide	M <sub>Biomasse</sub>	Ratio L/S
Densité en (g/cm <sup>3</sup> )	Hamdi <i>et al.</i> , 1998	3	< 80 µm	Méthanol	300 mg	1/30
Densité apparente (D <sub>app</sub> )	Hamdi <i>et al.</i> , 1998	3	< 80 µm	-	Entre 420 et 470 mg	-
Volume poreux total (VPT) en (cm <sup>3</sup> /g)	Hamdi <i>et al.</i> , 1998	3	< 80 µm	-	-	-
Porosité (ε) en (L/L) ou en (%)	Hamdi <i>et al.</i> , 1998	3	< 200 µm	Méthanol	~ 300 mg	1/30
Surface spécifique (S) en (m <sup>2</sup> /g)	-	1	< 80 µm	Azote liquide	1 g	-
			< 200 µm			
Caractérisation chimique						
Paramètres	Nrm et réf	Réplicas	Diamètre	Liquide	M <sub>Biomasse</sub>	Ratio L/S
Spectroscopie IR à transformée de Fourier	-	1	< 80 µm	-	1 g	-
Equation de calcul						
H <sub>r</sub> = [(m <sub>1</sub> -m <sub>2</sub> )/m <sub>1</sub> ] x 100	Sécher à 40°C → Peser (M <sub>1</sub> ) ; Sécher à 105°C → Peser (M <sub>2</sub> ).					
Matière volatile = [(M <sub>1</sub> - M <sub>2</sub> )/M <sub>1</sub> ]×100	Séchage à 105°C (M <sub>1</sub> ) ; Calcination à 550°C/2h (M <sub>2</sub> ).					
Lecture sur le pH-mètre	1 g de biomasse dans 100ml d'ED ; Agitation à 300 tours/min / 24h ; Mesure du pH chaque 25min ensuite chaque 1h ; Séchage à 40°C ensuite mesure du pH.					
Gonf = (V <sub>biomasse sèche</sub> / V <sub>biomasse hydratée</sub> ) × 100	Remplir 10 ml de biomasse dans une éprouvette de 100 ml vide ; Compléter à 100 ml avec l'ED ; Mélanger et laisser reposer 24h.					
CRE = (M <sub>1</sub> / M <sub>2</sub> ) × 100	300 mg dans 100 ml d'ED ; Agiter à 300tours/min / 16h à T (10 et 4°C) ; Peser avant (M <sub>1</sub> ) et après séchage à 105°C (M <sub>2</sub> ).					
Equation de calcul						
D <sub>r</sub> = (M <sub>0</sub> x ρ <sub>m</sub> ) / [(P <sub>2</sub> -P <sub>1</sub> ) x ρ]	Peser la biomasse dans une éprouvette de 10ml vide (M <sub>0</sub> ) ; Compléter à 10ml avec du méthanol, peser (P <sub>1</sub> ) ; Peser 10ml de méthanol (P <sub>2</sub> ).					
ρ <sub>m</sub> = 0,792g/cm <sup>3</sup> ρ = 1g/cm <sup>3</sup>	Peser (V) de biomasse dans une éprouvette de 5ml vide (M).					
D <sub>app</sub> = M / (V x ρ) V = 1 ml	Déduit à partir de la densité réelle et apparente.					
VPT = [(1/D <sub>app</sub> )- (1/D <sub>r</sub> )]x(1/ρ)	Peser (V <sub>1</sub> ) de biomasse dans une éprouvette de 10ml vide (M <sub>1</sub> ) ; Compléter à 10ml avec du méthanol (V <sub>2</sub> ), peser (M <sub>2</sub> ).					
ε = [((M <sub>2</sub> - M <sub>1</sub> )/ρ <sub>m</sub> ) - V <sub>2</sub> ] / V <sub>1</sub> ε = (V <sub>vide</sub> / V <sub>total</sub> ) × 100 V <sub>1</sub> = 1 ml	Dégazage de la biomasse pendant 12h dans une cellule ; Introduction progressive de l'azote à -195°C. Tracer P/n(P <sub>0</sub> -P) en fonction de P/P <sub>0</sub> Pente : s = (C-1)/n <sub>m</sub> C ; intersection : i = 1/n <sub>m</sub> C n <sub>m</sub> = 1/(s + i) et C = (s/i) + 1					
S = (n <sub>m</sub> /M)xN <sub>Avog</sub> x A <sub>m</sub> x 10 <sup>-20</sup> (°A <sup>2</sup> )=16,27; N <sub>Avog</sub> =6,023x10 <sup>23</sup> M : masse molaire de l'adsorbant (g/mol).	Analyse de l'échantillon sous forme d'une pastille (qq mg d'échantillon dans du KBr) transparente aux rayonnements préparée par mélange de façon homogène de 2 % de poudre de fibres de posidonie (<80 µm). Avant chaque analyse, l'échantillon subi un prétraitement thermique pour éliminer le maximum d'eau physiosorbée.					
Interprétation des bandes d'analyse ou chaque liaison (OH <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ...) correspond à une λ (cm <sup>-1</sup> ).	28					

## II.2 – Etude de l'adsorption des métaux lourds sur les fibres de Posidonie

La manipulation au laboratoire consiste à réaliser des essais en batch, dont le principe est la mise en contact d'un solide avec un liquide dans un dispositif qui permet de disperser totalement les particules du solide dans la solution, sous l'effet d'une agitation pendant un temps de contact suffisant afin d'atteindre l'équilibre.

Durant les expériences menées au laboratoire, certains paramètres essentiels sont fixés, à savoir : La température du système qui est souvent suivie et considérée constante ; Les conditions d'agitation (type horizontal et intensité maximale) afin d'assurer une homogénéisation correcte des particules solides dans les solutions ; Le temps de contact et le ratio Liquide/Solide ; La composition du liquide et la granulométrie du solide ; La séparation Liquide/Solide (Filtration).

Bien que les essais en batch, ne reflètent pas les conditions réelles rencontrées dans le milieu naturel, ils offrent, tout de même, certains avantages pratiques dont la simplicité, la facilité et la rapidité de la mise en œuvre sans avoir recourt à un coût d'investissement onéreux.

### II.2.1 – Préparation des solutions métalliques

Cinq solutions métalliques mères de 1g/L sont utilisées dans les essais en batch, préparées à partir de la dissolution d'une certaine quantité de nitrate de Pb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), nitrate de Cd ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ), nitrate de Zn ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ), nitrate de Cu ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), et chlorure de Ni ( $\text{Ni}(\text{Cl}_2)$ ) solides dans un litre d'eau distillée (ED), et à partir desquelles d'autres solutions filles de qualité analytique sont préparées par dilution selon les besoins de l'expérience à réaliser avec des concentrations allant de 10 à 250mg/l pour chaque métal.

### II.2.2 – Mode opératoire des essais en batch

Une série de petits Erlenmeyers, en verre de 50ml, est utilisée durant tous les essais en batch, et dans lesquels est introduite une masse (m) de fibres à laquelle est ajouté 50ml de solution polluante de concentration initiale ( $C_0$ ) connue (Fig 9.M et N). Chaque ion est testé séparément car les modèles utilisés ne s'appliquent qu'à l'adsorption mono-composée.

Afin d'éviter toute éventuelle contamination externe, et/ou perte par évaporation de la solution sous l'effet de la température et de l'agitation, les Erlenmeyers sont fermés avec du papier film transparent, ensuite placés à l'intérieur du dispositif à multipostes muni d'un agitateur (modèle Memmert SV 1422) à oscillation horizontale, fixé à 164 coups par minutes (cps/min), et dont le bain thermostaté est préalablement rempli avec de l'eau distillée pour éviter tout effet de corrosion et programmé à l'avance à température précise ( $^{\circ}\text{C}$ ), ceci pendant un temps de contact donné (Fig 9.O).

Après agitation, le contenu des Erlenmeyers est filtré sur papier filtre plissé et récupéré dans des flacons en polyéthylène ou en verre préalablement conditionnés. Le filtrat est ensuite fixé avec 3 à 4 gouttes d'acide nitrique (68 à 70%) (Fig 9.P).

Ces échantillons sont ensuite analysés par SAA, dont les résultats sont considérés comme étant les concentrations à l'équilibre ( $C_e$ ).

Les principales expériences menées durant ces essais sont la variation du temps de contact, la variation du ratio liquide/solide en faisant varier la quantité de la biomasse ajoutée, la variation de la température, et la variation du pH des solutions métalliques utilisées. La granulométrie choisie du biosorbant pour tous les essais en batch est  $< 200\mu\text{m}$  en raison de la difficulté du broyage manuel.

Toute la verrerie utilisée durant les essais en batch est préalablement conditionnée afin d'éviter tout effet de contamination aux métaux traces lors des expériences réalisées, et ce avec lavage du matériel avant toute utilisation au détergent et à l'eau du robinet, rinçage à l'acide chlorhydrique (1N) et à l'eau distillée, ensuite séchage à l'étuve à  $60^{\circ}\text{C}$ .

## **II .2.3 – Protocoles expérimentaux**

### **A - Cinétique d'adsorption**

Le but est de déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ ) depuis sa mise en contact jusqu'à un temps précis d'agitation.

Pour une série de 16 Erlenmeyers, le ratio liquide/solide pour chacun est de 1/2 c'est-à-dire 50ml/100mg. Les concentrations initiales en micropolluants sont aussi toutes identiques (100mg/l), et chaque échantillon est prélevé à un intervalle de temps différent afin de suivre la cinétique des réactions sur une période totale de 6 heures.

Les différents temps d'essais sont : 10min, 20min, 30min, 40min, 50min, 1h, 1h30, 2h, 2h30, 3h, 3h30, 4h, 4h30, 5h, 5h30, et 6h.

La température est fixée à  $20^{\circ}\text{C}$  ; Le pH des solutions utilisées est de  $5\pm 0,9$  ; Les essais sont répétés pour les 5 solutions métalliques utilisées.

### **B - Isothermes d'adsorption**

Pour obtenir les isothermes d'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  sur les fibres de Posidonie, la fixation de chacune des molécules étudiées est réalisée pendant un temps de contact au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint.

Pour une série de huit Erlenmeyers, le ratio liquide/solide pour chacun est de 1/2, tandis que les concentrations initiales en micropolluants sont différentes. La gamme de  $C_0$  utilisée est de : 50, 75, 100, 120, 140, 180, 200, 250mg/l, en plus d'un Erlenmeyer témoin ne contenant pas de polluants et qui sert de référence dans cette expérience.

Trois températures sont choisies pour cette étude : 20, 30 et  $40^{\circ}\text{C}$ . Ceci afin de mettre en évidence l'effet de ce paramètre sur l'adsorption : Le pH des solutions utilisées est de  $5\pm 0,9$  ; Les essais sont répétés pour les 5 solutions métalliques utilisées.

### **C - Variation de la quantité de biomasse**

Pour une série de 10 Erlenmeyers, les concentrations initiales sont toutes identiques (100mg/l), tandis que le ratio liquide/solide pour chacun est différent. En effet, la gamme des masses du biosorbant utilisé est de: 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 et 500mg pour 50ml de solution contaminée.

Après agitation, les solutions contenant des masses de *P.oceanica* > 300mg sont filtrées à deux reprises sur filtres plissés, car une seule filtration ne suffit pas à rendre les solutions limpides dont la couleur a viré vers le brun sous l'effet des grandes quantités de biomasse.

La température est fixée à 20°C ; Le pH des solutions utilisées est de 5±0,9 ; Les essais sont répétés pour les 5 solutions métalliques utilisées.

#### D - Variation du pH

Le pH est un facteur déterminant de la spéciation chimique des ions métalliques en solution, il joue un rôle important dans l'adsorption des métaux et dans leur cinétique.

Pour une série de sept Erlenmeyers, le ratio liquide/solide pour chacun est de 1/2, les concentrations initiales en micropolluants sont toutes identiques (100mg/l), tandis que le pH pour chaque échantillon est différent. La gamme des pH utilisés est : 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8.

Cette gamme de pH choisie se limite à 8 car au-delà de cette valeur, les métaux précipitent, ce qui compromet le phénomène d'adsorption et fausse par la suite les résultats attendus.

A l'aide d'un pH-mètre de paillasse calibré de type HANNA instruments, le pH des solutions est ajusté en début d'expérience par titrage avec des solutions d'hydroxyde de Sodium (NaOH) à 0,1N et d'acide chlorhydrique (HCl) 0,1N.

La température fixée pour cette expérience est de 20°C ; Les essais sont répétés pour les 5 solutions métalliques utilisées.

## II.2.4 – Récapitulatif des essais en batch

Tableau 13 : Récapitulatif des expériences réalisées au laboratoire.

	Cinétique	Isothermes	$\Delta m_B^*$	$\Delta pH^*$
Nbre* d'échantillon	16	9	10	7
Métaux	Pb, Cu, Zn, Ni et Cd	Pb, Cu, Zn, Ni, Cd	Pb, Cu, Zn, Ni, Cd	Pb, Cu, Zn, Ni, Cd
Durée d'agitation	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 80	3h	3h	3h
Type d'agitation	Horizontale	Horizontale	Horizontale	Horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164	164	164	164
Granulométrie (µm)	< 200	< 200	< 200	< 200
Quantité de biomasse (mg)	100	100	50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500	100
Volume solution (ml)	50	50	50	50
Ratio L/S	1/2	1/2	1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/6, 1/7, 1/8, 1/9, 1/10	1/2
pH solution	5 ± 0,9	5 ± 0,9	5 ± 0,9	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
C <sub>0</sub> métallique (mg/l)	100	50, 75, 100, 120, 140, 180, 200, 250 + Blanc	100	100
T (°C)	20±0,5	20, 30, 40±0,5	20±0,5	20±0,5

Nbre\* : Nombre -  $\Delta m_B^*$  : Variation de la quantité de biomasse -  $\Delta pH^*$  : Variation du pH

## II.2.5 – Méthodes de quantification des métaux lourds

Il existe plusieurs méthodes de quantification des métaux lourds dont le choix dépend de l'objectif de la mesure et des moyens dont on dispose. Par comparaison, il existe des méthodes globales qui ne permettent pas de discriminer les différentes formes que peut prendre un élément dans un milieu, en donnant accès à sa concentration globale, et des méthodes permettant la spéciation en donnant accès à la concentration d'une certaine forme sous laquelle se trouve le métal.

En effet, il existe des méthodes spectrométriques et chimiques qui s'appliquent aux métaux lourds. Cependant, si la spécificité et la sensibilité nécessaires sont grandes et comme en général les métaux lourds sont présents à l'état de traces, la spectrométrie est souvent préférable. Le tableau qui suit compare quelques méthodes au vu de la précision, de la gamme de teneurs et de la masse d'échantillon nécessaire (Benedetto, 1997).

**Tableau 14** : Comparaison des méthodes de quantification des métaux lourds.

Méthode	Technique	Précision (%)	Gamme de teneurs (g)	M <sub>échan</sub> <sup>*</sup>
Nucléaire	Activation neutronique	2 à 10	>10 <sup>-12</sup>	qq. mg à qq. g
	Fluorescence X	1 à 2	-	qq. mg
Physico-chimiques	Spectrométrie de masse	20 à 30	10 <sup>-3</sup> à 10 <sup>-9</sup>	qq. mg
	Spectrométrie de masse avec dilution isotopique	1 à 5	-	qq. mg
	Spectrométrie atomique sur flamme	1 à 10	>10 <sup>-2</sup>	qq. mg
Chimique	Coulométrie à intensité contrôlée	1	>10 <sup>-4</sup>	qq. µg à qq. mg

\*Masse de l'échantillon

Source : Techniques de l'ingénieur *in* Benedetto, 1997 (Modifié)

Compte tenue de la précision, la méthode choisie dans le cadre de notre travail est la spectrométrie d'absorption atomique SAA sur flamme. De plus la gamme de teneur est assez importante et correspond aux concentrations utilisées dans la présente étude. En effet, c'est une technique quantitative et relative qui permet de doser une soixantaine d'éléments à l'état de traces (quelques ppm).

### A - Principe général de la SAA

Ce procédé est basé sur le fait que chaque type d'atome absorbe des radiations dont les fréquences lui sont propres. En effet un spectromètre d'absorption atomique mesure la fraction d'énergie (ou d'intensité lumineuse) absorbée par l'échantillon selon la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = \log (I_0/I) \dots \dots \dots (18)$$

**I**<sub>0</sub> : Intensité de lumière incidente (Avant la traversée de l'échantillon) ; **I** : Intensité de lumière transmise. **A** : Absorbance (Intensité de lumière absorbée).

### B - Mode de fonctionnement du spectromètre d'absorption à flamme

Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre de type VARIAN. Une flamme très chaude, dont la température avoisine 2000°C, permet de vaporiser l'échantillon et de le

désagréger sous forme d'atomes à l'état gazeux. Par ailleurs, une lampe spéciale produit un rayonnement dont la longueur d'onde correspond exactement à celle qu'absorbe l'élément à doser. En mesurant l'absorbance à diverses longueurs d'onde bien précises, il est alors possible de déterminer la quantité de toute une série d'éléments contenus dans l'échantillon. Cette technique implique un étalonnage préalable à l'aide d'échantillons commerciaux de concentration connue.

**II.2.6 – Validation des modèles de cinétique d'adsorption**

L'applicabilité d'un modèle de cinétique pour décrire le processus d'adsorption a été déterminée selon le coefficient de corrélation R<sup>2</sup>, mais aussi par la NSD (Normalized Standard Deviation) et l'ARE (Average Relative Error). Ces erreurs ont été calculées comme suit :

$$NSD = 100 \sqrt{\frac{1}{(N-1)} \sum_{i=1}^N [(q_e^{exp} - q_e^{cal}) / q_e^{exp}]^2} \dots\dots\dots (19)$$

$$ARE = 100/N \sum_{i=1}^N [(q_e^{exp} - q_e^{cal}) / q_e^{exp}] \dots\dots\dots (20)$$

**q<sub>e</sub><sup>exp</sup>** et **q<sub>e</sub><sup>cal</sup>** : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g) ; **N** : nombre de mesures effectuées.

Plus la valeur de ces erreurs est petite, plus l'estimation des quantités adsorbées à l'équilibre (Q<sub>e</sub>) est précise<sup>1</sup>.

**II.2.7 – Validation des modèles d'isothermes d'adsorption**

En plus du coefficient de corrélation qui est un très bon indicateur de l'efficacité d'un modèle à représenter le phénomène d'adsorption, la MPSD (Marquardt's percent standard deviation) et l'HYBRID (Hybrid error function) ont été calculées comme suit :

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{(N-P_m)} \sum_{i=1}^N [(q_{ei}^{exp} - q_{ei}^{cal}) / q_{ei}^{exp}]^2} \dots\dots\dots (21)$$

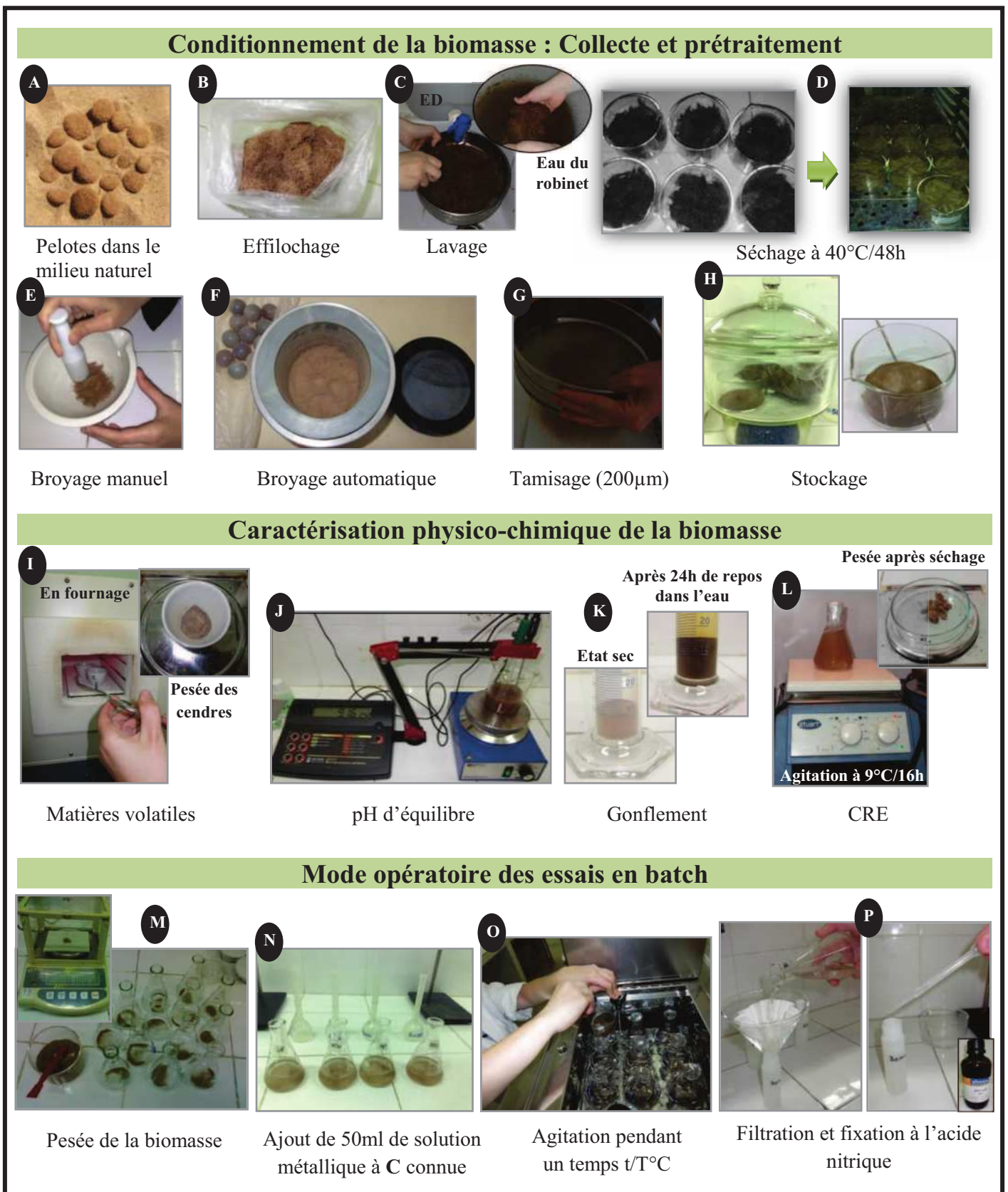
$$HYBRID = 100/(N-P_m) \sum_{i=1}^N [(q_{ei}^{exp} - q_{ei}^{cal})^2 / q_{ei}^{exp}] \dots\dots\dots (22)$$

**q<sub>ei</sub><sup>exp</sup>** et **q<sub>ei</sub><sup>cal</sup>** : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g) ; **N** : Le nombre de mesures effectuées ; **P<sub>m</sub>** : Le nombre de paramètres du modèle de régression.

De la même manière, plus ces erreurs sont petites, plus l'estimation des Q<sub>e</sub> est précise<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Kumar *et al.*, 2008 in Behnamfard, 2009.

<sup>2</sup>Hameed et Rahman 2008, in Behnamfard, 2009.



ED : Eau distillée - CRE : Capacité de rétention d'eau - C : Concentration

**Figure 9** : Illustrations de quelques expérimentations effectuées au laboratoire.

# Chapitre 3



Résultats  
et discussions

## Résultats et discussions

### I – Caractérisation de la biomasse

#### I.1 - Caractérisation physico-chimique

##### A – Humidité, teneur en cendres et en matière volatile

Le tableau suivant exprime les résultats obtenus pour l'humidité et les cendres, exprimées respectivement en pourcentage de masse humide et de masse sèche.

**Tableau 15:** Teneurs en humidité et en cendres obtenues pour les fibres de Posidonie et celles d'une autre biomasse « le Vétivier ».

	Humidité à 105°C (% MH)	Matière sèche (% MH)	Cendre (% MS)	Matières volatiles (% MS)	Référence
<b>Moyenne</b>	7,101	92,899	8,278	91,722	Présente étude
<b>Ecart-type</b>	0,280	0,280	0,096	0,096	Présente étude
<b>Vétivier</b>	7,1	92,9	8,6	91,4	Joseph, 2009

MH: Masse Humide, MS: Masse Sèche

La teneur en cendres, autrement dit en matière minérale, est estimée à 8,27%. Cette fraction est constituée en autres de silice et de métaux lourds<sup>1</sup>. Notons que la teneur en cendres peut en partie influencer le rendement d'un précurseur en charbon actif, c'est-à-dire que plus la teneur en cendres est importante, plus le rendement en charbon actif sera élevé<sup>2</sup>.

A titre comparatif, Joseph (2009) a obtenu des résultats similaires concernant le vétivier (déchet agricole haïen) ainsi que le démontre le tabelau (Tab 15) ci-dessus. En effet, le taux d'humidité résiduelle est fixé à 7,1% ce qui correspond à la valeur obtenue dans cette étude.

Par ailleurs, Ncibi *et al.* (2009), ayant travaillé sur la base des feuilles de Posidonie, l'humidité du matériau a été estimée à 16% alors que sa teneur en cendre à 1,8%. Cela met en relief, une teneur en matière organique plus conséquente due à l'état de décomposition plus avancé du matériau pris en compte dans la présente étude. En effet, le taux d'humidité résiduelle est directement proportionnel au taux de matière organique du matériau (Baize, 1988). Les biosorbants présentent donc généralement des taux d'humidité importants.

##### B - pH d'équilibre

Le pH d'équilibre des fibres se situe autour de 8,5, cette valeur étant atteinte au bout de 17h de contact. Ce qui nous laisse penser que les groupements de surface du matériau sont de nature basique. En outre, les hydroxyles relâchés dans l'eau seraient de bons fixateurs des cations métalliques en solution. Cette supposition est étayée par le fait que le pH de la biomasse est proche de la neutralité, là où l'adsorption de l'eau est minime.

##### C – Gonflement

Le gonflement de la biomasse a été évalué à 60%. Cette fraction est relativement élevée et pourrait entraver son utilisation en lit fixe. Néanmoins, un compactage correct minimiserait cet effet. A titre comparatif, le gonflement de la bagasse a été estimé à 25% (Joseph, 2009).

##### D - Capacité de rétention d'eau

<sup>1</sup> Khiari *et al.*, 2010 in Allouche *et al.*, 2011.

<sup>2</sup> Alténor, 2008 in Joseph, 2009.

## Résultats et discussions

Les fibres de Posidonie présentent une capacité de rétention d'eau relativement importante, soit en moyenne 65 %. Cela veut dire que cette biomasse possède un caractère hydrophile avec une aptitude à contenir une quantité d'eau égale à 65% de son poids sec.

L'affinité du matériau pour l'eau peut être, en effet, synonyme d'augmentation de sa surface spécifique en milieu aqueux, en même temps qu'elle peut être un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques<sup>3</sup>.

### I.2 - Caractérisation physique

#### A - Densité et porosité

Les valeurs obtenues pour ces différents paramètres sont citées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 16 :** Résultats de mesure de la densité et de la porosité des fibres de Posidonie.

	Densité réelle (g/cm <sup>3</sup> )	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	V.P.T (cm <sup>3</sup> /g)	Porosité (%)
Moyenne	1,847	0,419	1,843	08,39
Ecart-type	0,892	0,024	-	2,24

La densité apparente des fibres de *P.oceanica* est estimée à 0,4 g/cm<sup>3</sup> alors que sa densité réelle est à 1,8 g/cm<sup>3</sup> (à 25°C). Cette dernière est supérieure à celle de l'eau ( $\rho_{\text{eau}} = 1\text{g/cm}^3$  à 25°C), ce qui se traduit par une flottaison négative du matériau et donc par sa précipitation.

A partir de là, le volume poreux total ainsi que la porosité ont été estimés respectivement à 1,843cm<sup>3</sup>/g et 8,39%. Ces faibles valeurs laissent envisager un faible développement de la structure poreuse du biosorbant considéré.

#### B - Surface spécifique

La surface spécifique (BET) obtenue pour les fibres après adsorption en monocouche de l'azote moléculaire (N<sub>2</sub>) est de 8,85m<sup>2</sup>/g pour la granulométrie utilisée dans les essais en batch (<200µm) et de 12,11m<sup>2</sup>/g pour la poudre <80µm (tab 17). L'utilisation de la fraction fine ayant permis un développement plus important de la surface spécifique, cette pratique ne semble pas présenter des avantages économiques intéressants. Cependant une étude plus poussée sur l'effet de la granulométrie sur l'adsorption s'avère indispensable.

**Tableau 17 :** Caractéristiques physiques de différents biosorbants natifs.

Matériau	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)		V <sub>i</sub> pore (cm <sup>3</sup> /g)	Référence
<i>Posidonia oceanica</i>	8,85 (<200µm)	12,11 (<80µm)	-	Présente étude
Fibre de noix de coco	1,33		0,00	Phan <i>et al.</i> (2006)
Ecorce de pin	1,3 - 7,7		0,006	Gendrault, (2004)
Son de riz	452		0,39	Singh <i>et al.</i> (2005)

Source : Joseph, 2009 (modifié)

Le tableau 17 regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données mettent en lumière le faible développement de la structure poreuse de ces biosorbants, qui présentent des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des

<sup>3</sup> Reddad, 2002 in Joseph, 2009.

## Résultats et discussions

charbons actifs commerciaux CAG dont les micropores comptent généralement pour plus de 95% de leur surface spécifique<sup>4</sup>. Cette dernière varie entre<sup>5</sup> 400 et 2000 m<sup>2</sup>/g.

Ce faible développement de la surface des biosorbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse et que la fixation des polluants s'opère par des mécanismes différents de ceux des charbons actifs.

Cependant, un développement impressionnant de la surface spécifique des fibres a été mis en évidence par Ncibi *et al.* (2009), lors de l'utilisation de ce matériau comme précurseur à la fabrication de charbon actif par carbonisation d'1h à 600°C, suivie d'une activation physique à la vapeur d'eau à 600°C pendant 5h, au bout desquelles la surface spécifique atteint 615m<sup>2</sup>/g. Cette valeur devrait accroître sensiblement sa capacité de rétention vis-à-vis des ions métalliques. Or, aucune étude n'a été entreprise dans ce sens (Tab 18).

**Tableau 18** : Propriétés physiques d'un charbon actif fabriqué à partir des fibres du précurseur biologique : *P.oceanica* (Source : Ncibi *et al.*, 2009).

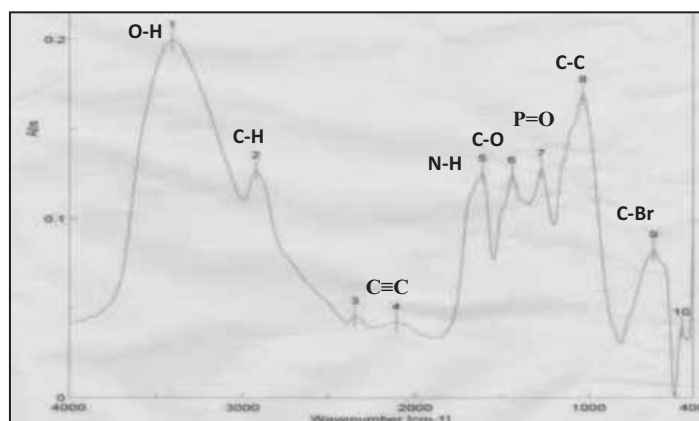
	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Φ* (nm)
Chars* (600°C/1h)	111	0,004	0,028	16,99
Charbon actif (600°C/5h)	615	0,021	0,118	13,09

Char\* : Matériau issu de la carbonisation de la biomasse brute - Φ\* : Diamètre poreux moyen.

A titre comparatif, après carbonisation, les fibres de Posidonie offrent déjà une structure poreuse alors qu'à cette étape d'autres biosorbants en sont incapables. Après activation, la biomasse est caractérisée par une surface interne relativement moyenne et se démarque par un développement important de mésopores (13nm de largeur). De plus, une image prise par SEM a révélé que la carbonisation des fibres induit, en parallèle à la production de pores, une sorte de structure plissée des parois internes ce qui aide à l'augmentation de sa surface spécifique.

### I.3 - Caractérisation chimique (Groupes fonctionnels de surface)

Les résultats d'analyse des fibres par spectroscopie IR sont représentés sur la figure 10 et dans le tableau 19 :



**Figure 10:** Spectre IR des fibres de *P.oceanica*.

<sup>4</sup> Juang *et al.*, 2002 in Joseph, 2009.

<sup>5</sup> Carrott *et al.*, 1991 in idem.

## Résultats et discussions

**Tableau 19** : Résultats obtenus à partir de la spectroscopie infrarouge.

N°	Position (cm <sup>-1</sup> )	Absorbance	Liaisons	Domaine existence (cm <sup>-1</sup> )
1	3404,71	0,199403	O-H	3200- 3400
2	2922,59	0,126645	C-H	2850 et 2950
3	2350,8	0,0454294	Non-identifier	-
4	2110,71	0,0420524	C≡C	2100-2250
5	1617,02	0,124751	N-H	1560 et 1640
6	1445,39	0,123767	C-O	1050-1450
7	1277,61	0,127601	P=O	1250-1310
8	1037,52	0,168534	C-C	1000-1250
9	626,752	0,0821611	C-Br	600-750
10	465,725	0,0390962	Non-identifier	-

Le spectre infrarouge est marqué par plusieurs bandes d'absorption, indiquant la complexité de la structure chimique superficielle de la biomasse étudiée. Ainsi, les différents types de pics et leurs intensités correspondent aux vibrations des liaisons (O-H, C-O, C-H, C-C, N-H, P=O) des molécules pariétales de la biomasse, dont la cellulose et la lignine sont les plus dominantes.

De plus, en raison de leur charge négative, les fonctions carboxyliques participent activement dans la fixation des ions métalliques<sup>6</sup>. Il en est de même pour les liaisons –OH des polymères et polysaccharides, et les liaisons du type –CH<sub>2</sub> et –COOH.<sup>7</sup>

Ncibi *et al.* (2006) ont abouti aux mêmes conclusions concernant la nature des groupements de surface des fibres de la base des feuilles mortes de Posidonie, à l'exception de l'existence de liaisons phénoliques autour de 1423 cm<sup>-1</sup>. Ce composé s'avère jouer un rôle dans le mécanisme de fixation du Pb<sup>+2</sup>. D'après l'étude d'Allouche *et al.* (2011), un changement au niveau des groupements phénols de la lignine dans le spectre IR après fixation du métal est la preuve de son implication dans le phénomène d'adsorption.

### I.4 - Autres paramètres à prendre en considération

Dans le cadre de la caractérisation de la biomasse, il serait intéressant d'étudier d'autres paramètres structuraux servant à mieux comprendre les mécanismes d'adsorption. Or, par manque de temps et d'appareillage approprié, l'étude n'a pu être effectuée. Du moins, des données puisées à partir de la littérature sont présentées dans la synthèse qui suit :

#### A - La composition biochimique des fibres de Posidonie

*P.oceanica* est un matériau très fibreux, composé de cellulose et d'hémicellulose (entre 60 et 75%) et de lignine (25 à 30%)<sup>8</sup>. La lignine est caractérisée par la présence d'hydroxyles phénoliques, d'hydroxyles aliphatiques, de méthoxyles et de groupements fonctionnels carbonyles (Allouche *et al.*, 2011). En effet, la fixation des ions métalliques peut être influencée substantiellement par la teneur en lignine<sup>9</sup>. Ce qui fait de *P.oceanica* un précurseur biologique prometteur pour la production de CAC<sup>10</sup>.

<sup>6</sup> Vijayaraghavan et Yun, 2008 in Joseph, 2009.

<sup>7</sup> Al-Degs *et al.*, 2006; Saygideger *et al.*, 2005 in idem.

<sup>8</sup> Khiari *et al.*, 2010 in Allouche *et al.*, 2011.

<sup>9</sup> Gaballah et Kilbertus, 1998; Bailey *et al.*, 1999 in Joseph 2009.

<sup>10</sup> McKay *et al.*, 1982 in Ncibi *et al.*, 2009.

## Résultats et discussions

### B - La fraction soluble

Ce facteur peut être handicapant pour l'utilisation d'une biomasse comme adsorbant. Néanmoins, ce problème peut être évité par des traitements adéquats qui réduisent d'une façon spectaculaire le carbone organique dissous (COD) relargué. En effet, le COD est passé de 90,4mg/g à 7,2mg/g après incubation de la bagasse (Déchet agricole) (Joseph, 2009).

### C - Etude de la fraction minérale relarguée

La teneur en cations échangeables ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ...) des matériaux suggère que l'échange d'ions pourrait jouer un rôle dans les mécanismes de fixation des polluants métalliques sur le support étudié<sup>11</sup>, comme ils peuvent gêner l'adsorption en occupant certains sites actifs.

L'applicabilité de cette hypothèse à l'adsorption sur les fibres est renforcée par le constat effectué par Ledent *et al.*<sup>12</sup> selon lequel, le traitement de *P.oceanica* avec de l'eau distillée induirait un relargage partiel de quelques éléments incluant le S, Mg, Na, Zn,...

### D - Observation au microscope électronique à balayage

L'observation de la structure des fibres au SEM (Microscope électronique) a permis la distinction d'une configuration lamellaire permettant aux ions métalliques d'accéder facilement aux groupements réactionnels internes (Allouche *et al.*, 2011). De plus, la photographie en contraste de phase, après biosorption du  $\text{Pb}^{+2}$ , indique que le métal se lie probablement d'une manière uniforme sans qu'il y est « micro-précipitation ». D'autre part, Ncibi *et al.* (2009) confirment la structure lignocellulosique compacte et fibreuse des fibres. En effet, la coupe transversale a démontré que la partie intrinsèque n'était pas poreuse.

## I.5 – Récapitulatif des résultats de la caractérisation de la biomasse

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau qui va suivre (Tab 20).

**Tableau 20** : Récapitulatif des résultats obtenus pour la caractérisation de la biomasse.

	Paramètre	Valeur	Ecart-Type	Répliques
Caractérisation physicochimique	Humidité à 105°C (%)	7,101	0,280	3
	Matière sèche (%)	92,899	0,280	3
	Cendre (%)	8,278	0,096	2
	Matière volatile (%)	91,722	0,096	2
	pH d'équilibre	8,5	-	1
	Gonflement (%)	60	-	1
	Capacité de rétention d'eau (%)	65	5,1	3
Caractérisation physique	Densité réelle ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,847	0,892	3
	Densité apparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,419	0,024	3
	Volume poreux total ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	1,84	-	3
	Porosité (%)	8,39	2,24	3
	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	8,85 (<200 $\mu\text{m}$ )	-	1
Caractérisation chimique	Types de liaisons	O-H, C-O, C-H, C-C, N-H, P=O		1

<sup>11</sup> Reddad, 2002 pour la pulpe de betterave in Joseph, 2009.

<sup>12</sup> Ledent *et al.*, 1995 in Allouche *et al.*, 2011.

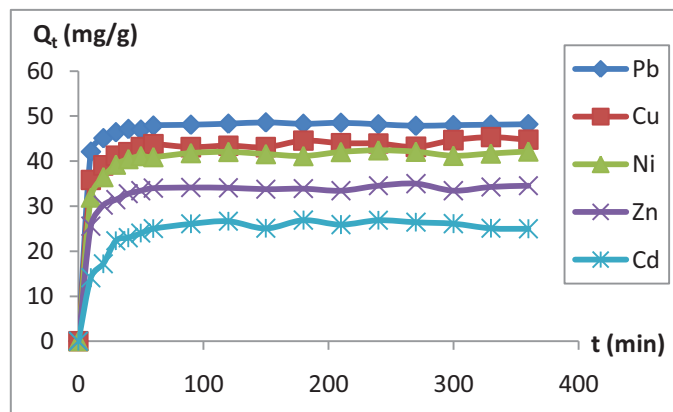
### II - Etude de l'adsorption des métaux lourds sur les fibres de Posidonie

#### II.1 - Cinétique d'adsorption

Afin de déterminer les conditions opératoires, en particulier le temps de contact. Les cinétiques de fixation du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  ont été étudiées pour les fibres de Posidonie à l'état natif, à 20°C et à des concentrations en ions métalliques identiques (100mg/l) inférieures au domaine de précipitation des hydroxydes.

L'importance de la détermination du temps de contact réside dans le fait qu'il correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat, et qui permet de déterminer les isothermes à l'équilibre, essentielles pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou multicouches (Baghriche, 2008).

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences, présentés dans la figure 11, montrent que l'on peut distinguer deux phases dans le processus de biosorption. La capacité d'adsorption des ions métalliques augmente en effet rapidement durant les premières minutes (de 10 à 100min), puis atteint un palier pratiquement horizontal. Cette observation reflète l'existence d'une première phase rapide d'adsorption des cations métalliques à la surface des fibres, suivie d'une deuxième phase plus lente qui correspond à l'établissement d'un équilibre physico-chimique entre phase liquide et solide (Gourdon, 1991). Cet équilibre est atteint au bout de 120 min.



**Figure 11** : Cinétique d'adsorption expérimentale des ions  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie ; T = 20°C ; 2 g/L de biomasse native ; pH = 5±0,9 ; temps de contact total 6h ;  $C_0 = 100\text{mg/l}$ .

Au vu les résultats du rendement de fixation des ions métalliques (Tab 3 ; Fig 18 en Annexe 4-1) calculés par l'équation (2), ce temps de contact ne correspond pas à une élimination complète des micropolluants, puisqu'il n'est que de 96,66% pour le Pb, 86,88% pour le Cu, 84,06% pour le Ni, 68,18% pour le Zn et 53,34% pour le Cd.

Par ailleurs, l'extension de ce temps jusqu'à (360 minutes) ne conduit pas à une amélioration significative du pourcentage d'élimination, qui n'est que de 0,58% pour le Pb, 3,78% pour le Cu, 0,72% pour le Ni, 1,84% pour le Zn et 0,46% pour le Cd et ce en prenant

## Résultats et discussions

---

en considération les valeurs maximales du rendement de fixation au-delà de 120 min. Ce qui justifie bien, la prise en compte de ce temps de contact pour la modélisation du phénomène d'adsorption.

Notons que le temps de contact des expériences qui vont suivre a été fixé à 3h. Ce choix repose entre autres, sur les données de la littérature se rapportant aux études d'adsorption sur les fibres de Posidonie.

En effet, s'intéressant à la même biomasse (Fibres de Posidonie), Ncibi *et al.* (2008) ont utilisé un temps d'équilibre de 3 heures pour l'adsorption du Cr (VI).

Etudiant les mêmes éléments métalliques, mais sur d'autres biomasses de type algale ou agroindustriel, différents temps de contact ont été utilisés par d'autres auteurs ; 20min pour l'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  sur *Ulva fasciata sp*<sup>1</sup>, 90min pour l'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  sur le Son du riz<sup>2</sup>, 60min pour l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$  sur *Cystoseira baccata*<sup>3</sup>, 70min pour l'adsorption du  $\text{Zn}^{2+}$  sur les Résidus de carotte<sup>4</sup> et enfin 15min pour l'adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$  sur les pulpes de betterave<sup>5</sup>.

Par conséquent, en matière de préférence et d'affinité de la biomasse avec les ions métalliques, et en prenant en considération les pourcentages d'élimination au bout de 2h (temps d'équilibre) décrits plus haut, la capacité d'adsorption des fibres diminue fortement pour chaque métal. Comparativement et dans un ordre décroissant, la quantité adsorbée au bout de 2h en mg/g du  $\text{Pb}^{2+}$  (48,33) >  $\text{Cu}^{2+}$  (43,44) >  $\text{Ni}^{2+}$  (42,03) >  $\text{Zn}^{2+}$  (34,09) >  $\text{Cd}^{2+}$  (26,67).

Le Cadmium semble être l'élément le moins adsorbé des Cinq métaux. Ceci serait dû à la sélectivité des fibres vis-à-vis des métaux.

### Modélisation de la cinétique

La modélisation des données expérimentales de la cinétique permet la description des mécanismes de fixation. Outre la fixation proprement dite, l'adsorption d'un soluté en phase liquide peut comporter différentes étapes, pouvant inclure, entre autres, les phénomènes de diffusion. De nombreux modèles théoriques rapportés dans la littérature permettent de rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière entre les phases liquides et solides (Joseph, 2009).

Au nombre des modèles cinétiques décrits dans le chapitre Synthèse bibliographique (Tab 6), sont utilisés dans la présente étude ceux à deux paramètres, représentés par le modèle de : Elovich, Pouvoir fractionnel, Ordre zéro, premier ordre, Pseudo premier-ordre, Second ordre, Pseudo second-ordre type 1, 2, 3 et 4 ainsi que les modèles de diffusion intraparticulaire proposés par Weber et Moris, et par Urano et Tachikawa.

Ce large choix de modèles a pour but de déterminer le modèle le plus représentatif qui décrit le mieux le phénomène d'adsorption étudié.

---

<sup>1</sup> Kumar *et al.*, 2006 in Joseph, 2009.

<sup>2</sup> Singh *et al.*, 2005 in idem.

<sup>3</sup> Lodeiro *et al.*, 2006 in idem.

<sup>4</sup> Nasernejad *et al.*, 2005 in idem.

<sup>5</sup> Reddad *et al.*, 2002 in idem.

## Résultats et discussions

Sur le plan analytique, l'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux ont été déterminés en se basant d'une part sur les coefficients de détermination ( $R^2$ ), et d'autre part sur les pourcentages de déviation de l'erreur NSD (Normalized Standard Deviation) et ARE (Average Relative Error) calculés respectivement par les équations 19 et 20. Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le présent processus de biosorption pour des NSD et ARE les plus faibles possibles et pour des  $R^2$  les plus proches de 1.

Selon les résultats obtenus, les cinétiques d'adsorption des cinq métaux sont correctement décrites par le modèle cinétique du pseudo-second ordre type 1, 2 et 3, qui remplissent les deux conditions précédentes pour le Pb, Cu, Ni et Zn avec des valeurs de coefficient de corrélation toutes  $> 0,9296$ , des NSD  $< 3,32$  et des ARE  $< 1,82$  sauf pour le Cadmium où le  $R^2 > 0,8796$ , les NSD  $< 12,98$  et les ARE  $< 6,95$  (Voir Fig 19 en Annexe 4-2).

En revanche, pour le reste des modèles utilisés, les faibles valeurs des coefficients de corrélation (toutes  $< 0,782$ ) ainsi que les grandes valeurs des pourcentages de déviation (pouvant atteindre les 100 pour certains modèles) indiquent la mauvaise description des cinétiques d'adsorption des métaux par ces modèles, y compris celui du pseudo-second ordre type 4 dont les NSD  $> 92,44$  et les ARE  $> 58,46$  et ce malgré des coefficients de corrélation importants (tous  $> 0,8796$ ) (voir Tab 4 en Annexe 4-2).

Ces résultats nous amènent à déduire que la biosorption des ions métalliques est faiblement influencée par la structure poreuse des fibres de Posidonie, théorie sur laquelle sont basés les modèles de diffusion intraparticulaire de Weber et Moris et d'Urano et Tachikawa, et dont les valeurs de  $R^2$  sont pour tous les métaux  $< 0,7132$ , les NSD pouvant atteindre 18,19 et les ARE pouvant atteindre 9,45.

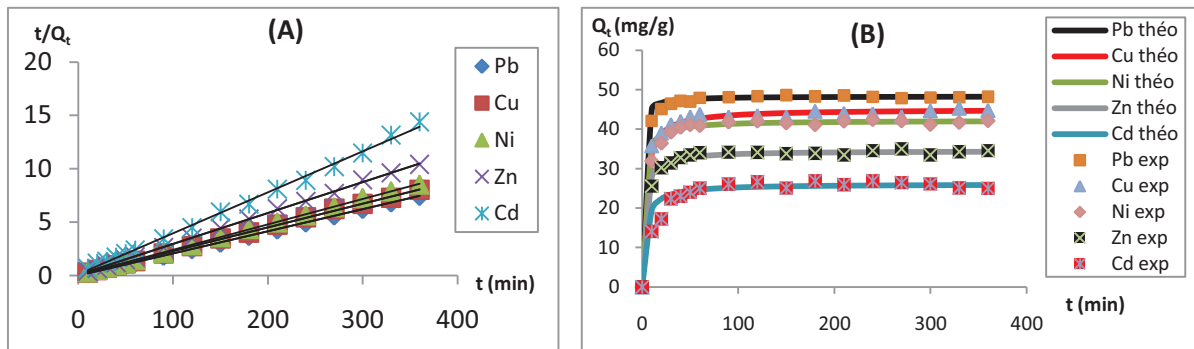
Le tableau suivant (Tab 21) résume les résultats obtenus pour le modèle de pseudo-second ordre type 1 retenu pour cette étude car c'est la forme des 3 types la plus utilisée dans la littérature. Les résultats de l'ensemble des autres modèles utilisés sont présentés dans le tableau 4 en Annexe 4-2.

**Tableau 21** : Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation et des équations linéaires pour le modèle du pseudo second-ordre appliqué à la cinétique d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres à 20°C.

Modèle	Elément	Equation linéaire	$R^2$	NSD	ARE
Pseudo second-ordre type 1	Pb	$y = 0,0207x + 0,0149$	0,9999	2,138	1,182
	Cu	$y = 0,0222x + 0,074$	0,9994	2,138	1,610
	Ni	$y = 0,0237x + 0,0455$	0,9997	3,327	1,780
	Zn	$y = 0,029x + 0,0701$	0,9994	2,718	1,821
	Cd	$y = 0,0383x + 0,1286$	0,997	12,989	6,951

La représentation graphique de ce modèle est présentée dans la figure 12 (A). Celles des autres modèles sont présentées dans la Figure 20 en Annexe 4-2. A partir des équations linéaires obtenues dans le tableau 21, les capacités théoriques d'adsorption ont été calculées et superposées aux capacités d'adsorption expérimentales (Fig 12 (B)).

## Résultats et discussions



**Figure 12 :** (A) Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre type 1, (B) Cinétiques théoriques d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres selon le modèle de pseudo-second ordre type 1 ; les lignes représentent les  $Q_t$  théoriques et les points représentent les  $Q_t$  expérimentales ;  $T = 20^\circ C$  ; 2 g/L de biomasse native ;  $pH = 5 \pm 0,9$  ; temps de contact total=6h ;  $C_0 = 100mg/l$ .

La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-second ordre suggère que la fixation du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie est en majeure partie imputable à la chimisorption avec formation de liaisons de valence entre les fonctions de surface de la biomasse et les composés métalliques étudiés (Joseph, 2009).

En effet, Ho et McKay (1998, 1999 *in* Joseph, 2009), indiquent que les cinétiques d'adsorption de la plupart des ions métalliques sur des adsorbants hétérogènes sont conformes aux hypothèses du modèle de pseudo-second ordre, selon lesquelles les ions métalliques interagissent avec les différents groupements fonctionnels de surface de ces matériaux. C'est le cas de la Bagasse de canne haïtienne dont la fixation des ions métalliques pourrait être due principalement, selon Joseph (2009), aux groupements fonctionnels de surface.

En outre, certains auteurs montrent que le modèle de pseudo-second ordre est beaucoup plus adapté que le modèle pseudo-premier ordre.

La cinétique d'adsorption dans notre cas laisse supposer qu'elle n'est pas influencée par la masse molaire du composé adsorbé, car d'une part, le temps d'équilibre est globalement le même pour les différentes masses molaires et d'autre part, les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption  $K_{2p}$  ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ ) du modèle pseudo-second ordre obtenues, ne présentent aucune proportionnalité positive ou négative rationnelle avec les masses molaires (Tab 22).

**Tableau 22 :** Résultats de calcul des paramètres du modèle de pseudo second-ordre type 1.

Eléments	M molaire (g/mol)	Paramètres				
		$K_{2p}$ (mg/g.min)	$Q_e$ (mg/g)	$H$ (mg/g.min)	$R_w$	$t_{ref}$ (min)
Pb	207,2	0,0287	48,309	67,114	0,0019	360
Cd	112,411	0,0114	26,109	7,7760	0,0092	360
Zn	65,39	0,0119	34,482	14,265	0,0066	360
Cu	63,546	0,0066	45,045	13,513	0,0091	360
Ni	58,6934	0,0123	42,194	21,978	0,0053	360

$K_{2p}$  : Constante de la vitesse d'adsorption,  $H$  : Vitesse initiale d'adsorption,  $R_w$  : Facteur d'approche à l'équilibre,  $t_{ref}$  : La plus longue durée basée sur les expériences de cinétique.

## Résultats et discussions

Le modèle du pseudo-second ordre présenté par Mckay et Ho 1998 *in* Joseph (2009) permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Pour cela deux paramètres ont été identifiés respectivement ; la vitesse initiale d'adsorption (H) en ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) et le facteur d'approche à l'équilibre ( $R_w$ ) (Voir Tab 6 en synthèse bibliographique).

D'après les résultats obtenus (Tab 22), les valeurs de  $R_w$  oscillent entre 0,0019 et 0,0092 pour les cinq métaux, ce qui indique que l'adsorption s'est très rapprochée de l'équilibre (Feng et *al.*, 2009).

On constate aussi que les métaux qui s'adsorbent initialement le plus vite, avec des vitesses d'adsorption initiales (H) élevées, présentent les  $R_w$  les plus faibles.

Comparativement la vitesse initiale d'adsorption en ( $\text{mg/g.min}$ ) du  $\text{Pb}^{2+}$  (67,11) >  $\text{Ni}^{2+}$  (21,97) >  $\text{Zn}^{2+}$  (14,26) >  $\text{Cu}^{2+}$  (13,51) >  $\text{Cd}^{2+}$  (7,77). En revanche le facteur d'approche à l'équilibre du  $\text{Pb}^{2+}$  (0,0019) <  $\text{Ni}^{2+}$  (0,0053) <  $\text{Zn}^{2+}$  (0,0066) <  $\text{Cu}^{2+}$  (0,0091) <  $\text{Cd}^{2+}$  (0,0092).

Les valeurs de la vitesse initiale d'adsorption (H) sont corrélées avec les capacités d'adsorption pour chaque métal ( $Q_e$ ). C'est-à-dire que plus la vitesse initiale d'adsorption augmente, plus la  $Q_e$  augmente, exception faite pour le Cuivre.

En général, plus la taille des particules des adsorbants est grande, plus il y'a une augmentation de la valeur  $R_w$  et plus il sera difficile d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Cependant il ne dépend pas seulement de la taille des particules de l'adsorbant, mais aussi des propriétés de la solution, de l'adsorbant et de l'adsorbat (Feng et *al.*, 2009).

### II.2 - Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$  où  $Q_e$  et  $C_e$  sont respectivement la quantité du composé métallique adsorbé par g de fibres utilisées et la concentration résiduelle de ce composé métallique à l'équilibre (Baghrich, 2008).

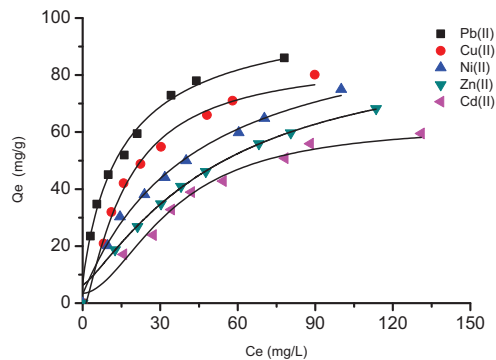
Les isothermes d'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  sur les fibres à l'état natif, ont été étudiées à trois températures 20, 30 et 40°C, à des concentrations initiales en ions métalliques allant de 50 à 250 mg/l et ce pendant un temps de contact de 3h . Les résultats expérimentaux obtenus pour les cinq métaux à 20°C sont présentés dans la figure 13.

L'allure des courbes (Fig 13) montre, dans un premier temps que l'augmentation de la concentration induit une augmentation de la capacité d'adsorption à l'équilibre pour les cinq métaux à différentes températures.

## Résultats et discussions

Dans un deuxième temps, l'augmentation de la température n'a pas d'incidence significative sur la sorption des ions sur les fibres qui garde la même tendance. Raison pour laquelle seule l'isotherme à 20°C est représentée ci-dessous.

Dans un troisième temps, les tendances de sorption observées précédemment dans l'étude cinétique sont confirmées pour le plomb qui est le plus adsorbé et le cadmium qui est le moins adsorbé à l'équilibre. Ainsi l'affinité des fibres utilisées vis-à-vis des métaux étudiés, se fait toujours dans l'ordre suivant :  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ .



**Figure 13:** Isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres;  $T = 20^{\circ}C$  ; 2 g/L de biomasse native ;  $pH = 5 \pm 0,9$  ; temps de contact total=3h ;  $C_0 = 50, 75, 100, 120, 140, 180, 200, 250mg/l$ .

Cette préférence d'adsorption par les fibres broyées de Posidonie peut être attribuée à des différences d'accessibilité des métaux aux sites de fixation présents sur la surface des fibres, et/ou aux différences d'énergie de liaisons fibre-métal, dans le cas, évidemment, où les paramètres pH, température, et force ionique sont fixés (Serpaud *et al.*, 1994).

D'après la classification de Giles *et al.* (1974) :

L'allure des isothermes à 20°C pour le Pb, Cu et Ni, indique que les capacités d'adsorption à l'équilibre sont très importantes à faibles concentrations. Les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont donc très fortes, ceci est caractéristique des isothermes de type H (sous-groupe 3, sans plateau de saturation).

Cependant, celles du Zn et du Cd, indiquent que les  $Q_e$  sont faibles à basses concentrations. Les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont donc faibles, ceci est caractéristique des isothermes de type L (sous-groupe 3, sans le plateau de saturation).

L'étude de modélisation, qui va suivre, confirmera ou rejettera ces hypothèses.

### Modélisation des isothermes

La description des isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie a été réalisée en appliquant les modèles à deux paramètres de Freundlich, Temkin, Langmuir type 1, 2, 3, 4, Duninin-Radushkevich ainsi que les modèles à trois paramètres de Redlich-Peterson et Koble-Corrigan (Voir Tab 7 en Synthèse bibliographique).

## Résultats et discussions

Comme pour la cinétique, ce large choix de modèles nous permet de sélectionner celui qui représente et décrit le mieux le type d'isotherme d'adsorption, et ce en se basant d'une part sur les coefficients de détermination ( $R^2$ ), et d'autre part sur les pourcentages de déviation de l'erreur MPSD (Marquardt's percent standard deviation) et l'HYBRID (Hybrid error function) calculés respectivement par les équations (21) et (22). Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le présent processus de biosorption pour des MPSD et HYBRID les plus faibles possible et pour des  $R^2$  les plus proches de 1.

Le modèle à trois paramètres de Redlich-Peterson incorpore les caractéristiques des isothermes de Langmuir et de Freundlich dans une seule équation mathématique (Jossens *et al.*, 1978). Le calcul de la constante  $A_{R-P}$  a été effectué selon une méthode d'affinement par itération. L'exposant  $B_{R-P}$ , oscillant entre 0 et 1, confère au modèle ses deux tendances limites, à savoir la forme du modèle de Langmuir quand  $B_{R-P}=1$  et la forme de la loi d'Henry (Modèle de Freundlich aux basses concentrations et pressions) pour  $B_{R-P}=0$  (Ncibi *et al.*, 2008).

Le même principe d'affinement par itération a été appliqué pour le calcul de la constante  $A_{K-C}$  du modèle de Koble-Corrigan. Les résultats de calcul et les représentations graphiques des deux modèles à trois paramètres sont présentés dans le Tab 6 et Fig 23 en Annexe 4-3.

Les résultats obtenus par la modélisation des isothermes de l'ensemble des métaux à différentes températures, indiquent qu'elles sont correctement décrites selon le classement décroissant suivant, des modèles à deux paramètres, basé sur les valeurs de  $R^2$  et les pourcentages de déviation d'erreurs (Voir Fig 21 en Annexe 4-3):

<b>Langmuir type 1</b>	( $R^2 > 0,963$ – MPSD $< 10,47$ – HYBRID $< 43,78$ ) ;
<b>Temkin</b>	( $R^2 > 0,960$ – MPSD $< 14,06$ – HYBRID $< 50,41$ ) ;
<b>Langmuir type 2</b>	( $R^2 > 0,916$ – MPSD $< 13,85$ – HYBRID $< 85,10$ ) ;
<b>Freundlich</b>	( $R^2 > 0,907$ – MPSD $< 15,33$ – HYBRID $< 120,26$ ) ;
<b>Langmuir type 3</b>	( $R^2 > 0,78$ – MPSD $< 28,99$ – HYBRID $< 261,14$ ) ;
<b>Langmuir type 4</b>	( $R^2 > 0,78$ – MPSD $< 10,47$ – HYBRID $< 501,12$ ) ;
<b>Dubin</b>	( $R^2 > 0,638$ – MPSD $< 29,97$ – HYBRID $< 341,99$ ).

A partir de ce classement on déduit finalement que le modèle de Langmuir est celui le plus représentatif des isothermes d'adsorption des cinq métaux sur les fibres à différentes températures, avec des  $R^2$  les plus importants et des pourcentages de déviation d'erreurs les plus faibles.

Ce résultat de la modélisation est censé être confirmé également par l'exposant  $B_{R-P}$  du modèle de Redlich-Peterson qui devrait être proche de 1, signifiant ainsi que les équations mathématiques de Redlich-Peterson et de Langmuir sont dans ce cas précis pratiquement similaires. Or, les résultats obtenus dans notre cas pour ce modèle à 20°C ne remplissent pas cette condition, car les valeurs de  $B_{R-P}$  obtenues sont plutôt proches de 0 que de 1 (Voir Tab 6 en Annexe 4-3).

Néanmoins ce genre d'erreur est prévisible lors d'une modélisation qui passe par une forme linéaire du modèle "Mohamed Chaker Ncibi (Com.verb)". Ça pourrait être expliqué

## Résultats et discussions

aussi par le manque de maîtrise des méthodes d'itération. Raison pour laquelle les modèles à trois paramètres ne figurent pas dans le classement précédent.

Par conséquent, les éventuelles hypothèses liées à ce phénomène de biosorption sont celles du modèle de Langmuir, à savoir une adsorption en monocouche sur des sites actifs d'affinités similaires, confirmant ainsi l'allure des isothermes qui est de type L, pour tous les métaux.

Cette dernière hypothèse est confirmée aussi par les valeurs de  $1/n$  du modèle de Freundlich qui sont pour tous les métaux et à différentes températures inférieures à 1 oscillant dans l'ensemble entre 0,3575 et 0,6165 démontrant qu'il s'agit d'isothermes de **type L**.

Les paramètres de ce modèle sont présentés dans le tableau 23.

**Tableau 23** : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie par le modèle de Langmuir type 1 ;  $T = 20, 30$  et  $40^\circ C$  ;  $2 \text{ g/L}$  de biomasse native ;  $pH = 5 \pm 0,9$  ; temps de contact total =  $3h$  ;  $C_0 = 50, 75, 100, 120, 140, 180, 200, 250 \text{ mg/l}$ .

Ions	T°C	Equation linéaire	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRID	K <sub>L</sub> (L/mol)	Q <sub>m</sub> (mg/g)	
Langmuir type 1	Pb	20	$y = 0,0102x + 0,1184$	0,9957	8,547	25,703	0,086	98,039
		30	$y = 0,0104x + 0,0884$	0,9943	9,845	43,789	0,117	96,153
		40	$y = 0,0103x + 0,0662$	0,9984	6,506	19,431	0,155	97,087
	Cu	20	$y = 0,0096x + 0,2586$	0,9916	7,415	14,790	0,037	104,166
		30	$y = 0,0101x + 0,181$	0,9924	9,036	26,888	0,055	99,009
		40	$y = 0,0106x + 0,1125$	0,9951	9,846	37,787	0,094	94,339
	Ni	20	$y = 0,0098x + 0,3882$	0,991	4,685	8,060	0,025	102,040
		30	$y = 0,0104x + 0,2924$	0,9918	4,635	9,063	0,035	96,153
		40	$y = 0,011x + 0,2046$	0,9894	7,118	19,066	0,053	90,909
	Zn	20	$y = 0,0097x + 0,5666$	0,9988	1,634	0,650	0,017	103,092
		30	$y = 0,0101x + 0,4768$	0,9847	7,188	12,018	0,021	99,009
		40	$y = 0,0107x + 0,3797$	0,9766	8,635	18,846	0,028	93,457
Cd	20	$y = 0,0107x + 0,7193$	0,9631	7,254	16,601	0,014	93,457	
	30	$y = 0,012x + 0,5269$	0,9745	9,508	23,901	0,022	83,333	
	40	$y = 0,0124x + 0,3886$	0,9854	10,476	36,994	0,031	80,645	

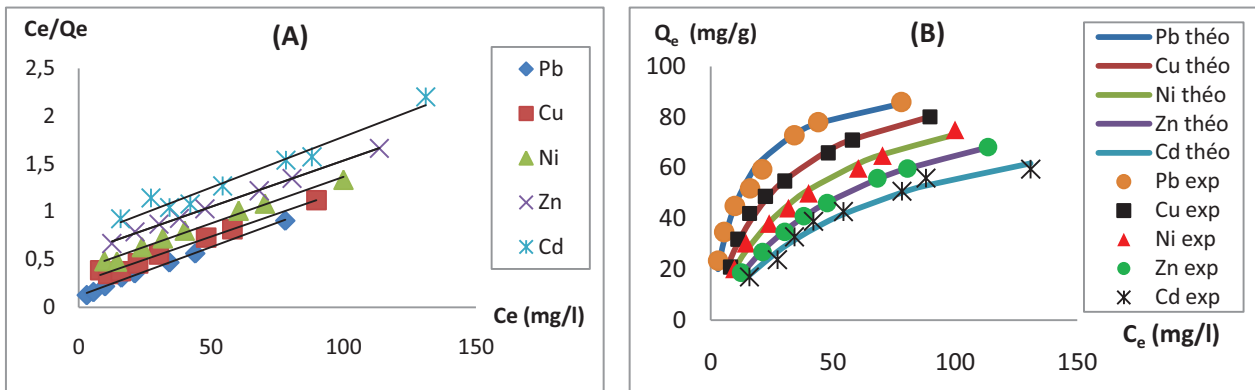
D'après les résultats obtenus, les valeurs du coefficient de Langmuir ( $K_L$ ), qui représente l'affinité entre le biosorbant et les ions métalliques, décroissent de 0,08 à 0,014 L/mol en passant du plomb vers le cadmium, ce qui confirme le classement d'adsorption préférentiel des ions étudiés.

En effet, les isothermes d'adsorption de type L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elles sont souvent observées quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale (Barka, 2004).

La représentation graphique du modèle de Langmuir type 1 à  $20^\circ C$  est présentée dans la figure 14 (A). Celles des autres modèles sont présentées dans la Figure 22 en Annexe 4-3. A partir des équations linéaires obtenues dans le tableau 23, les capacités théoriques d'adsorption

## Résultats et discussions

données par ce modèle ont été calculées et superposées aux capacités d'adsorption expérimentales (Fig 14 (B)).



**Figure 14 :** (A) Représentation graphique du modèle de Langmuir type 1 à 20°C, (B) Isothermes théoriques d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres selon le modèle de Langmuir type 1 ; les lignes représentent les  $Q_t$  théoriques et les points représentent les  $Q_t$  expérimentales ;  $T = 20^\circ C$  ; 2 g/L de biomasse native ;  $pH = 5 \pm 0,9$  ; temps de contact total=3h ;  $C_0 = 50, 75, 100, 120, 140, 180, 200, 250mg/l$ .

La figure 14 (B) démontre l'adéquation marquée des  $Q_e$  théoriques du modèle de Langmuir type 1 avec les  $Q_e$  expérimentales. Ce qui confirme encore une fois l'aptitude de ce modèle à décrire le présent phénomène d'adsorption.

Une autre caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes de facteur de séparation, constante dimensionnelle ou paramètre d'équilibre  $R_L$ , donné par l'équation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + (K_L \times C_0)) \dots\dots\dots (23)$$

Ce paramètre divise, selon sa valeur, les isothermes en quatre types :

$R_L > 1$  : Défavorable ;  $R_L = 1$  : Linéaire ;  $0 < R_L < 1$  : Favorable ;  $R_L = 1$  : Irréversible.

Les résultats de calcul de  $R_L$  en fonction de la concentration initiale en ions métalliques à différentes températures sont présentés dans le tableau 7 et la figure 24 en Annexe 4-3.

Les graphes indiquent que l'adsorption des métaux est favorable pour le  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , et  $Cd^{2+}$  à différentes concentrations initiales et surtout à 40°C, pour le  $Pb^{2+}$  à grandes concentrations initiales et à différentes températures et pour le  $Cu^{2+}$  à faibles concentrations initiales et à différentes températures. Mais aussi les valeurs de  $R_L$  oscillent entre 0 et 1 à différentes concentrations initiales des ions, et à différentes températures ce qui confirme que la fixation des métaux sur les fibres de Posidonie est favorable à différentes conditions.

### Comparaison avec d'autres biosorbants

Rappelons que la capacité d'adsorption maximale correspond au recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant, qui est supposée être homogène en termes d'énergie. Elle détermine la quantité maximale de solutés retenue par gramme de matériau sec, en supposant que tous les sites du matériau participent efficacement à l'adsorption. Elle diffère de

## Résultats et discussions

---

la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $Q_e$ ) qui détermine la quantité de solutés retenus par gramme de biosorbant sec lorsqu'il n'y a plus d'interaction entre les sites d'adsorption du matériau et les solutés dans la phase liquide et vice-versa.

A cet égard, nous avons effectué une étude comparative des capacités d'adsorption maximales prédites au moyen du modèle de Langmuir ( $Q_m$ ) et des temps d'équilibre ( $t_{eq}$ ) qui prennent en compte la vitesse de fixation, et ce entre les fibres de *P.oceanica* et d'autres biosorbants potentiels, de type algal et agricole, testés à l'état natif dans des conditions opératoires presque similaires aux notre (voir Tableau 8 en Annexe 4-3). Cette confrontation permettra de faire ressortir l'intérêt de notre biomasse pour le traitement des eaux.

Nous constatons globalement que les capacités et les vitesses d'adsorption des polluants métalliques sur les divers supports considérés sont très variables. Il ressort de la comparaison des données, que du point de vue des capacités d'adsorption, les autres biosorbants font preuve d'une efficacité comparable, voire nettement plus inférieure à celle des fibres de Posidonie vis-à-vis du  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ . En revanche celle du  $Cd^{2+}$  étudié par Hashim et Chu (2004 in Joseph, 2009) qui ont travaillé sur une algue marine *Sargassum baccularia* avec un temps de contact 10 fois plus court que celui des fibres de Posidonie et une double quantité de biomasse, la capacité maximale obtenue est similaire aux résultats de notre étude. Tandis que celle du  $Pb^{2+}$  étudié par El Naas *et al.* (2007 in Joseph, 2009) ayant travaillé dans les mêmes conditions que les notre mais sur l'algue marine *Chlorella vulgaris* avec un temps d'équilibre 4 fois plus court, la capacité maximale d'adsorption dépasse celle de notre biomasse.

Cette comparaison démontre l'efficacité des fibres vis-à-vis du  $Cd^{2+}$  par rapport à *Sargassum baccularia* avec économie de la quantité de biomasse malgré un temps de contact plus long, tandis que dans le cas du  $Pb^{2+}$ , *Chlorella vulgaris* prend le dessus, vu la rapidité du processus d'adsorption et l'importance du rendement de fixation.

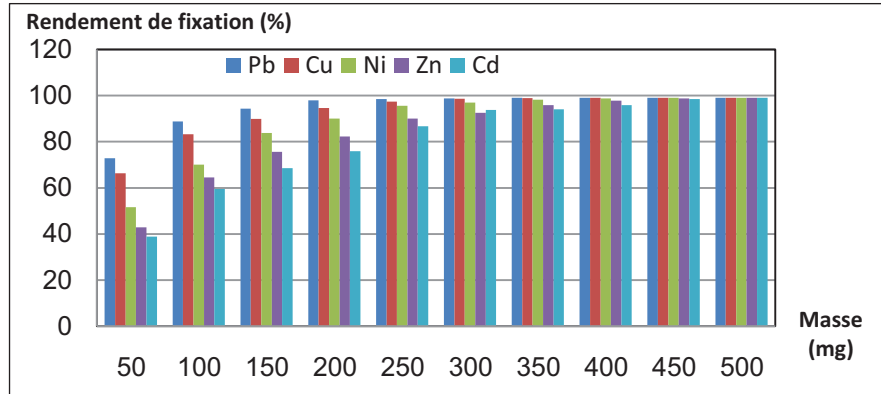
Ainsi, pour pouvoir concurrencer des biosorbants encore plus performants, des prétraitements chimiques de la biomasse peuvent être envisagés afin d'améliorer son rendement de fixation (Tab 9 en Annexe 4-3). Une donnée sur les fibres traitées à l'acide chlorhydrique 0,1N a été obtenue par Allouche *et al.* (2011) qui ont étudié l'adsorption du  $Pb^{2+}$ , et qui confirme une fois de plus l'efficacité de cette biomasse comparée à un déchet agricole ; la sciure du pain traitée au Formaldéhyde et à l'acide et dont la  $Q_m$  est nettement plus inférieure (22,22 mg/g) à celle des fibres (107,6 mg/g).

En effet, vis-à-vis du charbon actif, au terme d'une analyse de plus d'une centaine de publications parues entre 1984 et 2004, Kurniawan *et al.* (2006 in Joseph, 2009) ont mis en évidence divers potentiels de biosorbants vis-à-vis des polluants métalliques. Sur la base de ces résultats, ces chercheurs ont conclu que les biosorbants peuvent constituer une alternative viable aux charbons actifs commerciaux (Joseph, 2009).

En conclusion, Les résultats de ces comparaisons, ont montré que notre biomasse, à son état brut, possède d'ors et déjà un potentiel acceptable pour éliminer ces métaux. Ce potentiel étant, toutefois, améliorable avec des traitements chimiques adéquats.

### II .3 - Etude de l'effet de la variation de la masse du biosorbant

L'histogramme ci-dessous représente les rendements de fixation du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie sous l'effet de la variation de la quantité de biomasse dans un même volume de solution métallique (50ml) (Voir résultats dans Tab 10 en Annexe 4-4).



**Figure 15 :** Histogramme représentant l'évolution des rendements de fixation des métaux en fonction de la variation de la quantité de biomasse ( $C_0=100\text{mg/g}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5\pm 0,9$ ,  $t=3\text{h}$ ).

D'après l'histogramme nous constatons que dans un premier temps, pour des quantités inférieures à 250mg de biomasse, soit un ratio L/S de 1/5, l'adsorption préférentielle des fibres de Posidonie vis-à-vis des ions métalliques suit toujours le même classement enregistré précédemment dans l'étude cinétique et dans les isothermes d'adsorption, soit :  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ . Ainsi, à 50mg de biomasse, le Pb est éliminé à 72,78%, le Cu à 66,33%, le Ni à 51,59%, le Zn à 42,89% et le Cd à 38,8%. En effet, Une quantité de 300mg (soit un ratio L/S de 1/7) est suffisante pour adsorber tout le plomb en solution tandis que l'élimination totale du cadmium n'est atteinte qu'à partir de 500mg. Cette différence peut être attribuée soit au caractère d'adsorption préférentiel de cet élément, soit à sa vitesse d'adsorption sur le matériau utilisé.

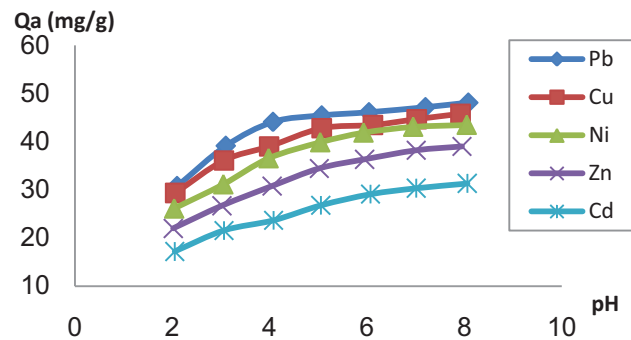
Dans un deuxième temps, à partir de 300mg de biomasse, l'écart entre les  $Q_e$  commence à s'amoinrir pour se stabiliser autour de 49mg/g (correspondant à 99% de rendement). La corrélation positive entre l'augmentation des  $Q_e$  et la quantité de biosorbant utilisée est expliquée par l'augmentation de la surface de sorption qui se traduit par une plus grande accessibilité des ions métalliques vis-à-vis des sites actifs qui croissent en nombre.

Les valeurs maximales des  $Q_e$  atteintes à partir de 450mg de biomasse pour tous les métaux ne reflètent pas forcément les quantités adsorbées à l'équilibre, qui seraient beaucoup plus conséquentes que les valeurs obtenues car une partie des sites actifs reste toujours disponible. En effet la stabilisation des  $Q_e$  au niveau de 49mg/g est liée à la technique de dosage des métaux lourds dont la gamme de teneurs est  $> 10^{-2}$  g ne permettant pas ainsi de détecter les métaux à l'état de trace.

Ncibi *et al.* (2008) ont enregistré la même tendance concernant l'adsorption du Cr(VI) sur *P.oceanica*. Or, l'effet inverse a été constaté par Allouche *et al.* (2011) ayant travaillé sur des feuilles vertes de cette même biomasse.

### II.4 - Etude de l'effet de la variation du pH de la solution

Le pH initial de la solution est un paramètre important devant être pris en considération lors de toute étude d'adsorption (Voir Résultats dans le Tab 11 en Annexe 4-4 et Fig 16).



**Figure 16:** Evolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres en fonction du pH des solutions utilisées ( $C_0=100\text{mg/l}$ ,  $2\text{g/L}$  de biomasse native,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $t=3\text{h}$ ).

Le  $Pb^{2+}$  est toujours le mieux adsorbé, suivi du  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  avec des rendements à  $\text{pH}=8$  de 96,22 ; 91,56 ; 86,99 ; 78,02 et de 62,66% respectivement. La même tendance par rapport à l'évolution de la quantité adsorbée est observée chez les cinq métaux étudiés ; l'adsorption est minimale à pH acide, et augmente dans la gamme des pH neutres et basiques. En effet, la quantité de  $Pb^{2+}$  adsorbée à l'équilibre augmente sensiblement avec le pH puisqu'elle passe de 30,77 à 48,11 mg/g soit une différence de près de 35% du rendement.

En se basant sur la spéciation chimique des éléments métalliques en fonction du pH (Keleşoğlu, 2007) qui ne tient compte que des complexes formés avec les ions hydroxydes, la distribution des espèces métalliques dans la fourchette fixée par cette étude (entre  $\text{pH}=2$  et 8), est de nature cationique ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ). A partir de  $\text{pH}=6$  pour le  $Pb^{2+}$  et 4 pour le  $Cu^{2+}$ , d'autres molécules métalliques chargées positivement commencent à se former telles que le  $PbOH^+$ ,  $Pb_4(OH)_4^{4+}$ ,  $Pb_3(OH)_4^{2+}$  ainsi que le  $CuOH^+$ ,  $Cu_2(OH)_2^{2+}$ ,  $Cu_3(OH)_4^{2+}$ . Ce phénomène n'apparaît qu'à partir d'un  $\text{pH}=8$  pour les autres éléments qui sont plus sujet à former des molécules chargées négativement. (Voir Annexe 1).

La présence du Pb sous plusieurs formes assimilables par les fonctions de surface du biosorbant pourrait expliquer l'adsorption préférentielle de cet élément. Les constats de Machida *et al.* (2005) viennent confirmer cette supposition.

À pH acide : d'une part, les ions  $H^+$  en solution vont entrer en compétition avec les cations métalliques et occuper une grande partie des sites actifs disponibles à la surface du biosorbant<sup>1</sup>. D'autre part, cette protonation confère aux biopolymères pariétaux une charge globale positive d'où une répulsion avec les ions métalliques de même charge. D'autre part, l'augmentation du pH favorise la déprotonation des particules du sorbant et accroît de ce fait la fixation des cations sur ce dernier par un phénomène d'attraction électrostatique. De plus, les ions  $OH^-$  pourraient jouer le rôle de ponts entre les fonctions de surface chargées positivement et les cations métalliques.

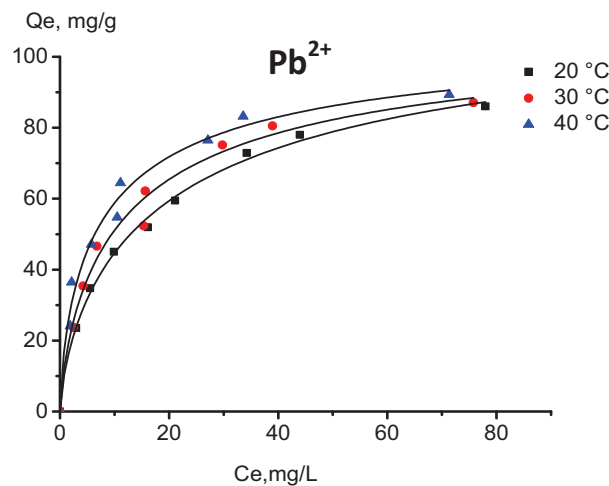
<sup>1</sup> Kaewsarn et Yu, 2001 in Joseph, 2009

## Résultats et discussions

Des tendances similaires ont été enregistrées concernant l'adsorption de l'ammonium (Wahab *et al.*, 2010 in Allouche *et al.*, 2011) et du bleu de Méthylène sur *P.oceanica* (Ncibi *et al.*, 2007). Dans le même contexte, Izquierdo *et al.* (2010) qui se sont penchés sur la sorption du cuivre sur les fibres de Posidonie, ont démontré que le  $pH_{ZPC}$  est proche de 8,2. Cela veut dire que dans les solutions acides et neutres, le biosorbant est chargé positivement. Cependant, l'augmentation du pH réduit la densité de ces charges positives et par la même, les forces de répulsion entre les sites actifs et les cations métalliques. Lorsque le pH est supérieur à 8, les biopolymères des fibres acquièrent une charge négative, ce qui rend possible la liaison des cations à travers les attractions électrostatiques.

### II .5 – Etude de l'effet de la variation de la température

Afin de mieux comprendre l'impact de la variation de la température sur le phénomène d'adsorption, les quantités adsorbées à l'équilibre (mg/g) ont été portées sur un graphe en fonction des concentrations adsorbées à l'équilibre (mg/l) à différentes températures (fig 17).



**Figure 17 :** Courbes présentant les isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$  à différentes températures ( $C_0$  de 50 à 250mg/l,  $L/S=1/2$ ,  $t=3h$ ,  $pH=5\pm 0,9$ ).

L'allure des courbes représentées ci-dessus montre une légère amélioration de la capacité de fixation du  $Pb^{2+}$  au fur et à mesure que la température augmente. En effet, l'augmentation de cette dernière entre 20 et 40°C permet à titre d'exemple de passer de 45,05 à 47,11mg/g d'adsorption pour 100mg/l de Pb, ce qui ne correspond qu'à une hausse de 4,56% du rendement de fixation. Le même constat étant applicable pour les autres concentrations initiales du Pb ainsi que pour le reste des métaux lourds étudiés (Voir Fig 22 en Annexe 4-4).

Le faible écart des capacités d'adsorption entre 20°C et 40°C fait de l'augmentation de la température un facteur d'optimisation négligeable. Néanmoins, le phénomène d'adsorption pourrait être qualifié d'endothermique. Cette hypothèse sera confirmée ou écartée plus bas au cours de l'étude thermodynamique.

Ncibi *et al.* (2008) rapportent la même tendance concernant l'adsorption du Cr(VI) sur les fibres de *P.oceanica*. Outre l'endothermie du phénomène, une augmentation relative de la mobilité des ions métalliques améliore leur exposition aux sites actifs (Martinelle, 1999).

### II.6 - Etude thermodynamique de l'adsorption

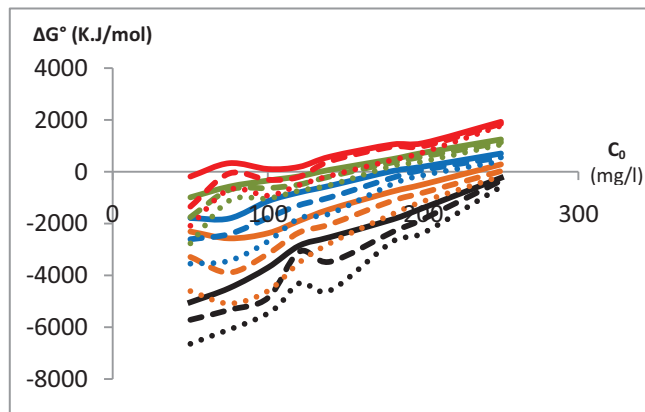
Les changements de réactions pouvant se produire au cours du processus d'adsorption peuvent être estimés par l'étude thermodynamique du système. Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés pour pouvoir qualifier le phénomène de biosorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de posidonie. Ainsi, l'énergie libre de Gibbs ;  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol) a été déterminée par l'équation (6) avec  $K_d$  (coefficient de distribution) calculé à partir de l'équation (8), l'enthalpie d'adsorption ;  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) et l'entropie d'adsorption ;  $\Delta S^\circ$  (J/mol/K) ont été calculées à partir de l'équation (7). Les résultats de calcul sont représentés dans le Tab 12 en Annexe 4-5.

Les paramètres thermodynamiques déterminés dans ce cas correspondent aux paramètres standards de la thermodynamique et non pas aux totaux.

#### A - Etude de l'enthalpie libre

L'enthalpie libre est un paramètre essentiel du deuxième principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet dans le cadre de notre étude, de qualifier la spontanéité de la réaction d'adsorption étudiée. En effet il indique une adsorption spontanée lorsqu'il est négatif ( $\Delta G^\circ < 0$ ), et non spontanée lorsqu'il est positif ( $\Delta G^\circ > 0$ ).

La corrélation entre la concentration initiale  $C_0$  (mg/l) et l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  (KJ/mol) relative à l'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie est représentée dans la Figure 18.



**Figure 18:** Variation de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  (KJ/mol) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques  $C_0$  (mg/l).

— 20°C --- 30°C ..... 40°C ; Noire : Pb, Orange : Cu, Bleu : Ni, Vert : Zn et Rouge : Cd

La représentation graphique des résultats obtenus indique que les métaux les plus adsorbés sur les fibres présentent les plus faibles valeurs d'enthalpie libre, ceci peut être expliqué par les interactions spécifiques entre ces métaux et la biomasse. En effet, la réaction est beaucoup plus spontanée aux faibles  $\Delta G^\circ$ .

De plus, l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  (K.J/mol) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en ions métalliques  $C_0$  (mg/l). Cette proportionnalité est nettement démontrée dans la figure 18.

## Résultats et discussions

D'après les résultats de  $\Delta G^\circ$  obtenus dans le tableau précédent, la réaction d'adsorption des composés métalliques sur les fibres mortes de Posidonie est :

- Spontanée dans le cas du  $Pb^{2+}$  pour toutes les conditions expérimentales étudiées.
- Spontanée dans le cas du  $Cu^{2+}$  pour toutes les concentrations initiales à 40°C et jusqu'à 200mg/l à 20 et à 30°C.
- Spontanée dans le cas du  $Ni^{2+}$  jusqu'à 200mg/l à 40°C, mais non spontanée à partir de 200mg/l à 30°C et 180mg/l à 20°C.
- Spontanée dans le cas du  $Zn^{2+}$  jusqu'à 140mg/l à 30 et à 40°C et jusqu'à 120mg/l à 20°C.
- Spontanée dans le cas du  $Cd^{2+}$  jusqu'à 140mg/l à 40°C, 120mg/l à 30°C et seulement spontanée à 50mg/l à 20°C.

Ces observations viennent confirmer la tendance préférentielle des fibres vis-à-vis des métaux qui suit toujours l'ordre suivant  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ , et dont les faibles valeurs de l'enthalpie libre enregistrées dans les domaines de concentrations précisés en haut à différentes températures, prouvent dans ces cas, la nature spontanée du phénomène de fixation à l'inverse du cadmium dont le degré de spontanéité de la réaction d'adsorption sur les fibres de Posidonie à 20°C est le plus faible voire nul à partir de 75mg/L ce qui confirme les résultats obtenus dans l'étude cinétique.

Notons aussi que la variation de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  est inversement proportionnelle avec la variation de la constante de vitesse de fixation  $K_d$ . Ceci confirme l'adsorption non spontanée des ions métalliques présentant de grandes valeurs de  $\Delta G^\circ$  positives. En effet avec l'augmentation de la  $C_0$ , la  $K_d$  passe de 7,88 à 1,10 L/g, de 2,57 à 0,89, de 2,07 à 0,74, de 1,49 à 0,6 et de 1,07 à 0,45 L/g respectivement pour le  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  à 20°C.

Globalement, et dans un premier temps, le degré de spontanéité de la réaction d'adsorption diminue parfois de façon considérable (Cas du  $Cd^{2+}$  à 20°C) avec les concentrations initiales en ions métalliques. Ce qui vient confirmer que le processus de traitement des eaux par adsorption est efficace dans la gamme des faibles concentrations. Et dans un deuxième temps, il augmente légèrement avec la température, ce qui pourrait signifier une éventuelle endothermie de la réaction dont la confirmation se fera lors de l'étude de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$ .

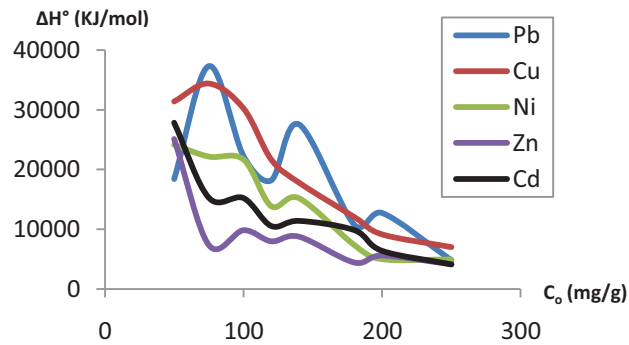
### B - Etude de l'enthalpie

L'enthalpie est un paramètre essentiel du premier principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet dans le cadre de notre étude, de qualifier la nature de la réaction d'adsorption étudiée. En effet il indique une nature endothermique de la réaction pour des valeurs positives ( $\Delta H^\circ > 0$ ), et une nature exothermique pour des valeurs négatives ( $\Delta H^\circ < 0$ ).

La  $\Delta H^\circ$  est un indicateur très important lorsqu'il ya changement dans un système isolé. En effet l'enthalpie de la chimisorption est beaucoup plus importante que celle de la physisorption (Voir Tab 9 en Synthèse bibliographique). Donc elle peut nous indiquer dans notre cas quel est le type de sorption (chimique ou physique), par conséquent le mode d'adsorption (mono ou multicouches).

La corrélation entre la concentration initiale  $C_0$  (mg/l) et l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  (KJ/mol) relative à l'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie est représentée dans la Figure 19.

## Résultats et discussions



**Figure 19 :** Variation de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$  (KJ/mol) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques  $C_0$  (mg/l)

D'après le graphe, en général, aux faibles  $C_0$  (entre 50 et 100mg/l), la  $\Delta H^\circ$  diminue brusquement, puis marque un palier aux concentrations initiales élevées (entre 200 et 250mg/l) sauf pour le Pb. Ceci est expliqué par le fait qu'aux faibles  $C_0$ , les sites actifs les plus énergétiques vont interagir brutalement avec les molécules, impliquant des énergies d'interaction élevées donc une absorption de chaleur relativement importante suite à la formation de liaisons.

Aux grandes  $C_0$ , ces sites actifs sont immédiatement saturés et la chaleur absorbée lors des nombreuses réactions d'adsorption spontanées devient globalement uniforme et constante au niveau des différents sites d'adsorption.

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  calculées et présentées dans le tableau 12 en Annexe 4-5 sont :

- Toutes positives ce qui prouve la **nature endothermique** du phénomène d'adsorption étudié pour les cinq métaux.
- Toutes  $> 200$  K.J/mol. Cette forte énergie mise en jeu prouve une fois de plus que l'adsorption des ions métalliques est de type **chimique**<sup>1</sup>.
- Ce dernier constat permet de dire que le phénomène d'adsorption se fait en monocouche, confirmant ainsi l'adéquation du modèle de Langmuir pour la représentation du processus d'adsorption.

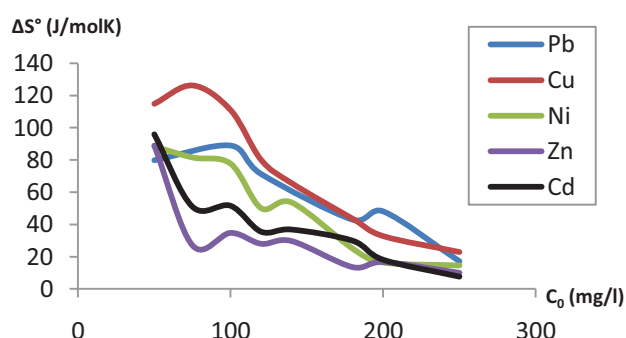
### C - Etude de l'entropie

L'entropie est un paramètre essentiel du deuxième principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet dans le cadre de notre étude, de décrire le désordre au sein du système étudié. En effet, plus sa valeur est grande et positive, plus le désordre est important, et plus c'est défavorable pour la réaction d'adsorption. Inversement, plus sa valeur est petite et négative, moins le désordre est conséquent, et plus c'est favorable pour la réaction d'adsorption.

La corrélation entre la concentration initiale  $C_0$  (mg/l) et l'entropie  $\Delta S^\circ$  (J/mol.K) relative à l'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie est représentée dans la Figure 20.

<sup>1</sup> Atkins, 1994 in Keleşoğlu, 2007.

## Résultats et discussions



**Figure 20 :** Variation de l'entropie  $\Delta S^\circ$  (J/mol.K) en fonction de la concentration initiale en ions métalliques  $C_0$  (mg/l).

D'après le graphe, à l'instar de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$ , l'entropie  $\Delta S^\circ$  diminue brusquement aux faibles  $C_0$  (entre 50 et 100mg/l), puis marque un palier aux concentrations initiales élevées.

Ceci peut être expliqué par le fait qu'aux faibles  $C_0$ , une forte compétition s'installe entre les ions métalliques qui cherchent à occuper les sites actifs disponibles du biosorbant, ce qui entraîne une perturbation du système qui se manifeste par une augmentation du désordre. Ce phénomène serait dû à la déshydratation des ions métalliques pendant leur acheminement vers les sites actifs<sup>2</sup>.

Aux grandes concentrations, le désordre tend à s'atténuer suite à la fixation des molécules métalliques sur les sites actifs disponibles.

Les valeurs de  $\Delta S^\circ$  calculées et présentées dans le tableau 12 en Annexe 4-5 sont toutes élevées et positives (Globalement entre 7,5 à 142,05 J/mol.K), ce qui indique l'important désordre au niveau du système.

**Tableau 24 :** Récapitulatif des valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues au cours de différentes études d'adsorption sur *P. oceanica*.

Nature	Adsorbat	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)				Références
				15°C	30°C	45°C	60°C	
Métaux	Chrome (VI)	241,36	-756,22	-6,29	-1,68	-0,63	2,31	Ncibi <i>et al.</i> , 2008
Colorants	Direct Solophenyl brown	57,8	-103,45	-6,73	-6,37	-5,82	-5,68	Ncibi <i>et al.</i> , 2006
	Reactive Bacron red	84,1	-225,55	-5	-3,22	-2,83	-2,51	
Surfactants	NaDBS anionique	48,07	-42,38	-8,77	-8,28	-8,27	-8,3	Ncibi <i>et al.</i> , 2007
	TX-100 non-anionique	95,13	-174,09	-11,18	-9,67	-9,52	-9,21	

Les données du tableau ci-dessus corroborent les résultats obtenus dans cette étude à l'exception de l'entropie. En effet, La même tendance de résultats ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ) a été retrouvée par Ncibi *et al.*, (2008) dans leur étude concernant l'adsorption du chrome (VI) sur les fibres de posidonie durant laquelle la réaction a été qualifiée de nature **spontanée** et **endothermique**. La valeur négative de l'entropie prouve quant-à-elle que la réaction est favorable.

<sup>2</sup> Vadivelan et Kumar 2005 in Keleşoğlu, 2007.

### II.7 - Synthèse générale

La synthèse qui suit, regroupe les principales conclusions obtenues durant ces trois mois de stage pratique au laboratoire de l'ENSSMAL ainsi qu'un complément d'interprétation ;

La densité du matériau est supérieure à celle de l'eau (précipitation), signe qu'il pourrait être utilisé en lit fixe. Cependant elle présente un taux de gonflement et de rétention d'eau relativement importants (65%). Cet inconvénient peut être compensé par un compactage adéquat. De plus, il semblerait, d'après les résultats obtenus, que les capacités de biosorption des fibres ne sont pas altérées par l'eau retenue.

D'après la littérature, Les biosorbants sont caractérisées par la présence d'un nombre important de groupes réactifs, similaires à ceux retrouvés sur les résines conventionnelles et pouvant être utilisés pour fixer les métaux à travers différentes réactions incluant l'échange d'ions, l'attraction électrostatique et la complexation de sphère interne<sup>1</sup>. Cette dernière est une sorte de chélation entre le métal et une molécule du biosorbant (à titre d'exemple, les groupements carboxyles vont donner :  $R-COOH + M^{2+} \rightarrow R-COOM^{(+)} + H^{+}$ ).

Néanmoins, Il serait indispensable de bien cibler les sites actifs responsables de la biosorption. En effet, en se référant à la littérature, les groupements hydroxyles pourraient activement contribuer à l'adsorption. Cependant, selon une étude menée par Zhu<sup>2</sup> sur de la cellulose pure qui contient plusieurs groupements OH, ce matériau n'a montré aucune contribution de ces derniers à l'adsorption des ions  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ . De plus, l'utilisation de la XPS pour analyser l'adsorption des ions  $Cu^{2+}$  sur du chitosane a démontré que ces groupements ne contribuent en rien au processus d'adsorption<sup>3</sup>. Or, l'étude menée par Keleşoğlu (2007) a prouvé que les groupements amines,  $NH_2$ , constituent les principaux sites d'adsorption et que leur protonation contrôle l'efficacité de l'adsorption sur la chitine.

Parmi les modèles cinétiques abordés dans cette étude, c'est le modèle de pseudo-second ordre qui s'est avéré décrire au-mieux le phénomène de biosorption. Cela est confirmé par la non-adéquation du modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Moris, basé essentiellement sur la structure poreuse de l'adsorbant.

L'étude des modèles d'isothermes a démontré que c'est l'équation de Langmuir type (I) qui se rapproche le plus des données expérimentales. En se conformant aux hypothèses de ce modèle, le processus de biosorption se fait en monocouche. La surface des fibres de Posidonie est caractérisée par des sites de sorption énergétiquement homogènes.

Néanmoins, il convient de préciser que le modèle de Temkin sied tout aussi bien avec un  $R^2=0,99$  et des erreurs minimales, ce qui remet en question l'hypothèse de Langmuir selon laquelle il n'y aurait pas d'interactions adsorbant-adsorbant.

De la même manière, le modèle de Koble-Corrigan s'est avéré très bien représenter l'adsorption, cela confirme que la biosorption se fait en monocouche et nous amène à penser

---

<sup>1</sup> Volesky, 2003 in Allouche *et al.*, 2011.

<sup>2</sup> Zhu *et al.*, 2004 in Keleşoğlu, 2007.

<sup>3</sup> Dambies *et al.*, 2001 in idem.

## Résultats et discussions

---

que la surface d'adsorption pourrait être de nature hétérogène en se référant aux hypothèses de ce modèle.

Vu la complexité de la structure de notre biomasse (fibres de Posidonie) d'une part, et la nature idéaliste des hypothèses de Langmuir d'une autre part, l'hypothèse la plus plausible serait que le phénomène d'adsorption s'opère en monocouche (chimisorption) sur une surface énergétiquement hétérogène avec l'existence d'interactions adsorbat-adsorbat.

Les capacités d'adsorption maximales  $Q_m$  calculées à partir du modèle étant respectivement de 98,04, 104,17, 102,04, 103,09 et 93,46mg/g pour le  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ . Le modèle de pseudo 2<sup>nd</sup> ordre nous a permis de constater à travers les valeurs de la vitesse d'adsorption initiale (H) et le facteur d'approche à l'équilibre ( $R_w$ ) que les composés métalliques adsorbés rapidement durant les premières minutes de contact, présentent de faibles capacités maximales d'adsorption prédites selon Langmuir, à l'exception du Cd. Ce qui nous laisse à penser que la vitesse d'adsorption pourrait être le paramètre clé de l'équilibre d'adsorption, et que la connaissance des facteurs physiques et chimiques influençant cette vitesse pourrait mieux nous éclairer sur le phénomène d'adsorption basé sur l'affinité adsorbat-adsorbant. Plusieurs hypothèses sont émises dans ce contexte, portant généralement sur la masse molaire des composés métalliques adsorbés, leur solubilité dans l'eau, leur degré de dissociation et leur encombrement stérique. Mais les résultats d'expériences ne sont pas toujours en faveur de ces suppositions. Ce qui est le cas de notre étude.

Les résultats obtenus à partir de l'étude thermodynamique viennent corroborer les suppositions émises tout au long de ce mémoire. En effet, le calcul des paramètres thermodynamiques standards, permet la qualification de la nature des réactions s'opérant au sein du système ouvert étudié. La valeur positive de l'enthalpie libre à l'équilibre ( $\Delta G^\circ$ ) indique que le processus est spontané. L'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) présente des valeurs positives et supérieures à 200KJ/Mol, la réaction d'adsorption est donc endothermique et de nature chimique (adsorption en monocouche). L'entropie standard  $\Delta S^\circ$  avec ses valeurs positives prouve que la réaction est irréversible, ce qui confirme encore une fois la chimisorption. Décrivant aussi la perturbation du système, l'entropie reflète bien avec ses grandes valeurs positives le désordre entraîné durant les réactions d'adsorption.

Les métaux, avec l'élévation du pH, se précipitent sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydrocarbonates. Ce processus peut entrer en compétition avec l'adsorption (Tessier *et al.*, 1990 ; Balistrieri et Murray, 1984). Sachant que le pH de précipitation des métaux:  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  est de 8,5 (Bourg, 1995), ce phénomène ne jouerait qu'un rôle négligeable.

Dans le même contexte, il serait intéressant d'étudier l'effet de la variation de la taille des particules (granulométrie) et de la concentration initiale des ions métalliques. Il serait aussi nécessaire d'étudier la compétition ionique entre les différents éléments et de quantifier l'échange d'ions.

En effet, l'étude menée par Allouche *et al.* (2011) a démontré l'impact limité de la taille des particules des fibres sur le profil de la cinétique. Cela veut dire que la résistance à la diffusion intraparticulaire n'est probablement pas le facteur limitant du processus de sorption. Au-cours

## Résultats et discussions

---

de la même étude, la capacité d'adsorption à l'équilibre a clairement augmentée avec l'augmentation de la concentration initiale du Pb.

De plus, les isothermes d'adsorption pour les cinq métaux n'atteignent pas de plateau et montent d'une manière continue. Il serait donc judicieux de faire des essais avec des concentrations initiales en ions métalliques supérieures à 250mg/L afin de voir l'évolution de la courbe au-delà des points testés et d'atteindre le point de saturation de la biomasse (Lassabatere, 2002).

L'étude de la fraction soluble (COD) relarguée par les fibres de Posidonie est primordiale avant de pouvoir se prononcer sur l'usage d'un biosorbant dans le traitement des eaux puisqu'elle permet de quantifier la fraction polluante émise par le biosorbant, et par là de connaître sa capacité à colorer l'eau.

De même, il serait intéressant de quantifier le taux de pectine contenu dans cette biomasse ainsi que celui de la lignine et des tanins. Ces derniers confèreraient au matériau de bonnes propriétés adsorbantes vis-à-vis des ions métalliques en solution aqueuse<sup>4</sup>.

Vu la forte influence qu'exerce la composition élémentaire d'un adsorbant sur sa chimie de surface, l'étude de ce paramètre s'avère indispensable pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption mis en jeu. Ncibi *et al.* (2009) ont relevé que les fibres de Posidonie été caractérisées par 42,1% de Carbone, 34,66% d'oxygène et 6,44% d'hydrogène. Ce qui explique les types de liaisons obtenues par spectroscopie IR (O-H, C-O, C-H, C-C).

Pour ce qui a trait à l'optimisation du pouvoir biosorbant des fibres de *P.oceanica*, la combinaison de plusieurs biosorbants ayant des affinités différentes vis-à-vis des ions métalliques, permettrait d'assurer une meilleure fixation de ces derniers. En effet, lors de l'étude de la fixation de métaux lourds sur des algues marines, Leusch *et al.* ont obtenu la séquence d'affinité suivante :  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$  pour le *Sargassum fluitans*<sup>5</sup>. Le cadmium étant l'élément le moins adsorbé dans la présente étude, une association éventuelle avec cette algue pourrait faire augmenter le rendement du processus. Cette supposition reste du moins à prouver par des essais supplémentaires.

Notons aussi que le pouvoir adsorbant des fibres de Posidonie a été testé, en premier lieu, pour la fixation des contaminants organiques tels que les colorants (Ncibi *et al.*, 2006, 2007, 2008, 2009 ; Guezguez<sup>6</sup>) et plus récemment sur les polluants inorganiques (Wahab *et al.*<sup>7</sup>; Izquierdo<sup>8</sup>; Ncibi *et al.*, 2009). Ce matériau a même fait l'objet d'une modification chimique par traitement à l'anhydride succinique<sup>9</sup> et au HCl (Allouche *et al.*, 2011). (Voir Tab 13 en Annexe 5). Par comparaison, les fibres de Posidonie présentent un comportement préférentiel pour l'adsorption des ions à charge positive tels que les cations métalliques. Cette caractéristique serait imputable notamment à sa tendance électronégative.

---

<sup>4</sup> Reddad, 2002 in Joseph, 2009.

<sup>5</sup> Leusch *et al.* (2005) in idem.

<sup>6</sup> Guezguez *et al.*, 2009 in Allouche *et al.*, 2011.

<sup>7</sup> Wahab *et al.*, 2010 in idem.

<sup>8</sup> Izquierdo, 2010 in idem.

<sup>9</sup> Chadlia, 2009 in idem.



Conclusion générale



# Conclusion générale

En vue d'élucider les mécanismes de fixation des ions métalliques ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) sur les fibres de Posidonie, une étude plus ou moins poussée a été entreprise, à commencer par une caractérisation succincte de notre biomasse sous différentes conditions en faisant varier le ratio S/L, pH et température à des fins d'optimisation du processus d'adsorption. En parallèle, la cinétique d'adsorption a été modélisée avec 9 modèles bien connus. Les isothermes ont fait l'objet d'une étude avec 6 modèles afin de préciser celui qui sied le mieux au processus d'adsorption. La dernière étape a consisté en une étude thermodynamique pour quantifier les échanges d'énergie s'opérant dans le système.

L'étude de la caractérisation de la biomasse nous a valu de déduire les principales propriétés physicochimiques et structurales des fibres de Posidonie et delà de pouvoir expliquer son pouvoir adsorbant. En effet, cela a fait ressortir la nature basique de sa surface (pH d'équilibre =8,5), résultat qui a été confirmée par la spectroscopie IR. Cette technique a pu mettre en évidence l'existence de liaisons O-H, C-O, C-H, C-C et N-H. De plus, le faible développement de la surface spécifique est un indicateur d'une adsorption chimique si le biosorbant présente de bonnes capacités de fixation vis-à-vis des ions métalliques.

L'équilibre d'adsorption est largement atteint au bout de 120 minutes pour les cinq métaux étudiés. Ce temps de contact est relativement moyen par rapport à celui des autres biosorbants et élevé vis-à-vis des charbons actifs commerciaux.

La cinétique est représentée au-mieux par le modèle de pseudo-second ordre de type (I) ( $R^2=0,999$ ) et montre que la biosorption est caractérisée par la séquence préférentielle suivante :  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ . Cette bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle suggère que la fixation des ions métalliques est en majeure partie imputable à la chimisorption.

Aucune hypothèse concluante n'a pu être tirée pour expliquer cette préférence, vu que les cations métalliques présentent la même valence bivalente positive et que la taille des atomes (donc leur encombrement stérique) ne conditionne en rien la capacité d'adsorption. Une explication éventuelle serait que les sites actifs de la biomasse possèderaient plus d'affinité avec le  $\text{Pb}^{2+}$ , ce qui appuierait par là l'hypothèse de la chimisorption. La présence du Plomb sous plusieurs formes assimilables par les fonctions de surface du biosorbant pourrait éventuellement expliquer l'adsorption préférentielle de cet élément.

L'étude des isothermes a démontré que c'est l'équation de Langmuir type (I) qui convient le mieux à la modélisation du phénomène de la biosorption, avec un  $R^2=0,99$ , et qui se traduit par une adsorption en **monocouche** avec la présence de sites de sorption énergétiquement homogènes. Les capacités d'adsorption maximales déduites étant respectivement de 98,04, 104,17, 102,04, 103,09 et 93,46mg/g pour le  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ .

L'amélioration du taux d'adsorption est positivement corrélée avec l'augmentation du taux de biomasse utilisé ainsi qu'avec l'augmentation du pH. Le premier phénomène s'explique par le fait qu'un nombre plus important de sites est disponible, le second par la déprotonation de ces derniers ainsi que par la diminution de la compétition des cations métalliques vis-à-vis des protons aux pH basiques, dans lesquels la surface des fibres acquiert une charge relativement négative, d'où la formation des liaisons électrostatiques adsorbant-adsorbant.

L'augmentation de la température accroît la quantité de métaux adsorbés, ce qui nous amène à suspecter l'endothermicité de la réaction d'adsorption. Or cette hausse n'est pas suffisante pour la considérer comme facteur optimisateur, contrairement au pH et au ratio S/L.

Parmi les mécanismes de biosorption éventuellement mis en jeu, en dehors des interactions électrostatiques, la complexation de sphère interne ainsi que l'échange d'ions pourraient aussi contribuer à la fixation des métaux.

L'étude thermodynamique a mis en avant le caractère **spontanée** ( $\Delta G^\circ < 0$ ), **irréversible** ( $\Delta S^\circ > 0$ ) et **endothermique** de la réaction ainsi que la nature **chimique** des liaisons ( $\Delta H^\circ > 200$  kJ/mol). Ce qui confirme les hypothèses avancées tout au long du cheminement de l'étude.

Par ailleurs, en raison des résultats prometteurs qui ont été obtenus, ce mémoire ouvre de nombreuses perspectives relatives à la recherche et à l'applicabilité de l'utilisation de ce biosorbant dans les stations Algériennes de traitement des eaux, notamment :

- ❖ Comment peut-on améliorer le rendement de cette biomasse et avec quel type de modification ? Avant tout, il faudrait spécifier les principaux groupes réactifs qui entrent en jeu afin de pouvoir choisir le procédé de modification le plus adéquat; soit par traitement chimique au NaOH afin d'accroître les groupements basiques de surface, soit par une attaque bactérienne qui augmenterait son volume poreux.
- ❖ Etudier la mise en forme pratique de ce matériau (poudre, fibres ou granulés). Une étude sur l'effet de la variation de la granulométrie est indispensable pour pouvoir trancher.
- ❖ D'autre part, il serait intéressant, à terme, de tester ce biosorbant en lit fixe sur des effluents réels. Ce travail permettrait de mieux définir les possibilités d'application du procédé sur le terrain.
- ❖ Cette biomasse est-elle renouvelable ? Si oui, pour combien de cycles d'adsorption-désorption peut-on l'utiliser ? Sachant que la désorption des métaux dans le but de les récupérer pour pouvoir les recycler, ne sera techniquement et économiquement rentable que pour les métaux avec lesquels le biosorbant a une affinité suffisante (il s'agit surtout du Pb et Cu dans cette étude).
- ❖ Etudier le devenir des fibres chargées en polluants métalliques, en évitant la contamination du milieu naturel si on opte pour leur enfouissement ou incinération.

Pour finir, il serait intéressant d'étudier la possibilité de combiner plusieurs biosorbants possédant différentes affinités vis-à-vis des ions métalliques. Cette pratique compenserait éventuellement les déficits de chacun pour aboutir à une adsorption optimale. Dans la même optique, une association de charbon actif et de fibres de Posidonie avec une certaine proportion est aussi de mise, en combinant leurs différents modes d'adsorption ; l'un tient son pouvoir adsorbant de sa surface spécifique développée, l'autre de ses fonctions de surface.

En résumé, l'adsorption sur des matériaux biologiques est un procédé d'avenir. Il s'agit d'un moyen écologique et économique pour traiter les solutions chargées en métaux lourds. En effet, même à de faibles concentrations, l'adsorption est forte et rapide. De plus, couplé à un lit fixe, ce système serait efficace et simple à mettre en place. Or, malgré l'avancée des recherches et les résultats concluants obtenus jusqu'à présent, aucun système d'adsorption en lit fixe par des algues ou des plantes marines n'est utilisé, que ce soit en industrie ou dans les stations de traitement d'eaux.

Il faudrait du moins bien spécifier le matériau à valoriser (les pelotes et non les feuilles mortes de Posidonie qui jouent un rôle environnemental important en protégeant la côte de l'érosion). Dans le cas contraire, cette étude n'aurait aucune finalité puisque le but principal de ce mémoire est de développer des méthodes d'assainissement respectueuses de l'environnement avec la moindre empreinte écologique possible.

Pour conclure, nous espérons l'introduction de textes dans la législation algérienne encourageant la valorisation des biomasses dans le cadre du développement durable.



# Bibliographie



## Bibliographie

---

### A ;

**Allouche, F.N., Mameri, N. et Guibalm, E.** (2011). Pb(II) biosorption on *Posidonia oceanica* biomass. Chemical Engineering Journal. Vol 168, n°3, pp. 1174-1184. ISSN 1385-8947.

### B ;

**Baghriche, O., Djebbar, K. et Sehili, T.** (2008). Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. Sciences & Technologie A – N°27 Volume-B, pp. 57-62.

**Baize, D.** (1988). Guide des analyses courantes en pédologie. INRA.

**Balistreri, L.S. et Murray, J. W.** (1984). Marine scavenging: Trace metal adsorption by interfacial sediment from MANOP site H. Geochim Cosmochim Acta, 48, 921-929.

**Barka, N.** (2004). Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif. Diplôme d'études supérieures appliquées de chimie. Université Ibn Zohr, Agadir. Maroc.

**Behnamfard, A. et Salarirad, M. M.** (2009). Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. Journal of Hazardous Materials. pub:10.1016/.04.124.

**Benedetto, D.I.** (1997). Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation. Dossier SAM 1997 : Les métaux lourds. Axe " Génie des Procédés". Centre SPIN. Ecole des Mines de Saint-Etienne.

**Boudouresque, C.F.** (1992). Morphologie et biologie des macrophytes marines. Travaux pratiques et rédigés. Université de LUMINY / AIX-MARSEILLE II. Maîtrise d'océanographie.

**Boudouresque, C.F., Bernard, G., Bonhomme, P., Charbonnel, E., Diviacco, G., Meinesz, A., Pergent, G., Pergent-Martini, C., Ruitton, S. et Tunesi, L.** (2006). Préservation et conservation des herbiers à *Posidonia oceanica*. RAMOGE pub: 1-202. N°ISBN 2-905540-30-3.

**Bourg, A.C.M. et Loch, J.P.** (1995). Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments: Risk assessment of delayed and non-linear responses (eds. W. Salomons, W.M. Stigliani). Springer-Verlag, Berlin. pp. 87-102.

**Brunauer, S., Deming, S. L., Deming, W. E. et teller, E.** (1940). On a theory of the Van Der Waals Adsorption of Gases. Journal of American Chemical Society, vol. 62, p.1723-1732.

**Brunet, J.** (2008). Adaptation aux métaux lourds d'une Fabacée (légumineuse) : Réponses phénologiques et moléculaires au plomb du *Lathyrus sativus* L. Thèse de Doctorat. Spécialité: Sciences de l'Univers et de l'Environnement. Université Paris Est. France.

## Bibliographie

---

### C ;

**Calvet, R.** (2003). Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Editions France agricole. France.

**Cardot, C.** (2005). Les traitements des eaux ; Procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus. Technosup (Les filières technologiques des enseignements supérieurs), Ellipses. France.

**Carter, J.W. et Cameron, I.L.** (1977). Toxicity bioassay of heavy metal in water using tetra hymena pyriformis. JWPCF, vol 32, N° 5.

**Chandra Sekhar, K., Subramanian, S., Modak, J.M. et Natarajan, K.A.** (1998). Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control. Int. J. Miner. Process, 53, pp. 107-120.

**Chiffolleau, J.F., Claisse, D., Cossa, D., Ficht, A., Gonzalez, J.L., Guyot, T., Michel, P., Miramand, P., Oger, C. et Petit, F.** (2001). La contamination métallique. Programme Seine-Aval. Fascicule n°8. Editions IFREMER, Plouzané (France). ISBN 2-84433-065-7.

**Colloque hydro-écologie.** (2007). Inventaire détaillé des techniques de curage, transport, traitement et usages des sédiments. Méthodes de gestion et de réutilisation des sédiments pollués. Projet d'étude Européen LIFE. Organismes publics français, néerlandais et belges.

**Colombo, P.M., Rascio, N. et Cinelli, F.** (1983). *Posidonia oceanica* (L.) Delile: A structural study of the photosynthetic apparatus. PSZNI Mar Ecol 4:133-145.

**Cossa, D., Elbaz-Poulichet, F., Gnassia-Barelli, M., et Romeo, M.** (1993). Le plomb en milieu marin : Biogéochimie et Ecotoxicologie. Rapports scientifiques et techniques de l'Ifremer. Ifremer.

**Crini, G., Badot, P.M. et Guibil, E.** (2009). Chitine et chitosane du biopolymère à l'application. Presses universitaires de Franche-Comté. France.

### F ;

**Feng, N., Guo, X. et Liang, S.** (2009). Adsorption study of copper(II) by chemically modified orange peel. Journal of Hazardous Materials 164 (2-3): 1286-92.

### G ;

**Giles, C.H., D'Silva, A.P. et Easton, I.A.J.** (1974). A general classification of the solute adsorption isotherms II. J. Colloid Interface Sci., 47: 766-778.

**Glorennec, F., Laperche, V. et Guyonnet, G.** (2007). Plomb et santé : Importance de la spéciation. Géosciences, 5.

## Bibliographie

---

**Gourdon, R. et Sofer, S.** (1991). Etude d'un procédé biologique intégré pour l'élimination et la récupération des métaux en solution aqueuse, Rapport de recherche, coopération franco-américaine RE.CO.R.D. (INSA de Lyon) / HSMRC (NJIT), Etude n° 90-0402/1A.

**Gregg, S. J. et Sing, K. S. W.** (1991). Adsorption, surface area and porosity. Academic Press. 2<sup>nd</sup> edition, p3-26.

### H ;

**Hamdi, H., Kessaissia, Z., Donnet, J.B., Wang, T.K.** (1998). Analytical study of physico-chemical, textural and structural of Kieselguhr. *Analisis Journal*, 26, 8-12.

**Hawari, A. H., Mulligan, C. N.** (2006). Biosorption of lead (II), cadmium (II), copper (II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. *Biores. Technol*, 97, pp. 692-700.

**Huynh, T.M.D.** (2009). Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante / ver de terre / microflore tellurique. Thèse de Doctorat. Spécialité : Ecologie microbienne. Université Paris Est. Ecole doctorale science de la vie et de la santé.

### I ;

**Ibañez, E.F.** (2002). Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel. Faculté des Sciences. Suisse.

### J ;

**Joseph O.** (2009). Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Institut des Sciences Appliquées de Lyon. Thèse de doctorat publiée in Joseph, O., Rouez, M., Metivier-Pignon, H., Bayard, R., Emmanuel, E. et Gourdon, R. (2009). Anaerobic degradation of sugar cane bagasse for biogas production and enhanced adsorption capacities for heavy metals removal. *Environmental Technology*, vol. 13, pp. 1371-1379.

**Joseph O. Pignon M. H. Emmanuel E. Gourdon R.** (2007). Utilisation de la bagasse de canne à sucre pour le traitement d'effluents chargés en métaux lourds. Ed. SFGP, Paris, France. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 96, 8 p. ISBN 2-910239-70-5.

**Jossens, L., Prausnitz J.M., Fritz W., Schlunder U., Myers A.L.** (1978). Thermodynamics of multisolute adsorption from dilute aqueous solutions. *Chem. Eng. Sci.*, 33, 1097-1106.

### K ;

**Keleşoğlu, S.** (2007). Comparative adsorption studies of Heavy metal ions on chitin and Chitosan biopolymers. Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science, In Chemistry. Engineering and Science of Izmir Institute of Technology.

**Kribi, S.** (2005). Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage. Thèse de Doctorat INSA Lyon.

## Bibliographie

---

### L ;

**Lachambre, M. et Fisson, C.** (2007). La contamination chimique : Quel risque en estuaire de seine. Fiche substance : Nickel. Groupement d'intérêt Public GIP Seine-Aval. Préfecture de Région Haute-Normandie. Pôle Environnement et Développement Durable. Europe. France.

**Lafabrie, C., Pergent, G. et Pergent-Martini, C.** (2009). Utilization of the seagrass *Posidonia oceanica* to evaluate the spatial dispersion of metal contamination. *Science of the Total Environment* 407, 2440 – 2446.

**Lafabrie, C., Pergent-Martini, C. et Pergent, G.** (2008). Metal contamination of *Posidonia oceanica* meadows along the Corsican coastline (Mediterranean). *Environmental Pollution* 151, 262-268.

**Lagergren, S. et Sevenska, B. K.** (1898). *Ventemskapakahandl*, vol. 24.

**Lassabatere, L.** (2002). Modification du transfert de trois métaux lourds (Zn, Pb et Cd) dans un sol issu d'un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté par l'introduction de géotextiles. Thèse de Doctorat Philosophiae INSA Lyon. France.

### M ;

**Machida, M., Yamazaki, R., Aikawa, et Tatsumoto, H.** (2005). Role of minerals in carbonaceous adsorbents for removal of Pb(II) ions from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*. Vol. 46, N°1-2, 88-94, ISSN 1383-5866.

**Martinelli, L.** (1999). Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol urbain, vers une approche globale et pluridisciplinaire. Thèse de Doctorat INSA Lyon : 207p.

**Martin-Garin, A. et Simon, O.** (2004). Fiche radionucléide : Cadmium 109 et environnement. IRSN.

**Miquel, G.** (2001). Rapport d'information sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et Technologiques. SENAT, 261.

### N ;

**Ncibi, M. C., Mahjoub, B. et Seffen, M.** (2008). Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : *Posidonia oceanica* (L.) delile. *Journal of Water Science*, vol. 21, n° 4, p. 441-449.

**Ncibi, M.C., Jeanne-Rose, V., Mahjoub, B., Jean-Marius, C., Lambert, J., Ehrhardt, J.J., Bercion, Y., Seffen, M. et Gaspard, S.** (2009). Preparation and characterisation of raw chars and physically activated carbons derived from marine *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *Journal of Hazardous Materials* 165, 240-249.

## Bibliographie

---

**Ncibi, M.C., Mahjoub, B. et Seffen, M.** (2006). Studies on the Biosorption of Textile Dyes from Aqueous Solutions Using *Posidonia oceanica*(L.) Leaf Sheath Fibres. Adsorption Science & Technology, Volume 24 Number 6.

**Ncibi, M.C., Mahjoub, B. et Seffen, M.** (2007). Adsorptive removal of anionic and non-ionic surfactants from aqueous phase using *Posidonia oceanica*(L.) marine biomass. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Society of Chemical Industry, 0268–2575.

**Ncibi, M.C., Mahjoub, B. et Seffen, M.** (2007). Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica*(L.) fibres. Journal of Hazardous Materials B139, 280–285.

**Ncibi, M.C., Mahjoub, B. et Seffen, M.** (2008). Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis. Bioresource Technology 99, 5582–5589.

**Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Ben Hamissa, A.M., Ben Mansour, R. et Seffen, M.** (2009). Biosorption of textile metal-complexed dye from aqueous medium using *Posidonia oceanica*(L.) leaf sheaths: Mathematical modeling. ScienDirect, 243, 109–121.

**Nussbaum, F.** (2008). Développement d'une installation de biosorption à l'échelle pilote. Diplôme 2008. Filière Technologies du vivant, Orientation Biotechnologie. Haute Ecole Spécialisée de Suisse Orientale HES-SO Valais. N0 PS/ bt/2008/58.

### P ;

**Pichard, A., Bisson, M., Hulot, C., Lacroix, J.P., Magaud, H., Oberson, D., Geneste, Morin, A. et Pépin, G.** (2003). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Plomb et ses dérivés. Version N°2-1/2003. ERIS-DRC-01-25590-ETSC - APi/SD – N°00 df 257.doc. Institut National de L'environnement Industriel et des Risques.

**Picot, A.** (2003). Intoxication de l'organisme par les métaux lourds et autres toxiques. Le mercure, le plomb et le cadmium trois métaux traces toxiques. Conférence ADNO. Paris.

**PNUE,** (1996). Programme des Nations Unies pour l'Environnement. Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le Zinc, le Cuivre et leurs composés. Plan D'action Pour La Méditerranée. Réunion des coordonnateurs nationaux pour le MED POL. UNEP(OCA)/MED WG.104/Inf.4. En collaboration avec : FAO, OMS. Athènes.

### R ;

**Ramade, F.** (2000). Dictionnaire encyclopédique des pollutions, les polluants de l'environnement à l'homme. Ed : Ediscience International.

**Robert, E. J. et Rowland, S. P.** (1973). Removal of mercury from aqueous solution by nitrogen containing chemically modified cotton. Envir. Sci. Technol, 7(6), pp. 552-555.

## Bibliographie

---

**Rossi, N.** (2008). Ecologie des communautés planctoniques méditerranéennes et étude des métaux lourds (Cuivre, Plomb, Cadmium) dans différents compartiments de deux écosystèmes côtiers (Toulon, France). Thèse de Doctorat. Discipline : Biologie de l'environnement, des populations, écologie. Université du Sud Toulon-Var. Laboratoire PROcessus de Transferts et d'Echanges dans l'Environnement (PROTEE). E.A. 3819. Equipe Ecologie et Biologie des Milieux Aquatiques (EBMA).

S ;

**Semroud, R.** (1993). Contribution à la connaissance de l'écosystème à *Posidonia oceanica* (L.) DEI-ELE dans la région d'Alger (Algérie) : Etude de quelques compartiments. Thèse de doctorat. Spécialité océanographie (Option : Ecologie marine). USTHB- Alger.

**Serpaud, B., Al-Shukry, M., Casteigneau, M. et Matejka, G.** (1994). Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau. Rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des Sciences de l'Eau*, 7.

**SFRP**, (2003). Programme Toxicologie nucléaire. Toxicologie nucléaire. Transversal et multidisciplinaire CEA. Direction des sciences du vivant.

T ;

**Techniques de l'ingénieur**, (2006). J 2 730.

**Tessier, A., Campbell, P.G.C. et Carignan, R.** (1990). Influence du pH sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux. *T.S.M. - L'EAU*, (2), 69-73.

U;

**Urano, K. et Tachikawa, H.** (1991). Process development for removal and discovery of phosphorus from waste water by a new adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 62, p.1723-1732.

### Sources internet

[WWW.Wikipedia.fr](http://WWW.Wikipedia.fr)

(Encyclopédie libre ; Informations sur les métaux).

[WWW.lenntech.fr](http://WWW.lenntech.fr)

(Site d'une société de purification et traitement de l'eau).

<http://www.retsch-fr.com/fr/produits/broyer/>

(Site officiel de commercialisation de broyeurs automatiques).

# Glossaire

**Aire spécifique** (surface spécifique) : L'aire spécifique quant-à-elle correspond à l'aire géométrique externe ainsi qu'à l'aire interne du solide qui rend compte des irrégularités de la surface à l'échelle moléculaire ainsi que de la surface développée par les parois des pores, le tout rapporté à l'unité de masse.

**Capacité de rétention d'eau** : La CRE correspond à la mesure de l'affinité d'un biosorbant pour l'eau et dépend principalement des paramètres intrinsèques et extrinsèques du milieu dispersant.

**Chimie de surface** : Ce paramètre est déterminé par les groupements fonctionnels de surface, pouvant être soit des fonctions acides, basiques ou neutres. La connaissance de ces groupements permet d'établir des hypothèses quant-aux types de liaisons susceptibles de se former lors des phénomènes d'adsorption.

**Duodénum** : Partie initiale de l'intestin grêle qui s'ouvre sur le pylore et se termine sur l'iléon.

**Dyspnée** : Trouble de la respiration accompagnant les affections respiratoires et cardiaques.

**Effets sur l'activité nyctémérale** : Selon Steele *et al.*, (1973), l'hyperactivité du poisson après exposition sub létale au cuivre peut avoir été induite par une excitation générale du comportement, par irritation de chimio- ou mécanorécepteurs externes et/ou par comportement d'évitement du poisson. Le cycle nyctéméral n'est resté qu'à des niveaux d'activité proportionnellement accrus, vraisemblablement imputables à un effet du métal sur les centres de contrôle nerveux.

**Encéphalopathie** : Correspond à l'atteinte globale de l'encéphale (partie du système nerveux contenue dans la boîte crânienne).

**Encombrement stérique** : On parle d'encombrement stérique lorsque le volume occupé par une partie d'une molécule gêne l'approche d'un réactif ou d'une partie de la molécule.

**Fraction soluble** : Correspondant aux substances libérées par un matériau en solution, lors de son contact avec un solvant. C'est un indicateur de la charge polluante des biosorbants et peut constituer une entrave à leur utilisation dans le traitement des effluents, en raison de leur tendance à colorer l'eau. Cette fraction est généralement évaluée par la concentration en carbone organique total (COT).

**Galvanisation** : Technique de revêtement (d'un métal) par immersion dans un bain de zinc fondu pour empêcher l'oxydation.

**Galvanoplastie** : Technique électrolytique de revêtement (d'une surface conductrice) par dépôt d'une mince couche métallique.

**Gonflement** : Définit par le taux d'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec un solvant. Ce gonflement est de nature à entraver leur utilisation en lit fixe. Il est ainsi pris en compte lors du dimensionnement des colonnes d'adsorption.

**Hépatite** : Affection du foie provoquée par un virus ou une intoxication.

**Inflorescences** : Ensemble de fleurs groupées autour d'un même axe floral.

**Le point de charge nulle ( $pH_{pznpc}$ )** : Définit la valeur de pH pour laquelle la charge de surface, liée aux échanges de protons, est nulle.

**Métallurgie** : Technique de fabrication des métaux.

**Muqueuse** : Membrane qui recouvre la face interne des organes qui débouchent vers l'extérieur.

**Néphropathie** : Affections des reins, au sens large du terme.

**Neuropathie périphérique** : Atteinte du système nerveux, plus précisément des nerfs périphériques s'accompagnant d'une dégénérescence avec inflammation et entraînant une dégradation de la myéline (substance grasse formant la gaine des cellules nerveuses : neurones).

**Ostéomalacie** : Déminéralisation généralisée de l'adulte et du sujet âgé, due à une insuffisance de fixation du calcium et du phosphore, du support constitué de protéines qui composent le tissu osseux.

**Ostéoporose** : Maladie caractérisée par la diminution du volume du tissu osseux et accompagnée par une altération de l'architecture de ce dernier.

**Ostéoporose** : Maladie qui consiste en une fragilisation progressive des os, due à une perte de la densité osseuse et à un amincissement des tissus osseux.

**Photogravure** : Technique d'obtention des clichés d'imprimerie par des procédés photographiques et chimiques.

**Pneumopathie** : Affection des poumons quelles que soient son origine et sa gravité.

**Point isoélectrique** : correspond au pH d'une solution aqueuse dans laquelle un solide existe sous un potentiel électrique neutre.

**Protéinurie** : Excès de protéines dans l'urine.

**Pyrolyse** : Définit comme la carbonisation d'un matériau natif aboutissant à la production de « Chars » qui après activation donnera du charbon actif.

**Réfractaire** : Matériau résistant à de très hautes températures ou à certaines influences physiques ou chimiques.

**Réticulation** : consiste à la transformation des chaînes de bio-polymères d'un absorbant en polymères tridimensionnels par la création de liaisons transversales intermoléculaires.

**Saturnisme** : Intoxication aiguë ou chronique, professionnelle ou domestique, par le plomb, ses vapeurs ou ses sels, qui pénètrent dans l'organisme par voie digestive ou respiratoire.

**Viviparité** : Mode de reproduction caractérisé par le fait que les petits restent jusqu'au terme de leur développement dans l'organisme maternel.



# Annexes



## **Table des annexes**

Liste des figures

Liste des tableaux

### **Annexe 1 : Les métaux lourds**

1. Classification des métaux
2. Les domaines d'utilisation des métaux
3. Spéciation chimique des métaux lourds étudiés en fonction du pH

### **Annexe 2 : *Posidonia oceanica***

Molécules de la paroi d'une feuille végétale

### **Annexe 3 : Adsorption et biosorption**

1. Les avantages et inconvénients des méthodes conventionnelles d'épuration des effluents
2. Principaux mécanismes d'interaction de molécules avec un solide
3. Classification des isothermes d'adsorption (Selon Brunauer, 1940)
4. Classification des isothermes d'adsorption (Selon Giles *et al.*, 1974)

### **Annexe 4-1 : Résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption**

1. Résultats de calcul des capacités d'adsorption ( $Q_t$ ) et des rendements de fixation (F) du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie
2. Représentation graphique des concentrations résiduelles (mg/l) et des rendements de fixation (%) du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie en fonction du temps (min)

### **Annexe 4-2 : Résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption**

1. Résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur la Posidonie
2. Représentations graphiques des modèles cinétiques utilisés à 20°C

### **Annexe 4-3 : Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption**

1. Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie à 20, 30 et 40°C par les modèles à deux paramètres
2. Représentations graphiques des modèles à deux paramètres utilisés des isothermes d'adsorption à 20 °C
3. Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie à 20°C par les modèles à trois paramètres
4. Représentations graphiques des modèles à trois paramètres des isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur la Posidonie à 20°C
5. Résultats de calcul du paramètre d'équilibre  $R_L$  de Langmuir
6. Comparaison avec d'autres biosorbants

### **Annexe 4-4 : Résultats de l'effet de variation de la quantité de biomasse, du pH et de T°C**

### **Annexe 4-5 : Résultats de l'étude thermodynamique**

### **Annexe 5 : Synthèse des résultats d'études faites sur la Posidonie**

## Liste des figures

- Figure 1** : Classification périodique standard des éléments chimiques.
- Figure 2a** : Diagramme de spéciation du cuivre en fonction du pH.
- Figure 2b** : Diagramme de spéciation du Cuivre (100 mg/L) en fonction du pH.
- Figure 3a** : Diagramme de spéciation du cadmium en fonction du pH.
- Figure 3b** : Diagramme de spéciation du Cadmium (100 mg/L) en fonction du pH.
- Figure 4** : Diagramme de spéciation du zinc en fonction du pH.
- Figure 5a** : Diagramme de spéciation du plomb en fonction du pH.
- Figure 5b** : Diagramme de spéciation du Plomb (100 mg/L) en fonction du pH.
- Figure 6** : Diagramme de spéciation du Nickel dans l'eau en fonction du pH.
- Figure 7** : Coupe transversale dans une feuille de *Posidonia oceanica*.
- Figure 8** : Représentation schématique d'une liaison  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) de glucose (cellulose).
- Figure 9** : Structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes.
- Figure 10** : Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu.
- Figure 11** : Structure et interconnexions des polymères majoritaires dans la paroi de cellules végétales.
- Figure 12** : Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes.
- Figure 13** : Structure d'une chaîne principale de pectines constituée d'acide polygalacturonique. Ce polymère monotone est acide. Certains monomères peuvent être méthylés. Selon la proportion de monomères méthylés ou non, la chaîne est plus ou moins acide.
- Figure 14** : Structure d'une chaîne principale linéaire de pectines formée d'acide galacturonique, d'acide galacturonique méthylé et de rhamnose. Des chaînes latérales constituent de divers oses rendant ainsi la molécule très complexe.
- Figure 15** : Classification des isothermes d'adsorption dans un système gaz-solide.
- Figure 16** : Les différents types d'isothermes.
- Figure 17** : Variation de la concentration résiduelle (mg/l) des ions métalliques  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  en fonction du temps (min).
- Figure 18** : Rendements de fixation des ions métalliques  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ .
- Figure 19** : Histogrammes représentant : A gauche, les minimas des coefficients de corrélation des différents modèles de la cinétique utilisés (Voir Tab 6, en suivant l'ordre des modèles pour la numérotation). A droite, les maximas des pourcentages de déviation calculés pour ces mêmes modèles.
- Figure 20** : Représentations graphiques des modèles cinétiques à deux paramètres de l'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur la Posidonie.
- Figure 21** : Histogrammes représentant : A gauche, les minimas des coefficients de corrélation des modèles d'isothermes utilisés (Voir Tab 7, en suivant l'ordre des modèles pour la numérotation). A droite, les maximas des pourcentages de déviation d'erreur de ces mêmes modèles.
- Figure 22** : Représentations graphiques des modèles à deux paramètres des isothermes

d'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  sur la Posidonie.

**Figure 23 :** Représentations graphiques des modèles de Redlich-Peterson et Koble-Corrigan des isothermes d'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  sur la Posidonie.

**Figure 24 :** Facteur de séparation de l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  sur les fibres de Posidonie.

**Figure 25 :** Isothermes d'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  à 20, 30 et 40°C.

## Liste des tableaux

- Tableau 1** : Les domaines d'utilisation du Pb, Ni, Cu, Zn et Cd.
- Tableau 2** : Récapitulatif des méthodes conventionnelles de d'épuration des effluents chargés en éléments métalliques.
- Tableau 3** : Résultats de calcul des  $Q_t$  (mg/g) et des F (%) du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ .
- Tableau 4** : Résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur la Posidonie par les modèles à 2 paramètres.
- Tableau 5** : Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  à 20, 30 et 40°C par les modèles à deux paramètres.
- Tableau 6** : Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur la Posidonie par les modèles de Redlich-Peterson et Koble-Corrigan.
- Tableau 7** : Résultats de calcul du facteur de séparation  $R_L$  de l'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  à 20, 30 et 40°C.
- Tableau 8** : Comparaison des capacités maximales d'adsorption prédites par le modèle de Langmuir et du temps d'équilibre de la Posidonie avec d'autres biosorbants à l'état natif.
- Tableau 9** : Comparaison des capacités maximales d'adsorption prédites par le modèle de Langmuir et du temps d'équilibre de la Posidonie avec la sciure de pain traitée chimiquement.
- Tableau 10** : Résultats de calcul des capacités d'adsorption à l'équilibre et des rendement de fixation du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie sous l'effet de la variation de la quantité de biomasse.
- Tableau 11** : Résultats de calcul des capacités d'adsorption à l'équilibre et des rendement de fixation du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie sous l'effet de la variation du pH des solutions utilisées.
- Tableau 12** : Résultats de calcul des paramètres thermodynamiques standards relatives à l'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres mortes de Posidonie.
- Tableau 13** : Récapitulatif des différentes études concernant l'adsorption sur *Posidonia oceanica*.

## 1. Classification des métaux

D'un point de vue physico-chimique et selon la classification périodique des éléments chimiques, les métaux sont classés en Cinq catégories (Fig 1) :

- **Les métaux alcalins** (Eléments de la colonne IA).
- **Les métaux alcalino-terreux** (Eléments de la colonne IIA).
- **Les métaux de transition** (Eléments situés entre les colonnes IIIB et IIB).
- **Les métalloïdes** (Eléments situés entre les colonnes IIIA et VIA).
- **Les métaux pauvres** : (Eléments situés entre les colonnes IIIA et VA).

D'un point de vue biologique et selon leurs effets physiologiques, on distingue 2 catégories :

- **Les métaux essentiels** : sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques<sup>1</sup>. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du Cu, Ni, Zn, Fe.
- **Les métaux toxiques** : ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du Pb, Hg, Cd. "Mustapha Boulahdid (com.ver)".

### Tableau périodique standard

Ce tableau est la représentation la plus usuelle de la classification des éléments chimiques. Certains chimistes ont proposé d'autres façons de classer les éléments, mais celle-ci reste bornée au domaine scientifique. Dans cette figure sont présentés en couleur les différentes classes des métaux.

	1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIIB	9 VIIIB	10 VIIIB	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
			* Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
			** Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Métalloïdes	Métaux alcalins	Métaux alcalino-terreux
Métaux de transition	Métaux pauvres	

Figure 1 : Classification périodique standard des éléments chimiques (Wikipédia.fr).

<sup>1</sup> Loué, 1993 in Huynh, 2009.

## 2. Les domaines d'utilisation des métaux

**Tableau 1** : Les domaines d'utilisation du Pb, Ni, Cu, Zn et Cd.

Métaux	Utilisations générales
<b>Plomb (Pb)</b>	Employé dans les batteries ; gaines des câbles électriques ; conduites ; réservoirs ; dispositifs à rayons X ; matériaux nucléaires ; bandes et tables de plomb laminé pour les couvertures et l'insonorisation dans le bâtiment ; capsules de bouteilles ; plomb de chasse ; métaux d'apport pour soudures ; matière active des accumulateurs ; cristallerie ; verrerie technique (tubes de télévision) ; pigments et peintures anticorrosion ; stabilisants pour les plastiques et glaçures pour les céramiques et les poteries.
<b>Nickel (Ni)</b>	Fabrication des aciers utilisés en construction ; des aciers inoxydables ; des aciers réfractaires ; superalliages ; dispositifs électroniques ; revêtement protecteur et ornemental d'autres métaux (tels que le fer et l'acier sensibles à la corrosion) ; Catalyseur dans de nombreux procédés tel que l'hydrogénation des huiles.
<b>Cuivre (Cu)</b>	Fabrication des dispositifs électriques (câbles, fils ou appareillages électriques) ; ustensiles de cuisine ; chaudières ; échangeurs de chaleur ; toitures ; canalisations d'eau et de gaz ; Ornementation ; Galvanoplastie ; industrie céramique ; textile et photographie ; insecticides contenant des sels de cuivre.
<b>Zinc (Zn)</b>	Revêtement protecteur et anticorrosion des aciers ; photogravure ; plaques des piles électriques sèches ; produits pharmaceutiques ou domestiques ; conduites d'eau ; peintures et galvanisation.
<b>Cadmium (Cd)</b>	Revêtement de certains métaux (fer et acier) ; matériel de contrôle ou de protection dans les centrales nucléaires ; engrais phosphatés ; fabrication des accumulateurs, des radiateurs automobiles et de caoutchouc ; industrie de stabilisation de matière plastique ; colorants ; incinération d'ordures.

Sources : Benedetto, 1997 ; Miquel, 2001 ; ENCARTA, 2009

## 3. Spéciation chimique des métaux lourds étudiés en fonction du pH

Le pH est un facteur essentiel qui influence le processus d'adsorption des ions métalliques et détermine les différentes formes des espèces métalliques (abondance et charge) dans une solution aqueuse.

Deux exemples de spéciation chimique concernant le Cu, Cd, Zn, Pb et Ni selon la matrice dans la quelle ils se trouvent sont données.

La première (a) permet de déterminer pour chaque métal la répartition d'espèces dissoutes en tenant compte des complexes éventuels avec les ions phosphate, acétate et hydroxyde à partir des constantes de formation des complexes (Martell et Smith, 1974 *in* Serpaud *et al.*, 1994).

La seconde (b) tient compte seulement des complexes formés avec les ions hydroxydes (Keleşoğlu, 2007).

**Cuivre**

(a) Le diagramme du Cuivre révèle que les ions libres ( $\text{Cu}^{++}$ ) sont minoritaires par rapport aux complexes acétate,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  et  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^+$  en milieu acide, et phosphate,  $\text{CuHPO}_4$  en milieu basique. Les complexes hydroxyle et carbonate,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{++}$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{CO}_3)^{2-}$ , sont négligeables (Fig 2a).

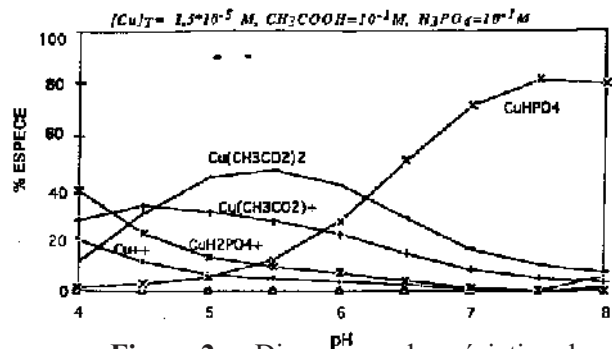


Figure 2a : Diagramme de spéciation du cuivre en fonction du pH.

(b) le diagramme de spéciation (Figure 2b) révèle qu'en milieu acide ( $\text{pH} < 6$ ), l'espèce dominante est le  $\text{Cu}^{2+}$ . Pour un pH compris entre 4 et 11 les espèces chimiques de Cuivre sont chargées positivement  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$ . En milieu basique ( $\text{pH} > 11$ ) les espèces chimiques du Cuivre sont chargées négativement  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ .

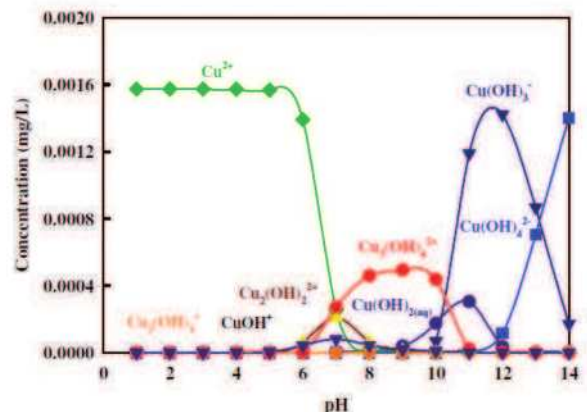


Figure 2b : Diagramme de spéciation du Cuivre (100 mg/L) en fonction du pH.

**Cadmium**

(a) Il existe essentiellement sous formes,  $\text{Cd}^{++}$  et  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^+$ , les autres complexes,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Cd}_2(\text{OH})^{+++}$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3^-$  et  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4^-$  sont négligeables (Fig 3a).

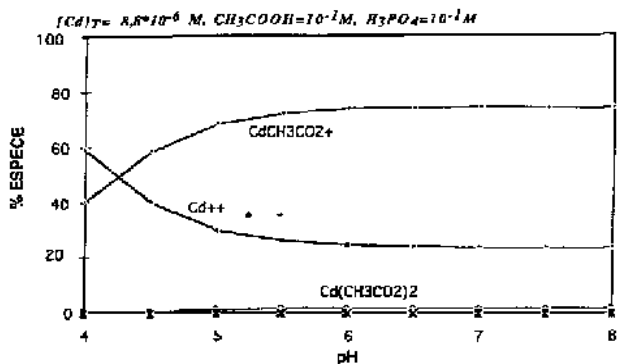


Figure 3a : Diagramme de spéciation du cadmium en fonction du pH.

(b) le diagramme de spéciation (Fig 3b) révèle qu'en milieu acide  $\text{pH} < 7$  l'espèce dominante est  $\text{Cd}^{2+}$ . En milieu basique ( $\text{pH} 8-14$ ), le Cadmium se trouve sous différentes espèces chimiques à charge positive et négative  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

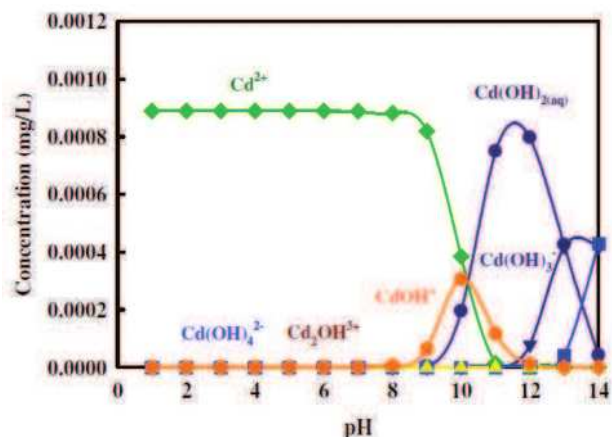


Figure 3b : Diagramme de spéciation du Cadmium (100 mg/L) en fonction du pH.

## Zinc

(a) En milieu acide il se trouve sous formes, libre  $Zn^{2+}$ ,  $ZnH_2PO_4^+$  et  $Zn(CH_3CO_2)^+$  et à partir du pH 7, il apparaît majoritairement sous la forme  $ZnHPO_4$ . Les autres complexes,  $Zn(OH)^+$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_3^-$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$ ,  $Zn_2(OH)^{+++}$ ,  $Zn(CH_3CO_2)_2$ ,  $Zn(CH_3CO_2)_3^-$  sont négligeables (Fig 4).

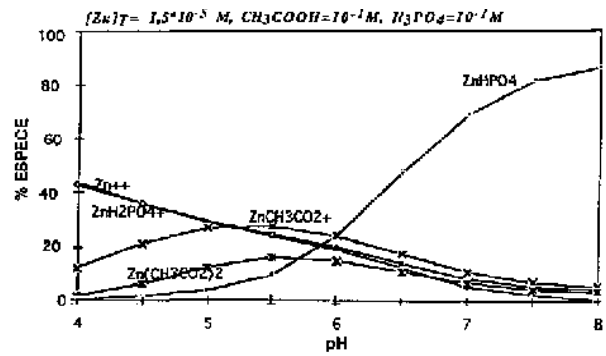


Figure 4 : Diagramme de spéciation du zinc en fonction du pH.

## Plomb

(a) Le diagramme de spéciation (Fig 5a) montre que les complexes acétate  $Pb(CH_3CO_2)_2$  et  $Pb(CH_3CO_2)^+$  sont prédominants en milieu acide (pH = 5-6), et que l'espèce  $PbHPO_4$  est prédominante en milieu basique (pH = 7-8).

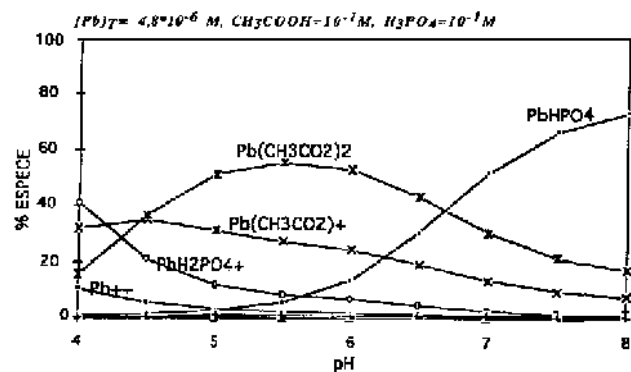


Figure 5a : Diagramme de spéciation du plomb en fonction du pH.

(b) le diagramme de spéciation (Fig 5b) révèle qu'en milieu acide  $pH < 6$  l'espèce dominante est  $Pb^{2+}$ . Pour un pH compris entre 6 et 14, le Plomb se trouve sous différentes espèces chimiques à charge positive et négative  $PbOH^+$ ,  $Pb_4(OH)_4^{4+}$ ,  $Pb_3(OH)_4^{2+}$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_3^-$ .

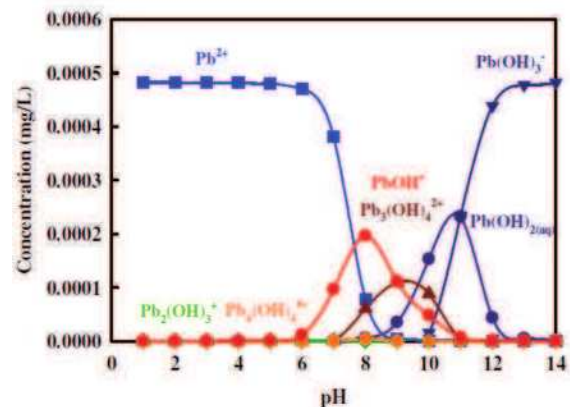


Figure 5b : Diagramme de spéciation du Plomb (100 mg/L) en fonction du pH.

## Nickel

(b) Le diagramme de spéciation (Fig 6) révèle qu'en milieu acide  $pH < 8$ , le Nickel est chargé positivement avec dominance des ions  $Ni^{2+}$ . En milieu basique (pH 8-14), le Nickel se trouve sous différentes espèces chimiques avec différentes charges  $Ni(OH)_3^-$ ,  $Ni(OH)_2$  et  $NiOH^+$ .

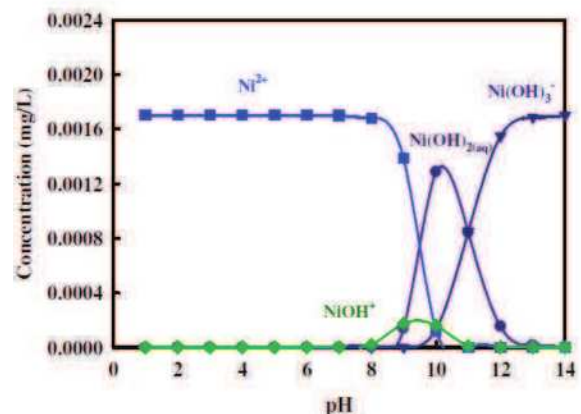
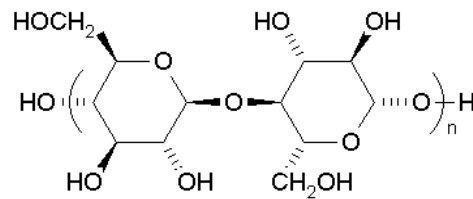


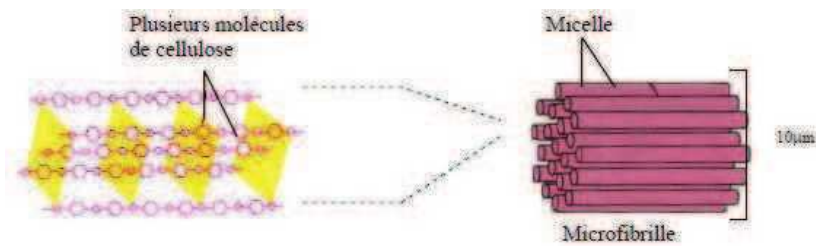
Figure 6 : Diagramme de spéciation du Nickel dans l'eau en fonction du pH.

## Molécules de la paroi d'une feuille végétale

### La cellulose

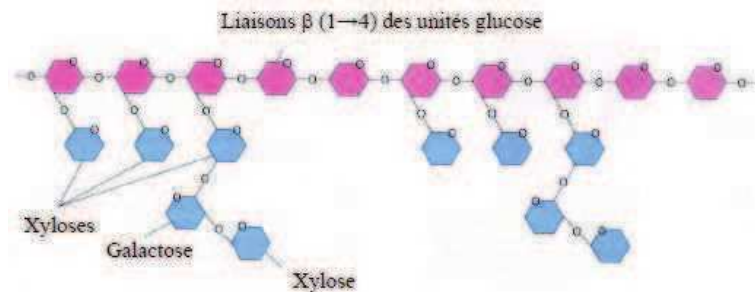


**Figure 8 :** Représentation schématique d'une liaison β (1→4) de glucose (cellulose)<sup>1</sup>.

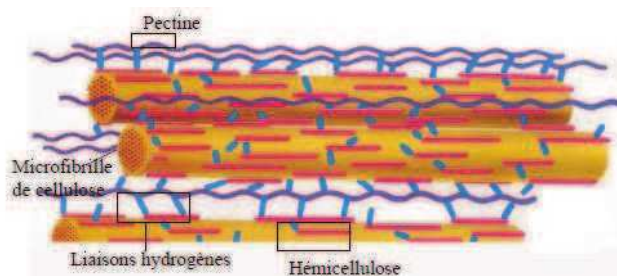


**Figure 9 :** Structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes<sup>1</sup>.

### L'hémicellulose

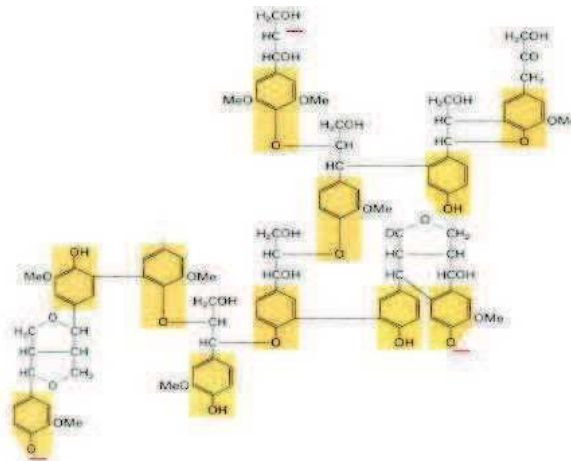


**Figure 10 :** Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu<sup>1</sup>.

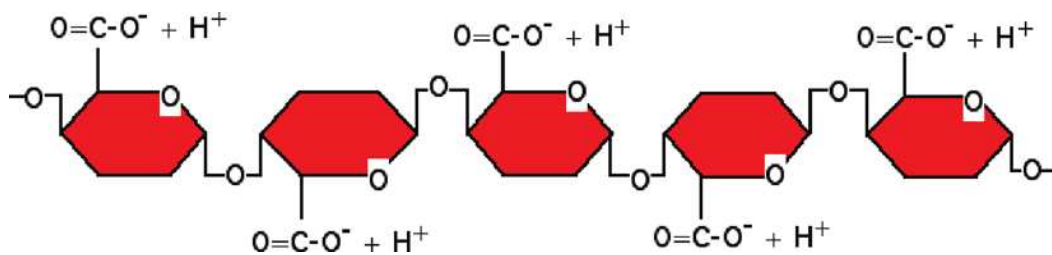


**Figure 11 :** Structure et interconnexions des polymères majoritaires dans la paroi de cellules végétales<sup>1</sup>.

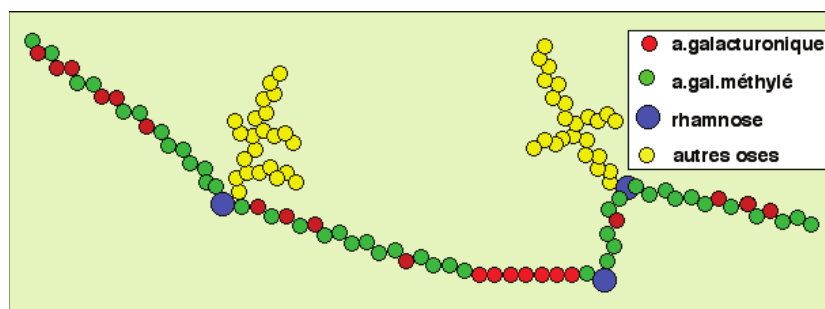
<sup>1</sup> Darnell *et al.*, 1990 in Ibañez 2002.

La lignine

**Figure 12 :** Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes<sup>1</sup>.

Les pectines

**Figure 13 :** Structure d'une chaîne principale de pectines constituée d'acide polygalacturonique. Ce polymère monotone est acide. Certains monomères peuvent être méthylés. Selon la proportion de monomères méthylés ou non, la chaîne est plus ou moins acide (Prat *et al.*, 2002).



**Figure 14 :** Structure d'une chaîne principale linéaire de pectines formée d'acide galacturonique, d'acide galacturonique méthylé et de rhamnose. Des chaînes latérales constituent de divers oses rendant ainsi la molécule très complexe (Prat *et al.*, 2002).

## 1. Les avantages et inconvénients des méthodes conventionnelles d'épuration des effluents

Tableau 2 : Récapitulatif des méthodes conventionnelles d'épuration des effluents chargés en éléments métalliques

		Procédé conventionnel	Avantages et inconvénients
<b>Procédés chimiques</b>	<b>Précipitation des hydroxydes métalliques</b>		<p><b>Avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mise en œuvre relativement simple ;</li> <li>• Efficace pour les grandes concentrations.</li> </ul> <p><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Certains métaux tels que le chrome hexavalent ne peuvent pas être éliminés sous formes d'hydroxydes ;</li> <li>• Les hydroxydes amphotères (Cr, Zn, Pb, ...) peuvent se dissoudre à pH élevé ;</li> <li>• Pas toujours suffisante pour atteindre les normes de rejet (Abdel-Halim <i>et al.</i>, 2003 <i>in A</i>) ;</li> <li>• Le rendement est étroitement lié à la composition de l'effluent ; Manque de sélectivité ;</li> <li>• Nécessité de grandes quantités de produits chimiques entraînant une production de boues importante.</li> </ul>
	<b>Procédés d'oxydation classiques</b>	<b>Ozone</b>	<p><b>Avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques ;</li> <li>• Les sous-produits de l'oxydation sont biodégradables ;</li> <li>• Production négligeable de boues.</li> </ul> <p><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Courte durée de demi-vie d'où une demande continue en O<sub>3</sub>, allié au caractère relativement coûteux du produit.</li> </ul>
		<b>Peroxyde d'hydrogène</b>	<p><b>Avantages</b> : Coût très abordable.</p> <p><b>Inconvénients</b> : Stabilité à l'état pur, donc nécessité d'utiliser un catalyseur.</p>
	<b>Procédés d'oxydation avancés</b>	<b>Electro-chimiques</b>	<p><b>Avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants ;</li> <li>• Très peu ou pas de réactifs chimiques ;</li> <li>• Récupération des métaux piégés ;</li> <li>• Coût énergétique élevé.</li> </ul> <p><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• La mise en œuvre ne présente d'intérêt que lorsque les concentrations en ions métalliques deviennent importantes, soit à partir de 2g/l (Kongsrichatoem et Polprasert, 1996 <i>in A</i>), en dessous de ce seuil, le rendement décroît avec la concentration et devient très mauvais en dessous de 5mg/l.</li> </ul>
	<b>Photo-chimiques</b>	<p><b>Avantages</b> : Modifie la charge des polluants métalliques qui seront éliminés par la suite à l'aide d'autres procédés.</p> <p><b>Inconvénients</b> : Investissement de base relativement élevé ; formation de sous-produits.</p>	

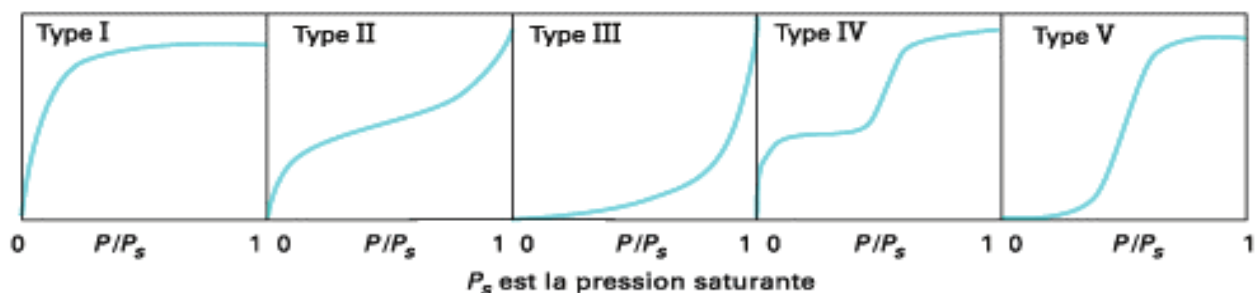
<b>Procédés physicochimiques</b>	<b>Coagulation-précipitation</b>	<p><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ne suffit pas toujours, à elle seule, pour atteindre les normes de qualité de l'eau (Abdel-Halim <i>et al.</i>, 2003 <i>in A</i>) ;</li> <li>• Production de boues importante ;</li> <li>• Coût relativement élevé des adjuvants.</li> </ul>
	<b>Techniques membranaires (ultrafiltration, nano-filtration, osmose inverse)</b>	<p><b>Avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Performante pour éliminer les métaux lourds en faible concentration.</li> </ul> <p><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût relativement élevé des membranes (procédé réservé à la potabilisation) ;</li> <li>• Colmatage des membranes à des concentrations élevées.</li> </ul>
	<b>Echange d'ions</b>	<p><b>Avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elimination des composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH ;</li> <li>• Possibilité de régénérer l'échangeur d'ions ;</li> <li>• Récupération des métaux lourds.</li> </ul> <p><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût élevé des solvants utilisés pour la régénération.</li> </ul>
	<b>Adsorption</b>	<p><b>Avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elimination d'une large gamme de polluants (organiques et inorganiques).</li> </ul> <p><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Efficace dans le domaine des faibles concentrations ;</li> <li>• La compétition pour l'adsorption entre molécules de tailles différentes ;</li> <li>• Prix relativement élevé des matériaux et de leur régénération ;</li> <li>• Du fait de la distribution assez large des tailles de pores, les charbons actifs ont des sélectivités plutôt faibles pour l'adsorption des molécules de tailles différentes.</li> </ul>

## 2. Principaux mécanismes d'interaction de molécules avec un solide

Les processus physico-chimiques à l'interface solide-liquide permettant le piégeage des métaux lourds sont les suivants :

- a) **L'adsorption** : Phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide « adsorbant », à son interface avec l'air, l'eau et tout autre fluide gazeux ou liquide « adsorbat » selon divers processus sur des sites appelés « sites actifs » (Ramade, 2000).
- b) **La précipitation** : Le passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide (à l'inverse de la dissolution). Ce processus est plus lent que l'adsorption (Bourg, 1988).
- c) **La complexation** : Les complexes formés sont des entités chimiques comportant au moins une liaison de coordination. Une telle liaison s'établit entre un atome « donneur », appelé ligand, disposant d'au-moins une part d'électrons libres et un atome ou ion métallique « accepteur » possédant au moins une orbite vide.
- d) **La substitution** : Lorsque la charge et la taille d'un atome sont similaires à celles d'un autre, ce dernier peut le substituer et prendre sa place dans le réseau cristallin.
- e) **L'inclusion (piégeage mécanique)** : L'inclusion consiste à faire piéger mécaniquement un atome ou une molécule dans les pores d'un minéral lors de sa formation.

## 3. Classification des isothermes d'adsorption (Selon Brunauer, 1940)



**Figure 15** : Classification des isothermes d'adsorption dans un système gaz-solide (Source : Techniques de l'ingénieur).

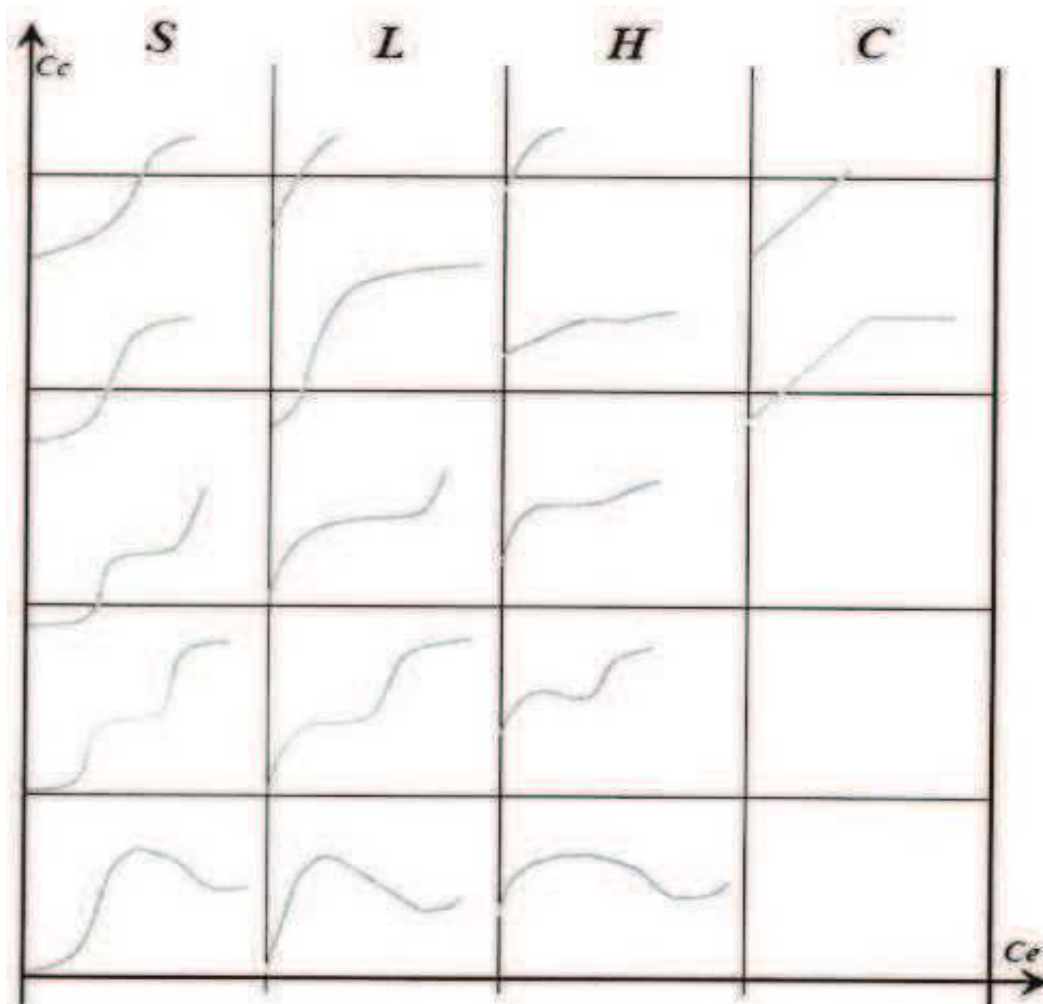
Les isothermes de **Type I** sont obtenues généralement dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

Les isothermes de **Type II** et **III** sont observées avec les adsorbants ayant une large distribution des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

L'isotherme de **Type IV** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

L'isotherme de **Type V** traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.

#### 4. Classification des isothermes d'adsorption (Selon Giles *et al.*, 1974)



**Figure 16 :** Les différents types d'isothermes.

Source : Giles *et al.*, 1974.

Ces classes sont elles-mêmes divisées en sous-groupes suivant les caractéristiques des isothermes à concentration élevée :

- Sous-groupe 1 : Isothermes incomplètes ;
- Sous-groupe 2 : Isothermes à palier ;
- Sous-groupe 3 et 4 : Isothermes à point d'inflexion.

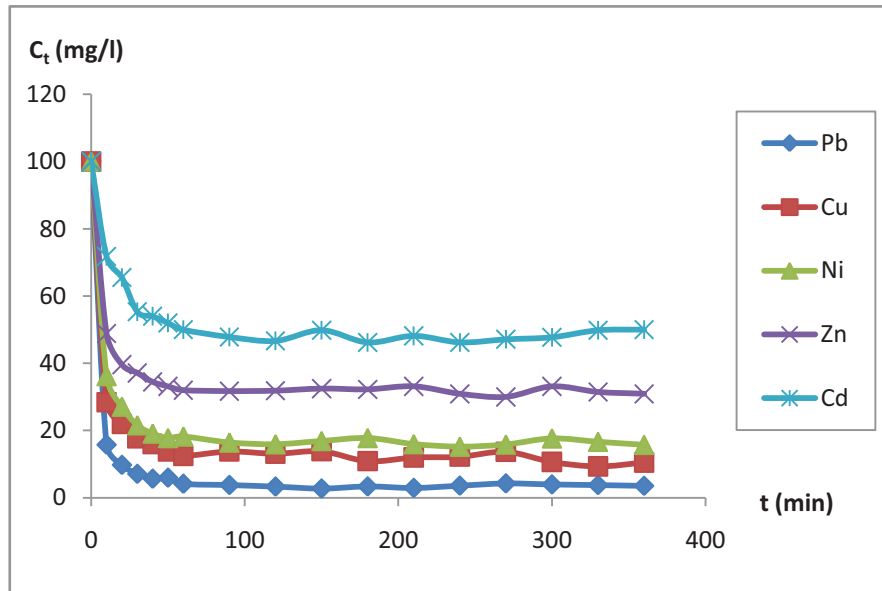
### 1. Résultats de calcul des capacités d'adsorption ( $Q_t$ ) et des rendements de fixation (F) du $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Cd^{2+}$ sur les fibres de Posidonie

**Tableau 3 :** Résultats de calcul des  $Q_t$  (mg/g) et des F (%) du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  ;  $T = 20^\circ C$  ; 2 g/L de biomasse native ;  $pH = 5 \pm 0,9$  ; temps de contact total 6h ;  $C_0 = 100mg/L$ .

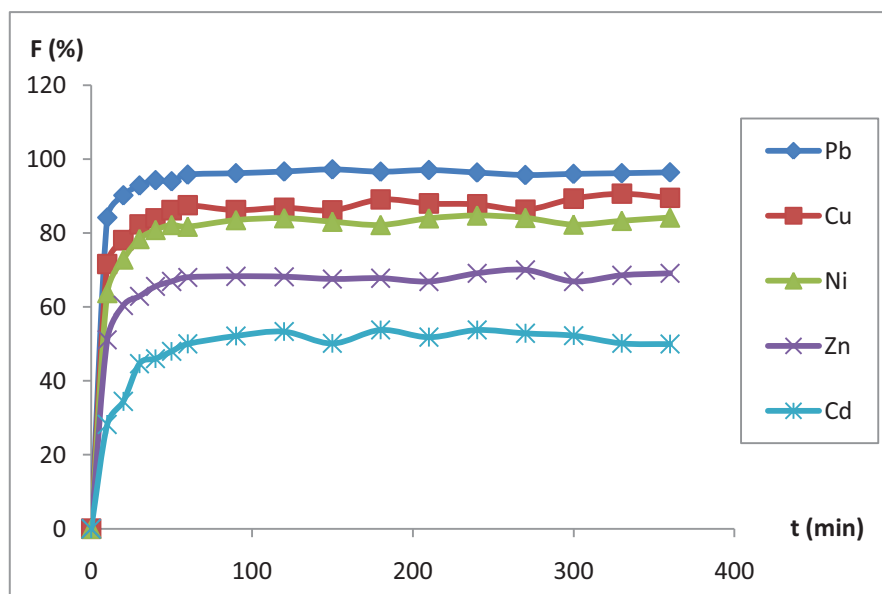
T (min)	$C_t$ (mg/l)					$Q_t$ (mg/g)					F (%)				
	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd
0	100	100	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	15,78	28,38	36,2	48,88	71,78	42,11	35,81	31,9	25,56	14,11	84,22	71,62	63,8	51,12	28,22
20	9,78	21,92	27,12	39,58	65,54	45,11	39,04	36,44	30,21	17,23	90,22	78,08	72,88	60,42	34,46
30	7,12	17,64	21,58	37,12	55,32	46,44	41,18	39,21	31,44	22,34	92,88	82,36	78,42	62,88	44,68
40	5,68	15,98	19,12	34,44	53,98	47,16	42,01	40,44	32,78	23,01	94,32	84,02	80,88	65,56	46,02
50	5,98	13,8	17,78	33,1	51,98	47,01	43,1	41,11	33,45	24,01	94,02	86,2	82,22	66,9	48,02
60	4,18	12,44	18,24	31,98	49,98	47,91	43,78	40,88	34,01	25,01	95,82	87,56	81,76	68,02	50,02
90	3,8	13,78	16,46	31,7	47,82	48,1	43,11	41,77	34,15	26,09	96,2	86,22	83,54	68,3	52,18
120	3,34	13,12	15,94	31,82	46,66	48,33	43,44	42,03	34,09	26,67	96,66	86,88	84,06	68,18	53,34
150	2,76	13,82	16,9	32,44	49,84	48,62	43,09	41,55	33,78	25,08	97,24	86,18	83,1	67,56	50,16
180	3,38	10,88	17,78	32,22	46,2	48,31	44,56	41,11	33,89	26,9	96,62	89,12	82,22	67,78	53,8
210	2,94	11,98	15,98	33,12	48,16	48,53	44,01	42,01	33,44	25,92	97,06	88,02	84,02	66,88	51,84
240	3,61	12,2	15,22	30,9	46,22	48,195	43,9	42,39	34,55	26,89	96,39	87,8	84,78	69,1	53,78
270	4,28	13,68	15,86	29,98	47,12	47,86	43,16	42,07	35,01	26,44	95,72	86,32	84,14	70,02	52,88
300	3,98	10,66	17,67	33,1	47,74	48,01	44,67	41,165	33,45	26,13	96,02	89,34	82,33	66,9	52,26
330	3,79	9,34	16,66	31,44	49,82	48,105	45,33	41,67	34,28	25,09	96,21	90,66	83,34	68,56	50,18
360	3,56	10,48	15,76	30,9	50,02	48,22	44,76	42,12	34,55	24,99	96,44	89,52	84,24	69,1	49,98

$T_{eq}$

## 2. Représentation graphique des concentrations résiduelles (mg/l) et des rendements de fixation (%) du $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ et $\text{Cd}^{2+}$ sur les fibres de Posidonie en fonction du temps (min)



**Figure 17 :** Variation de la concentration résiduelle (mg/l) des ions métalliques  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  en fonction du temps (min) ;  $T = 20^\circ\text{C}$  ; 2 g/L de biomasse native ;  $\text{pH} = 5 \pm 0,9$  ; temps de contact total 6h ;  $C_0 = 100\text{mg/l}$ .



**Figure 18 :** Rendements de fixation des ions métalliques  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  ;  $T = 20^\circ\text{C}$  ; 2 g/L de biomasse native ;  $\text{pH} = 5 \pm 0,9$  ; temps de contact total 6h ;  $C_0 = 100\text{mg/l}$ .

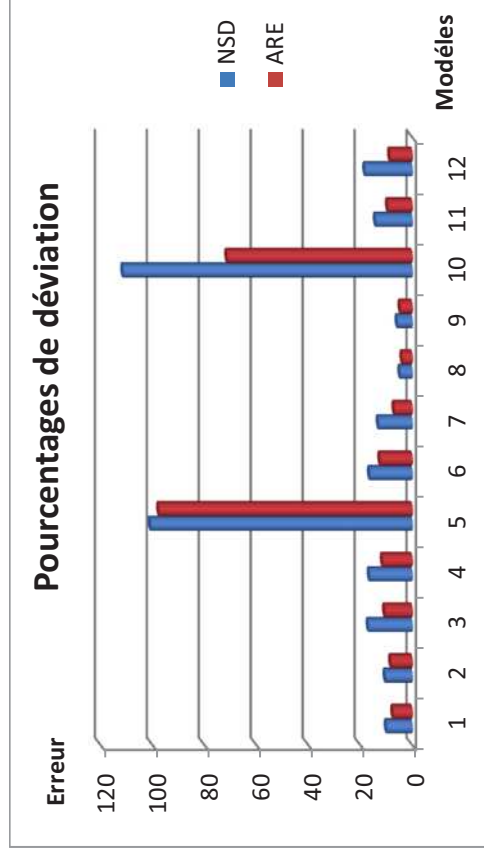
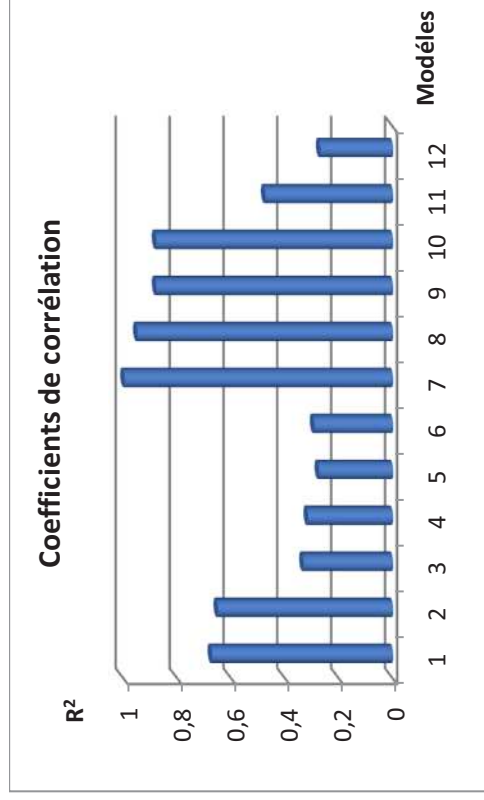
1. Résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur la Posidonie

**Tableau 4 :** Résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur la Posidonie par les modèles à 2 paramètres : Elovich ; Puits fractionnel, Ordre zéro, 1 er ordre, Pseudo premier-ordre, Second ordre, Pseudo second-ordre type 2, 3 et 4, Weber et Morris et Urano et Tachikawa ( $T = 20^{\circ}C$  ; 2 g/L de biomasse native ;  $pH = 5 \pm 0,9$  ; temps de contact totale 6h ;  $C_0 = 100$  mg/l)

Modèle	Equation linéaire	Métal	R <sup>2</sup>	NSD	ARE	Paramètres	
						A (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	B (g/mg)
<b>Elovich</b>	$Q_t = \beta \ln(A \times \beta) + \beta \times \ln(t)$	Pb	0,6944	2,04866339	1,5993115	1,24152E+14	1,2702
		Cu	0,782	2,80379686	2,07923833	18134953,93	1,9471
		Ni	0,6767	4,26214161	3,06707959	2082864,677	2,0381
		Zn	0,6725	4,57366732	3,03830817	972242,7013	1,7436
		Cd	0,7068	9,91464954	7,42741522	22,95142108	2,7555
<b>Pouvoir fractionnel</b>	$\ln(Q_t) = \ln(K) + (v \times \ln(t))$	Pb	0,6848	2,08447347	1,64684503	41,67077318	0,0277
		Cu	0,7671	2,89301588	2,17048665	34,33619343	0,0475
		Ni	0,6569	4,36880069	3,23101748	31,50354251	0,054
		Zn	0,6505	4,68375116	3,26817444	25,36829079	0,0568
		Cd	0,6802	10,3667849	8,21290594	12,88288904	0,1333
<b>Ordre zéro</b>	$Q_t = Q_e - K_0 \times t$	Pb	0,3325	3,09705651	2,1205786	-0,0081	46,127
		Cu	0,4888	4,489389	2,9020814	-0,0142	40,622
		Ni	0,3334	6,42013772	4,11684832	-0,0132	38,459
		Zn	0,3431	6,80457423	4,24037966	-0,0115	31,27
		Cd	0,3425	16,8620007	10,5873815	-0,0177	21,394
<b>1 er ordre</b>	$\ln(Q_e/Q_t) = K_1 \times t$	Pb	0,3249	3,14318447	2,22818697	-0,0002	-0,0002
		Cu	0,4662	4,56930252	3,16753361	-0,0003	-0,0003
		Ni	0,3163	6,45725404	4,37563759	-0,0003	-0,0003
		Zn	0,3225	6,83062361	4,36861889	-0,0004	-0,0004
		Cd	0,3192	16,458931	11,4071183	-0,0008	-0,0008

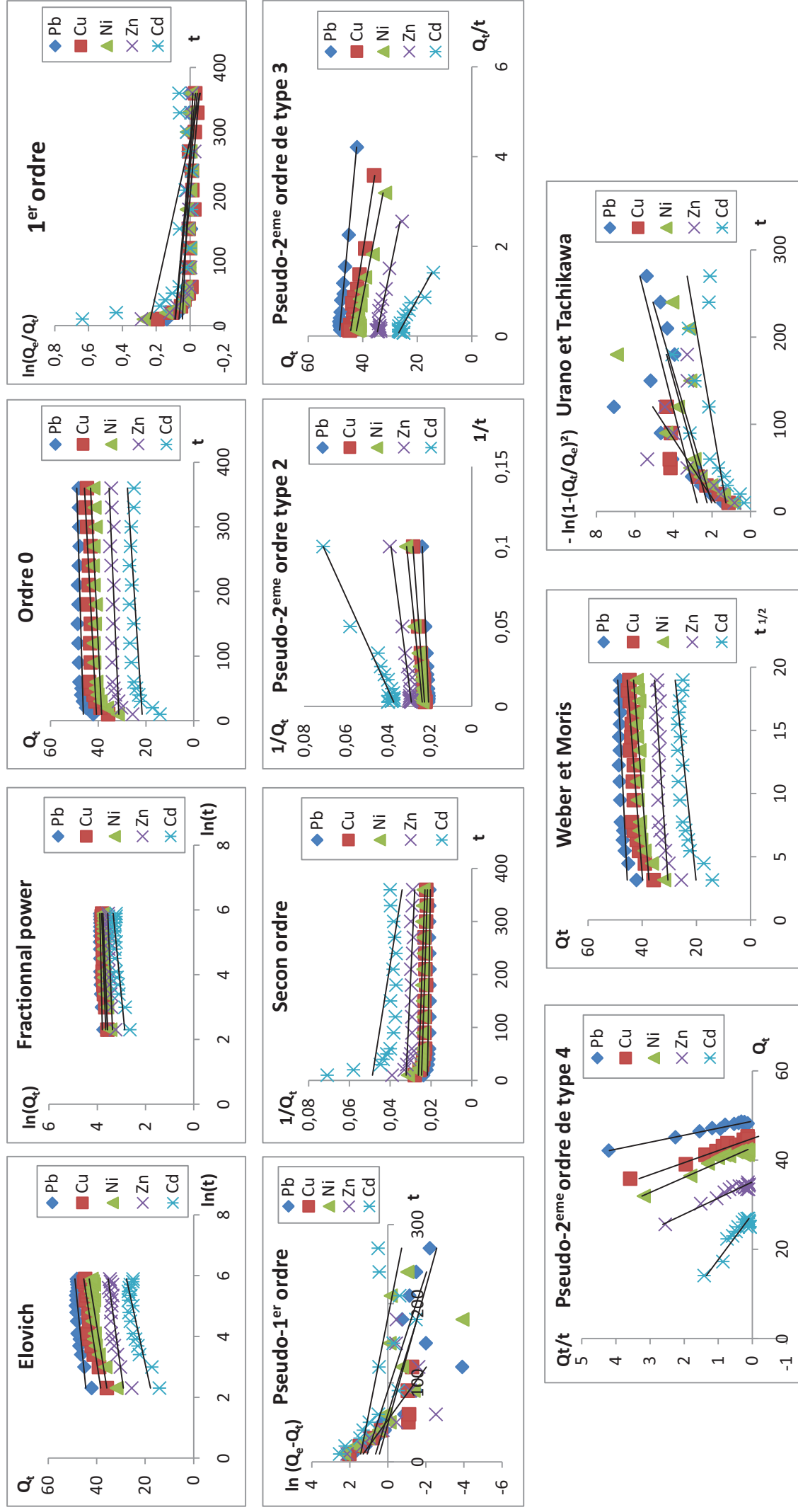
							$K_{1p} \text{ (mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$		$Q_e \text{ (mg/g)}$	
<b>Pseudo premier-ordre</b>	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - (K_{1p} \times t)$	Pb	0,4364	100,760337	97,5550809		0,0116		1,742289408	
		Cu	0,7114	93,26814	90,2774751		0,0302		4,985830553	
		Ni	0,446	97,3275637	94,2099151		0,0136		3,384140636	
		Zn	0,2751	98,7009798	95,5501122		0,0128		2,163440979	
		Cd	0,4167	92,3305966	89,2640723		0,0083		4,572682441	
							$K_2 \text{ (mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$		$Q_e \text{ (mg/g)}$	
<b>Second ordre</b>	$1/Q_t = 1/Q_e + k_2 \times t$	Pb	0,3171	3,12838841	2,20204233		-0,000004		46,08294931	
		Cu	0,4434	4,5273944	3,0645563		-0,000008		40,48582996	
		Ni	0,2992	6,42503853	4,43086905		-0,000009		38,16793893	
		Zn	0,3019	6,88939167	4,59653795		-0,00001		30,95975232	
		Cd	0,2928	16,3948762	12,3994314		-0,00004		20,36659878	
							$K_{2p} \text{ (mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$		$H \text{ (mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	
<b>Pseudo second-ordre type 2</b>	$1/Q_t = (1/K_{2p} \times Q_e^2) \times (1/t) + (1/Q_e)$	Pb	0,9729	0,68308817	0,56615513		0,013383758	48,7804878	31,84713376	0,004236716
		Cu	0,9535	1,3796019	1,09909595		0,008849383	44,64285714	17,6366843	0,006982157
		Ni	0,9642	1,51371957	1,25072167		0,007167016	42,73504274	13,08900524	0,008987812
		Zn	0,956	1,78945456	1,4559238		0,008237261	34,96503497	10,07049345	0,009552394
		Cd	0,9495	4,67743175	3,86102533		0,00377105	27,62430939	2,877697842	0,02597257
							$K_{2p} \text{ (mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$		$H \text{ (mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	
<b>Pseudo second-ordre type 3</b>	$Q_t = Q_e - (1/K_{2p} \times Q_e) \times (Q_t/t)$	Pb	0,9656	0,64831129	0,5659522		0,013522016	48,66	32,01737071	0,004203919
		Cu	0,9352	1,42128588	1,14305266		0,008823594	44,693	17,62481268	0,00699462
		Ni	0,9439	1,61093397	1,34385383		0,007358795	42,693	13,4128181	0,008764177
		Zn	0,9296	1,91247394	1,53185885		0,008512588	34,93	10,38625078	0,00925548
		Cd	0,8796	5,75299377	4,5980394		0,004042386	27,435	3,042619969	0,024434924
							$K_{2p} \text{ (mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$		$H \text{ (mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	
<b>Pseudo second-ordre type 4</b>	$Q_t/t = (K_{2p} \times Q_e^2) - (K_{2p} \times Q_e \times Q_t)$	Pb	0,9656	94,5946504	63,847295		0,013043113	48,70769715	30,944	0,004353353
		Cu	0,9352	109,669101	71,3221558		0,008227283	44,82646421	16,532	0,007475629
		Ni	0,9439	92,4467659	58,46514		0,00692277	42,8296796	12,699	0,009281604
		Zn	0,9296	103,892625	64,1933988		0,007880362	35,07452967	9,6946	0,009949853
		Cd	0,8796	111,369587	67,6005095		0,003501345	27,875	2,7206	0,027673234

		$K_w$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )					$D_w$ (m <sup>2</sup> /s)					
<b>Weber et Moris</b>	$Q_t = K_w \times t^{1/2} + C$	Pb	0,484	2,7036631	1,97423691							1,01639E-07
		Cu	0,6177	3,8290561	2,57604776							2,18667E-07
		Ni	0,4745	5,61373019	3,76939811							1,99013E-07
		Zn	0,478	5,9717904	3,79542495							9,71455E-08
		Cd	0,5001	14,1312347	9,45007233							1,47881E-07
<b><math>D_u</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>												
<b>Urano et Tachikawa</b>	$-\ln(1 - (Q/Q_e)^2) = (4 \times \text{PI}^2 \times D_u / 2,3 \times D_p^2) \times t$	Pb	0,4348	3,15041495	1,53492146							2,58781E-09
		Cu	0,7132	3,6242426	2,31582222							6,71923E-09
		Ni	0,4427	6,34565215	2,86573955							3,01911E-09
		Zn	0,2703	7,24613031	3,43955686							2,81481E-09
		Cd	0,4101	18,190259	8,65396002							1,77061E-09



**Figure 19** : Histogrammes représentant : A gauche, les minima des coefficients de corrélation des différents modèles de la cinétique utilisés (Voir Tab 6, en suivant l'ordre des modèles pour la numérotation). A droite, les maxima des pourcentages de déviation calculés pour ces mêmes modèles.

## 2. Représentations graphiques des modèles cinétiques utilisés à 20°C



**Figure 20 :** Représentations graphiques des modèles cinétiques à deux paramètres de l'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur la Posidonie ( $T = 20^\circ C$  ; 2 g/L de biomasse native ; pH =  $5 \pm 0,9$  ; temps de contact total 6h ;  $C_0 = 100$  mg/l).

### 1. Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Cd^{2+}$ sur les fibres de Posidonie à 20, 30 et 40°C par les modèles à deux paramètres

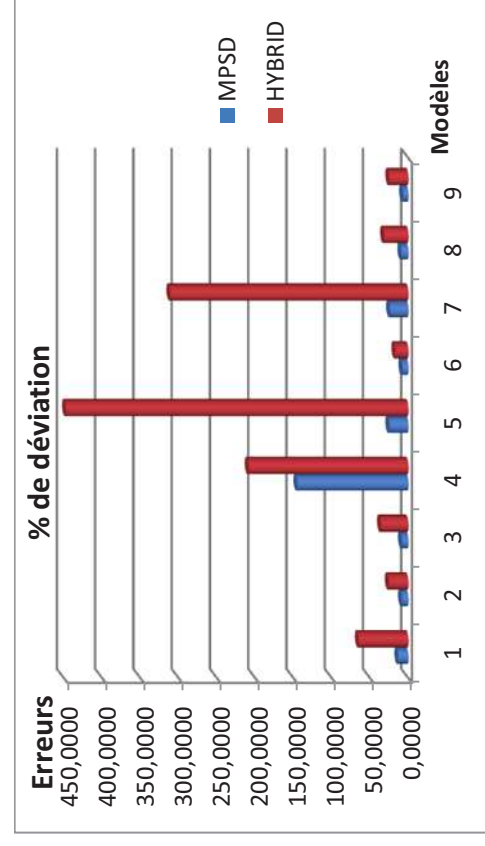
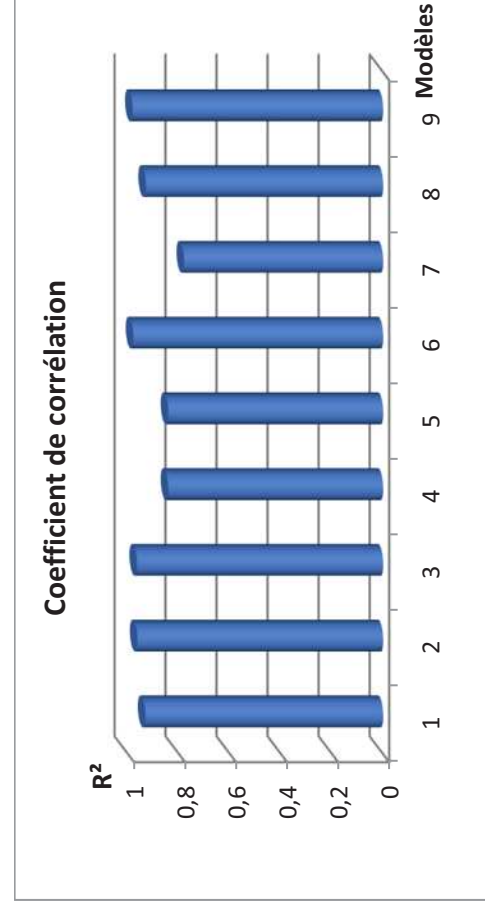
**Tableau 5 :** Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  à 20, 30 et 40°C par les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir type 2, 3, 4, Temkin et Dubini) ; 2 g/L de biomasse native ; pH = 5±0,9 ; temps de contact total 3h ;  $C_0 = 50, 75, 100, 120, 140, 180, 200, 250$ mg/l.

Modèle	Equation linéaire	Métal	T°C	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRID	Paramètres	
							K <sub>f</sub> (mg/g)	n
Freundlich	$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + (\ln(C_e)/n)$	Pb	20	0,9747	7,838689744	34,14970619	16,95224036	2,508780733
			30	0,9392	12,17479101	77,05176991	20,05342576	2,691065662
			40	0,9182	14,58557476	120,264232	22,96106602	2,797202797
		Cu	20	0,9319	13,29331888	64,88151073	8,841884211	1,93723363
			30	0,9279	13,63522468	60,36570028	12,62779075	2,244165171
			40	0,9073	15,33752837	80,95098255	17,91073046	2,644802962
		Ni	20	0,9806	6,66022189	13,87342157	6,684557397	1,865323634
			30	0,9793	6,751382575	15,90758993	8,961162842	2,075980901
			40	0,9626	8,908059608	27,67342397	12,49214442	2,402691014
		Zn	20	0,9867	5,496617797	14,21495314	4,440202573	1,683218313
			30	0,9844	5,846544566	14,17147035	5,732203432	1,833852925
			40	0,9814	6,347965154	14,03328415	7,882144409	2,080732418
Cd	20	0,948	10,88892042	48,86369964	3,410981228	1,622060016		
	30	0,9545	9,541623453	34,65882029	5,717890822	1,963864886		
	40	0,9505	9,941815728	43,74858442	7,474520724	2,133105802		

							$K_L$ (L/mol)	$Q_m$ (mg/g)
<b>Langmuir type 2</b>	Pb	20	0,9894	7,252740245	35,89824955	0,124866596	85,47008547	
		30	0,9847	8,573886672	41,86736336	0,14893617	89,28571429	
		40	0,9934	6,034921205	22,87677454	0,187607573	91,74311927	
		20	0,9649	8,539859198	35,80568488	0,028034188	121,9512195	
		30	0,9293	9,148023897	28,41887515	0,054246575	101,010101	
		40	0,9362	9,589317146	37,74045678	0,091800357	97,08737864	
	Ni	20	0,9889	4,423310363	8,216051268	0,027928416	97,08737864	
		30	0,9952	3,906291067	8,969487872	0,041356185	90,09009009	
		40	0,9875	5,591246482	17,06197178	0,064692982	84,74576271	
		20	0,998	1,946437624	1,467309123	0,018363636	99,00990099	
		30	0,9632	8,769810902	30,93511844	0,030545819	81,96721311	
		40	0,9169	13,85364901	85,10841418	0,054873369	69,93006993	
Cd	20	0,982	7,142616197	20,48739766	0,011811024	107,5268817		
	30	0,9389	10,6341532	36,51561767	0,030144168	72,46376812		
	40	0,9435	10,22124748	35,75061712	0,040607654	71,94244604		
<b>Langmuir type 3</b>	Pb	20	0,9395	12,16495372	64,80433502	0,111754319	89,785	
		30	0,9214	12,51775296	83,76889079	0,145981139	90,394	
		40	0,9584	9,523341624	46,4806975	0,178046826	93,681	
		20	0,8915	30,19082614	208,7798752	0,038702686	102,24	
		30	0,8539	32,15987717	261,1410163	0,067953248	91,831	
		40	0,8728	28,73437917	220,3970344	0,115368198	88,667	
	Ni	20	0,9492	13,18641068	55,1437883	0,028533113	96,239	
		30	0,9675	7,745757305	26,12875737	0,040609137	90,948	
		40	0,9429	10,99039193	49,0124372	0,065651261	84,586	
		20	0,9918	7,027708755	11,25942179	0,017446222	102,13	
		30	0,8845	23,72971973	143,729416	0,026298488	89,037	
		40	0,78	28,6234892	236,766362	0,045075501	76,958	
Cd	20	0,8422	23,57100307	145,2244427	0,014740131	94,166		
	30	0,8263	25,2638522	164,7389583	0,027960296	76,045		
	40	0,8574	22,97197338	141,2399217	0,036850057	75,983		

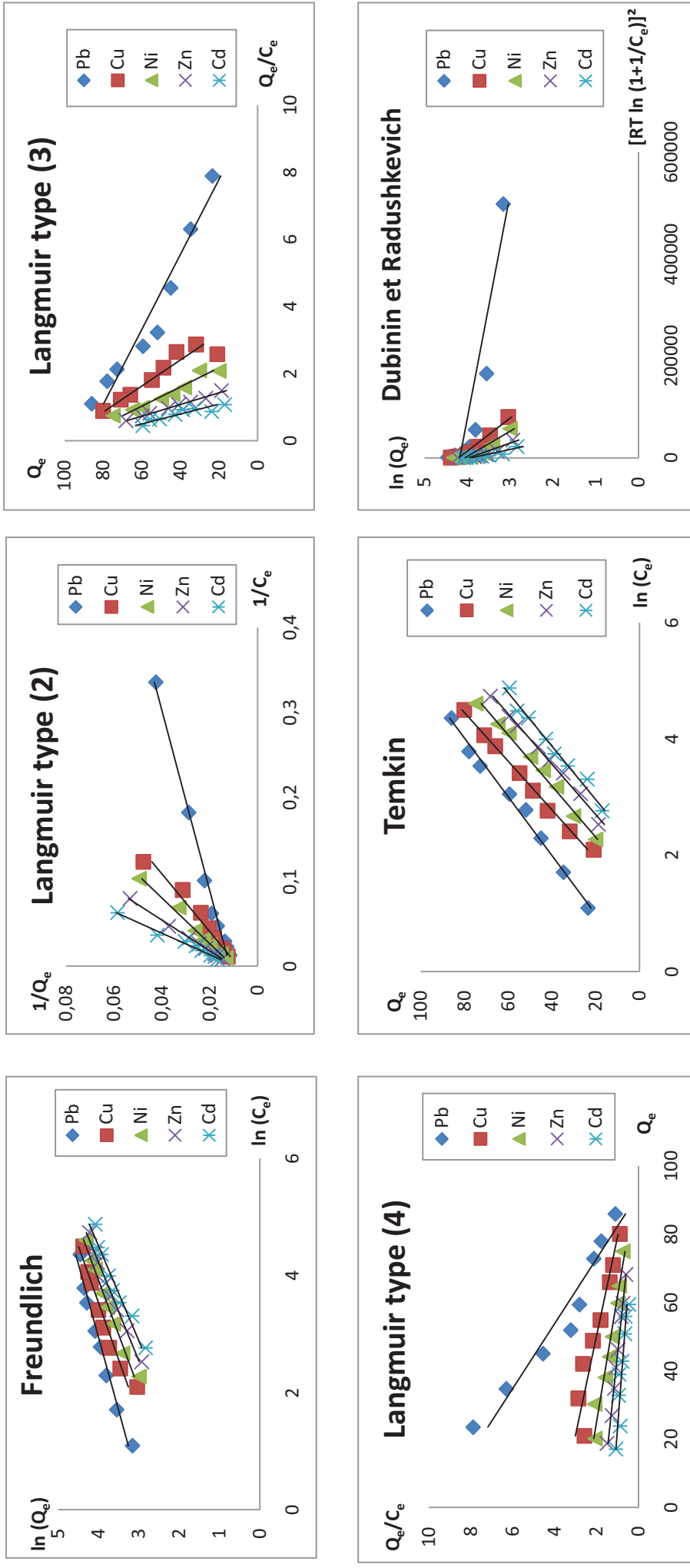
									$K_L$ (L/mol)	$Q_m$ (mg/g)
<b>Langmuir type 4</b>	$Q_e/C_e = K_L * Q_m - K_L * Q_e$	Pb	20	0,9395	25,00867178	447,4804137	0,105	91,922666667		
			30	0,9214	28,99286961	501,1211463	0,1345	93,17472119		
			40	0,9584	28,96883992	489,9709589	0,1706	95,04689332		
		Cu	20	0,8915	11,05268149	49,231871	0,0345	108,3652174		
			30	0,8539	14,94050786	93,02133729	0,058	98,35862069		
			40	0,8728	16,55888089	109,2905775	0,1007	93,40317776		
		Ni	20	0,9492	8,865134815	42,97699924	0,0271	98,77490775		
			30	0,9675	12,54109286	108,5375834	0,0393	92,31043257		
			40	0,9429	13,99063459	120,5824974	0,0619	86,5993538		
		Zn	20	0,9918	2,235721207	1,448542996	0,0173	102,6242775		
			30	0,8845	10,66932554	37,06315754	0,0233	94,59227468		
			40	0,78	10,50761045	35,7056084	0,0352	85,40056818		
Cd	20	0,8422	12,68972654	75,43230136	0,0124	104,3951613				
	30	0,8263	15,62911973	75,42826603	0,0231	83,23809524				
	40	0,8574	17,4326588	89,21615132	0,0316	81,24683544				
<b>Temkin</b>	$Q_e = Q_m \ln(Kt) + Q_m \ln(C_e)$	Pb	20	0,9907	4,441790714	9,349877503	1,020569454	19,847		
			30	0,9737	7,025307165	26,78766447	1,498559857	19,003		
			40	0,9758	6,601661271	23,61316669	2,160480296	18,605		
		Cu	20	0,9945	5,897480281	8,835045459	0,330862299	23,922		
			30	0,9876	8,917504335	21,30700966	0,561071474	21,5		
			40	0,9825	10,65436787	30,63923505	1,139213131	19,006		
		Ni	20	0,9902	4,84670211	8,812974744	0,238265636	22,817		
			30	0,9935	3,35543508	4,925001405	0,343972334	21,237		
			40	0,9901	4,012304366	7,591850997	0,587961424	19,023		
		Zn	20	0,9923	6,681926087	10,061208	0,160079009	23,149		
			30	0,9771	11,45208122	31,00233548	0,204397787	21,896		
			40	0,9602	14,06041647	50,41951058	0,298348883	19,891		
Cd	20	0,9794	7,921496067	17,1730792	0,130971889	21,756				
	30	0,9635	11,63274131	34,24313157	0,209832372	18,862				
	40	0,9648	10,48632301	31,03595514	0,291307127	18,258				

		D (mol <sup>2</sup> *K*.J <sup>-2</sup> )					Q <sub>m</sub> (mg/g)	
<b>Dubinin</b>	Pb	$\ln(Q_e) = \ln(Q_m) - D [RT \ln(1+1/C_e)]^2$	20	0,7803	24,07372377	311,2209274	2,00E-06	64,85798283
			30	0,8215	22,18016404	241,0767016	0,000002	67,8
			40	0,8379	20,72200814	266,3714641	9,00E-07	71,1435737
			20	0,9296	18,50493209	122,6316776	2,00E-05	66,54643669
			30	0,9022	15,26080134	136,6154311	0,000007	67,4
			40	0,9231	13,80235765	119,17496	3,00E-06	69,96534164
	Ni	20	0,8503	18,11553932	167,2884487	2,00E-05	58,05553196	
		30	0,8352	20,36994663	204,0694001	0,00001	59,0	
		40	0,8527	19,87381397	193,1678424	6,00E-06	60,81886376	
	Zn	20	0,8115	22,33444607	200,6306575	3,00E-05	53,06937395	
		30	0,7134	25,94964449	263,0483069	0,00002	52,0	
		40	0,6385	29,23972744	341,996331	9,00E-06	51,6143637	
Cd	20	0,8348	21,59313675	150,7085415	5,00E-05	49,75445464		
	30	0,7076	27,2546429	248,1265953	0,00002	47,9		
	40	0,7086	29,97771491	301,7111597	1,00E-05	50,1390427		



**Figure 21** : Histogrammes représentant : A gauche, les minimas des coefficients de corrélation des modèles d'isothermes utilisés (Voir Tab 7, en suivant l'ordre des modèles pour la numérotation). A droite, les maximas des pourcentages de déviation d'erreur de ces mêmes modèles.

## 2. Représentations graphiques des modèles à deux paramètres utilisés des isothermes d'adsorption à 20 °C



**Figure 22 :** Représentations graphiques des modèles à deux paramètres utilisés des isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur la Posidonie ( $T = 20^\circ C$ ; 2 g/L de biomasse native ;  $pH = 5 \pm 0,9$  ; temps de contact total 3h ;  $C_0$  de 50 à 250mg/l).

### 3. Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Cd^{2+}$ sur les fibres de Posidonie à 20°C par les modèles à trois paramètres

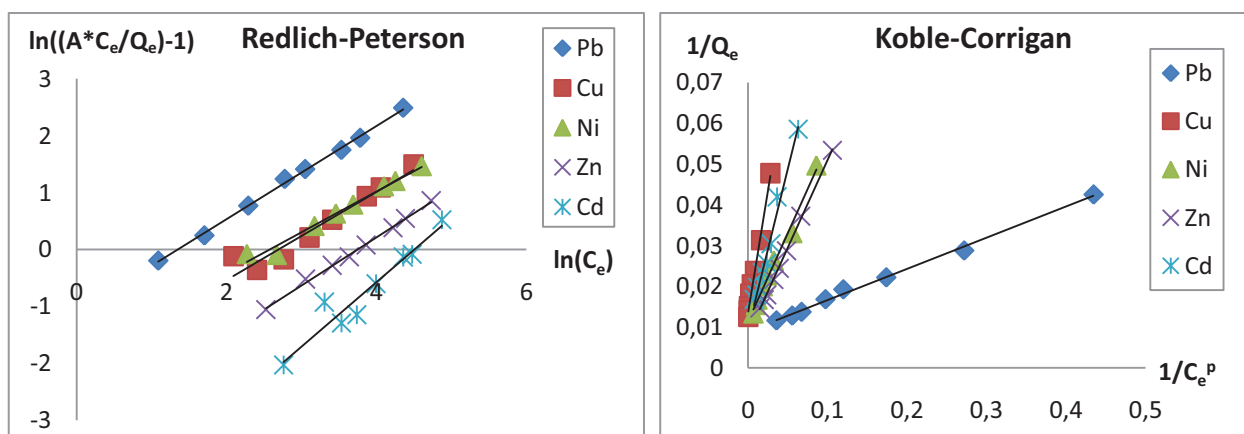
**Tableau 6 :** Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur la Posidonie par les modèles de Redlich-Peterson et Koble-Corrigan (T = 20°C ; 2 g/L de biomasse native ; pH = 5±0,9 ; temps de contact total 3h ;  $C_0$  de 50 à 250mg/l).

Modèles	Ions	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRID	A <sub>RP</sub>	B <sub>RP</sub>	g
Redlich-Peterson	Pb	0,9981	3,2525	6,3696	14,3700	0,3303	0,8200
	Cu	0,9318	9,2854	31,8652	4,8700	0,1237	0,7753
	Ni	0,9802	4,2610	5,0053	4,0000	0,1581	0,7159
	Zn	0,997	1,6185	1,1260	2,0200	0,0420	0,8457
	Cd	0,9299	6,4431	14,5714	1,2200	0,0060	1,1340
					A <sub>KC</sub>	B <sub>KC</sub>	p
Koble-Corrigan	Pb	0,9963	3,4779	6,5767	13,0719	0,1163	0,7630
	Cu	0,9908	6,3534	24,9840	0,8363	0,0111	1,7030
	Ni	0,9893	5,0212	12,2935	2,3036	0,0260	1,0800
	Zn	0,9992	1,5565	1,1311	2,3294	0,0184	0,8870
	Cd	0,982	7,1426	20,4874	1,2700	0,0118	1,0000

Equations linéaires :

- Redlich-Peterson :  $\ln [(A_{RP} \times (C_e/Q_e)) - 1] = g \times \ln(C_e) + \ln(B_{RP})$
- Koble-Corrigan :  $1/Q_e = (1/A_{KC} \times C_e^p) + (B_{KC}/A_{KC})$

### 4. Représentations graphiques des modèles à trois paramètres des isothermes d'adsorption du $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ et $Cd^{2+}$ sur la Posidonie à 20°C

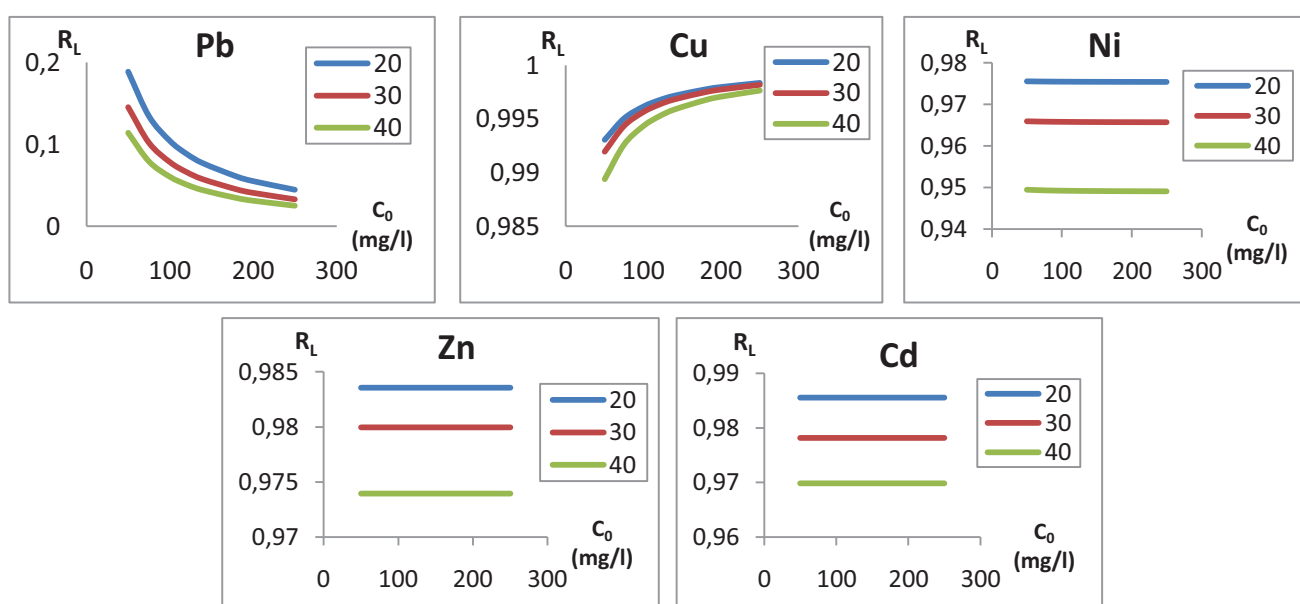


**Figure 23 :** Représentations graphiques des modèles de Redlich-Peterson et Koble-Corrigan des isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur la Posidonie (T = 20°C ; 2 g/L de biomasse native ; pH = 5±0,9 ; temps de contact total 3h ;  $C_0$  de 50 à 250 mg/l).

5. Résultats de calcul du paramètre d'équilibre  $R_L$  de Langmuir

**Tableau 7** : Résultats de calcul du facteur de séparation  $R_L$  de l'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  à 20, 30 et 40°C (pH= 5±0,9, S/L= 5/2, temps d'agitation = 3h, vitesse d'agitation = 164 cps/s ;  $C_0$  de 50 à 250 mg/l).

	$C_0$	$R_L$ (Pb)	$R_L$ (Cu)	$R_L$ (Ni)	$R_L$ (Zn)	$R_L$ (Cd)
20°C	50	0,188415022	0,993054058	0,975543732	0,983573363	0,985579768
	75	0,134027621	0,99504913	0,975495803	0,983574157	0,985579756
	100	0,104005622	0,996153852	0,975469265	0,983574596	0,98557975
	120	0,088200238	0,996736431	0,975455271	0,983574828	0,985579747
	140	0,076564925	0,997165738	0,975444959	0,983574999	0,985579744
	180	0,060581253	0,99775609	0,975430779	0,983575234	0,985579741
	200	0,054855448	0,997967741	0,975425695	0,983575318	0,985579739
	250	0,044371159	0,99835552	0,975416381	0,983575472	0,985579737
30°C	50	0,145299145	0,991957356	0,965920717	0,979949269	0,978169152
	75	0,101796407	0,994351732	0,965841267	0,979950886	0,978169117
	100	0,078341014	0,995647512	0,965798276	0,97995176	0,978169098
	120	0,06614786	0,996322451	0,965775884	0,979952216	0,978169088
	140	0,057239057	0,996816167	0,965759505	0,979952549	0,978169081
	180	0,045092838	0,997490085	0,96573715	0,979953003	0,978169071
	200	0,040767386	0,997730298	0,965729181	0,979953166	0,978169067
	250	0,032882012	0,998168508	0,965714645	0,979953461	0,978169061
40°C	50	0,113902271	0,98938183	0,949493974	0,973940398	0,969858851
	75	0,07893168	0,992617784	0,949337154	0,97394459	0,969858726
	100	0,06039044	0,994342073	0,949253613	0,973946824	0,969858659
	120	0,050837045	0,995232855	0,94921046	0,973947977	0,969858624
	140	0,043893383	0,995881302	0,94917905	0,973948817	0,969858599
	180	0,034475575	0,996762152	0,949136386	0,973949957	0,969858565
	200	0,031135359	0,997074938	0,949121237	0,973950362	0,969858552
	250	0,025064365	0,997643944	0,949093679	0,973951099	0,96985853



**Figure 24** : Facteurs de séparation de l'adsorption du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur les fibres de Posidonie (T = 20, 30 et 40°C, pH= 5±0,9, S/L= 5/2, temps d'agitation = 3h, vitesse d'agitation = 164 cps/s ;  $C_0$  de 50 à 250mg/l).

## 6. Comparaison avec d'autres biosorbants

**Tableau 8 :** Comparaison des capacités maximales d'adsorption prédites par le modèle de Langmuir et du temps d'équilibre de la Posidonie avec d'autres biosorbants à l'état natif.

Ions	Matériau	pH	C <sub>0</sub> (mg/l)	Sorbant (g/l)	T (°C)	T <sub>eq</sub> (min)	Q <sub>m</sub> (mg/g)	Références
Pb <sup>2+</sup>	<i>Posidonia oceanica</i>	5 ± 0,9	50-250	2	20	360	98,039	Présente étude
Pb <sup>2+</sup>	<i>Chlorella vulgaris</i>	5	5 -250	2	25	90	169	El Naas <i>et al.</i> (2007)
Cu <sup>2+</sup>	<i>Posidonia oceanica</i>	5 ± 0,9	50-250	2	20	360	104,166	Présente étude
Cu <sup>2+</sup>	Pulpe de Betterave	5,5	12,7 – 158,75	2,5	21±0,5	20	20,95	Reddad <i>et al.</i> (2002)
Ni <sup>2+</sup>	<i>Posidonia oceanica</i>	5 ± 0,9	50-250	2	20	360	102,04	Présente étude
Ni <sup>2+</sup>	Pulpe de Betterave	5,5	12,7 – 158,75	2,5	21±0,5	15	20,95	Reddad <i>et al.</i> (2002)
Zn <sup>2+</sup>	<i>Posidonia oceanica</i>	5 ± 0,9	50-250	2	30	360	99,009	Présente étude
Zn <sup>2+</sup>	<i>Ulva fasciata sp</i>	5	20 - 100	3	31±1	20	13,5	Kumar <i>et al.</i> (2006)
Cd <sup>2+</sup>	<i>Posidonia oceanica</i>	5 ± 0,9	50-250	2	20	360	93,457	Présente étude
					30		83,333	
Cd <sup>2+</sup>	<i>Sargassum baccularia</i>	5	51 - 400	4	25	35	83,2	Hashim et Chu (2004)

Source : Joseph, 2009 (modifié)

**Tableau 9 :** Comparaison des capacités maximales d'adsorption prédites par le modèle de Langmuir et du temps d'équilibre de la Posidonie avec la sciure de pain traitée chimiquement.

Ions	Matériau	pH	C <sub>0</sub> (mg/l)	Sorbant (g/l)	T (°C)	T <sub>eq</sub> (min)	Q <sub>m</sub> (mg/g)	Références	Types de traitement
Pb <sup>2+</sup>	<i>Posidonia oceanica</i>	4	50	0,5	20	2 – 4h	107,6	Allouche <i>et al.</i> (2011)	HCl 0,1N
Pb <sup>2+</sup>	Sciure de pain	5,5	1 -100	1 – 20	20±0,5	20	22,22	Taty-Costodes <i>et al.</i> (2003)	Formaldéhyde + acide

Source : Joseph, 2009 (modifié)

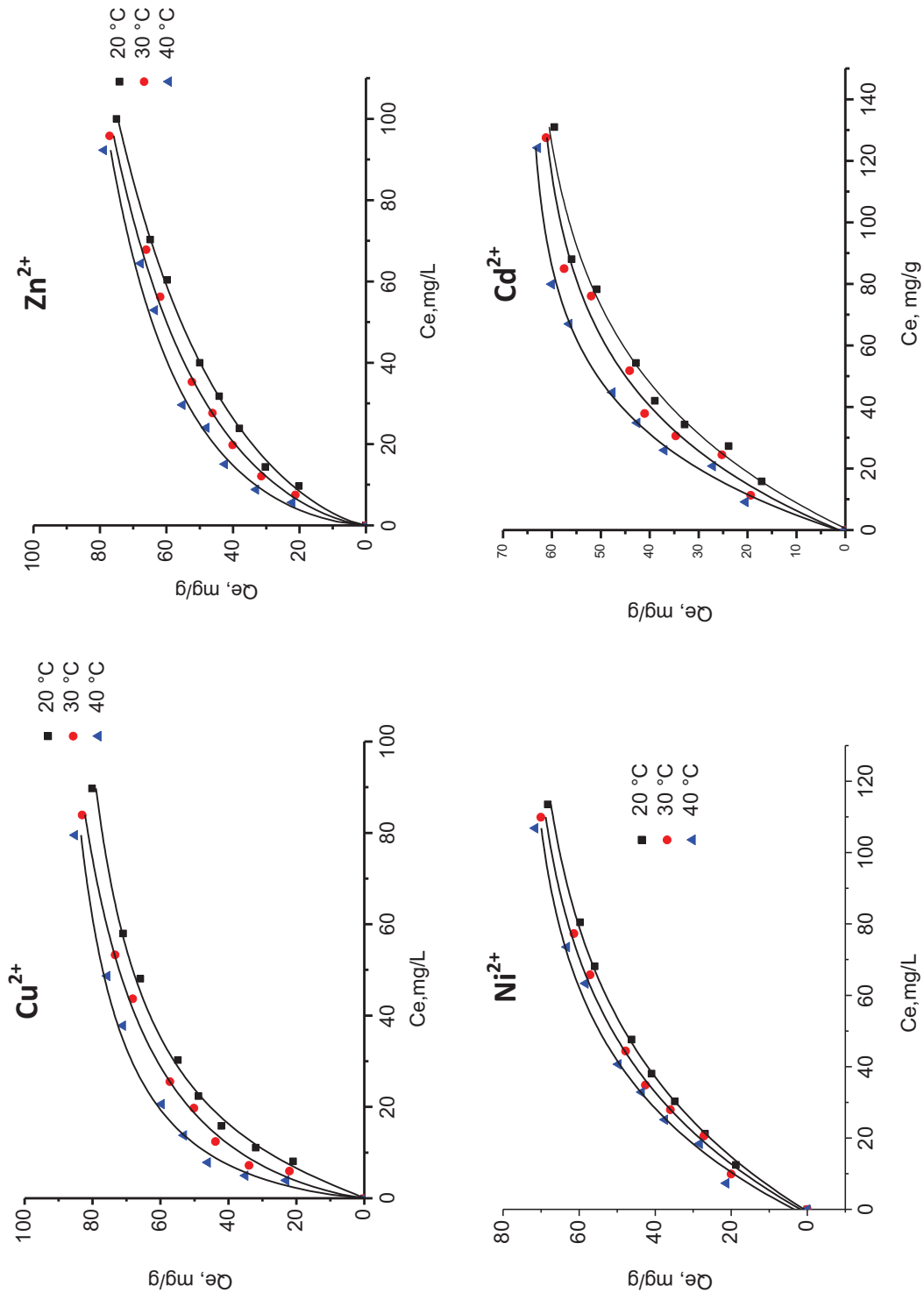
**Tableau 10 :** Résultats de calcul des capacités d'adsorption à l'équilibre et des rendements de fixation du Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> sur les fibres de Posidonie sous l'effet de la variation de la quantité de biomasse. (C<sub>0</sub>=100mg/g, T=20°C, pH=5±0,9, t=3h).

M <sub>B</sub> (mg)	C <sub>e</sub> (mg/l)					Q <sub>e</sub> (mg/g)					F (%)				
	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd
50	27,22	33,67	48,41	57,11	61,2	36,39	33,165	25,795	21,445	19,4	72,78	66,33	51,59	42,89	38,8
100	11,17	16,78	29,87	35,44	40,5	44,415	41,61	35,065	32,28	29,75	88,83	83,22	70,13	64,56	59,5
150	05,67	10,1	16,17	24,41	31,45	47,165	44,95	41,915	37,795	34,275	94,33	89,9	83,83	75,59	68,55
200	02,04	05,45	09,98	17,73	24,11	48,98	47,275	45,01	41,135	37,945	97,96	94,55	90,02	82,27	75,89
250	01,56	02,61	04,44	10,01	13,23	49,22	48,695	47,78	44,995	43,385	98,44	97,39	95,56	89,99	86,77
300	1,23	1,33	03,01	07,51	6,21	49,385	49,335	48,495	46,245	46,895	98,77	98,67	96,99	92,49	93,79
350	01,00	01,11	01,78	04,08	5,89	49,5	49,445	49,11	47,96	47,055	99	98,89	98,22	95,92	94,11
400	01,00	01,00	1,21	02,22	4,21	49,5	49,5	49,395	48,89	47,895	99	99	98,79	97,78	95,79
450	01,00	01,00	01,00	01,21	1,52	49,5	49,5	49,5	49,395	49,24	99	99	99	98,79	98,48
500	01,00	01,00	01,00	01,00	01,00	49,5	49,5	49,5	49,5	49,5	99	99	99	99	99

**Tableau 11 :** Résultats de calcul des capacités d'adsorption à l'équilibre et des rendements de fixation du Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> sur les fibres de Posidonie sous l'effet de la variation du pH des solutions utilisées. (C<sub>0</sub>=100mg/g, T=20°C, pH de 2 à 8, t=3h).

pH	C <sub>e</sub> (mg/l)					Q <sub>e</sub> (mg/g)					F (%)				
	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd
2	38,46	41,32	47,78	56,04	65,6	30,77	29,34	26,11	21,98	17,2	61,54	58,68	52,22	43,96	34,4
3	21,72	27,8	37,71	46,62	56,88	39,14	36,1	31,145	26,69	21,56	78,28	72,2	62,29	53,38	43,12
4	11,78	21,98	26,9	38,44	52,66	44,11	39,01	36,55	30,78	23,67	88,22	78,02	73,1	61,56	47,34
5	9,1	14,44	20,24	31,1	46,44	45,45	42,78	39,88	34,45	26,78	90,9	85,56	79,76	68,9	53,56
6	7,78	13,1	16,22	27,34	41,8	46,11	43,45	41,89	36,33	29,1	92,22	86,9	83,78	72,66	58,2
7	5,68	10,66	13,82	23,58	39,32	47,16	44,67	43,09	38,21	30,34	94,32	89,34	86,18	76,42	60,68
8	3,78	8,44	13,01	21,98	37,34	48,11	45,78	43,495	39,01	31,33	96,22	91,56	86,99	78,02	62,66

C<sub>e</sub> : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/g) ; Q<sub>e</sub> : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/l) ; F : Rendement de fixation (%)

**Figure 25 :** Isothermes d'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  à 20, 30 et 40°C ( $C_0$  de 50 à 250 mg/L, L/S=1/2, t=3h, pH=5±0,9).

**Tableau 12** : Résultats de calcul des paramètres thermodynamiques standards relatives à l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  sur les fibres mortes de Posidonie.

	$C_0$	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/molK)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)		
				20°C	30°C	40°C
$\text{Pb}^{2+}$	50	18422,161	79,888	-5034,144	-5716,905	-6637,122
	75	37337,343	142,053	-4488,124	-5334,643	-7354,995
	100	22294,822	88,968	-3695,747	-4866,888	-5462,417
	120	18205,166	71,327	-2856,895	-3092,785	-4304,913
	140	27589,178	102,645	-2523,295	-3475,019	-4579,464
	180	10741,688	42,993	-1842,904	-2331,654	-2700,128
	200	12741,205	48,174	-1396,792	-1828,121	-2362,538
	250	4827,607	17,213	-237,515	-350,230	-584,461
$\text{Cu}^{2+}$	50	31382,024	114,750	-2308,882	-3293,848	-4611,215
	75	34385,041	126,132	-2569,003	-3897,190	-5088,633
	100	30234,692	110,884	-2372,146	-3166,680	-4604,017
	120	21672,104	80,015	-1896,474	-2345,878	-3512,543
	140	17802,768	65,584	-1446,396	-2028,706	-2761,381
	180	12022,044	43,540	-768,540	-1119,968	-1643,110
	200	9123,784	32,784	-491,718	-803,487	-1148,108
	250	6992,407	22,928	277,753	28,377	-179,887
$\text{Ni}^{2+}$	50	24131,385	88,336	-1784,939	-2601,225	-3554,640
	75	22158,473	81,504	-1802,657	-2402,495	-3442,410
	100	21675,429	77,657	-1132,036	-1777,038	-2691,091
	120	13874,403	50,044	-798,007	-1291,303	-1799,208
	140	15205,475	53,616	-539,593	-989,390	-1615,802
	180	7354,149	25,018	24,939	-239,567	-474,761
	200	5013,508	16,393	197,743	66,251	-131,563
	250	4970,359	14,569	701,965	548,179	410,942
$\text{Zn}^{2+}$	50	25116,594	88,910	-985,620	-1759,622	-2769,076
	75	7368,864	26,947	-575,564	-703,856	-1120,848
	100	9850,427	34,706	-339,830	-635,911	-1036,237
	120	7997,985	27,935	-177,692	-499,524	-734,489
	140	8774,596	29,633	75,086	-182,645	-519,308
	180	4433,274	13,463	484,145	357,431	214,532
	200	5610,703	16,631	728,035	584,585	394,384
	250	4152,095	9,934	1242,006	1136,723	1043,608
$\text{Cd}^{2+}$	50	27838,598	95,819	-183,695	-1349,932	-2090,649
	75	15288,615	50,906	330,682	-69,889	-692,309
	100	15232,911	51,493	107,436	-312,167	-926,706
	120	10560,443	35,418	188,651	-201,227	-518,106
	140	11415,953	36,746	582,317	407,152	-161,257
	180	9861,235	29,826	1050,979	962,774	445,015
	200	6407,267	18,019	1106,545	984,104	743,563
	250	4135,716	7,542	1923,919	1850,654	1772,970

Tableau 13 : Récapitulatif des différentes études concernant l'adsorption sur *Posidonia oceanica*.

	Adsorbant	pH	C <sub>0</sub> cinétique (mg/l)	Sorbant (g/l)	T (°C)	t <sub>eq</sub>	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	Réf.	Type de traitement
Métaux	Pb <sup>2+</sup>	5	100	2	20	2h	98,04	0,086	Présente étude	Aucun
	Cu <sup>2+</sup>	5	100	2	20	2h	104,17	0,037	Présente étude	Aucun
	Ni <sup>2+</sup>	5	100	2	20	2h	102,04	0,025	Présente étude	Aucun
	Zn <sup>2+</sup>	5	100	2	20	2h	103,09	0,017	Présente étude	Aucun
	Cd <sup>2+</sup>	5	100	2	20	2h	93,46	0,015	Présente étude	Aucun
	Pb <sup>2+</sup>	4	50	0,5	20	2 à 4h	107,6	0,486	Allouche <i>et al.</i> , 2011	HCl
SN	Cu <sup>2+</sup>	5	-	-	-	-	57	-	Izquierdo <i>et al.</i> , 2010*	-
	Cr (VI)	2	50	10	30	120min	3,34	0,14	Ncibi <i>et al.</i> , 2008	Aucun
	Pb <sup>2+</sup>	-	-	-	-	-	-	-	Chadlia <i>et al.</i> , 2009*	Succinic anhydride
	NH <sup>4+</sup>	-	-	-	-	-	< 3	0,15	Wahab, 2010*	-
	Yellow 59 dye	-	-	-	-	-	77	2,9	Guezguez <i>et al.</i> , 2009*	-
	Bleu de méthylène	6	50	10	30	10min	5,6	0,22	Ncibi <i>et al.</i> , 2007	Aucun
Colorants	Direct Solophenyl brown	2	100	20	30	24h	5,24	0,03	Ncibi <i>et al.</i> , 2006	Aucun
	Reactive Cibacronred	5	100	20	30	24h	9,62	0,04	Ncibi <i>et al.</i> , 2006	Aucun
	Alpacite yellow	2	50	0,01	30	48h	15,11	0,06	Ncibi <i>et al.</i> , 2009	Aucun
	A.Grey	2	50	0,01	30	24 à 48h	4,34	-	Ncibi <i>et al.</i> , 2008	Aucun
	Red 75 dye	-	-	-	-	-	-	-	Chadlia <i>et al.</i> , 2009*	Succinic anhydride
	Anionic surfactant NaDBS	2	100	10	30	2h	2,6	0,05	Ncibi <i>et al.</i> , 2007	Aucun
Surfactants	Non-ionic surfactant TX-100	2	100	10	30	3h	2,01	0,02	Ncibi <i>et al.</i> , 2007	Aucun

\*In Allouche *et al.*, 2011

---

---

## Résumé

L'utilisation éventuelle des fibres de *Posidonia oceanica* en tant que biosorbant des ions métalliques :  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ , a été étudiée par des expériences en batch sur des solutions artificiellement polluées. La caractérisation de la biomasse a permis de démontrer un faible développement de la surface spécifique BET ainsi que la présence de groupements fonctionnels de type O-H, C-O, C-C et N-H. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 120min de contact, avec la séquence d'adsorption préférentielle suivante  $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Ni^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}$ . Le modèle du pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux la cinétique d'adsorption. Les isothermes d'adsorptions semblent être en accord avec le modèle de Langmuir d'où la supposition d'une biosorption en monocouche se faisant sur des sites énergétiquement homogènes. La biosorption est optimisée à pH=8, aux ratios Solide/Liquide élevés et à moindre degré par l'augmentation de la température. L'étude des paramètres thermodynamiques standards a révélé que le présent processus d'adsorption est un phénomène spontané ( $\Delta G^{\circ}<0$ ), irréversible ( $\Delta S^{\circ}>0$ ), endothermique et qu'il s'opère par chimisorption ( $\Delta H^{\circ}>200$ ).

**Mots clés :** *Posidonia oceanica*, biosorption, valorisation, dépollution, métaux lourds.

---

---

## Abstract

The hypothetical use of *Posidonia oceanica* fibres as biosorbent of metallic ions:  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ , was investigated in this study. Experiments were carried out in batch reactor using artificially polluted solutions. The biomass characterization showed a low development of the specific surface BET, with the presence of functional groups such as O-H, C-O, C-C and N-H. The equilibrium state was reached within 120min of exposure time with differential adsorption capacities that follows this order:  $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Ni^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}$ . The pseudo-second order model is the one that fits the most the sorption kinetics. However, it was the Langmuir isotherm that describes the best the adsorption phenomena. Therefore, the assumption of a monolayer adsorption, which occurs on homogeneous sites, is taken. The biosorption capacity of *P. oceanica* fibres was enhanced by increasing the biosorbent amount, the pH and by a lesser degree, the temperature. Besides, the thermodynamic studies revealed that the present adsorption process is a spontaneous ( $\Delta G^{\circ}<0$ ), irreversible ( $\Delta S^{\circ}>0$ ) and endothermic phenomenon. Moreover, it operates by chemisorption ( $\Delta H^{\circ}>200$ ).

**Keywords:** *Posidonia oceanica*, biosorption, valorization, decontamination, heavy metals.

---

---