

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر وتهيئة الساحل
Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme
d'Ingénieur en Sciences de la Mer

Option : Biotechnologie marine.

Thème :

*Etude de la fixation des éléments traces métalliques
sur des adsorbants organiques marins.*

Présenté par :

ABZIOU Lilia Boutaina.

MESSIOUD Ahlam.

Soutenu le 28/10/2021 devant le jury compose de :

Mme. BENZOUAI S.	Maitre-Assistante (ENSSMAL)	Présidente
Mme. BENTCHIKOU L.	Maitre-Assistante (ENSSMAL)	Promotrice
Mr. BOULAHIDID M.	Professeur (ENSSMAL)	Examineur
Mr. AROUA M.	Doctorant (ENSSMAL)	Examineur

Année universitaire : 2020-2021

Dédicaces

*Je tiens à dédier ce modeste travail à la mémoire de **mes grands-parents**, que DIEU garde leurs âmes dans son vaste paradis.*

*À **mes chers parents**, ma plus grande force, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés .Puisse DIEU, vous accorde santé, bonheur et longue vie.*

*À mes chers sœurs, ma fierté **Zineb, Meriem et Ikram** pour leurs soutien.*

*À mes beaux-frères **Ahmed et Salah Eddine**.*

*À mes adorables neveux que j'aime beaucoup **Abdelbari, Heithem, Abdellah** et la princesse **Aridje**.*

*À mon bras droit **Ilyes**, qui a été toujours à mes côtés quand il n'avait même pas besoin de l'être, qui avait cru en moi et toujours m'avoir poussé avec ses mots d'encouragement. Que Dieu lui donne du bonheur, du santé, et du réussite.*

*À l'âme sœur et ma meilleure amie la personne exceptionnelle **Zahra**, qui depuis des années m'encourage m'a soutenue tout au long de ce projet, me comprend et a toujours été à mes côtés. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble.*

*À celle que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue inconditionnellement tout au long de ce projet, **Fatma**.*

*À **Sara** qui est pour moi l'incarnation d'encouragement.*

*A ma chère cousine **Dalila***

*À ma collègue de ce travail, ma voisine et ma copine **Lilia**. Ce n'était pas facile mais nous l'avons fait.*

*À ma promotrice, **Mme BENTCHIKOU** pour son professionnalisme, sa disponibilité et sa pédagogie dans son souci de prodiguer directives, orientations et conseils tout au long du parcours d'élaboration de ce travail.*

Ahlam.

Dédicaces

Dieu je vous remercie

**A mes tés chers parents pour leurs sacrifices et leurs encouragements du toutes mes études.*

** mes frères et ma sœur.*

** ma binôme, voisine et sœur Ahlam.*

** mes collègues et mes amies.*

Lilia.

Remerciements

*Nous remercions **Dieu le Tout Puissant**, qui nous a donné la volonté et les moyens pour accomplir ce modeste travail.*

*Qu'il nous soit permis d'exprimer nos sentiments d'estime et de considération pour notre promotrice **Mme. BENTCHIKOU L**, qui nous a honorées en acceptant la direction de ce mémoire. Nous vous remercions pour votre disponibilité pour nous, pour avoir partagé généreusement votre savoir et pour vos précieux conseils.*

*Nous remercions **Mme. BENZOUAI S**, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury, de présider notre soutenance.*

*Nous remercions **Mr. AROUA M** et **Mr. BOULAHID M**, pour avoir bien voulu examiner et juger notre mémoire de fin d'étude.*

*Merci à tous les enseignants du département de **Ressources Vivantes** artisans de notre formation universitaire. Nous vous remercions infiniment pour toutes ces remarquables années d'études.*

Enfin, nous remercions tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Table des matières

<i>Dédicaces</i>	<i>III</i>
<i>Remerciements</i>	<i>iv</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>IX</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>X</i>
<i>Introduction Générale</i>	<i>1</i>
<i>Chapitre I : Eléments traces métalliques comportement et devenir dans l'environnement</i> ...	<i>4</i>
<i>I.1 Introduction</i>	<i>5</i>
<i>I.2 Définition des éléments traces métalliques</i>	<i>5</i>
<i>I.3 Différents types d'ETM</i>	<i>5</i>
<i>I.3.1 Eléments traces essentiels</i>	<i>5</i>
<i>I.3.2 Eléments traces non essentiels</i>	<i>6</i>
<i>I.4 Origine des éléments traces métalliques</i>	<i>6</i>
<i>I.4.1 Sources naturelles</i>	<i>6</i>
<i>I.4.2 Sources anthropiques</i>	<i>6</i>
<i>I.5 Devenir des ETM dans le milieu aquatique</i>	<i>7</i>
<i>I.6. Effet des ETM sur la vie aquatique</i>	<i>7</i>
<i>I.7 Les métaux lourds étudiés</i>	<i>7</i>
<i>I.7.1 Le cadmium</i>	<i>7</i>
<i>I.7.2 Le plomb</i>	<i>8</i>
<i>I.7.3 Le chrome</i>	<i>8</i>
<i>I.7.4 Le nickel</i>	<i>8</i>
<i>I.7.5 Le cuivre</i>	<i>9</i>
<i>I.8 Techniques d'élimination des métaux lourds</i>	<i>9</i>
<i>I.8.1 Procédés de transfert liquide-solide</i>	<i>9</i>
<i>I.8 .1.1 Electrolyse</i>	<i>9</i>
<i>I.8 .1.2 Précipitation</i>	<i>9</i>
<i>I.8 .1.3 Échange d'ion</i>	<i>10</i>
<i>I.8.1.4 Adsorption</i>	<i>10</i>
<i>I.8.2 Procédés de transfert membranaire</i>	<i>10</i>
<i>I.8.2.1. Osmose inverse</i>	<i>10</i>
<i>I.8.2.2. Electrodialyse</i>	<i>10</i>
<i>I.8.3 Procédés biologiques</i>	<i>11</i>
<i>Chapitre II : Généralité sur le phénomène d'adsorption</i>	<i>12</i>

Remerciements

<i>II.1 Introduction</i>	13
<i>II.2 Définition du phénomène d'adsorption</i>	13
<i>II.3 Types d'adsorption</i>	14
II.3.1 Adsorption physique	14
II.3.2 Chimisorption.....	14
<i>II.4 Facteurs affectant l'adsorption</i>	15
II.4.1 Propriétés de l'adsorbat	15
II.4.2 Propriétés de l'adsorbant.....	15
<i>II.5 Modélisation des isothermes d'adsorption</i>	15
II.5.1 Le modèle de Langmuir	16
<i>II.6 Cinétique d'adsorption</i>	17
II.6.1 Equation de pseudo 1 ^{er} ordre	17
II.6.2 Equation de pseudo 2 ^{ème} ordre	18
<i>k₂: constante de vitesse de Lagergren de la réaction d'ordre 2 (mg g⁻¹ min⁻¹)</i>	18
<i>Chapitre III : Les adsorbants organiques marins étudiés</i>	19
<i>III.1 Introduction</i>	20
<i>III.2 Algues</i>	20
III.2.1 Morphologie des algues.....	20
III.2.2 Compositions chimiques des algues	21
III.2.2.1 La fraction minérale	21
III.2.2.2 Les lipides	21
III.2.2.3 Les protéines.....	21
III.2.2.4 Les vitamines	21
III.2.2.5 Les polysaccharides	22
III.2.3 Caractères généraux des algues.....	22
III.2.4 Classification des algues.....	22
III.2.4.1 Algues vertes (Chlorophytes).....	23
III.2.4.2 Algues brunes (Chromophytes)	23
III.2.4.3 Les algues rouges (Rhodophycées)	24
III.2.4.3 Les algues bleues (Cyanobactéries)	25
III.2.5 Épuration des eaux par les algues	25
<i>III.3 Poissons</i>	26
III.3.1 Classification des poissons	26
III.3.1.1 Classification systématique	26
III.3.1.2 Classification selon l'origine.....	27
III.3.1.3 Classification selon la teneur en lipide	27
III.3.2 Composition du poisson	27
III.3.2.1 Apports en protéines.....	27
III.3.2.2 Apports en lipides.....	28

Remerciements

III.3.2.3 Apports en vitamines	28
III.3.2.4 Vitamines liposolubles	28
III.3.2.5 Vitamines hydrosolubles.....	28
III.3.2.6 Minéraux et oligo-éléments.....	28
III.3.3 Utilisation et transformation du poisson	29
III.3.4 Les écailles de poisson.....	29
<i>Chapitre IV : Etude de la biosorption des ETM par les adsorbants organiques marins</i>	<i>31</i>
<i>IV.1 Introduction.....</i>	<i>32</i>
<i>IV.2 Objectif.....</i>	<i>32</i>
<i>IV.3 Méthodes de traitement.....</i>	<i>32</i>
IV.3.1 Les données	32
IV.3.3 Eléments traces métalliques étudiés	33
IV.3.4 Méthode statistique utilisée dans l'étude	38
<i>IV.4 Etude de l'adsorption.....</i>	<i>39</i>
IV.4.1 Analyse des valeurs d'adsorption maximale	39
IV.4.1.2 Analyse du diagramme à boîte	40
IV.4.1.4 Ensemble des algues.....	44
IV.4.1.5 Algues vertes	45
IV.4.1.6 Algues rouges	47
IV.4.1.7 Algues brunes.....	48
<i>IV.5 Conclusion.....</i>	<i>53</i>
<i>Conclusion Générale</i>	<i>54</i>
<i>Résumé</i>	<i>72</i>

Liste des figures

Figure 1: Mécanisme de l'adsorption (ETTLILLI, 2008).....	13
Figure 2 : Exemple d'algue verte (Ulva lactuca) (PEREZ, 1997).....	23
Figure 3 : Exemple d'algue brune (GARON, 2004).....	24
Figure 4 : Exemple d'algue rouge (Gracilaria corticata) (KAVITHA, 2016).....	25
Figure 5: Exemple d'algue bleu (Peyssonnelia capensis) (BERRABAH et BAKRETI, 2018).	25
Figure 6: Boite à moustache avec ses différentes parties	39
Figure 7: Diagramme d'analyse de l'adsorption maximale des ETM pour l'ensemble des organismes marins étudiés.	41
Figure 8: Diagramme d'analyse de l'adsorption maximale des ETM pour les écailles de poisson	43
Figure 9: Diagramme d'analyse de l'adsorption des ETM pour l'ensemble des algues.	44
Figure 10: Diagramme d'analyse de l'adsorption maximale des ETM pour les algues vertes.	46
Figure 11: Diagramme d'analyse de l'adsorption maximale des ETM pour les algues rouges.	47
Figure 12: Diagramme d'analyse de l'adsorption maximale des ETM pour les algues brunes.	49
Figure 13: Comparaison des valeurs moyennes de la capacité d'adsorption maximale q_{max} de chaque ion métallique par les quatre types de biosorbants considérés.....	51

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition de la chair de poisson en minéraux	29
Tableau 2: Différents types d'adsorbants utilisés dans notre étude.....	33
Tableau 3: Nombre de données utilisées dans les analyses de données pour chaque métal. ..	33
Tableau 4 : Résultats de calcul des éléments essentiels de diagrammes de la boîte à moustache pour l'analyse de l'adsorption maximale q_{max} chez les organismes marins, (unité en mg/g).	39
Tableau 5 : Résultats de calcul des éléments essentiels de diagrammes de la boîte à moustache pour l'analyse de l'adsorption maximale q_{max} chez les écailles de poisson, (unité en mg/g).	42
Tableau 6: Résultats de calcul des éléments essentiels de diagrammes de la boîte à moustache pour l'analyse de l'adsorption maximale q_{max} chez les algues, (unité en mg/g).....	44
Tableau 7 : Résultats de calcul des éléments essentiels de diagrammes de la boîte à moustache pour l'analyse de l'adsorption maximale q_{max} chez les algues vertes, (unité en mg/g).....	45
Tableau 8 : Résultats de calcul des éléments essentiels de diagrammes de la boîte à moustache pour l'analyse de l'adsorption maximale q_{max} chez les algues rouges, (unité en mg/g).....	47
Tableau 9 : Résultats de calcul des éléments essentiels de diagrammes de la boîte à moustache pour l'analyse de l'adsorption maximale q_{max} chez les algues brunes, (unité en mg/g).....	48
Tableau 10 : Valeurs moyennes des adsorptions maximales q_{max} de chaque ion métallique pour les quatre types d'adsorbants étudiés, (unité en mg/g).....	50

Introduction Générale

Les métaux lourds deviennent l'un des problèmes environnementaux les plus préoccupants en raison de leur persistance, leur toxicité biologique, la non-dégradabilité et leur capacité à entrer dans la chaîne alimentaire, même si certains d'entre eux s'avèrent indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), d'autres peuvent être toxiques pour diverses formes de vie, lorsque leur concentration dépasse un seuil (MACEDA-V *et al.*, 2013; CHOWDHURY *et al.*, 2016; MIQUEL, 2001). Étant donné que les polluants de métaux lourds ont le potentiel d'être éventuellement transmis à partir des organismes aux humains par le biais de la chaîne alimentaire, ils constituent également de graves menaces pour la santé humaine (ROSE *et al.*, 2015).

Les dernières décennies ont vu un intérêt croissant pour déterminer les niveaux de contamination des produits de la mer, en particulier avec l'augmentation des pressions anthropiques sur les zones côtières dans le monde (GHOSN, 2020). En effet, il existe un grand nombre de techniques de traitement des eaux contaminées par des métaux lourds. Il s'agit de différents processus incluant à titre d'illustration, l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, ect...

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement de divers effluents et apporte ainsi des réponses aux exigences réglementaires pour la protection de l'environnement. Plusieurs adsorbants sont utilisés pour le traitement de ces eaux (BOUSSAHEL, 2001), parmi les divers adsorbants, les matériaux océaniques sont des adsorbants copieux et économiques pour les eaux usées contenant des métaux. Les algues, les carapaces de crabe, les herbes marines, les coquillages et les écailles de poisson sont étudiés comme biosorbants marins pour divers ions métalliques (SENTHILKUMAR, 2018).

Sur cette base, nous avons entrepris la présente étude en impliquant la collecte des publications scientifiques des travaux réalisés sur la biosorption et l'analyse de données sur la capacité d'adsorption en général et sur l'utilisation des organismes marins comme biomasse, à partir des données rapportées dans chaque article, des analyses statistiques ont été effectuées pour comparer les capacités de différents types d'organisme à adsorber les ions de métaux lourds.

Introduction Générale

Après une introduction générale, ce travail a été structuré en deux parties :

- La première partie rassemble plusieurs données sur les éléments traces métalliques. Aussi, elle présente des généralités sur le phénomène d'adsorption et les adsorbants organiques marins étudiés.
- La deuxième partie de ce mémoire a pour objet l'étude de capacité d'adsorption des organismes marins, cette étude a porté sur l'analyse statistique de données rassemblées sur des travaux de sorption réalisées entre 1990 et 2021.

En fin de mémoire nous donnerons une conclusion des résultats obtenus.

*Chapitre I : Eléments traces
métalliques comportement et
devenir dans l'environnement*

I.1 Introduction

Les Eléments Traces Métalliques (ETM) représentent le principal type de polluants dans le milieu marin, car ils peuvent être facilement assimilés et accumulés dans les tissus vivants et les réseaux trophiques. La bioaccumulation et bioamplification des métaux lourds dans les réseaux trophiques aquatiques menacent non seulement directement la biodiversité, mais peuvent parfois aussi avoir un impact sur les humains (COPAT *et al.*, 2013; OLMEDO *et al.*, 2013).

I.2 Définition des éléments traces métalliques

Un élément trace métallique est un élément chimique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm³, ayant un numéro atomique élevé, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages (LACOUÉ-L, 2007).

Les ETM présentent généralement une concentration moyenne inférieure à 0.1 % dans la croûte terrestre, ils représentent ensemble seulement 0.6% du total des éléments chimiques, alors que, les 12 éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Ti, P, Mn, S et Ba) interviennent pour 99.4% (ALLOWAY, 1995; BAIZE, 1997). La majorité d'ETM présents dans les sols appartient à la famille chimique des métaux et métalloïdes et sont considérés comme toxiques pour l'homme et l'environnement, mais seulement une partie d'entre eux présente un intérêt écologique, biologique ou économique (ADRIANO, 1986).

I.3 Différents types d'ETM

I.3.1 Eléments traces essentiels

Les éléments 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 (LOUE, 1993). Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe) (KABATA-P et PENDIAS, 2001).

I.3.2 Eléments traces non essentiels

Les éléments non essentiels n'ont aucun rôle biologique connu, ces derniers ont un effet toxique sur les organismes vivants même à faible concentration. C'est le cas du plomb (Pb), du cadmium (Cd), du mercure (Hg) (CHIFFOLEAU *et al.*, 2004; LAUWERYS, 1999).

I.4 Origine des éléments traces métalliques

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine naturelle (géogène) et la part anthropique (MIQUEL, 2001).

I.4.1 Sources naturelles

Les ETM sont naturellement présents dans les sols en faibles quantités. Ils sont en partie libérés lors de l'altération de la roche mère (roches magmatiques, métamorphiques ou sédimentaires) par l'altération des minéraux primaires et secondaires comme les argiles, oxydes et carbonates. Ils constituent le pool endogène appelé fond pédogéochimique : concentration naturelle d'une substance dans un horizon de sol, résultant de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport d'origine anthropique (ALLOWAY, 1995; BAIZE et TERCE, 2002).

I.4.2 Sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes (MCKENZIE, 1997). Les sources anthropogènes sont les suivantes :

- Exploitation du gisement minier.
- Eaux usées industrielles.
- Activités pétrochimiques.
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment).
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations).
- Incinération de déchets.
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents).
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

I.5 Devenir des ETM dans le milieu aquatique

La pollution du milieu marin est pour sa part essentiellement localisée dans la zone côtière ou s'écoulent fleuves, déversement d'usines et égouts. Les micropolluants minéraux ne s'accumulent pas dans l'eau (réceptrice) elle-même, sont assez rapidement transférés dans les sédiments ou ils sont en partie métabolisés par les organismes vivants et mis en circulation dans les chaînes alimentaires ou leurs toxicités s'épanouissent. L'irréversibilité de cette pollution est particulièrement préoccupante du fait qu'il est pratiquement impossible de récupérer aisément ces métaux, une fois dissipés dans la nature ; leur rémanence est la cause même d'une accumulation difficilement contrôlable.

Les micro-organismes aquatiques introduisent ses micropolluants dans la biosphère, ils sont les premiers maillons des chaînes alimentaires le long des quelles les polluants rémanents vont s'accumuler dans les tissus des mangeurs successifs (NAKIB, 2010).

I.6. Effet des ETM sur la vie aquatique

Les ETM peuvent causer une certaine toxicité pour les organismes aquatiques, y compris les animaux, les plantes et les micro-organismes. Certains organismes aquatiques vivent dans des environnements contenant des métaux lourds pendant de longues périodes, ces organismes sont capables d'ajuster leurs indicateurs physiologiques et biochimiques afin d'améliorer leur irritabilité et leur tolérance aux métaux lourds (CHEUK W. *et al.*, 2008).

Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés (GREANCA, 2007).

I.7 Les métaux lourds étudiés

I.7.1 Le cadmium

Le cadmium (Cd), est un élément non essentiel et hautement toxique ayant des propriétés physiques proches de celles du zinc. Généralement, il peut exister à l'état d'oxydation +2.

Il est facilement dispersé dans le sol et les milieux aquatiques, est adsorbé sur les sédiments ou les particules en suspension, conduisant à sa bioaccumulation dans les poissons et les coquillages (NAKIB, 2010; BISSON *et al.*, 2011).

Les effets néfastes du (Cd) sont la maladie itai-itai, troubles rénaux, cancérigène pour l'homme et emphysème (**BAMGBOSE *et al.*, 2010**).

I.7.2 Le plomb

Le plomb (Pb), est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Dans l'air, les émissions de (Pb) provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont reconnues d'une importance mineure. Les rejets atmosphériques sont principalement anthropiques, ils proviennent d'abord des industries de première et deuxième fusion du Pb, et au niveau urbain ou routier, des rejets des véhicules à moteur (**PICHARD, 2016**).

Le plomb modifie le fonctionnement cellulaire en perturbant différents processus physiologiques. Il peut ainsi provoquer l'anémie sanguine, des effets rénaux (insuffisance rénale). Il possède des effets sur les système nerveux central (retard de développement, irritabilité, troubles du sommeil, perte de mémoire,...) et à long terme sur la fertilité (**BISSON *et al.*, 2003**).

I.7.3 Le chrome

Le chrome (Cr) peut exister dans les états d'oxydation Cr(III) (trivalent) et Cr(VI) (hexavalent) dans l'échantillon d'eau. La toxicité du Cr(VI) est très élevée et il est cancérigène (**SHI *et al.*, 2018**). En effet, le Cr est libéré en grande quantité par diverses industries et pollue l'environnement.

Les sources de contamination par le Cr dans le courant d'eau sont la fabrication d'acier, les peintures et les pigments, les industries chimiques, industries textiles, les unités de traitement de la céramique et du bois (**BHATTACHARYA *et al* 2008**). Il provoque des cancers du tube digestif, des céphalées, des diarrhées, des nausées, des vomissements, des tumeurs pulmonaires et des hémorragies (**GEORGIEVA *et al.*, 2015**).

I.7.4 Le nickel

Le nickel (Ni), est un métal lourd couramment utilisé et c'est également un élément toxique. Sa toxicité est dispersée dans les industries chimiques, la galvanoplastie, l'exploitation minière, le raffinage, les peintures, et l'unité de formulation d'encre (**SRIVASTAVA *et al.*, 2009**). Il provoque des effets néfastes sur la santé tels que la dermatite, les nausées, l'asthme chronique, la toux et le cancer (**HANNACHI *et al.*, 2010**).

I.7.5 Le cuivre

Le cuivre (Cu) est un métal largement répandu dans la nature. On peut le trouver dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite (88,8%) soit sous forme d'oxyde de sulfure. Il est particulièrement abondant dans les roches mafiques et intermédiaires. Les teneurs les plus élevées (>80mg/kg) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens (**BAIZE, 1997**).

Il représente un danger quand il est présent en concentration élevée dans l'environnement, Chez l'homme, des symptômes de toxicité aiguë se manifestent par des diarrhées, nausées, vomissements, irritations intestinales. 1gramme de Sulfate de cuivre (CuSO_4) constitue une dose mortelle (**DHAOU-E, 2005**).

I.8 Techniques d'élimination des métaux lourds

Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement, les procédés de transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques (**DIARD, 1996**).

I.8.1 Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) (**DIARD, 1996**).

I.8 .1.1 Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre).

L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes (**DIARD, 1996**).

I.8 .1.2 Précipitation

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction (**LEVIEL, 1989**).

Dans le traitement des eaux usées la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds (**ECKENFELDER, 1982**).

I.8.1.3 Échange d'ion

Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions dilués en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage que le sont les boues. La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté (**OEHME, 1971**).

I.8.1.4 Adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible (**DEGREMONT, 1989**). Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, la première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard (**DAOUD, 2007**).

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption des éléments traces métalliques par des organismes marins.

I.8.2 Procédés de transfert membranaire

I.8.2.1. Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression (**DIARD, 1996**).

C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires (**AZZOUG, 1995**).

I.8.2.2. Electrodialyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (Gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse (**ECKENFELDER, 1982**), l'électrodialyse est utilisée pour la récupération du Cu, du Ni et de l'argent dans les bains de traitement de surface (**AZZOUG, 1995**).

I.8.3 Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays. Parmi ceci, le processus de la biosorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption (GOUDEAU, 1985). Qui fait l'objet de notre étude.

*Chapitre II : Généralité sur le
phénomène d'adsorption*

II.1 Introduction

L'adsorption est généralement préférée pour l'élimination des ions de métaux lourds, en raison de son efficacité élevée, de sa simplicité remarquable et de son faible coût, c'est différent de l'absorption, dans laquelle une substance se diffuse dans un liquide ou un solide pour former une solution. Le terme sorption englobe les deux processus, tandis que la désorption est le processus inverse (KRSTIC, 2020).

II.2 Définition du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (voir figure 1).

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption (STOECKLI *et al.*, 1998).

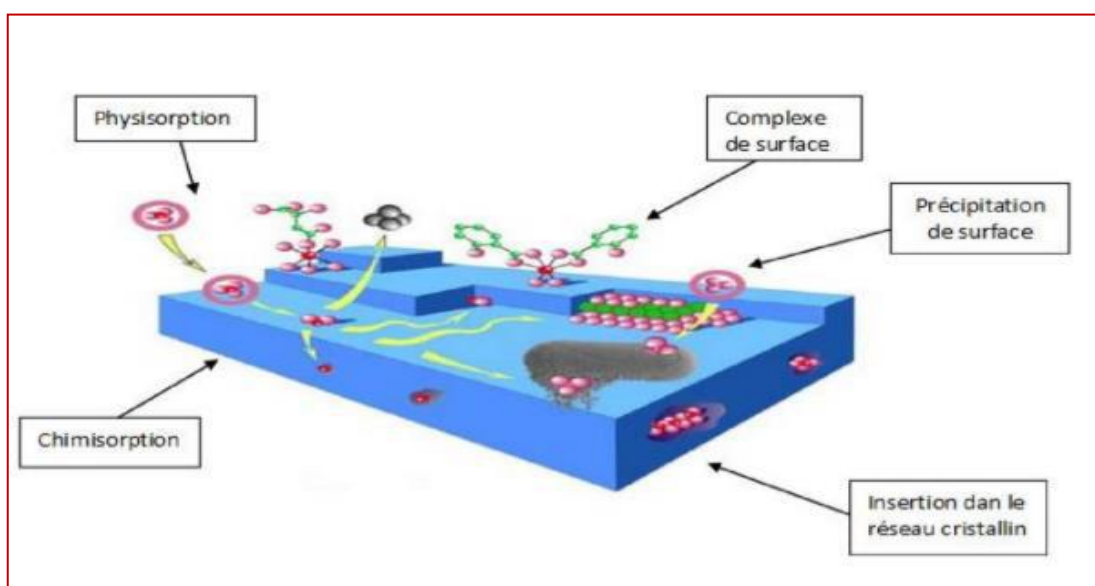


Figure 1: Mécanisme de l'adsorption (ETTLILLI, 2008).

II.3 Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbant-adsorbé ou les forces qui maintiennent les adsorbés sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption (**CHITOUR, 1992**).

II.3.1 Adsorption physique

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbé dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (**KOLLER, 2005**).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

II.3.2 Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant (**KOLLER, 2005**).

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (De 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbés.

II.4 Facteurs affectant l'adsorption

Les facteurs qui affectent le procédé d'adsorption sont les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat.

II.4.1 Propriétés de l'adsorbat

Le taux d'adsorption augmente lorsque (LAJOIE, 1999) :

- La polarité diminue.
- La concentration de l'adsorbat augmente.
- L'ionisation ou la dissociation diminue.
- La solubilité diminue.
- La température augmente : l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant, l'adsorption physique est exothermique).

II.4.2 Propriétés de l'adsorbant

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorbant doivent être considérées (LAJOIE, 1999):

- La surface spécifique.
- La distribution des tailles de pores.
- La nature physico-chimique de la surface.
- Le pH : le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique).

II.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e . On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution (DESJARDINS, 1990).

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques et parfois développés, pour décrire la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration résiduelle à l'équilibre. Les principaux modèles décrits dans la littérature sont (AINANE, 2011):

- Modèle de Freundlich.
- Modèle de Langmuir.
- Modèle de Dubinin – Radushkevich (D-R).
- Modèle de Temkin.
- Modèle de Halsey.
- Harkins-Jura.
- Burner-Emmet-Teller(BET).

II.5.1 Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1918) est le plus communément utilisé. Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Ce modèle est représenté par la formule suivante :

L'équation de Langmuir est donnée sous la forme :

$$q = q_{max} \left(\frac{bC_{eq}}{1+bC_{eq}} \right) \quad (1)$$

Avec :

- q (mg/g) : quantité adsorbée de soluté à l'équilibre.
- q_{max} (mg/g) : quantité de soluté nécessaire à être adsorbée pour couvrir la monocouche.
- b (L/mg ou L/mol) : constante de Langmuir ou d'équilibre d'adsorption, relative à l'énergie d'adsorption.
- C_{eq} (mg/L) : concentration à l'équilibre en soluté.

HALL *et al.*(1966) a défini un paramètre RL pour décrire la nature de la forme de l'isotherme par le calcul de R :

$$RL = \frac{1}{1+bC_0} \quad (2)$$

Avec

- C_0 (mg/L) : la concentration initiale du soluté dans la solution .

- **b** (l/mg) est la constante d'équilibre de Langmuir.
- **RL** : indique la nature de la forme de l'isotherme.
- **RL**>1 adsorption défavorable.
- $0 < \mathbf{RL} < 1$ adsorption favorable.
- **RL** =0 adsorption irréversible.
- **RL** =1 adsorption linéaire.

II.6 Cinétique d'adsorption

La cinétique de l'adsorption présente un intérêt considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle basée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour améliorer un adsorbant et pour atteindre la cinétique la plus rapide possible (**WHITTAKER et GRINDSTAFF, 1974**).

L'équation du pseudo premier ordre de Lagergren et l'équation du pseudo second ordre de Ho sont les modèles cinétiques les plus populaires et ces modèles sont couramment utilisés pour décrire l'étude de la cinétique d'adsorption (**CHAKRABORTY, 2020**).

II.6.1 Equation de pseudo 1^{er} ordre

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q)(3)$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\log (q_e - q) = \log (q_e) - \frac{K_1 t}{2,303}(4)$$

Avec

- **q_e** et **q**: quantité d'adsorbant adsorbée sur 1g d'adsorbant (mg g⁻¹) à l'équilibre et au cours du temps.
- **k₁** : constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1 (min⁻¹).

Chapitre II : Généralité sur le phénomène d'adsorption

Ce modèle cinétique est basé sur l'hypothèse que la vitesse d'absorption de l'adsorbant, et est directement proportionnelle à la différence de concentration de l'adsorbat entre la phase liquide et l'adsorbant solide (SARMA *et al.* 2019).

II.6.2 Equation de pseudo 2^{ème} ordre

Des modèles cinétiques de pseudo-second ordre sont utilisés pour les processus de chimisorption impliquant une liaison chimique entre les ions métalliques et les groupes fonctionnels de l'adsorbant.

L'équation différentielle, pour la cinétique de pseudo-second ordre est donnée par HO et MCKAY (1998, 1999) et Ho *et al.*, (2000) .

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2 \quad (5)$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2.qe^2} + \frac{t}{qe} \quad (6)$$

Avec :

k₂: constante de vitesse de Lagergren de la réaction d'ordre 2 (mg g⁻¹ min⁻¹).

*Chapitre III : Les adsorbants
organiques marins étudiés*

III.1 Introduction

Tous les solides agissants comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité (**GERARD, 2001**).

Les matériaux biologiques utilisés sont des bactéries, des champignons, des levures, des plantes et des adsorbants bon marché : tourbe, sciure de bois, noix de coco, charbon, bois, épis de palmier, noyaux d'olives, etc...(NUSSBAUM, 2009), aussi les biomasses marines telles que les algues et les carapaces de crabe sont dignes de mention (**VIJAYARAGHAVAN et BALASUBRAMANIAN, 2015**).

III.2 Algues

Les algues regroupent un ensemble de végétaux photosynthétiques très divers et dont l'appareil végétatif relativement simple est appelé « thalle », elles ont des formes et des dimensions très variables. Certaines sont microscopiques et d'autres mesurent plusieurs mètres de longueur, mais elles ont toutes des caractères communs.

Elles sont essentiellement aquatiques dans les eaux douces ou marines, et certaines vivent sur la neige ou la glace des régions polaires et des hautes montagnes. D'autres au contraire supportent dans les eaux des sources thermales des températures élevées (algues thermophiles). Elles comprennent 20 000 à 30 000 espèces dans le monde, soit 18% du règne végétal (**KTARI, 2011**).

III.2.1 Morphologie des algues

Dans plusieurs embranchements presque toutes les espèces sont unicellulaires, elles sont sphériques, ou en forme de bâtonnet, de massue ou de fuseau. Elles peuvent être mobiles ou non, peuvent former des colonies multicellulaires, ou sous forme d'agrégat de cellules isolées, identiques qui restent liées après la division. D'autres sont composées de différentes cellules qui sont spécialisées pour remplir des fonctions particulières. Les autres algues sont multicellulaires possédant une morphologie plutôt complexe (**NEMCHI, 2006**).

III.2.2 Compositions chimiques des algues

Les algues marines ont des propriétés pour adsorber des micropolluants dus à leur concentration en polysaccharides présentes dans leurs parois (CAYLA, 1995). En effet, d'une manière générale, elles se composent de 80% d'eau. Séchées elles n'en contiennent plus que 10 à 20% et se composent de 80 à 90% d'hydrate de carbone, protéine, minéraux, vitamine et très peu de graisse (CAYLA 1995 ; LAHAYE, 1991).

Leurs composition est très variable selon les espèces, la saison, les conditions de croissance et le stress (PERSON, 2010).

III.2.2.1 La fraction minérale

La teneur en minéraux varie entre 8 et 40 % de la masse sèche (MICHEL, 2000). La diversité des éléments représentés est grande : macroéléments comme le sodium (Na), calcium (Ca), magnésium (Mg), potassium (K), chlore, soufre (S), phosphore (P), mais également oligo-éléments tels que l'iode (I), Fe, Zn, Cu, Se, Mo. (PERSON, 2010).

III.2.2.2 Les lipides

La teneur des lipides est très faible ; ils représentent 1-5% de la matière sèche chez les algues (PERSON, 2010). De plus, les phospholipides et les glycolipides sont les principales classes de lipides et les algues accumulent des Acides gras polyinsaturés (AGPI), particulièrement l'acide oméga 3 et oméga 6 (HOLDT et KRAAN, 2011).

III.2.2.3 Les protéines

Généralement, la fraction protéique la plus élevée est enregistrée chez les algues vertes et rouges (10-47% de la matière sèche), alors qu'elle est généralement petite chez les algues brunes (5-24% MS) (FLEURENCE, 1999 ; MATANJUN *et al.*, 2009).

III.2.2.4 Les vitamines

La composition vitaminique des algues est très intéressante, malgré de grandes variations saisonnières. Les principales vitamines sont :

- Vitamine C : la vitamine C est présente en quantités importantes dans certaines algues vertes et brunes.
- Vitamine E : Les algues brunes sont plus riches en vitamine E que les algues vertes et rouges.
- Vitamine B12 : les algues contiennent une proportion non négligeable en vitamine B12 ; contrairement aux plantes terrestres qui en sont complètement

dépourvues. Les travaux les plus récents semblent indiquer que la vitamine B12 des algues est bien bio disponible (ZITOUNI, 2015).

III.2.2.5 Les polysaccharides

Les polysaccharides (cellulose, mannan, xylan), des acides uroniques (acide alginique) et des polysaccharides sulfate (agaropectine, agarose, porphyran, carrageenan, fucoïdan). Il est possible de faire des billes à partir de chacun de ces polymères ce qui peut être très intéressant pour la biosorption (NUSSBAUM 2008).

Ces polymères comprennent différents facteurs influençant les mécanismes de biosorption. Ainsi l'existence de groupements fonctionnels tels que les groupements carboxyliques, les groupements sulfoniques et hydroxyles à la surface des algues est déterminante. Le groupement influençant le plus l'adsorption de métaux lourds et celui des carboxyliques. Le groupe sulfonique joue également un grand rôle dans l'adsorption.

L'acide alginique constitue 10-40% du poids des algues séchées. Il compose essentiellement la paroi cellulaire ainsi que le matériel intracellulaire. L'acide alginique est constitué de 2 carboxyles à savoir de β -1,4 D-mannuronique (M) et de α -1,4 L-acide guluronique (G). L'affinité de l'alginate pour les cations tels que Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} est accrue par une augmentation en acide guluronique (HAUG 1961). L'alginate est très utilisé pour faire de l'encapsulation car il est biodégradable et non toxique. Il est soluble dans l'eau mais précipite en forme de cavité en présence d'ions métalliques tels que Ca (II), Co (II), Fe (II), Fe (III) and Al (III) (BAYRAMOGLU *et al.*, 2003).

III.2.3 Caractères généraux des algues

Les algues sont des végétaux, ne possédant ni feuilles, ni tiges, ni racines. Leur corps est un thalle, d'où leur nom de thallophyte. Elles se reproduisent sans jamais donner des fruits, graines ou fleurs d'où le terme de cryptogames.

Elles réalisent toutes la photosynthèse et contiennent donc de la chlorophylle, cependant la couleur du thalle n'est pas toujours verte, car un pigment spécifique lié à la division de l'algue. Ainsi une première classification pourra être faite selon la couleur de l'algue (MORRIS, 1967 ; LEWIN, 1974).

III.2.4 Classification des algues

La classification des algues est réalisée d'après leurs caractères d'ordre cytologiques et biochimiques ainsi que par leurs différences de structure et de mode de reproduction. La

nature et la localisation des pigments permettent de définir plusieurs grands groupes d'algues. Selon la nature des pigments surnuméraires associés à la chlorophylle, la couleur des plastes des algues permet de distinguer les algues rouges (Rhodophytes), brunes (Chromophytes), vertes (Chlorophytes) et des bleues (**REVIERS, 2002**).

III.2.4.1 Algues vertes (Chlorophytes)

Les Chlorophycées ou algues vertes constituent la classe la plus importante par le nombre. Environ 7.000 espèces sont actuellement recensées dont un millier qui vit en milieu marin. En raison de leur équipement photosynthétique, plusieurs espèces de Chlorophycées vivent à une profondeur inférieure à 5 mètres.

En outre, elles jouent un rôle important dans l'oxygénation des eaux. Leurs réserves carbonées issues de la photosynthèse sont constituées d'amidon accumulé dans les plastes, et leurs parois cellulaires ont la cellulose pour principal composant. Leurs modes de reproduction sont très divers. Elles sont de formes très variées, uni ou pluricellulaires. La plupart des algues vertes vivent en eau douce ou en milieux marins, mais certaines espèces peuvent également se développer sur terre (**PEREZ, 1997**).



Figure 2 : Exemple d'algue verte (*Ulva lactuca*) (**PEREZ, 1997**).

III.2.4.2 Algues brunes (Chromophytes)

Les Phéophycées ou algues brunes sont essentiellement marines et regroupent environ 1.500 espèces. De structure généralement pluricellulaire et de dimensions très variables, la majorité de ces algues vivent en milieu marin et présentent une couleur brunâtre résultant de

l'association de pigments dominants. La combinaison de ce pigment jaune orangé avec le vert des chlorophylles (a) et (c) donne une coloration brun sole (**PEREZ, 1997**).



Figure 3 : Exemple d'algue brune (**GARON, 2004**).

III.2.4.3 Les algues rouges (Rhodophycées)

Les Rhodophycées ou algues rouges. L'association de la phycoérythrine (PE) à d'autres pigments chlorophylliens est à l'origine de la coloration rosâtre des plastes de ces algues (**MORRIS, 1967**).

Elles sont essentiellement marines et sont des organismes macroscopiques et pluricellulaires. Les Rhodophycées regroupent environ 4 000 espèces réparties entre deux groupes :

a) Les Bangiophycidées : qui sont des formes primitives, microscopiques et unicellulaires avec comme exception le genre *Porphyra*, algue macroscopique.

b) Les Floridéophycidées : qui sont des formes macroscopiques et pluricellulaires donc plus évoluées (**PEREZ, 1997**).



Figure 4 : Exemple d'algue rouge (*Gracilaria corticata*) (KAVITHA, 2016).

III.2.4.3 Les algues bleues (Cyanobactéries)

Les cyanobactéries ou les algues bleues sont constituées des colonies de taille, de forme et de couleur très variables. En dépit de leur nom ancien d'algues bleues, elles sont rarement bleues mais plus souvent rouges, vertes avec des reflets bleutés, violets, bruns, jaunes ou orangés (GARON, 2004).



Figure 5: Exemple d'algue bleu (*Peyssonnelia capensis*) (BERRABAH et BAKRETI, 2018).

III.2.5 Épuration des eaux par les algues

La technique dite de lagunage représente une alternative économique et efficace à des systèmes de traitement (les rejets des villes, de l'industrie, des fermes aquacoles, des entreprises agricoles). La capacité des algues à absorber les nutriments issus d'élevages piscicoles a été démontrée à partir de cultures d'algues en bassin (COHEN et NORI, 1991).

L'intérêt de l'utilisation des macroalgues pour le traitement des eaux usées en eau salée a été démontré dès la fin des années 70 dans des mélanges d'eau usée et d'eau de mer (GUIST et HUMM, 1976).

III.3 Poissons

Le poisson est un vertébré aquatique, pourvu de nageoires, dont le corps est généralement recouvert d'écailles. Seuls les poissons possèdent une vessie natatoire, ce qui leur permet de flotter, même si tous n'en sont pas pourvus comme les requins (déplacement constant). La plupart possèdent une ligne latérale sensitive. Ils ont généralement une forme hydrodynamique et représentent une grande variété d'aspects et de couleurs. Le poisson vit dans l'eau, respire par des branchies et est généralement ovipare (THURRE et KURTH, 2005).

Parmi la grande variété d'adsorbants, les écailles de poisson sont à tous égards un excellent adsorbant et peuvent être utilisées comme matériau rentable pour le nettoyage de l'eau (MAGSI, 2019).

III.3.1 Classification des poissons

Les poissons sont classés selon plusieurs critères :

III.3.1.1 Classification systématique

a) **Agnathostomes** : Leur bouche rudimentaire, qui se comporte comme une ventouse, ne possède pas de mâchoires, et ne peut donc pas modifier son ouverture. Leur squelette est cartilagineux et composé d'une capsule crânienne et d'une colonne vertébrale sans côtes (EAMES *et al.*, 2007).

b) **Gnathostomes** : Vertébrés à mâchoires (EAMES *et al.*, 2007) : Acanthodiens (fossiles)

- Placodermes.
- Chondrichtyens (poissons cartilagineux).
- Ostéichtyens (Poissons osseux).
- Poisson à nageoires charnues (GUILLAUME *et al.*, 2001).

III.3.1.2 Classification selon l'origine

Selon les zoologistes, un autre critère doit être mis en compte, celui de l'origine, nous en distinguons également deux sortes :

- a) **Poisson d'eau douce**, vivant dans les rivières et les lacs.
- b) **Poisson d'eau de mer**, vivant dans les océans et les mers du globe (**BERTOZZINI, 2001**).

III.3.1.3 Classification selon la teneur en lipide

De point de vue alimentaire, nous distinguons trois types de poisson selon leur teneur en lipides :

- a) **Poissons maigres** (moins de 5 %) : anchois, bar ; barbue, brème, brochet, merlan, turbot.
- b) **Poissons demi-gras** (de 5 à 10 %) : alose, bonite, congre, flétan.
- c) **Poissons gras** (plus de 10 %) : anguille, saumon, thon, sardine (**ADRIAN *et al.*, 2003**).

III.3.2 Composition du poisson

La chair du poisson contient en moyenne 70 à 80 % d'eau, 16 à 22 % de protéines, peu de glycogène (moins de 1 % en générale) (**MEDALE, 2005**). Aussi une source des protéines très digestes et de haute valeur biologique (**MEDALE *et al.* 2003**).

III.3.2.1 Apports en protéines

Le poisson représente un apport en protéines d'aussi bonne qualité que la viande. Il contient en outre une quantité plus importante de substances azotées non protéiques (ammoniaque, urée...) qui lui donnent une odeur caractéristique. Le poisson contient en moyenne 20 % de protéines (**MEDALE *et al.* 2008**).

Comparé au muscle des animaux terrestres, la chair de poisson contient davantage de protéine myofibrillaires (70 % à 80 % contre 39 % à 68 %) ; davantage d'acide aminé libre et moins de protéine insoluble (3 % à 10 % contre 16 % à 18 %). En effet ; le collagène, protéine fibreuse insoluble, constituant majeur de tissu conjonctif, y est 10 fois moins concentré que dans la viande rouge (**MEDALE *et al.*, 2003**).

III.3.2.2 Apports en lipides

La teneur en lipides de la chair des poissons varie d'une espèce à l'autre car les sites préférentiels de stockage des lipides (foie, tissu adipeux sous-cutané, tissu adipeux péri viscéral, tissus musculaires).

Il est maintenant bien connu que les acides gras long polys insaturés de la série (n-3), sont bénéfique pour la santé humaine en particulier pour la prévention de maladie cardiovasculaire (CALDER, 2004; MEDALE *et al.*, 2008), et moins de risque d'être atteints de la maladie d'Alzheimer (MORRIS *et al.*, 2003) et moins de cas de dépression (NESS *et al.*, 2003).

III.3.2.3 Apports en vitamines

Le contenu en vitamines de la chair des poissons est très variable selon l'espèce, la saison et la zone géographique d'habitat, mais, comme pour les lipides, le facteur majeur de variation est l'apport alimentaire (MEDALE *et al.*, 2008).

III.3.2.4 Vitamines liposolubles

Les vitamines A et D, sont particulièrement concentrées dans le foie des poissons ; en comparaison, la chair elle-même en contient relativement peu (MEDALE *et al.*, 2003).

Les vitamines liposolubles sont généralement plus concentrées chez les poissons gras. Parmi eux, la vitamine E a fait l'objet d'une attention particulière en raison de ses propriétés anti-oxydantes (MEDALE *et al.*, 2008).

III.3.2.5 Vitamines hydrosolubles

La chair de poisson est riche en vitamine PP et en vitamine B12, mais elle est aussi pauvre en vitamine C (1 à 5 mg/100 g). Parmi les aliments d'origine animale, le poisson est la meilleure source de vitamine B6, les autres vitamines du groupe B sont présentes en concentration modérée. La teneur en vitamine B1 augmente avec la proportion de muscle rouge. A l'inverse de la vitamine B2, elle est plus concentrée dans la chair des espèces d'eau douce que des poissons marins (MEDALE *et al.*, 2003).

III.3.2.6 Minéraux et oligo-éléments

Le poisson est un aliment riche en minéraux. Dans l'ensemble, les poissons sont riches en P, en K (l'élément le plus abondant), sa concentration est semblable à celle des viandes

Chapitre III : Les adsorbants organiques marins étudiés

(Tableau 1) (VIERLING, 2008) et en Na, tandis qu'ils sont pauvres en Ca, Mg et en Na et l'Iode (FREDOT, 2006).

Les produits de mer sont riches en I, mais, il faut signaler que les poissons sont pauvres en fer (FREDOT, 2006; VIERLING, 2008).

Tableau 1 : Composition de la chair de poisson en minéraux (VIERLING, 2008).

Eléments	Teneur dans la chair du poisson
Phosphore (P)	Au moins 205mg pour 100 g de la chair
Potassium (K)	300 à 500 mg pour 1 kg de la chair
Calcium (Ca) Magnésium (Mg)	20 à 30 mg pour 100 g de la chair
Sodium (Na)	70 à 100 mg pour 100g de la chair
Iode (I)	Près de 100 µg pour 100 de la chair
Fer (Fe)	Proche de 1 mg pour 100 g de la chair

III.3.3 Utilisation et transformation du poisson

Ces dernières décennies, la demande de produits de la pêche destinée à la consommation humaine directe n'a cessé d'augmenter. En 2016 plus de 88,47% de la production mondiale de poisson était utilisée pour la consommation humaine directe. Les 11,52% restants étaient destinés à un usage non alimentaire, notamment à la production de farine de poisson et d'huile de poisson, dans l'industrie pharmaceutique, comme matière première pour l'alimentation directe des poissons d'élevage, du bétail et des animaux à fourrure...etc. S'agissant de la production destinée à la consommation humaine directe, la plus grande partie est commercialisée sous forme de poissons vivants frais (45%), ou réfrigérés (31%), du poissons préparés et mis en conserve (12 %) et du poissons séchés, salés, saumurés, fermentés et fumés (12%) (FAO, 2018).

III.3.4 Les écailles de poisson

Les écailles de poisson sont principalement constituées d'hydroxyapatite et de collagène formant une sorte de composite naturel avec une surface spécifique relativement importante, favorisant ainsi la sorption des ions de métaux lourds. Il a été observé qu'environ 65% des études se sont concentrées sur l'élimination des métaux lourds.

L'équilibre de biosorption à l'échelle du poisson était généralement le mieux adapté aux isothermes de Langmuir ou de Freundlich et la cinétique de biosorption était conforme au modèle de pseudo-second ordre dans la plupart des cas. (**VILLANUEVA-ESPINOSA *et al.*, 2001; IGHALO et ELETTA, 2021**).

Notre travail implique la collecte des études sur l'adsorption des ETM par les écailles de poisson.

*Chapitre IV : Etude de la
biosorption des ETM par les
adsorbants organiques marins*

IV.1 Introduction

Les biosorbans marins sont des biosorbants copieux et économiques pour les eaux usées contenant des métaux. Les algues, les carapaces de crabe, les coquillages et les écailles de poisson sont étudiés comme adsorbants marins pour divers ions métalliques. La composition chimique inhérente ainsi que la présence de divers groupes fonctionnels (carboxyle, amine, phosphonate, etc.) ont permis aux sorbants marins de bien être performants dans la biosorption des métaux (SENTHILKUMAR *et al.*, 2018).

IV.2 Objectif

L'objectif de notre travail est d'identifier la meilleure biomasse d'origine marine pour l'adsorption des métaux lourds par rapport aux autres biosorbants étudiés. La portée de la présente étude de synthèse est de rassembler des données et des résultats existants sur une période de 3 décennies (1990-2021) concernant différents adsorbants marins de diverses espèces marines pour différents ions métalliques tout en vérifiant les critères suivants:

- Système de rétention de l'ion métallique uniforme pour toutes les données prises.
- Adsorbant pris à l'état naturel sans aucun prétraitement.
- Même type de modèle d'isotherme d'adsorption.
- Même type de modèle de cinétique d'adsorption.
- Conditions optimales de pH et température.

IV.3 Méthodes de traitement

IV.3.1 Les données

La recherche des résultats existants (articles scientifiques) a été effectuée à l'aide des bases de données Elsevier, Springer, Pub Med et le moteur de recherche Google Scholar pour l'adsorption des ions Cadmium, Cuivre, Plomb, Chrome (hexalent) et Nickel. Dans notre stratégie de recherche, nous avons utilisé des combinaisons de mots-clés anglais de « algae » « fish scale » et « heavy metal » « kinetic and modeling » et nous avons obtenu un total de 106 articles publiés entre 1990 et 2021. Après avoir examiné les données des articles, 44 articles ont été supprimés, ne vérifiant pas l'un des cinq critères cités précédemment. Enfin,

un total de 79 articles éligibles a été utilisé pour l'analyse de la capacité à adsorber les ions de métaux lourds.

Les informations rassemblées sont les paramètres d'adsorption (q_{max} ; la capacité d'adsorption maximale, et b ; la constante d'adsorption représentant la mesure de l'affinité) des métaux suivants, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} et Ni^{2+} sur 68 espèces marines différentes (40 algues brunes, 23 algues vertes, 18 algues rouges et 8 espèces de poisson). (Voir tableaux 2 et 3).

Tableau 2: Différents types d'adsorbants utilisés dans notre étude.

Type d'adsorbant	Algues brunes	Algues vertes	Algues rouges	Ecailles de poissons	Totale
Nombre	40	23	18	8	89

Tableau 3: Nombre de données utilisées dans les analyses de données pour chaque métal.

Métal	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{6+}	Ni^{2+}
Total	31	25	33	18	23

Chaque article a été considéré comme indépendant en ce qui concerne les valeurs de pH, de T° , les concentrations initiales de métaux lourds, les sources d'adsorbant. En revanchent ils comprenaient les critères suivants :

- Un système monométallique d'adsorption.
- Adsorbant naturel.
- Isotherme d'adsorption de type Langmuir.
- Cinétique d'adsorption selon un modèle de pseudo-second ordre.
- pH et température optimums.

IV.3.3 Eléments traces métalliques étudiés

Les éléments traces métalliques étudiés sont séparés en deux catégories par rapport à leur caractère essentiel ou non pour les êtres vivants. En effet, ils peuvent s'avérer :

- Indispensable, au déroulement des processus biologiques, c'est le cas du Cuivre, du Nickel et du Chrome. Dans ce cas, leurs concentrations dans les organismes doivent

répondre aux besoins métaboliques de ces derniers. Dans le cas contraire, une carence ou un excès de ces éléments essentiels peut introduire des effets délétères.

- D'autres ne sont pas nécessaires à la vie, et peuvent être même préjudiciables c'est le cas du Plomb et du cadmium (CASAS, 2005).

Tableau 4 : Articles de recherche consultés sur l'adsorption des ETM par les adsorbants organiques marins.

Type d'adsorbant	Espèce	ETM étudié	Référence
Algues vertes	<i>Ulva lactuca</i>	Ni ²⁺	LONG J. et al. 2018
		Cd ²⁺ , Pb ²⁺	TUZEN M. et al. 2007
		Cd ²⁺	EL-MOSELHY M. et al. 2014 ; ASNAOUI H. et al. 2015
		Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺	IBRAHIM W.M. et al. 2016
	<i>Ulva fasciata</i>	Cu ²⁺	KUMAR Y.P. et al. 2006
	<i>Cladophora crispata</i>	Cu ²⁺	OZER A. et al. 2004
	<i>Enteromorpha sp.</i>	Cr ⁶⁺	RANGABHASHIYAM S. et al. 2016
	<i>Enteromorpha prolifera</i>	Ni ²⁺	ÖZER A. et al. 2008
		Cu ²⁺	ÖZER A. et al. 2009
	<i>Cladophora sp.</i>	Cu ²⁺ , Pb ²⁺	CHANG S.P. et al. 2011
		Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺	ELMACI A. et al. 2007
	<i>Cladophora calliceima</i>	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺	SINGH A. et al. 2007
	<i>Spirogyra sp</i>	Cu ²⁺ , Pb ²⁺	CHANG S.P. et al. 2011
		Pb ²⁺	GUPTA, V. K. et al. 2008
	<i>Spirogyra neglecta</i>	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺	SINGH A. et al. 2007
	<i>Sphaeroplea sp</i>	Cu ²⁺ , Ni ²⁺	SRINIVASA P. R et al. 2005

	<i>Pithophora sp</i>	Cu ²⁺ , Cr ⁶⁺ , Ni ²⁺	AJITHA P.J et al. 2007
	<i>Chara sp</i>	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺	ELMACI A. et al. 2007
	<i>Hydrodictyon reticulatum</i>	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺	SINGH A. et al. 2007
	<i>Caulerpa scalpelliformis</i>	Cd ²⁺	JAYAKUMAR V. et al. 2021
Algues brunes	<i>Sargassum sp</i>	Cd ²⁺	CRUZ, C. et al. 2004
	<i>Saragassum muticum</i>	Pb ²⁺	HANNACHI, Y. et al. 2020
		Cr ⁶⁺ , Ni ²⁺	BERMUDEZ, Y. G. et al. 2011
	<i>Sargassum glaucescens</i>	Ni ²⁺	PAHLAVANZADEH H. et al. 2009
	<i>Saragassum fusiforme</i>	Cd ²⁺	LEE M.G. et al. 2002
	<i>Saragassum fusiforme</i>	Cu ²⁺	SHENGMOU H. et al. 2015
	<i>Sargassum filipendula</i>	Cd ²⁺	DA COSTA, A. et al. 2007
	<i>Sargassum fluitans</i>	Pb ²⁺	HOLAN, Z. R. et VOLESKY, B.1994
	<i>Saragassum fulvellum</i>	Cd ²⁺	LEE M.G. et al. 2002
	<i>Sargassum wightii</i>	Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Cr ⁶⁺	KANNABIRAN K. et al. 2011
	<i>Sargassu milicifolium</i>	Pb ²⁺	TABARAKI R. et al. 2014
	<i>Sargassum latifolium</i>	Pb ²⁺ , Ni ²⁺	AL PROL E. et al. 2019
	<i>Sargassum tenerrimum</i>	Cr ⁶⁺	SOUDI M.R. et al. 2020
	<i>Sargassum polycystum</i>	Cd ²⁺	JAYAKUMAR V. et al. 2021
	<i>Ascophyllum nodosum</i>	Pb ²⁺	HOLAN, Z. R. et VOLESKY, B.1994

	Cd ²⁺	LODEIRO P. et al. 2005
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺	GONZALEZ F. et al. 2006
<i>Cystoseria indica</i>	Ni ²⁺	PAHLAVANZADEH H et al. 2009
<i>Cystoseira tamariscifolia</i>	Cr ⁶⁺	AINANE T. et al. 2019
<i>Cystoseira barbata</i>	Pb ²⁺	ALI, H. S. et al. 2020
<i>Undaria pinnatifida</i>	Cu ²⁺	LEE M.G. et al. 2002
	Cr ⁶⁺	JIA, C. G. et al. 2014
<i>Padina gymnospora</i>	Pb ²⁺	HOLAN, Z. R. et VOLESKY, B.1994
<i>Padina australis</i>	Ni ²⁺	PAHLAVANZADEH H. et al. 2009
<i>Fucus vesiculosus</i>	Pb ²⁺	HOLAN, Z. R. et VOLESKY, B.1994
<i>Fucus spiralis</i>	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺	GONZALEZ F., et al.2006
<i>Laminaria ochroleuca</i>	Cd ²⁺	LODEIRO P. et al. 2005
<i>Laminaria Japonica</i>	Cr ⁶⁺	JIA, C. G. et al. 2014
<i>Bifurcaria bifurcata</i>	Cd ²⁺	LODEIRO P. et al. 2005
	Cr ⁶⁺	AINANE T. et al 2019
<i>Nizmuddinia zanardini</i>	Ni ²⁺	PAHLAVANZADEH H. et al. 2009
<i>Pelvetiaca niculata</i>	Cd ²⁺	LODEIRO P. et al. 2005
<i>Caulerpa racemosa</i>	Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Cr ⁶⁺	KANNABIRAN K. et al. 2011
<i>Dictyopteris polypodioides</i>	Cr ⁶⁺	BELATTMANIA, Z. et al. 2015
<i>Hydroclathrus clathratus</i>	Pb ²⁺	ALI, H. S. et al. 2020
<i>Gracilaria</i>	Ni ²⁺	ESMAEILI A., 2011
<i>Gracilaria corticata</i>	Cr ⁶⁺	KAVITHA, G. et al. 2016

Algues rouges		Cd ²⁺	NASAB, S. M. H. et al. 2017
	<i>Gracilaria lemaneiformis</i>	Cr ⁶⁺	JIA, C. G. et al. 2014
	<i>Gracilaria changii</i>	Cu ²⁺ , Pb ²⁺	ISAM, M. et al. 2019
	<i>Gracilaria caudata</i>	Ni ²⁺	BERMUDEZ, Y. G. et al. 2011
	<i>Chondrus crispus</i>	Pb ²⁺	HOLAN, Z. R. et VOLESKY, B.1994
		Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺	GONZALEZ F. et al. 2006
	<i>Porphyra haitanensis</i>	Cr ⁶⁺	JIA, C. G. et al. 2014
	<i>Gigartina marginata</i>	Pb ²⁺	HOLAN, Z. R. et VOLESKY, B.1994
	<i>Asparagopsis armata</i>	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺	GONZALEZ F. et al. 2006
	<i>Ceramium virgatum</i>	Cr ⁶⁺	SARI, A. et TUZEN, M. 2008
	<i>Pterocladia capillacea,</i> <i>Jania rubens,</i> <i>Corallina mediterranea,</i> <i>Galaxaura oblongata</i>	Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Wael M. I. 2011
	<i>Palmaria palmata</i>	Cu ²⁺	LI Y. et al. 2011
	<i>Hypnea sciformis</i>	Cd ²⁺	JAYAKUMAR, V. et al. 2019
	Poissons	<i>Rutilus kutum</i>	Cu ²⁺
<i>Rutilus kutum</i>		Cu ²⁺	AHMADIFAR, Z. et al. 2018
<i>Dicentrarchus labrax</i>		Cu ²⁺	UZUNOGLU, D. et al. 2016
<i>Genyonemus lineatus</i>		Pb ²⁺	NKIKO, M. O. et al. 2013
<i>Aethaloper carogaa</i>		Ni ²⁺	DABIRI, S. et al. 2018
<i>Channa stricta</i>		Ni ²⁺	LOEKITOWATI, P. et al.

			2019
	<i>Oreochromis niloticus</i>	Cu ²⁺	ACHIENG, G. O 2020
	<i>Sardina pilchardus</i>	Cd ²⁺	JAAFAR, A. et al. 2021

IV.3.4 Méthode statistique utilisée dans l'étude

La capacité de sorption de la biomasse a été analysée à l'aide des valeurs de q_{max} (mg métal/g de biomasse) et en appliquant un diagramme de Tukey aussi appelé, boîte à pattes ou à moustaches, pour représenter cette série de données statistiques, de taille importante où les valeurs extrêmes ne sont pas essentielles (TUKEY, 1977). Un avantage supplémentaire de cet outil est qu'il permet de détecter des valeurs atypiques, c'est-à-dire des valeurs s'écartant du reste des données d'un groupe, ou des valeurs qui peuvent être erronées.

Le diagramme en boîtes à moustaches divise les données en quatre zones de fréquence égale (quartiles) de telle sorte que :

- Q1 : représente des valeurs de 25 % ou moins.
- Q2 : représente des valeurs jusqu'à 50 % (la médiane).
- Q3 : représente des valeurs jusqu'à 75 %.
- Q4 : représente des valeurs jusqu'à 100 % de Les données.

Les valeurs intermédiaires, supérieures à Q1 et inférieures à Q3, représentent 50 % des données et sont représentées par un encadré. Les deux autres zones (les valeurs les plus élevées et les plus basses) sont représentées par des segments verticaux (moustaches), qui émergent du haut et du bas de la boîte.

La moustache inférieure a une extrémité dans le premier quartile Q1 et la valeur de l'autre est donnée par le premier quartile moins 1,5 fois les valeurs aberrantes : $Q1 - 1,5 * (Q3 - Q1)$. La moustache supérieure s'étend de Q3 à $Q3 + 1,5 * (Q3 - Q1)$.

Le système considère les valeurs situées au-dessus de la moustache supérieure ou en dessous de la moustache inférieure comme atypiques et marque d'une croix les valeurs aberrantes séparées par plus de trois fois l'intervalle interquartile, le schéma suivant représente un exemple de la boîte à moustaches, qui contient deux valeurs atypiques car situées au-delà de la frontière haute (ROMERA *et al.*, 2006).

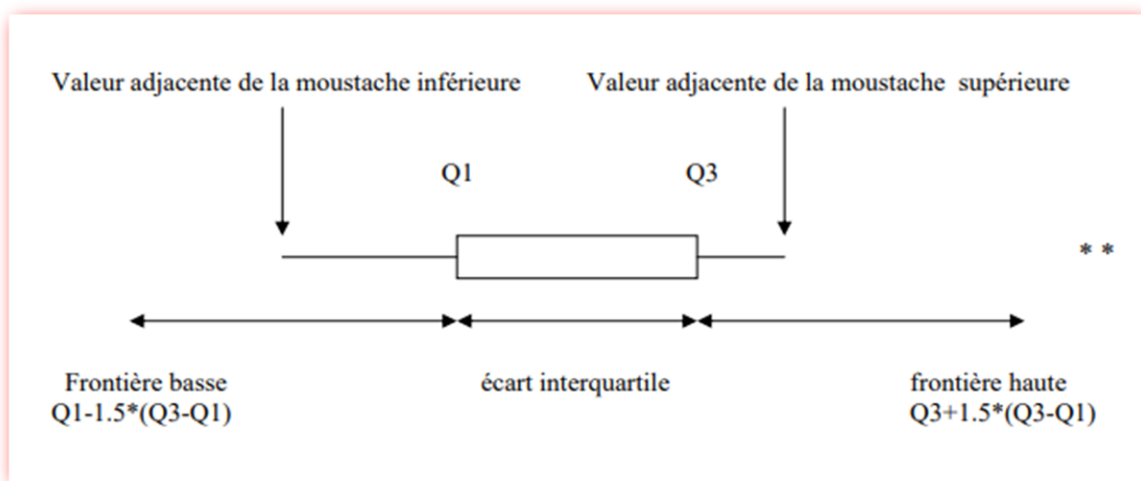


Figure 6: Boite à moustache avec ses différentes parties

IV.4 Etude de l'adsorption

IV.4.1 Analyse des valeurs d'adsorption maximale

- En premier lieu, nous avons fait une analyse de l'adsorption maximale q_{max} des ions métalliques par l'ensemble des organismes marins.

Tableau 4 : Résultats de calcul des éléments essentiels de diagrammes de la boite à moustache pour l'analyse de l'adsorption maximale q_{max} chez les organismes marins, (unité en mg/g).

	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{6+}	Ni^{2+}
	30,5	14,71	34,7	8,264	13,86
Minimum	1,82	6,506	0,171	0,921	0,276
Médiane	75	39,39	68,92	18,24	38,28
Maximum	226,9	269	272	196,1	216,1
Q3	95	61,7284	195	55,55	55,556
Moy	68,093	52,085	108,056	37,66	44,121
Fb	-66,25	-55,8176	-205,75	-62,665	-48,684
Fh	191,75	132,255	435,45	126,479	118,1

Fb : Frontière basse.

Fh : Frontière haute.

IV.4.1.2 Analyse du diagramme à boîte

Le tableau 5 présente les paramètres de la boîte à moustache pour l'étude de l'adsorption maximale q_{max} (mg/g) des cinq ions métalliques par 89 biosorbants marins considérés 40 espèces d'algues brunes, 23 espèces d'algue vertes, 18 espèces d'algues rouges et 8 espèces de poisson.

Pour l'ion Cd^{2+} , la médiane est égale à 75 (mg/g), le premier quartile de l'adsorption de l'ion métallique se situe entre 1.82 et 30.5 (mg/g), la moitié des valeurs de q_{max} se situe entre 30 et 95 (mg/g) et le dernier quartile se situe entre 95 et 226,9 (mg/g). Une valeur est atypique si elle est située au-dessus de la moustache supérieure (frontière haute), donc au-dessus de 191,75 (mg/g) ou en-dessous de la moustache inférieure (frontière basse) c'est-à-dire -66,25 (mg/g). Dans ce cas une seule valeur est atypique car elle est située au-delà de la frontière haute c'est-à-dire au-delà de 191,75 (mg/g).

Dans le cas de Cu^{2+} , la médiane est égale à 39,39 (mg/g), le quart faible de l'adsorption de l'ion métallique se situe entre 6,506 et 14.71 (mg/g), la moitié des valeurs de q_{max} se situe entre 14.71 et 61,7284 (mg/g) et le dernier quart se situe entre 61,7284 et 269 (mg/g). Une valeur est atypique si elle est située au-dessus de la moustache supérieure (frontière haute), donc au-dessus de 132,255 (mg/g) ou en-dessous de la moustache inférieure (frontière basse) c'est-à-dire -55,8176 (mg/g). Deux valeurs sont atypiques car elles sont situées au-delà de la frontière haute c'est-à-dire au-delà de 132,255 (mg/g).

Pour le Pb^{2+} , la médiane est égale à 68,92 (mg/g), le premier quartile de l'adsorption de l'ion métallique se situe entre 0,171 et 34.7 (mg/g), la moitié des valeurs de q_{max} se situe entre 34,7 et 195 (mg/g) et le dernier quartile se situe entre 195 et 272 (mg/g). Une valeur est atypique si elle est située au-delà de la moustache supérieure (frontière haute), donc au-dessus de 435,45 (mg/g) ou en-dessous de la moustache inférieure (frontière basse) c'est-à-dire -205,75 (mg/g). Dans ce cas toutes les valeurs sont typiques car il n'y a pas de valeur située au-dessus de la frontière haute 435,45 (mg/g), comme il n'y a pas de valeur située au-dessous de la frontière basse -205,75(mg/g).

Pour le Cr^{6+} , la médiane est égale à 18,24 (mg/g), le premier quartile de l'adsorption de l'ion métallique se situe entre 0.921 et 8.264 (mg/g), la moitié des valeurs de q_{max} se situe entre 8,264 et 55.55 (mg/g) et le dernier quartile se situe entre 55.55 et 196,1 (mg/g). Une valeur est atypique si elle est située au-dessus de la moustache supérieure (frontière haute),

donc au-dessus de 126,479 (mg/g) ou en-dessous de la moustache inférieure (frontière basse) c'est-à-dire -62,665 (mg/g). Une seule valeur est atypique car elle est située au-delà de la frontière haute c'est-à-dire au-delà de 126,479 (mg/g).

Dans le cas de Ni^{2+} , la médiane est égale à 38,28 (mg/g), le quart faible de l'adsorption de l'ion métallique se situe entre 0,276 et 13,86 (mg/g), la moitié des valeurs de q_{max} se situe entre 13,86 et 55,556 (mg/g) et le dernier quartile se situe entre 55,556 et 216,1 (mg/g). Une valeur est atypique si elle est située au-dessus de la moustache supérieure (frontière haute), donc au-dessus de 118,1 (mg/g) ou en-dessous de la moustache inférieure (frontière basse) c'est-à-dire -48,684 (mg/g). Dans ce cas une seule valeur est atypique car elle est située au-delà de la frontière haute c'est-à-dire au-delà de 118,1(mg/g).

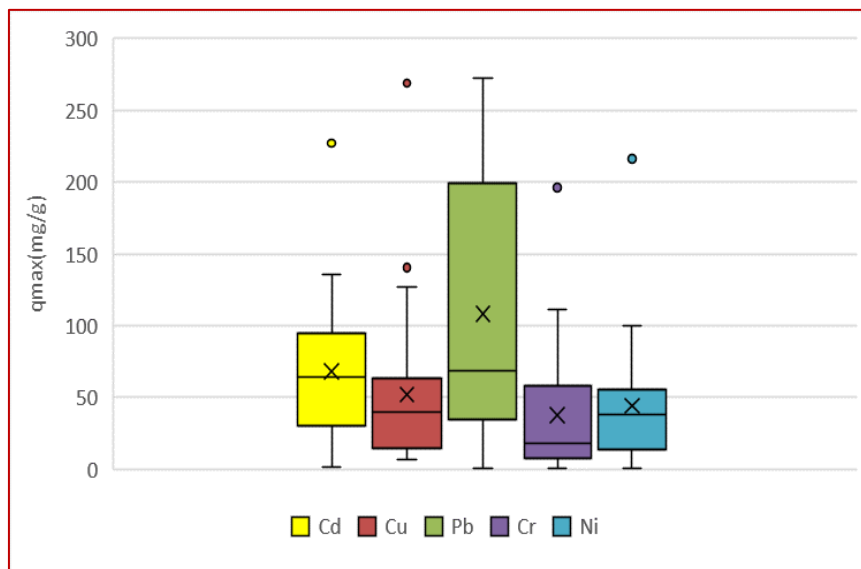


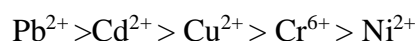
Figure 7: Diagramme d'analyse de l'adsorption maximale des ETM pour l'ensemble des organismes marins étudiés.

Le diagramme globale d'analyse représente les valeurs de l'adsorption maximale q_{max} des ions métalliques par l'ensemble des organismes marins, les données sont symétriques à l'exception des deux valeurs atypiques présentées dans le cas de l'ion Cu^{2+} et une seule valeur atypiques pour chacun de Cd^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , ça pourrait être dû aux conditions expérimentaux différents.

D'après le diagramme, on remarque que 75% des valeurs q_{max} de l'ion métallique Pb^{2+} inférieures à 200 (mg/g), tandis que les autres ions métalliques n'atteignent pas cette valeur. Cela indique que l'adsorption du Pb^{2+} est plus performante que celle des autres métaux.

Cette différence de comportement peut être justifiée par : la nature de la biomasse (l'adsorbant), des paramètres physico-chimiques de la solution utilisée (pH, température) et bien sûr, sur les propriétés des métaux et leur variété de formes chimiques (**MEHTA et GAUR, 2005**).

Nous avons remarqué aussi que Pb^{2+} est le plus adsorbé, suivi du Cd^{2+} , puis du Cu^{2+} , ensuite du Cr^{6+} et en fin du Ni^{2+} . En classant ces ions métalliques par ordre décroissant selon leur adsorption maximale on écrit :



- En deuxième lieu, nous avons fait une comparaison entre l'adsorption des ETM par types d'adsorbants marins (Ecailles de poisson et algues).

Ecailles de poisson

Tableau 5 : Résultats de calcul des éléments essentiels de diagrammes de la boîte à moustache pour l'analyse de l'adsorption maximale q_{max} chez les écailles de poisson, (unité en mg/g).

	Cu²⁺
Q1	39,39
Minimum	39,39
Médiane	65,829
Maximum	127,161
Q3	69,93
Moy	74,552
Fb	-6,42
Fh	115,74

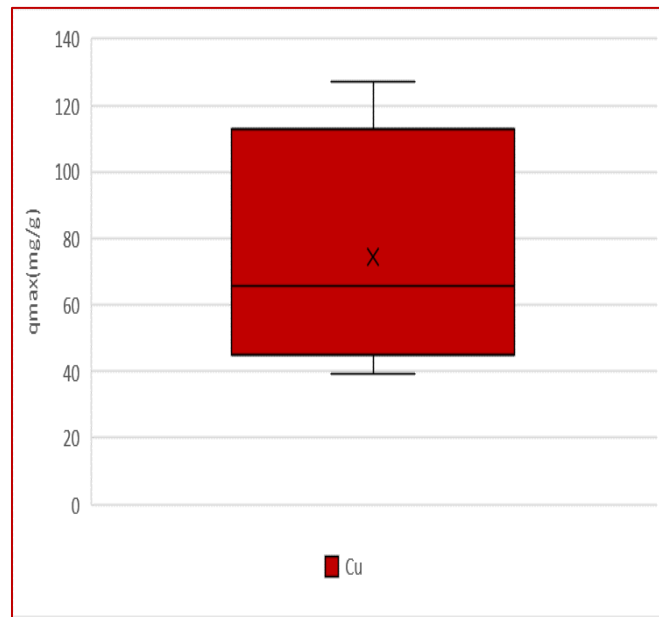


Figure 8: Diagramme d'analyse de l'adsorption maximale des ETM pour les écailles de poisson

Le diagramme d'analyse représente les valeurs de l'adsorption maximale q_{max} par les écailles de poisson pour l'ion métallique Cu^{2+} seulement, à cause du manque de données, un nombre minimal d'espèces de poisson ont pu être étudiés (8 espèces).

Plusieurs travaux ont rapporté l'utilité des écailles de poisson comme adsorbants dans l'élimination des ions cuivre des solutions aqueuses et des ions métalliques des eaux usées (HUANG, 2007 ; VILLANUEVA-E *et al.*, 2001).

Nous avons remarqué, un nombre très faible de données pour le Cd^{2+} et le Ni^{2+} et une absence d'espèces adsorbantes pour le Pb^{2+} et le Cr^{6+} à cause du manque de données, mais vu que les études sur les poissons sont beaucoup moins fréquentes que les algues, nous avons été dans l'obligation de considérer ces résultats comme purement illustratifs.

IV.4.1.4 Ensemble des algues

Tableau 6: Résultats de calcul des éléments essentiels de diagrammes de la boîte à moustache pour l'analyse de l'adsorption maximale q_{max} chez les algues, (unité en mg/g).

	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{6+}	Ni^{2+}
Q1	30,5	14,28	34,7	8,264	16,75
Minimum	1,82	6,506	0,171	0,921	0,276
Médiane	68,05	26,88	68,92	18,24	38,28
Maximum	226,9	269	272	196,1	216.1
Q3	95	57,5	195	55.55	55,556
Moy	68,627	47,806	108,056	37,66	45,675
Fb	-66,25	-50,55	-205,75	-62,665	-41,459
Fh	191,75	122,33	435,45	126,479	113,765

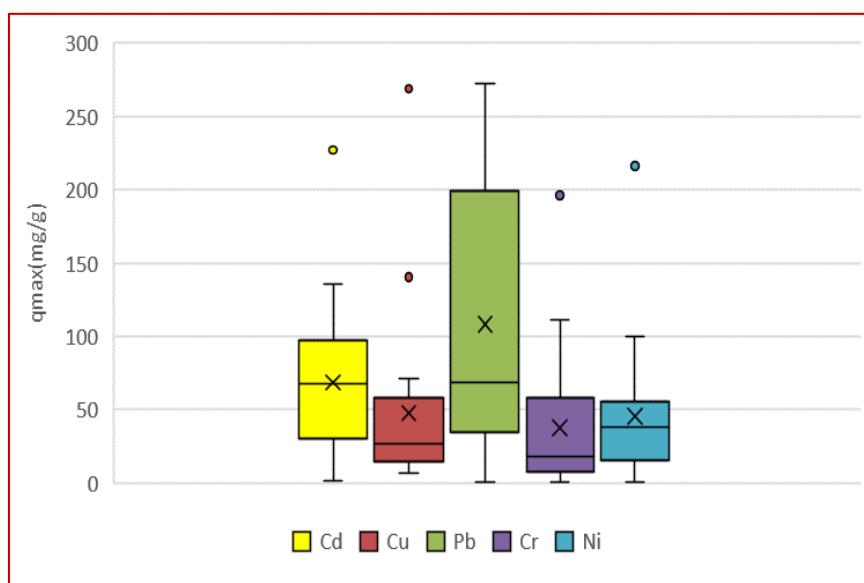


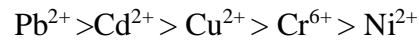
Figure 9: Diagramme d'analyse de l'adsorption des ETM pour l'ensemble des algues.

Le diagramme d'analyse représente les valeurs de l'adsorption maximale q_{max} des ions métalliques par l'ensemble des algues, avons remarqué que les meilleurs résultats de la

Chapitre IV : Etude de la biosorption des ETM par les adsorbants organiques marins

capacité d'adsorption sont toujours marqués par le Pb^{2+} en outre, il représente le seul métal qui ne contient pas de valeur atypique.

Les ions métalliques peuvent être classés par rapport à leur adsorption maximale comme suit :



- Afin de comparer les données disponibles pour différents types d'algues, les valeurs de la capacité d'adsorption q_{max} doivent être considérées au sein de chaque groupe (algues vertes, rouges et brunes) comme indiqué dans l'analyse ci-après :

IV.4.1.5 Algues vertes

Tableau 7 : Résultats de calcul des éléments essentiels de diagrammes de la boîte à moustache pour l'analyse de l'adsorption maximale q_{max} chez les algues vertes, (unité en mg/g).

	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{6+}	Ni^{2+}
Q1	7,2	14,28	34,7	5,347	13,86
Minimum	1,82	6,506	23,25	5,032	7,67
Médiane	28,51	26,88	54,11	14,7	26,3
Maximum	111,11	140	151,57	111,11	216,1
Q3	29,2	57,14	90,19	55,55	65,35
Moy	34,748	38,597	63,227	38,34	55,12
Fb	-25,8	-50,01	-48,535	-69,957	-63,375
Fh	62,2	121,43	173,425	130,854	142,585

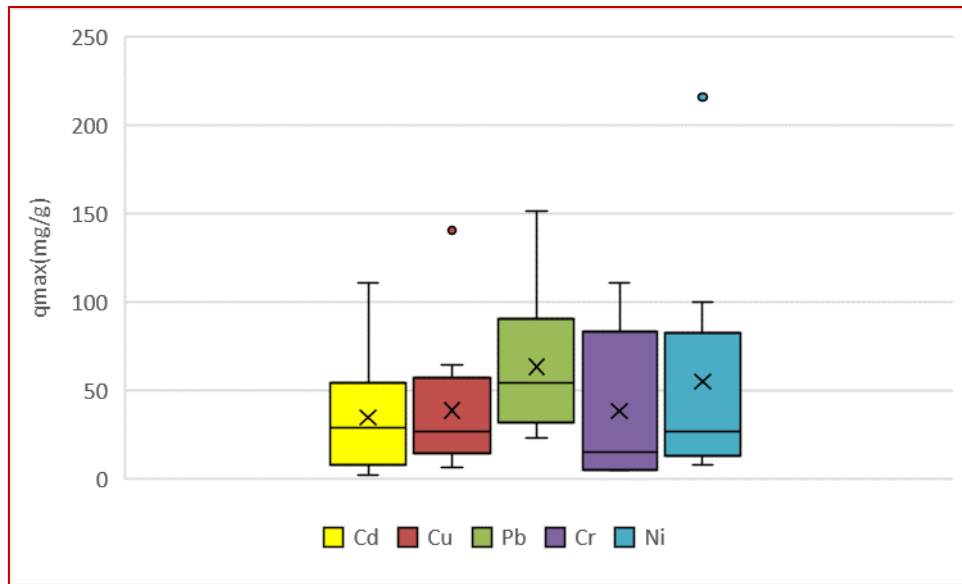


Figure 10: Diagramme d'analyse de l'adsorption maximale des ETM pour les algues vertes.

D'après le diagramme d'analyse qui représente les valeurs de l'adsorption maximale q_{max} des ions métalliques par les algues vertes, nous avons observé que les données sont symétriques à l'exception d'une seule valeur atypique dans le cas de chacun de Cu^{2+} et Ni^{2+} .

Nous avons observé aussi que Pb^{2+} est le plus adsorbé, suivi de Cr^{6+} , puis de Cd^{2+} , ensuite de Ni^{2+} et à la fin de Cu^{2+} . En mettant ces ions métalliques en ordre décroissant selon leur adsorption maximale on écrit :



IV.4.1.6 Algues rouges

Tableau 8 : Résultats de calcul des éléments essentiels de diagrammes de la boîte à moustache pour l'analyse de l'adsorption maximale q_{max} chez les algues rouges, (unité en mg/g).

	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{6+}	Ni^{2+}
Q1	32,3	12,7	34,1	4,982	1.386
Minimum	30,5	12,7	25	4,982	1,386
Médiane	69,65	21,285	63,7	18,26	27,15
Maximum	226,9	40,5	204,1	26,5	50,1
Q3	85,5	21,3	88,6	26,32	37,2
Moy	81,686	23,942	85,365	17	26,446
Fb	-47,5	-0,2	-47,65	-27,025	-52,335
Fh	165,3	34,2	170,35	58,327	90,921

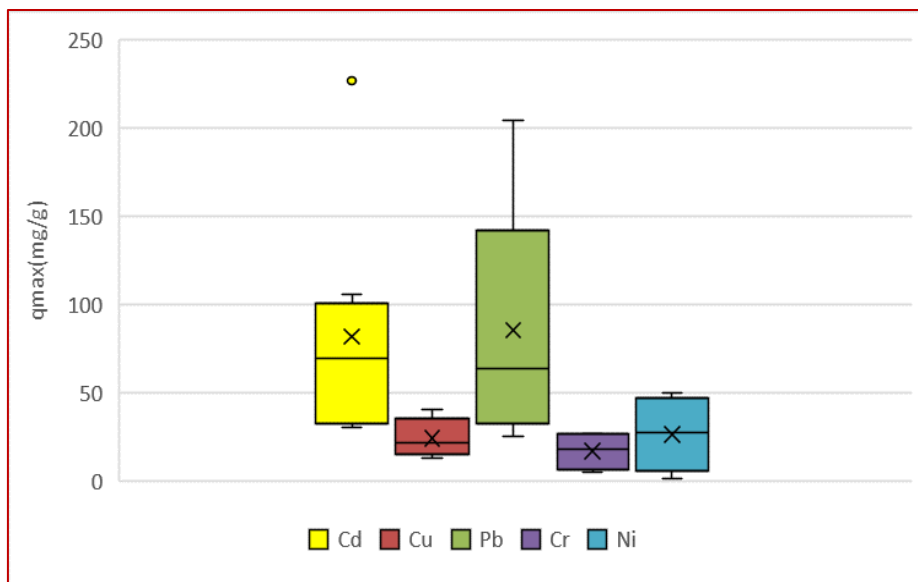


Figure 11: Diagramme d'analyse de l'adsorption maximale des ETM pour les algues rouges.

Le diagramme d'analyse représente les valeurs de l'adsorption maximale q_{max} des ions métalliques par les algues rouges. Toutes les données sont symétriques, tandis que le Cd^{2+} possède une seule valeur atypique.

Nous avons observé que le Pb^{2+} est le plus retenu des ions métalliques, suivi du Cd^{2+} , puis du Ni^{2+} , ensuite du Cu^{2+} et à la fin du Cr^{6+} .

Selon le diagramme d'analyse, le classement de la biosorption des ions métalliques (selon q_{max}) s'effectue de la manière suivante :



IV.4.1.7 Algues brunes

Tableau 9 : Résultats de calcul des éléments essentiels de diagrammes de la boîte à moustache pour l'analyse de l'adsorption maximale q_{max} chez les algues brunes, (unité en mg/g).

	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{6+}	Ni^{2+}
Q1	64	7,69	40,11	10,31	27,027
Minimum	10,04	7,69	0,171	0,921	0,276
Médiane	77	64,8	191,35	21,78	50
Maximum	136	269	272	196,1	75,6
Q3	113,9	70,9	238	65,96	55,556
Moy	80,524	101,5975	154,663	46,469	44,66
Fb	-10,85	-87,125	-256,725	-73,165	-15,7665
Fh	138,85	102,505	336,945	93,785	69,8205

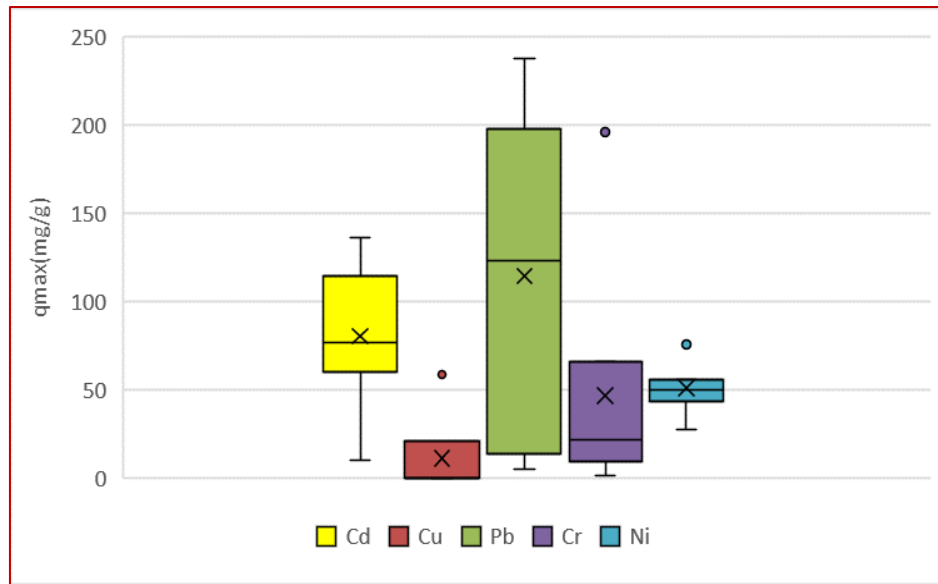


Figure 12: Diagramme d'analyse de l'adsorption maximale des ETM pour les algues brunes.

Le diagramme d'analyse représente les valeurs de l'adsorption maximale q_{max} des ions métalliques par les algues brunes. Nous avons remarqué que les meilleurs résultats de la capacité d'adsorption sont toujours marqués par le Pb^{2+} , il représente avec le Cd^{2+} les seuls métaux qui ne possèdent pas de valeur atypique.

La biosorption du Pb^{2+} est la plus performante pour les algues brunes, suivie du Cd^{2+} , puis du Cu^{2+} , ensuite du Cr^{6+} , et à la fin du Ni^{2+} .

La bonne rétention due à la présence des alginates, qui existent dans la paroi cellulaire des algues brunes et dans la substance intercellulaire, ils ont une adsorption plus élevée de cations divalents (par exemple, Pb^{2+} (**HE et CHEN, 2014**)).

Ces résultats sont en accord avec ceux de ROMERA *et al* (2006), qui ont trouvé que le plomb présente la meilleure adsorption. Ceci suggère que l'absorption des métaux dépend non seulement de la nature de la biomasse (groupes fonctionnels, structure, porosité et perméabilité) mais aussi des paramètres physico-chimiques de la solution utilisée (pH, température, présence de différents cations et anions, force ionique) et, bien sûr, les propriétés des métaux et leur divers formes chimiques (**MEHTA et GAUR, 2005 ; SHIEWER et WONG, 2000**).

Chapitre IV : Etude de la biosorption des ETM par les adsorbants organiques marins

En mettant ces ions métalliques en ordre décroissant selon leur adsorption maximale on écrit :



Ces résultats sont conformes avec ceux de WEI DAI *et al* (2020) qui ont rapporté que l'ordre d'élimination des métaux par les algues brunes était $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{6+}$, et KYZAS *et al* (2015) qui ont classé les ions métalliques selon l'ordre d'élimination par *Hizikia fusiformis* (algues brunes sous formes brutes et modifiées) comme suit : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Tableau 10 : Valeurs moyennes des adsorptions maximales q_{max} de chaque ion métallique pour les quatre types d'adsorbants étudiés, (unité en mg/g).

	Algues brunes	Algues vertes	Algues rouges	Poissons
Cd^{2+}	80.52	17.39	60.94	/
Cu^{2+}	45.79	30.11	18.42	57.01
Pb^{2+}	154.66	53.41	52.74	/
Cr^{6+}	27.76	38.34	17	/
Ni^{2+}	40.24	34.99	26.44	/

Les résultats de tableau 11 sont présentés sous forme d'un histogramme (figure 13).

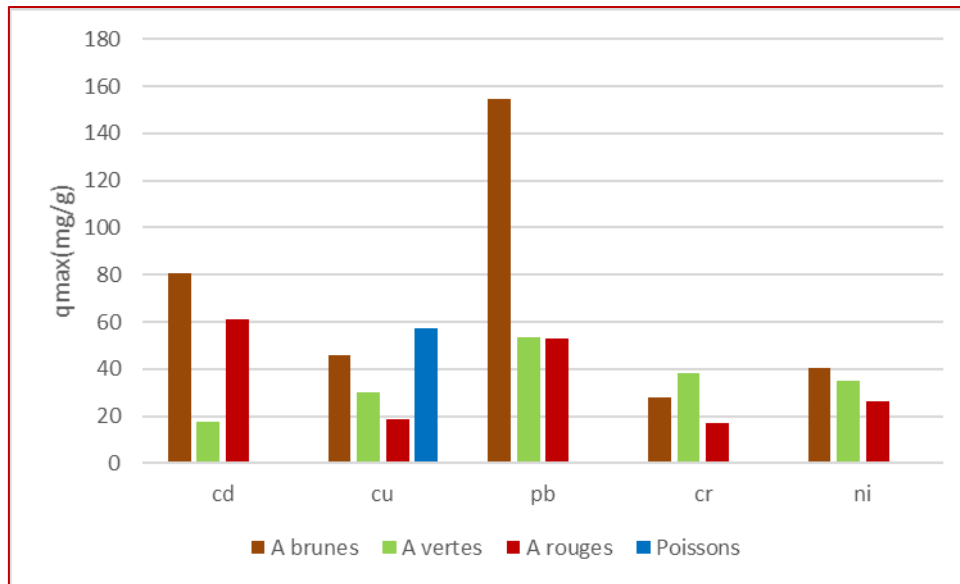


Figure 13: Comparaison des valeurs moyennes de la capacité d'adsorption maximale q_{max} de chaque ion métallique par les quatre types de biosorbants considérés

D'après la figure précédente, on remarque que l'ion Pb^{+2} marque un maximum d'adsorption par rapport aux autres ions métalliques, dans les différents embranchements d'algues, en particulier les algues brunes qui atteignent d'une valeur moyenne de q_{max} proche de 160 (mg/g).

D'autre part, les performances de récupération des métaux par les algues rouges sont les plus faibles pour le Cr^{6+} que sa valeur moyenne de q_{max} ne dépassent pas 27,76 (mg/g).

Par rapport au Cd^{2+} , au Cu^{2+} et au Ni^{2+} leurs adsorption par les algues brunes a été moyenne avec des valeurs proches (40.24 mg/g pour Ni^{2+} et 45.79 mg/g pour Cu^{2+} , et 80.52 mg/g pour le Cd^{2+})

Tandis que, la valeur moyenne de q_{max} pour le Cr^{6+} a été plus élevée chez les algues vertes par rapport aux algues brunes.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec les algues brunes, suivies des algues vertes et des algues rouges avec la capacité de sorption moyenne inférieure, les adsorbants étudiés peuvent être classés selon leur capacité d'adsorption moyennes des métaux lourds comme suit:

Algues brunes > algues vertes > algues rouges > écailles de poisson.

La comparaison nous a montré que nos résultats sont conformes à ceux de :

- ROMERA *et al.* (2006), qui ont considéré que les meilleurs résultats sont obtenus avec les algues brunes, suivies des algues vertes, et les algues rouges avec la capacité de sorption la plus faible. Ces différences peuvent être attribuées à la fois aux conditions expérimentales de chaque travail (METHA et GAUR, 2005) et à la composition chimique des parois cellulaires correspondantes (GRAHAM et WILCOX, 1998).

Les parois cellulaires des algues brunes (Phaeophyta) contiennent généralement trois composants : la cellulose, le support structurel ; l'acide alginique, un polymère des acides mannuronique et guluronique (M et G) et les sels correspondants de sodium, potassium, magnésium et calcium ; et les polysaccharides sulfatés (matrice fucoïdane). Les algues rouges (Rhodophyta) contiennent également de la cellulose, mais leur intérêt en lien avec la biosorption réside dans la présence de polysaccharides sulfatés constitués de galactanes (agar et carraghénates). Les algues vertes (Chlorophyta) sont principalement constituées de cellulose et un pourcentage élevé de la paroi cellulaire est constitué de protéines liées à des polysaccharides pour former des glycoprotéines (ROMERA, 2006).

- WEI DAI *et al.* (2020), les algues brunes présentaient des performances d'adsorption de métaux lourds considérablement plus élevées que les autres embranchements d'algues. En tant que corps végétal multicellulaire, la couche superficielle d'algues dans ce phylum a une grande surface de contact avec l'eau environnante, ce qui est favorable à l'adsorption des métaux lourds. De plus, le fucoïdane présent dans les parois cellulaires forme du mucus à la surface de la plante et favorise l'adsorption des métaux lourds par complication avec des polysaccharides. Les algues brunes contiennent également une petite vacuole acide unique qui fournit un environnement propice à la fixation des métaux lourds (DAVIS *et al.*, 2003).

Il existe également une certaine variabilité dans les résultats lorsque différentes algues brunes sont comparées pour le même métal. Certaines algues présentent une bonne adsorption d'un métal donné, tandis que d'autres sont moins efficaces, bien que cette variation puisse également être due à des conditions expérimentales variables dans différentes études.

En basant sur l'analyse de (tableau 2), nous avons fait une comparaison entre les espèces des algues brunes :

- Les algues brunes les plus utilisées, le genre (*Sargassum*).
- Les « Sargasses » peuvent être considérées comme étant des biosorbants algaux les plus efficaces en matière d'élimination des ions métalliques.
- La meilleure espèce adsorbante de l'ion Pb^{6+} est (*Ascophyllum nodosum*) avec une capacité d'adsorption q_{max} : 272 mg/g.
- (*Sargassum latifolium*) compte le moins de fixation vis à vis du plomb par rapport aux autres algues contrairement à ROMERA et al (2006) qui ont rapporté (*Padina gymnospora*) la moins fixatrice de toutes les algues vis-à-vis du Pb^{2+} .
- Le Cd^{2+} est plus adsorbé par l'espèce (*Sargassum filipendula*) avec une capacité d'adsorption q_{max} : 136 mg/g.
- Le Cu^{2+} est mieux adsorbé par l'espèce (*Undaria pinnatifida*) avec une capacité d'adsorption q_{max} égale à 269mg/g.
- Le Cr^{6+} et le Ni^{2+} sont plus adsorbés par l'espèce (*Saragassum muticum*) avec des capacités d'adsorption q_{max} respectives de : 196.1 et 75.6 mg/g.

IV.5 Conclusion

- D'après l'analyse statistique des données de la documentation prise, nous avons trouvé que le plomb présente la meilleure adsorption, par contre, le Nickel et le Chrome présentent en général une moins bonne récupération par les organismes marins.
- L'espèce d'algue brune (*Ascophyllum nodosum*) est le meilleur adsorbant pour le plomb parmi tous les adsorbants marins, et (*Padina gymnospora*) est l'espèce qui présente la plus faible capacité d'adsorption pour le plomb.
- Les données disponibles sur l'adsorption en utilisant les poissons sont très pauvres par rapport aux algues.

Conclusion Générale

Cette étude a clairement démontré la performance de biosorption de quatre types d'adsorbants organiques marins différents (algues brunes, algues vertes, algues rouges et écailles de poisson) pour l'élimination des éléments traces métalliques.

Les algues marines ont fait l'objet de nombreuses études de biosorption et leur excellente capacité de fixation des métaux est largement reconnue, particulièrement les algues brunes grâce à leurs principaux constituants de la paroi cellulaire, qui sont la cellulose, en tant que squelette fibreux, et l'alginate et le fucoïdane qui constituent la matrice amorphe, et le mucilage extracellulaire (LEE, 1980).

D'autre part, les déchets biologiques des écailles de poisson représentent un précurseur matériel approprié pour l'hydroxyapatite magnétique. Ce biocomposite peut être utilisé comme un outil efficace et rapide pour éliminer les ions cuivre et zinc des ressources en eau. En effet, les écailles de poisson sont devenues des adsorbants alternatifs dans l'adsorption des métaux lourds à partir de solutions aqueuses au cours des dernières années, cela pourrait être attribué à son offre abondante, à son faible coût et à sa composition importante. (ELMI *et al.*, 2018; UZUNOGL et ÖZER, 2016).

Les résultats de l'étude statistique nous ont permis de déduire que :

- Les algues brunes se distinguent des autres adsorbants étudiés par leur bonne capacité d'adsorption des ions métalliques considérés, ceci en raison de la présence d'alginate dans leur constitution, assurant la rétention des ETM (KUYUCAK et VOLESKY, 1989).
- Tel est le cas pour les « Sargasses » qui peuvent être considérées comme étant des biosorbants algaux les plus efficaces en matière d'élimination des ions métalliques de la solution aqueuse, grâce à leur capacité d'adsorption élevée, probablement assurée par leur teneur remarquable en alginate (METHA, 2005).
- L'ion Pb^{+2} marque un maximum d'adsorption par rapport aux autres ions métalliques, dans les différents embranchements d'algues.
- Le nombre des travaux de recherche effectués sur l'adsorption des ETM par les écailles de poissons par rapport aux algues est très peu.

Conclusion Générale

D'autres études peuvent être également nécessaires pour évaluer si les algues prétraitées peuvent améliorer l'adsorption des métaux lourds, ces études contribueront davantage à une base scientifique solide pour le traitement futur de l'eau contaminée par des métaux lourds.

Les adsorbants marins sont facilement disponibles et peu coûteux, par conséquent, l'élimination des ions de métaux lourds à l'aide de ces adsorbants devrait susciter un regain d'intérêt dans un avenir proche. L'adsorption algale pour le traitement des eaux contaminées par des métaux lourds peut servir comme alternative pour remplacer le charbon actif, qui a été jusqu'à présent l'adsorbant le plus utilisé, mais il est coûteux à utiliser à grande échelle.

Même si les études ont progressé sur l'adsorption des métaux lourds par les écailles de poisson, de nombreuses lacunes dans les connaissances demeurent, les futurs travaux devront mettre l'accent sur ces adsorbants.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

-A-

ACHIENG G. et SHIKUKU V (2020). Adsorption of copper ions from water onto fish scales derived biochar: Isothermal perspectives. Vol 11, P.P. 1816–1827.

ADRIAN J. et POTUS J et al (2003). La science alimentaire de A à Z. 3^{éd}, Paris : Lavoisier. 409 P.

ADRIANO D.-C (1986). Trace elements in terrestrial environment; New York : Springer Verlage, 45 P.

AHMADIFAR Z. et al (2018). Characterization, preparation, and uses of nanomagnetic Fe₃O₄ impregnated onto fish scale as more efficient adsorbent for Cu²⁺ ion adsorption. *Environ. Sci. Pollut. Res*, Vol 25 : P.P. 19687-19700.

AINANE T (2011). Valorisation de la biomasse algale du Maroc : Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*. Thèse de doctorat. Spécialité : Chimie. Maroc : Faculté des Sciences Ben M'Sik. 184 P.

AJITHA P.-J. et SRINIVASA R.-P et al (2007). Biosorption of chromium (VI), Nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solutions using *Pithophora* algae. *Toxicol. Environ. Chem*, Vol 89 : P.P. 421-442.

ALI H.-S (2020). Biosorption of pb²⁺ and cr³⁺ ions from aqueous solution by two brown marine macroalgae: An equilibrium and kinetic study. *Desalin. Water Treat*, Vol 206: P.P. 250-262.

ALI H.-S (2018). What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term “heavy metals”—proposal of a comprehensive definition. *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vol 100 (1-2) : P.P. 6-19.

ALLOWAY B.-J (1995). Heavy metals in soils. *Chapman & Hall*, London: 368 P.

ASNAOUI H. et KHALIS M et al (2015). (Study of the equilibrium of uptake and biosorption Of cadmium (II) by algae marine *ulva lactuca*) Etude des équilibres d'absorption ET biosorption du cadmium (II) Par des algues marines *ulva- lactuca*. *J. Mater. Environ. Sci*. Vol 6 : P.P. 1907-1913.

AZIMI A. et AZARI A et al (2017). Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: P.P. 37-59.

AZZOUG S (1995). Dialyse de donnan de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG, Thèse de Magister. Alger : U.S.T.H.B (1995).

-B-

BAIZE D (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA Editions, Paris : 408P.

BAIZE D et TERCE M, (2002). Les Éléments Traces Métalliques dans les Sols – Approches Fonctionnelles et Spatiales, France, Paris : INRA Éditions. P.P. 570.

BAMGBOSE J.P et ADEWUYI S et al (2010). Adsorption kinetics of cadmium and lead by chitosan. *Afr. J. Biotechnol*, Vol 9 : P.P. 25-60.

BAYRAMOGLU G et BEKTAS S. et al (2003). Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*. *J. Hazard. Mater.* Vol 101, PP 285–300.

BELATTMANIA Z. et CHIARA C et al (2013). Heavy metals concentrations in fish and shellfish from eastern Mediterranean Sea: consumption advisories. *Food Chem Toxicol*, Vol 53 : pp 33-7.

BERTOZZINI F. (2001). Technologie culinaire marchandises. Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse. Spécialité : sciences alimentaires. France.

BERRABAH Y. et BAKRETI I (2018). Contribution à l'étude de quelques paramètres biochimiques et éco-toxicologiques d'une Algue brune : *Cystoseira stricta*. Mémoire de master. Université Abdelhamid Ibn Badis. Spécialité : Hydrobiologie marine et continentale. Mostaganem : 71 p.

BERMUDEZ Y et al (2011). Nickel biosorption using *Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum*. *Chem. Eng. J*, Vol 166 : pp 122-131.

BERMUDEZ G. et al (2012). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization. *Chemical Engineering Journal*, Vol 183 : pp 68-76.

BHATTACHARYA A.-K et al (2008). Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. *Chem. Eng. J.*, Vol 137 : pp 529-541.

BISSON M. et al (2003). Plomb et ses dérivés : 90p.

BISSON M. et al (2011). Cadmium et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques INERIS, 82p.

BOUSSAHEL R (2001). Recherche et dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination. Thèse de doctorat. Université de Limoges. Spécialité : Chimie et microbiologie de l'eau. France.

-C-

CALDER P.-C (2004). Fatty acids and cardiovascular disease: evidence explained and mechanisms explored. *Clin Sci*, Vol 107(1) : 11 p.

CASAS S (2005). Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd et Zn) chez la moule, *mytilusgalloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse doctorat. Océanologie biologique. Université du Sud Toulon Var. France : 314p.

CAYLA M (1995). Découvrez des algues propriétés application recette. Edition Chiron: 94 p.

CHAKRABORTY R. et al (2020). Adsorption of hazardous chromium (VI) ions from aqueous solutions using modified sawdust: kinetics, isotherm and thermodynamic modelling. *Int. J. Environ. Anal. Chem*, 38 p.

CHOUIKHI A (2013). Les applications potentielles des macro-algues marines et les activités pharmacologiques de leurs métabolites. International Congress of the Populations and Animal Communities Dynamics and Biodiversity of the terrestrial and aquatic Ecosystems. Algeria : 40 p.

CHANG S.-P. et al (2011). The biosorption of heavy metals from aqueous solution by *Spirogyra* and *Cladophora* filamentous macroalgae. *Bioresour. Technol*, Vol 102 : pp 5297-5304.

CHEUK W. et al (2008). Cytotoxicities and induction of metallothionein (MT) and metal regulatory element (MRE)-binding transcription factor-1 (MTF-1) messenger RNA levels in the zebrafish (*Danio rerio*) ZFL and SJD cell lines after exposure to various metal ions. *Aquatic Toxicology*, Vol 89(2) : pp103-112.

CHIFFOLEAU J.-F (2004). La contamination métallique. FRANCE. Ed. Ifremer : 39p.

CHITOUR C.-E (1992). Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger.

CHOWDHURY S. et al (2016). Heavy metals in drinking water: occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of the Total Environment*, Vol 569-570 : pp 476-488.

COHEN I. et Neori A (1991). Ulva lactuca biofilters for marine fishpond effluents I. Ammonia uptake Kinetics and nitrogen content. *Bot. Mar*, Vol 34 : pp 475-482.

COPAT C. et al. (2013). Heavy metal concentrations in fish and shellfish from eastern Mediterranean sea : consumption advisories. *Food and chemical toxicology*, Vol 53 : pp 33-37.

CRUZ C.-C et al (2004). Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead Sargassum sp. biomass. *Technol*, Vol 91 : pp 249-257.

-D-

DABIRI S.-M et al (2018) .Extraction of Hydroxyapatite from Fish Bones and Its Application in Nickel Adsorption. *Bionanoscience*, Vol 8 : pp 823-834.

DA COSTA A.-C et al (2007). Characterization of Thermostructural Damages Observed in a Seaweed Used for Biosorption of Cadmium. *Appl. Biochem. Biotecnol*, Vol 136 : pp 835-845.

DAVIS T.-A et al (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res*, Vol 37: pp 4311-4330.

DEGREMONT S.-A (1978, 1989). La Lyonnaise des Eaux «mémento technique de l'eau» 8ème et 9ème éditions, Lavoisier- technique et documentation, Paris : 1718p.

DESJARDINS R. (1990). Le traitement des eaux. 2ème Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal.

DHAOU-EL-Djabine K (2005). Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols a vocation agricole et a végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. Thèse de Magister. Université de Mentouri de Constantine - Algérie.

DIARD P (1996). Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration. Mise en oeuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant, Thèse de Doctorat De l'INSA Lyon. France.

DUFFUS J.-H. (2002) Heavy Metals—A Meaningless Term? *IUPAC Technical Report*, Vol74: pp 793-807.

-E-

Références

EAMES, J. et al (2007). « Skeletogenesis in the swellshark *Cephaloscyllium ventriosum* ». *J Anat*, Vol 210(5) : pp 542-554.

EL-MOSELHY K.-M et al (2014). Removal of cadmium from aqueous solution using marine green algae, *Ulva lactuca*. *Egypt. J. Aquat. Res*, Vol 40 : pp235-242.

ELMACI A. et al (2007). Biosorption Characteristics of Copper (II), Chromium (III), Nickel (II), and Lead (II) from Aqueous Solutions by *Chara* sp. And *Cladophora* sp. *Water Environ. Res.*, Vol79 : pp1000-1005.

ESMAEILI A. et AL. (2011). Evaluation of the Marine Algae *Gracilaria* and its Activated Carbon for the Adsorption of Ni(II) from Wastewater. *E-Journal of Chemistry*, Vol 8(4) : pp1512-1521

ETTLILI N (2008). Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. Thèse de doctorat. Lorraine. Département des génies des procédés et produits. France, 213 P.

-F-

FAO.(2018). La situation mondiale des pêches et de l'aquaculture. Résumé CA0191FR/1/07.18.

FLEURENCE J (1999). Seaweed proteins: biochemical, nutritional aspects and potential uses. *Trends Food Sci Tech*, Vol 10 : pp 25-28.

FREDOT E (2006). Connaissance des aliments, 3 éd. Paris : Lavoisier TEC et DOC, medicales internationales : 125p.

-G-

GARON-LARDIERE S (2004). Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsis armata* (Bonnemaisoniales). Thèse de doctorat. Université De Bretagne Occidentale. Spécialité : Chimie. Bretagne : 226 p.

GEORGIEVA V.-G et al (2015). Adsorption kinetics of Cr(VI) ions from aqueous solutions onto black rice husk ash. *J. Mol. Liq.*, Vol 208 : pp 219-226.

GERARA M (2001). Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé : Rapport d'information. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques : 366 p.

Références

GHOSN M. (2020). Chemical contamination in different marine organisms along the Lebanese coast : Environmental implications and health risks . Thèse de doctorat. Université du Littoral Côte d'Opale. Spécialité : Biologie. France : 202p.

GONZALEZ F.et al (2006). Comparative study of biosorption Of heavy metals using different types of algae.*Bioresour. Technol.*, Vol 98: pp 3344-3353.

GOUDEAU J.-C (1985). Valorisation énergétique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites, 2ème Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20 recueil des séminaires.

GRAHAM, L.-E et al (1998). Algae. Prentice Hall, New Jersey. 1416 p.

GREANCA M C (2007). AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat. INP de Toulouse. Spécialité : Génie de procédés.France :201p.

GUEN M.-L (2008). La boîte à moustaches pour sensibiliser à la statistique.

GUILLAUME L. et al (2001). Classification phylogénétique du vivant, 3e édition, Belin, Paris : pp 309-312.

GUIST G.-G et al (1976).Effects of sewage efnuents on growth of VI va lacluca. *Fla Sei.*, Vol 4 : pp 267-271.

GUPTA V.-K et al (2008). Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species : Kinetics.Vol 152 : pp 407-414.

-H-

HANNACHI Y. et al (2010). Adsorption of Nickel from aqueous solution by the use of low-cost adsorbents *Korean J. Chem. Eng.*, Vol 27(1) : pp 152-158.

HANNACHI Y. et al (2020). Biosorption potential of *Sargassum muticum* algal biomass for methylene blue and lead removal from aqueous medium. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* Vol 17 : pp3875-3890.

HOLAN Z.-R et al (1994).Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.* Vol 43 : pp 1001-1009

HOLDT S.-L et al (2011).Bioactive compounds in seaweeds : functional food applications and legislation. *Journal of Applied Physiology.* Vol 23 : pp 43-597.

HUANG E (2007). Use of fish scales as biosorbent for the removal of copper in water, *Water Res.* 30 :pp 1985–1990.

HAUG A (1961). The affinity of some divalent metals to different types of alginates. *Acta Chem Scand.* Vol 15, PP 1794–5.

-I-

IBRAHIM W.-Met al (2016). Biosorption of toxic heavy metals from aqueous Solution by *Ulva lactuca* activated carbon.Egypt. *J. Basic Appl. Sci.*,Vol 3: pp 241-249.

IGHALO J.-O et ELETTA E.-A (2020). Recent advances in the biosorption of pollutants by fish scales: a mini-review. *Chem. Eng. Commun.*, Vol 208 : pp 1301-1312.

ISAM M. et al (2019). Optimisation and modelling of Pb(II) and Cu(II) biosorption onto red algae (*Gracilaria changii*) by using response surface methodology. *Water (Switzerland)*. Vol 11: 18p

-J-

JAAFAR A. et al (2021). Journal of Environmental Chemical Engineering Optimization of cadmium ions biosorption by fish scale from aqueous solutions using factorial design analysis and Monte Carlo simulation studies. . *J. Environ. Chem. Eng.*, Vol 9 : pp 104-727.

JAYAKUMAR V (2019). Isotherm and kinetic modeling of sorption of Cadmium onto a novel red algal sorbent, *Hypnea musciformis*. Model. *Earth Syst. Environ.*, Vol 5 : pp 793-803.

JAYAKUMAR V.et al (2021).Sustainable removal of cadmium from contaminated water using green alga – Optimization, characterization and modeling studies. *Environ. Res.*, Vol 199 : pp 111-364.

JAYAKUMAR V. et al (2021). Biosorption potential of brown algae, *Sargassum polycystum*, for the removal of toxic metals, cadmium and zinc. *Environ. Res.*, Vol 199 : pp111-364.

JIA C.-G et al (2014).Rapid biosorption and reduction removal of Cr(VI) from aqueous solution by dried seaweeds. *J. Cent. South Univ.*, Vol 21 : pp 2801-2809.

-K-

KABATA-PENDIAS A. et PENDIAS H (2001).Trace éléments in soils and plants, Third Edition CRC press, Boca Raton, USA.

KANNABIRAN K et al (2011).Biosorption of Cr (III) and Cr (VI) by *Streptomyces VITSVK9* spp, Vol61 (4):pp1-9.

KAVITHA G. et al (2016). Biosorption of Chromium from Aqueous Solution by *Gracilaria corticata* (Red Algae) and Its Statistical Analysis Using Response Surface Methodology. *OALib.*, Vol 3 : 32p.

KORNPROBST J.-M (2005). Substances naturelles d'origine marine. Chimiodiversité, pharmacodiversité, biotechnologie. Editions Tec et Doc. Paris : 1830p.

KOLLER E. (2005). Aide-mémoire Génie chimique, 2^{ème} Edition DUNOD : pp 364-366.

KRSTIC V (2020). Some Effective Methods for Treatment of Wastewater from Cu Production : pp 316-377. Disponible sur doi: 10.1007/978-3-030-52421-0_12.

KTARI L. (2000). Recherche de composés actifs dans les algues marines : propriétés pharmacologiques simulation de cycle biologique de l'algue et de la biosynthèse d'un métabolite'', Thèse Doctorat. Université de Paris VI. Spécialité : Sciences biologiques fondamentales et appliquées. France : 240p.

KUMAR Y.-P et al (2006). Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp A marine green algae. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 137 : pp 367-373.

KUYUCAK N et VOLESKY B (1989). Accumulation of cobalt by marine algae, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol 33: pp809-814.

-L-

LACOUÉ-LABARTHE T (2007). Incorporation des métaux dans les œufs de la seiche commune *Sepia officinalis* et effets potentiels sur les fonctions digestives et immunitaires. Thèse de doctorat. Université de La Rochelle. Spécialité : océanologie Biologique et Environnement Marin. France : p200.

LAHAV.-E (1991). Marine algae as source of fibres : determination of soluble and insoluble dietary fibre content in some ' ' sea-vegetables''. *Journal Sciences Food Agricole.*, Vol 5 : pp 587-94.

LAJOIE S (1999). Enlèvement du phosphore des eaux usées par marais épurateurs construits. Mémoire pour obtention du grade de maîtres des sciences. Université de Laval. Canada : p203.

LAKHDAR F (2018). Contribution à l'étude des potentialités antiproliférative et antibactérienne des algues brunes et rouges de la côte d'El Jadida pour une valorisation médicale et environnementale. Thèse de doctorat. Université de Nantes, El Jadida. Spécialité : Sciences de la Mer et du littoral. Maroc : 207p.

LANGMUIR I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, Vol 38 : pp 2221-2295.

Références

LAUWERYS R, (1999). Toxicologie industrielle et intoxications professionnelle : 960p

LEE M.G.et AL. (2002). Biosorption characteristics in the mixed heavy metal solution by biosorbents of marine brown algae. *Korean J. Chem. Eng.*, Vol 19 : p 277-284.

LEVIEL R (1989). Mémento Technique de l'Eau. Edition.

LI Y.et al (2011). Biosorption of Cu(II) Ions from Aqueous Solution by Red Alga (Palmaria Palmata) and Beer Draff. *Materials Sciences and Application.*, Vol 2 : pp 8-70.

LOEKITOWATI P.et al (2019). Kinetic and thermodynamic adsorption of nickel (II) onto hydroxyapatite prepared from Snakehead (Channa striata) fish bone.,Vol9 : pp85-94.

LODEIRO P.et al (2005). Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology.*,Vol 96 : pp 1796-1803.

LONG J.et al (2018). Effective adsorption of nickel (II) with *Ulva lactuca* dried biomass: isotherms, kinetics and mechanisms. *Water Sci technol.* Vol 78 (1-2):pp156-164.

-M-

MACEDA-VEIGA A. et al (2013). Metal concentrations and pathological responses of wild native fish exposed to sewage discharge in a Mediterranean river. *Science of the Total Environment*, Vol449(2) : pp 9-19.

MAGSI S.-K et al (2019) Removal of metals from water using fish scales as a bio adsorbent. *AIP Conf. Proc.* Vol 2119.

MCKENZIE A.- B (1997). Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesium in swtfish ombrophic peats. *The science of the total environment*, Vol 203(2) : pp 115-127.

MEDALE F et al (2003). Qualité nutritionnelle et diététique des poissons. Vol 38 (1) : 104p.

MEDALE F (2005). Caractéristiques nutritionnelles des poissons et facteurs de variations. *Aquaculture.*, Vol 79 : 103p.

MEDALE F et al (2008). Lettre Scientifique, Le poisson: quels enjeux pour sa consommation ? Institut Français pour la Nutrition. N°130. 20p.

MEHTA S.-K et GAUR J.-P (2005). Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: Progress and prospects. *Crit. Rev. Biotechnol.*, Vol 25: pp 113-152.

MICHEL C (2000). Algues-opéron. Biologie Module 1, Diversité des algues et des plantes, p20.

MIQUEL C (2000). Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé : rapport d'information. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. France.

MORRIS I (1967). An Introduction to the Algae, éd. Hutchinson and Co, London : 21p.

MORRIS M.-C. et al (2003). Consumption of fish and n-3 fatty acids and risk of incident Alzheimer disease. *Arch Neurol.*, Vol 60(7) : pp6-940.

-N-

NAGHRAOUI M (2014). Activités antioxydantes et antimicrobiennes de l'extrait brut et ses fractions de l'algue rouge *Corallina officinalis*, récoltée sur la côte ouest algérienne. Mémoire de master. Université Aboubekr Belkaid. Spécialité : Sciences des aliments. Tlemcen : 76p.

NAKIB L (2010). Mise au point d'une technique d'extraction des éléments traces métalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique. Mémoire de magister. Médecine vétérinaire. Spécialité : hygiène alimentaire. Constantine : Université Mentouri : 118p.

NASAB S.-M et al (2017). Kinetic and equilibrium studies on biosorption of cadmium(II) from aqueous solution by *Gracilaria corticata* and agar extraction algal waste. *J. Appl. Phycol.*, Vol 29 : pp 2107-2116.

NEMCHI F (2006). Modification physico-chimique de deux algues marines *Ulva lactuca* et *Cystoseira stricta* en vue de l'élimination par adsorption du bleu de méthylène. Mémoire de magister. Université d'Oran. Spécialité : Environnement et climatologie. Oran : 100p.

NESS A.-R et al (2003). Advice to eat fish and mood: a randomised controlled trial in men with angina. *Nutr Neurosci February.*, Vol 6(1) : pp 5-36.

NKIKO M.-O et al (2013). Isothermal, kinetics and thermodynamics studies of the biosorption of Pb(II) ion from aqueous solution using the scale of croaker fish (*Genyonemus lineatus*). *J. Water Reuse Desalin.*, Vol 3 : pp 239-248.

NUSSBAUM F (2008). Développement d'une installation de biosorption à l'échelle pilote. *Entwicklung einer Biosorption Pilotanlage.* Objectif : 130p.

-O-

OEHME C.-H (1971). Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de Galvanoplastie", Ed "Oberfläche-Surface. Lewatit. n°6.

OLMEDO P. et al (2013). Determination of toxic elements (mercury, cadmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers. *Environ Int.*, Vol 59 : pp 63-72.

ÖZER A. et al (2004). The Equilibrium and Kinetic Modelling of the Biosorption of Copper (II) Ions on *Cladophora crispata*. *Adsorption.*, Vol 10 : pp 317-326.

ÖZER A. et al (2008). Investigation of nickel(II) biosorption on *Enteromorpha prolifera*: Optimization using response surface analysis. *J. Hazard. Mater.*, Vol 152 : pp 778-788.

ÖZER A. et al (2009). Biosorption of copper(II) ions on *Enteromorpha prolifera*: Application of response surface methodology (RSM). *J. Hazard. Mater.*, Vol 152 : pp 778-788.

-P-

PAHLAVANZADEH H. et al (2009). Biosorption of nickel (II) from aqueous solution by brown algae: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.*, Vol 175 : pp 304-310.

PEREZ R (1997). Ces algues qui nous entourent. Plouzané France : Editions IFREMER. 273p.

PERSON J (2010). *Livre Turquoise - Algues, Filière du Future.* 17-19. Romainville : Adebitech. Vol 163 : 182p.

PICHARD et al (2016). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, plomb et ses dérivés. *INERIS Fiche données Toxicol environnementales des Substances Chimiques.* P90.

POURANG N. et al (2021). Biosorption of copper from aqueous environment by three aquatic-based sorbents: A comparison of the relative effect of seven important parameters. *Bioresour. Technol. Reports.*, Vol 15 : pp 100-118.

-R-

RANGABHASHIYAMS. et al (2016). Equilibrium and kinetics studies of hexavalent chromium biosorption on a novel green macroalgae *Enteromorpha* sp. *Res. Chem. Intermed.*, Vol 42 : pp 1275-1294.

RORRER G.-L et al (2004). Bioprocess engineering of cell and tissue cultures for marine seaweeds. *Aquacultural Engineering*, Vol 32 : pp 11-41.

ROSE M. et al (2015). Contamination of fish in UK fresh water systems: risk assessment for human consumption. *Chemosphere*, Vol 122 (2) : pp 183-189.

-S-

SARI A. et al (2008). Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Hazard. Mater.* Vol 160 : pp 349-355.

SARMA G.-K et al (2018). Adsorption of monoazo dyes (Crocein Orange G and Procion Red MX5B) from water using raw and acid-treated montmorillonite K10: insight into kinetics, isotherm, and thermodynamic parameters. *Water Air Soil Pollut.*, Vol 26 : pp 6245-6278.

SENTHILKUMAR R. et al (2018). Ocean-based sorbents for decontamination of metal-bearing wastewaters. *Environmental Technology.*, Vol 7(1) : pp 139-155.

SHENGMOU H. et al (2015). Biosorption of Hg(II) and Cu(II) by biomass of dried *Sargassum fusiforme* in aquatic solution. *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, Vol 13 : pp 6-13.

SHI Y. et al (2018). Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for chromium (VI) and nickel (II) removal from aqueous solution. *Bioresour. Technol.*, Vol 247 : pp 370-379.

SHIEWER S. et al (2000). Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae. *Chemosphere.*, Vol 41: pp 271-282.

SINGH A. et al (2007). Removal of heavy metals from aqueous solution by common freshwater filamentous algae. *World Journal of Microbiology and Biotechnology.* ,Vol 23(8) : pp 1115-1120.

SOUDI M.-R et al (2020). Kinetics and equilibrium studies on biosorption Of hexavalent chromium from leather tanning wastewater by *Sargassum tenerrimum* from Chabahar-Bay Iran. *Algal Res.*, Vol 48 : pp101-896.

SRIVASTAVA V.-C et al (2009). Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. *Chem. Eng. Process.*, Vol 48 : 370p.

STOECKLI F. et al (1998). Fundamentals of Adsorption. FOA. In: Meunier F Editor, Paris : Elsevier : pp 75-80.

-T-

TABARAKI R. et al (2014). Biosorption of lead (II) ions on *Sargassum ilicifolium*: Application of response surface methodology. *International Biodeterioration & Biodegradation.*, Vol 93 : pp 145-152.

THURRE D. et al (2005-2006). Poissons et Trésors Aquatiques. Dossier Pédagogique pour les Enseignants (APED). Muséum Histoire Naturelle. Département des affaires culturelles :25p.

TUZEN M. et SARI A (2007). Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. *J. Hazard. Mater.*, Vol 160 : pp 349-355.

-U-

UZUNOGLU D. et ÖZER A (2016). Adsorption of hazardous heavy metal copper(II) from aqueous effluents onto waste material fish (*Dicentrarchus labrax*) scales: optimization, equilibrium, kinetics, thermodynamic, and characterization studies. *Desalin. Water Treat.*, Vol 57 : pp 22794-22798.

-V-

VIERLING E (2008). Aliment et boissons filières et produit. 2e éd. France: Dion éditeur centre régionale de documentation pédagogique d'aquitaine. 270p

VIJAYARAGHAVAN K. et al (2015). Is biosorption suitable for decontamination of metal bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *J Environ Manage.*, Vol 160. Pp 283-296.

VILLANUEVA-ESPINOSA J.-F et al (2001). Adsorptive properties of fish scales of *Oreochromis niloticus* (Mojarra tilapia) for metallic ion removal from waste water. *Ind Eng Chem Res.*, Vol 40(16) : pp 3563-3569.

-W-

WAEEL M.-I (2011). Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. *Egypt. J. Basic Appl. Sci.*, Vol 3 : pp 241-249.

WHITTAKER M.-PM et GRINDSTAFF L.-I. (1974). production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder.

-Z-

ZITOUNI H(2015). Valorisation nutritionnelle d'algues marines du littoral Algérien chez le ruminant via des méthodes chimiques, biologiques et moléculaires. Thèse de Doctorat. Université des Frères Mentouri. Spécialité : Biotechnologies microbiennes. Constantine : 196p.

Résumé

La présente étude rassemble des résultats des travaux publiés au cours des trois dernières décennies (1990-2021), en discutant de la capacité d'adsorption maximale de différents adsorbants organiques marins (les algues vertes, brunes, rouges et les écailles de poisson) pour les métaux lourds suivants : Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} et Ni^{2+} dans le système monométallique et sans aucun prétraitement. Les valeurs d'adsorption maximale pour les cinq métaux étudiés ont été statistiquement analysées pour déterminer la meilleure biomasse pour l'adsorption de ces derniers, cette analyse statistique a été effectuée en appliquant le diagramme de Tukey (boîtes à moustaches) à l'ensemble de données. En dernier, l'étude nous a montré que les algues brunes se distinguent comme de très bons biosorbants des métaux lourds, le plomb principalement. En revanche très peu d'information existent dans la littérature sur l'adsorption en utilisant les poissons comme biosorbant.

Mots clés : ETM, adsorption, Langmuir, algues, écailles de poisson, diagramme de tukey.

Abstract

This study brings together results from work published over the past three decades (1990-2021), discussing the maximum adsorption capacity of different marine organic adsorbents (brown algae, green, red and fish scales) for the following heavy metals : Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} and Ni^{2+} in the monometallic system. The maximum adsorption values q_{max} for the five metals studied were statically analyzed to determine the best biomass of marine origin for the adsorption of the latter, this analysis was carried out by applying the Tukey diagram (boxplots) to the dataset. Finally, the study showed us that brown algae stand out as very good biosorbents of heavy metals, mainly lead. On the other hand, the information available on adsorption using fish scales in relation to algae is very poor.

KEY WORDS: MTE, adsorption, Langmuir, algae, fish scales, Tukey diagram.

ملخص

تجمع هذه الدراسة نتائج أعمال منشورة على مدى العقود الثلاثة الماضية (1990-2021) و تناقش قدرة الامتصاص القصوى لمختلف المخلوقات العضوية البحرية (الطحالب البنية و الخضراء و الحمراء و قشور الأسماك) للمعادن الثقيلة التالية: ^{2+}Ni , ^{6+}Cr , ^{2+}Pb , ^{2+}Cu , ^{2+}Cd في نظام أحادي المعدن دون معالجة مسبقة. تم تحليل قيم الامتصاص القصوى q_{max} للمعادن الثقيلة الخمسة التي تمت دراستها لتحديد أفضل كتلة حيوية من أصل بحري لامتصاص هذه المعادن، تم إجراء هذا التحليل من خلال تطبيق مخطط (box plot) Tukey على مجموعة البيانات. أخيراً، أوضحت لنا الدراسة أن الطحالب البنية تبرز كمادة ماصة حيوية جيدة جداً للمعادن الثقيلة و خاصة الرصاص و من ناحية أخرى فإن المعلومات المتاحة عن الامتصاص باستخدام قشور الأسماك بالنسبة للطحالب ضعيفة للغاية.