

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 و تهيئة الساحل

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



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

Spécialité : Biotechnologie marine.

Sujet :

**Contribution à l'étude de la fixation des ions métalliques en
traces dans les solutions aqueuses par les macroalgues marines**

Présenté par :

-BEN HADDA Abir.

-FOUGHALIA Ryma.

Soutenu le 22/12/2020 devant le jury suivant :

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

2019/2020

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail comme preuve de respect, de gratitude, et de reconnaissance à :

Nos chers parents pour leurs sacrifices et leurs encouragements Ils nous ont beaucoup aidés tout en long de notre chemin, on ne saurait jamais traduire ce qu'on ressent vraiment envers eux.

Nos frères et sœurs pour leur indulgence en notre faveur qu'ils touchent ici l'affection la plus intime qu'on ressent à leur égard.

Nos amis et collègues en souvenirs des bons moments passés ensemble

Et aussi à tous *les professeurs* qui nous ont appris quelque chose.

Abir et Ryma

Remerciements

Avant tout, nous remercions ALLAH qui nous a aidé et donné la patience et le courage durant cette longue année d'étude.

Nous tenons à remercier notre promotrice Mme BENTCHIKOU.L de nous avoir encadrés, aussi pour sa confiance et ses encouragements.

Nos remerciements iront également vers tous ceux qui ont accepté avec bienveillance de participer au jury de ce mémoire :

Mme BENZOUAI.S d'avoir accepté de présider le jury, ainsi que Mr BOULAHDID.M et Mr. AROUA.M de nous avoir honorés de leur présence, et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos vifs remerciements vont aussi au personnel de la bibliothèque de l'ENSSMAL.

Merci à tous et à toutes

TABLE DES MATIERES

DEDICACE

REMERCIEMENTS

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE

PARTIE I :ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Les macroalgues marines | 13 |
| 1.1 | Définition des algues | 13 |
| 1.2 | Ecologie des algues | 13 |
| 1.3 | La classification des macroalgues | 13 |
| 1.3.1 | Les algues vertes | 13 |
| 1.3.2 | Les algues rouges | 14 |
| 1.3.3 | Les algues brunes | 14 |
| 1.4 | Composition biochimique des macroalgues | 14 |
| 1.4.1 | La fraction minérale | 14 |
| 1.4.2 | Les protéines | 14 |
| 1.4.3 | Les lipides | 15 |
| 1.4.4 | Les vitamines..... | 15 |
| 1.4.5 | Les polysaccharides..... | 15 |
| 1.5 | Utilisation des macroalgues marines..... | 16 |
| 1.6 | Présentation de quelques espèces algales de la méditerranée | 17 |
| 1.6.1 | L'algues brune <i>Cystoseira stricta</i> | 17 |
| 1.6.2 | Présentation de l'algues verte <i>Ulva lactuca</i> | 19 |
| 1.6.3 | Présentation de l'algues rouge <i>Corallina elongata</i> | 20 |
| 2 | Pollution par les éléments traces métalliques..... | 22 |
| 2.1 | Définition des éléments traces métalliques | 22 |
| 2.2 | Classification des métaux lourds..... | 22 |
| 2.2.1 | Métaux lourds essentiels | 22 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.2.2 | Métaux lourds non essentiels | 22 |
| 2.3 | Origine des métaux lourds..... | 22 |
| 2.3.1 | Source naturelle..... | 22 |
| 2.3.2 | Source anthropique..... | 23 |
| 2.4 | Effet de la pollution par les métaux lourds..... | 23 |
| 2.4.1 | Effet sur l'environnement..... | 23 |
| 2.4.2 | Effet sur la santé..... | 24 |
| 2.5 | Etude particulière des métaux lourds | 24 |
| 2.5.1 | Le Chrome..... | 24 |
| 2.5.2 | Le Nickel..... | 25 |
| 2.5.3 | Le Plomb | 26 |
| 2.5.4 | Le Cadmium..... | 27 |
| 2.5.5 | Le Cuivre..... | 27 |
| 3 | Adsorption des ions métalliques en traces | 28 |
| 3.1 | Les différentes techniques d'élimination des polluants | 28 |
| 3.1.1 | Les méthodes d'oxydation | 28 |
| 3.1.2 | Les méthodes microbiologiques..... | 28 |
| 3.1.3 | Les méthodes physicochimiques..... | 29 |
| 3.2 | Définition de l'adsorption | 29 |
| 3.2.1 | Les types d'adsorption | 31 |
| 3.2.2 | Les facteurs influençant l'adsorption | 32 |
| 3.2.3 | L'isotherme d'adsorption..... | 32 |
| 3.2.4 | La Modélisation de l'adsorption | 33 |

PARTIE II : Etude de la biosorption de quelques ions métalliques par les macroalgues marines.

| | | |
|------------|--|----|
| 1 | Synthèse des travaux réalisés sur la biosorption des ETM | 42 |
| 2 | Etude statistique | 44 |
| 2.1 | Origine des données | 44 |
| 2.2 | Choix de l'adsorbant | 44 |
| 2.3 | Choix des ions métalliques..... | 44 |
| 2.4 | Méthodes de traitement des résultats..... | 45 |
| 2.4.1 | 2.4.1 Modèle mathématique | 45 |
| 2.4.2 | Méthodes statistiques | 46 |
| 2.5 | Etude de l'adsorption | 47 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.5.1 | Le calcul des paramètres de la boîte à moustache..... | 47 |
| 2.5.2 | Analyse du diagramme à boîte | 50 |

CONCLUSION GENERALE

RESUME

ANNEXES

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

LISTE DES ABREVIATIONS

ETM : éléments traces métalliques.

Fe : le Fer.

Zn : le Zinc.

Ni : le Nickel.

Co : le Cobalt.

Se : le Sélénium.

Cr : le Chrome.

As : l'Arsenic.

Pb : le Plomb.

Hg : le Mercure.

Cd : le Cadmium.

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.

Q_1 : le troisième quartile.

Q_3 : Le troisième quartile.

M : la médiane.

F_H : la haute frontière.

F_B : la basse frontière.

FAO: Food and Agriculture Organization.

LISTE DES FIGUERES

Figure I.1 : Structure chimique des ulvanes et des fucanes (JIAO et al., 2011)

Figure I.2 La *Cystoseira strica* dans la plage de Stidia (2018)

Figure I.3 Aspect général de la *Cystoseira strica* (VERLAQUE, 1975)

Figure I.4 Aspect général de l'*Ulva lactuca*

Figure I.5 Schéma de l'*Ulva lactuca*
(https://cronodon.com/BioTech/Algal_Bodies.html)

Figure I.6 Aspect général de *Corallina elongata*

Figure I.7 : Cycle de la contamination environnementale par les métaux lourds
(www.acces.ens-lyon.fr)

Figure I.8 : Mécanisme de l'adsorption (ETTLILLI, 2008)

Figure I.9 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (MANCEAU et al., 2002)

Figure I.10 : L'adsorption physique (LEMAIRE, 2004)

Figure I.11 : Les formes des isothermes d'adsorption selon GILES et al. (1974)

Figure II.1 : Les différentes parties d'une boîte à moustaches.
(<http://cours-psychologie.blogspot.com/2013/02/initiation-lanalyse-statistique-des.html>)

Figure II.2 : Résultats des paramètres utilisés pour le calcul de l'adsorption maximale pour chaque ion métallique (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}).

Figure II.3 : Diagramme global d'analyse de l'adsorption maximale q_{\max} des ions métalliques par l'ensemble des algues.

Figure II.4 : Diagramme global d'analyse de la constante d'équilibre de la réaction « b » des ions métalliques adsorbés par l'ensemble algues.

Figure II.5 : Comparaison des valeurs moyennes de l'adsorption maximale q_{\max} de chaque ion métallique par les trois embranchements des algues.

Figure II.6: Comparaison des valeurs moyennes de la constante d'adsorption b de chaque ion métallique pour les trois embranchements des algues.

Figure II.7 : Diagramme global d'analyse de la constante d'équilibre de la réaction « b » des ions métalliques adsorbés par algues brunes .

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimique du Chrome.

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimique du Nickel.

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimique du Plomb.

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimique du Cadmium.

Tableau I.5 : Propriétés physico-chimique du Cuivre.

Tableau II.1 : Travaux réalisés sur l'adsorption des ETM par les algues marines.

Tableau II.2: Paramètres de la boîte à moustache pour l'étude de l'adsorption maximale q_{\max} .

Tableau II.3 : Paramètres de la boîte à moustache pour l'étude la constante de l'adsorption b .

Tableau II.4 : Les valeurs moyennes des adsorptions maximales q_{\max} de chaque ion métallique pour les trois embranchements des algues.

INTRODUCTION GENERALE

La pollution par les métaux lourds est aujourd'hui l'un des problèmes environnementaux majeurs, qui prend une dimension de plus en plus alarmante. En raison de leurs toxicités, les métaux lourds entraînent des maladies aiguës ou chroniques pour les individus, et provoquent des effets néfastes pour l'environnement et les écosystèmes. La contamination des milieux aquatiques par ces derniers a des répercussions à tous les niveaux trophiques, des producteurs primaires aux consommateurs supérieurs et, par conséquent, affecte le fonctionnement des écosystèmes.

En outre l'origine de cette pollution n'est pas seulement l'industrialisation ou le développement des activités humaines et urbaines qui sont basées sur l'utilisation des différentes substances chimiques telles que l'industrie des fertilisants, de fer, l'exploitation minière, la production de carburant, les rejets de station de lavage, les déchets de décharges industrielle ou les rejets domestiques, mais aussi une origine naturelle comme l'érosion des roches, lessivages des sols...etc.

Ces contaminants s'accumulent dans les effluents de sortie des industries pour arriver dans la colonne d'eau marine là où ils s'accumulent dans les sédiments marins, et dans les organismes comme les poissons, les moules, et algues...etc. Ce qui leur permet d'atteindre des teneurs beaucoup plus élevées que celle présentes dans la colonne d'eau.

Dans ce contexte, l'application des macroalgues dans la protection de l'environnement plus précisément dans la récupération de métaux précieux, a reçu une attention accrue ces dernières décennies. L'utilisation des biosorbants pour le traitement de l'eau contenant des métaux a été largement discutée dans plusieurs études (VEGLIO et BEOLCHINI, 1997 ; DAVIS et *al.*, 2003). Par conséquent le terme « biosorption » a été plus fréquemment utilisé au lieu de l'accumulation ; pour parler d'une accumulation sur la surface d'une biomasse.

Les algues sont considérées comme des biosorbants efficaces en raison de leur capacité élevée d'absorption et leurs faibles besoins en nutriments (BRINZA et *al.*, 2007). De plus, elles ne sécrètent pas de déchets toxiques. Cependant, il faut connaître la capacité des cellules d'algues à bioaccumuler et à tolérer les métaux toxiques sous différentes conditions environnementales (KUYUCAK et VOLESKY, 1990).

La démarche adoptée dans ce travail se résume en quatre points essentiels traités successivement comme suit :

- Une 1^{ère} partie, s'agissant d'une synthèse bibliographique sur les différentes espèces de macroalgues marines, la pollution des milieux par les éléments de traces métalliques puis l'adsorption en tant que processus de décontamination des eaux polluées.
- Une 2^{ème} partie présentant l'étude statistique de l'adsorption des métaux lourds (Pb, Cd, Cu, Ni et Cr) par les macroalgues marines.
- Enfin une conclusion générale comportant des recommandations et des perspectives à venir.

**PARTIE I : ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE**

1 Les macroalgues marines

1.1 Définition des algues

Les algues sont des organismes aquatiques d'eau salée ou d'eau douce, eucaryotes et thallophytes, c'est-à-dire qu'elles possèdent un appareil végétatif primitif qui est le thalle, et ne porte ni tige, ni feuille, ni racine. Il existe plusieurs types de thalle, classés selon leurs degrés de développement : unicellulaire, filamenteux ou en colonie. Elles sont autotrophes, synthétisent leur matière organique à partir de l'énergie lumineuse et des pigments photosynthétiques, c'est la photosynthèse (GARON-LARDIERE, 2004; FLOC'H, 2010).

1.2 Ecologie des algues

La répartition des algues dans les différents habitats est liée à plusieurs facteurs : la lumière, la nature du sédiment, l'agitation, la salinité du milieu. Elles sont classées en 2 types, selon leurs habitats : (FLOC'H, 2010)

A- Les phytoplanctons : vivent en pleine eau superficielle et se déplacent avec leur mouvement, on cite à titre d'exemple la *Chlorella.sp.*

B- Les phytobenthos : se fixent sur le substrat, et se répartissent dans les différents étages.

1.3 La classification des macroalgues

On distingue aussi dans les populations algales aquatiques une autre classification basée sur les pigments, cette dernière divise les algues en 3 grands embranchements : (FLOC'H, 2010)

1) Les Chlorobiontes (Algues vertes) : dominance de la chlorophylle a et b responsable de cette couleur verte.

2) Les Rhodobiontes (Algues rouges) : dominance de la phycoérythrine, avec présence de la chlorophylle a et d.

3) Les Chrysobiontes (Algues brunes) : dominance de la xanthophylle, avec présence de la chlorophylle a et c.

1.3.1 Les algues vertes

Les algues vertes englobent les microalgues et les macroalgues de couleur verte responsable du verdissement des mares, des flaques et des substrats humides. Elles se caractérisent par la présence des plastes riches en chlorophylles a et b, qui leurs permettent d'assurer le captage de l'énergie lumineuse pour la synthèse de la matière organique appelée l'amidon, à l'intérieur de ces plastes. Cette photosynthèse est très nécessaire à la reproduction, à la croissance et à la vie de l'algue de manière générale. D'après la théorie de l'évolution des organismes vivants, on considère que les végétaux aquatiques et terrestres possèdent la même photosynthèse, la même structure cellulaire, et le même type de reproduction avec adaptation astucieuse à la vie aérienne. Encore, c'est grâce à cette théorie qu'on pourra expliquer l'apparition de certaines espèces de plantes vertes aquatiques

appelées les phanérogames (la posidonie, zostère...), ces espèces possèdent des critères communs avec les algues tels que la vie dans l'eau et l'utilisation des feuilles pour l'absorption des nutriments, et des critères communs avec les végétaux supérieurs comme la présence des fleurs, et la reproduction par les grains (GARON-LARDIERE, 2004).

1.3.2 Les algues rouges

Les Rhodophytes ou algues rouges forment un groupe très diversifié, divisé en deux classes les Bangiophycées et les Floridéophycées. On distingue deux structures basiques chez les algues rouges la première c'est la structure uniaxiale, le filament est plus ou moins dressé, l'autre pluri-axiale, le filament est plus ou moins ramifié. Dotée d'une couleur rouge due à la phycoérythrine, elle joue un rôle principal dans la photosynthèse. Cette dernière se fait à l'extérieur du plaste et produit le rhodamylon contrairement aux algues vertes qui synthétisent l'amidon à l'intérieur des plastes (CABIOC'H *et al.*, 1992 ; PEREZ, 1997).

1.3.3 Les algues brunes

Ce sont des algues généralement marines. Leur couleur est due à l'abondance des pigments bruns, la fucoxanthine, qui masque les chlorophylles a et c. Les Phéophycées montrent une grande diversité morphologique depuis les formes filamenteuses relativement simples aux grandes algues brunes dont l'organisation morphologique complexe évoque les tiges feuillées des végétaux supérieurs. Les algues brunes se sont principalement diversifiées dans les mers froides et tempérées où elles forment les grandes forêts sous-marines (PEREZ, 1997).

1.4 Composition biochimique des macroalgues

Les algues ont des potentialités nutritionnelles très riches, leurs compositions biochimiques dépendent de leurs stades de maturité, de leurs habitats naturels, aux conditions environnementales et de leurs groupement phylogénique (KAIMOUSSI *et al.*, 2004; ORTIZ *et al.*, 2006). On cite les composants principaux communs entre les macroalgues marines :

1.4.1 La fraction minérale

Un ensemble « sels minéraux-oligoéléments » représente souvent près de 20 % du poids sec les trois embranchements des algues (brunes, vertes, rouges). Cette fraction minérale est composée de macroéléments qui sont les sels minéraux (chlore, sodium, phosphore, calcium, potassium, iode), et les Oligoéléments tels que l'iode, le fer, le zinc, le cuivre, le sélénium, le fluor, le manganèse, le bore et le nickel (MARFAING et LERAT, 2004).

1.4.2 Les protéines

Les protéines sont des molécules essentielles à toutes formes de vie. Elles jouent un rôle dans le transport des ions et l'adhésion cellulaire. Toutes les algues contiennent les acides aminés suivants : l'acide glutamique, l'acide aspartique et l'alanine, ces trois acides aminés sont les principaux constituants (GARON-LARDIERE, 2004).

1.4.3 Les lipides

Contrairement aux autres composants, la teneur lipidique est très faible, elle peut aller de 1 % pour les Chlorobiontes (Végétaux Verts) à 3 % pour les Chrysobiontes (Végétaux Bruns). Il s'agit le plus souvent d'acides gras insaturés à 16, 18 ou 20 carbones chez les algues vertes tels que l'acide oléique (C18 :1 ω-9). Les algues rouges sont riches en acides gras polyinsaturés à 20 carbones, alors que les algues brunes sont connues par l'ensemble d'acides gras saturés et insaturés de C12 à C20 (BENCHABAN, 1989).

1.4.4 Les vitamines

Toutes les vitamines sont présentes, notamment la vitamine A et B qui sont abondantes chez *Porphyra.Sp* et *Palmaria.Sp* qui en contiennent de 5 000 à 10 000 UI, la vitamine K1 chez *Unda.Sp*, la Vitamine E où les teneurs les plus élevées sont observées chez les Fucales. Aussi la Vitamine C présente en quantités importantes dans algues vertes et brunes, et à des taux variants entre (500 et 3000mg/Kg sec) (MARFAING et LERAT, 2004).

1.4.5 Les polysaccharides

Les parois cellulaires de l'ensemble des algues contiennent une forte proportion de polysaccharides anioniques. Ces polyosides sont désignés sous le nom de phycocolloïdes. La composition chimique de ces polysaccharides varie suivant les groupes d'algues (MARFAING et LERAT, 2004).

- La paroi des algues rouges contient essentiellement les agars, carraghénanes.
- La paroi des algues brunes contient essentiellement, les alginates et les fucanes.
- La paroi des algues vertes contient essentiellement les ulvanes.

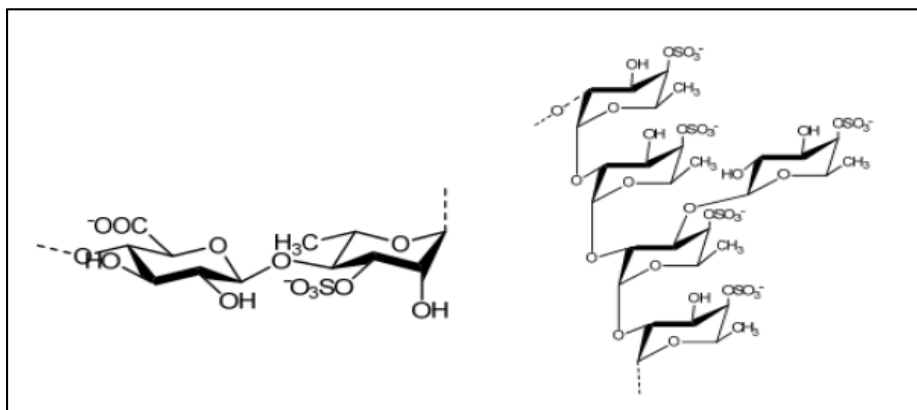


Figure I.1 : Structure chimique des ulvanes et de fucanes (JIAO et *al.*, 2011)

1.4.5.1 Les agars

L'agar agar est contenu dans la paroi cellulaire localisés dans la matrice amorphe de certaines familles d'algues rouges, appartiennent principalement à l'ordre des Gélidiales et à celui des Gigartinales. On trouve l'agar agar dans tous les tissus, à la fois dans les cellules corticales et dans

les cellules médullaires des thalles. Ces gels ont la particularité d'être thermoréversibles. On distingue trois types d'agar : (DARCY-VRILLON, 1993).

- L'agarose : contenant une grande quantité d'anhydrogalactose et très peu de galactose sulfaté.
- L'agarose chargé : contenant plus de galactose sulfaté et moins d'anhydrogalactose.
- Le galactane : possédant plus de radicaux sulfatés et moins de forme anhydrogalactose.

1.4.5.2 Les alginates

Les alginates (ou sels de l'acide alginique) sont uniquement localisés au niveau de la paroi cellulaire plus particulièrement autour des cellules de la zone médullaire. Ils se trouvent sous la forme d'alginate de calcium (AlgCa) et d'alginate de magnésium (AlgMg).

L'acide alginique est un hétéropolymère formé par l'enchaînement de deux oses dérivés du D-mannose : l'acide D-mannuronique et l'acide L-guluronique. La principale utilisation de l'acide alginique (code E 400) est due au pouvoir épaississant de ces sels de sodium (E 401), de potassium (E 402) et d'ammonium (E 404) (DARCY-VRILLON, 1993).

1.4.5.3 Les carraghénanes

Le nom de carraghénane est d'origine celtique et vient de lichen carraghen signifiant « mousse irlandaise ». Les carraghénanes sont des substances extraites de la paroi des Rhodophytes ordre des Gigartinales et des Cryptonémiales. Ils ressemblent aux agars puisqu'ils sont des polymères du galactose fortement sulfaté.

On distingue plusieurs types de les carraghénanes selon le nombre des groupements sulfatés, il y a les carraghénanes de type λ (Lambda), κ (Kappa), ι (Iota), ν (Nu), μ (Mu), θ (Thêta) et ξ (Ksi) (PRAJAPATI *et al.*, 2014). On cite les plus connus :

- Le kappa-carraghénane moins hydrophile, il a des propriétés gélifiantes. En présence d'ions de potassium, il permet la création de gels cassants et mousses épaisses en cuisine.
- L'iota carraghénane a un comportement intermédiaire, Il est utilisé pour créer des gels souples, malléables.
- Le lambda carraghénane : plus hydrophile, c'est un épaississant et stabilisant.

1.5 Utilisation des macroalgues marines

Aujourd'hui, la consommation des algues prend de plus en plus de popularité dans les pays européens, américains et africains. Les asiatiques sont considérés comme les fondamentaux de l'algoculture, où la majorité de ces pays (la chine, philippine, ...) cultive les algues pour une consommation humaine directe (préparation des salades à base des chlorobiontes, ajout des fragments des algues pour augmenter l'onctuosité des sauces et soupes, utilisation des fragments algales associés à du poissons, du riz...).

En outre, on distingue aussi l'apparition d'autres nouvelles techniques qui permettent une consommation alimentaire à long terme de l'algues avec une meilleure exploitation de cette ressource importante, c'est le cas de la spiruline, microalgues de couleur bleu verte, riche en protéines et en vitamines, commercialisée sous forme de comprimés. Pareille pour les laminaires, qui sont ajoutées durant la préparation du chocolat.

En réalité l'exploitation des algues est un domaine très vaste, l'alimentation occupe la grande partie car elle a été la plus ancienne, mais il existe d'autres, comme l'extraction des métabolites (phénols, flavonoïdes, les vitamines...etc.) qui ont un effet anticoagulant, antioxydant, antifongique et anti-inflammatoire, ce qui leur permet d'être utilisées dans les applications pharmaceutiques (enrobage des médicaments, préparation du principe actif, ...), cosmétiques (crèmes hydratantes, dentifrice, savons,...) ainsi que dans la décontamination des eaux polluées grâce à leurs capacités d'absorption des métaux lourds (GARON-LARDIERE, 2004; FALLER, 2011).

1.6 Présentation de quelques espèces algales de la méditerranée

1.6.1 L'algues brune *Cystoseira stricta*

1.6.1.1 Description botanique

La *Cystoseira stricta* est une algue brune arborescentes ramifiées, dont les thalles dressés peuvent atteindre 40cm de hauteur, portant des rameaux primaires sinueux, d'autres secondaires très courts et irrégulièrement dispersés sur les rameaux primaires. Ils se terminent par des réceptacles épineux qui sont considérés comme une partie fertile de l'algue car ils englobent les conceptacles où se trouvent les gamètes mâles et femelles. Ce qui caractérise aussi la *Cystoseira stricta* c'est la présence d'un disque basal encroûtant qui permet leurs fixations au substrat (DELEPINE et al., 1987).



Figure I.2 : La *Cystoseira stricta* dans la plage de Stidia (2018)

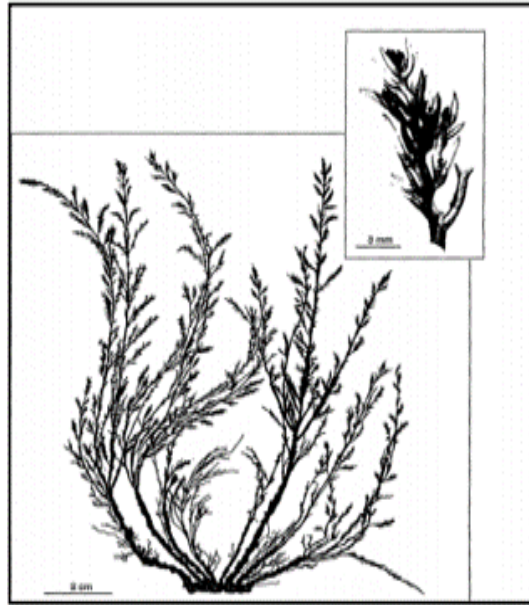


Figure I.3 : Aspect général de la *Cystoseira stricta* (VERLAQUE, 1975)

1.6.1.2 Ecologie de La *Cystoseira stricta*

Les différents taxons du genre *Cystoseira* sont des espèces endémiques de la Méditerranée, elles se développent pratiquement dans toute la Méditerranée : sur toute la côte sud-européenne à savoir l'Espagne, l'Italie, la France, la Grèce, Malte ; le nord-africain à savoir : l'Algérie, le Maroc, la Tunisie et la Lybie.

La Cystoseira stricta, est inféodée à l'étage infralittoral, dans son horizon supérieur de 0 à -1 m de profondeur, où l'intensité de la lumière et l'hydrodynamisme sont forts. Elle est très sensible à la pollution, la raison pour laquelle sa répartition est restreinte et discontinue dans les eaux polluées.

En Algérie cette espèce est trouvée dans les différentes parties du littoral (GRIMES, 2005). Elle a été signalée à la région d'El-Kala, à la région du centre sur la côte d'Alger et à Oran (CHALABI *et al.*, 2002; SERIDI *et al.*, 2007; KAWAS *et al.*, 2010).

1.6.1.3 Position systématique de la *Cystoseira stricta*

D'après DELEPINE *et al.* (1987) cette espèce est classée comme suit :

Embranchement : Phyéophycophyte

Classe : Phyéophycées

Ordre : Fucale

Famille : Sargassacées

Genre : *Cystoseira*

Espèce : *Cystoseira stricta*

1.6.2 Présentation de l'algues verte *Ulva lactuca*

1.6.2.1 Description botanique

Ulva lactuca, appelée La laitue de mer est une algue verte avec un thalle qui mesure jusqu'à 10 cm d'envergure, aplati et entier, membraneux et irrégulièrement perforé, il est fixé par un petit crampon discoïde. Une lame bistrématique possède des cellules de 20 à 23 μm de long et 20- 21 μm de haut, subrectangulaires et jointives, pourvues d'un chloroplaste unique pariétal. La bordure est un peu ébouriffée et souvent déchirée (AGARDH, 1823).

1.6.2.2 Ecologie

Ulva lactuca est généralement fixée et en abondance sur des roches dans les zones abritées et peu profondes. Elle est retrouvée également dans les endroits bien illuminés tels que les lagunes saumâtres et les ports. Elle se développe aussi dans les zones enrichies en eau douce et de ruissellement riches en éléments nutritifs même polluées. En effet, c'est une algue très résistante à l'eutrophisation (AGARDH, 1823).

Sa distribution est commune et elle est largement présente dans le monde, au niveau de la mer Méditerranée est la plus répandue des espèces du genre *Ulva*.

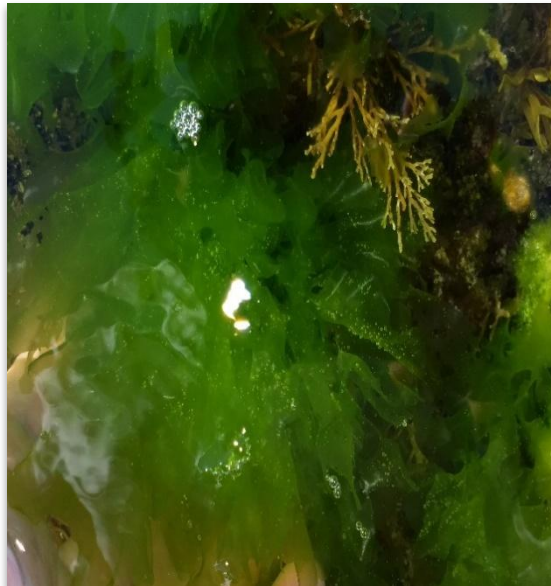


Figure I.4 : Aspect général de l'*Ulva lactuca*.

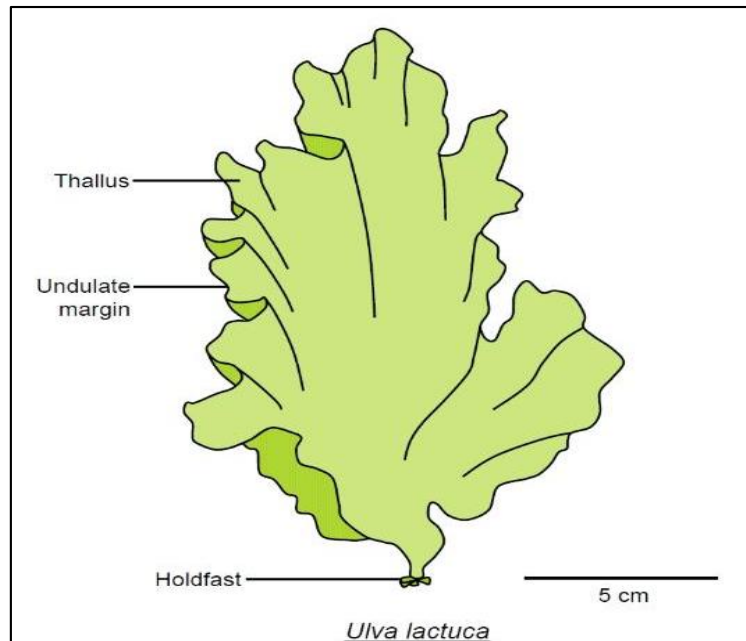


Figure I.5 : Schéma de l'*Ulva lactuca*.
(https://cronodon.com/BioTech/Algal_Bodies.html)

1.6.2.3 Position systématique de l'*Ulva lactuca*

D'après LINNAEUS (1753) cette espèce est classée comme suit :

Embranchement : Chlorophyta

Classe : Ulvophyceae

Ordre : Ulvales

Famille : Ulvaceae

Genre : *Ulva*

Espèce : *Ulva lactuca*

1.6.3 Présentation de l'algues rouge *Corallina elongata*

1.6.3.1 Description botanique

La Coralline est une petite algue calcifiée du couleur gris violet. Elle possède un thalle dressé à ramifications régulièrement pennées, formée d'articles calcifiés généralement beaucoup plus larges à la partie supérieure et d'articulations flexibles. Elle est fixée aux rochers par une croûte basale, récoltée au niveau de l'infralittoral supérieur. C'est une espèce vivace, fertile en été et qui vit plusieurs années. *Corallina elongata* est une algue très tolérante vis-à-vis de la pollution (ELLIS et SOLANDER, 1786).

1.6.3.2 Ecologie

Elle s'observe depuis les cuvettes du médiolittoral supérieur jusqu'à - 5 mètres de profondeur. Elle est plus abondante dans les milieux battus. C'est une espèce photophile qui vit dans les rochers éclairés, en eau calme ou bien semi-calme à l'étage infralittoral supérieur. Elle est abondante en Atlantique du nord-est, des îles britanniques à la Mauritanie, ainsi qu'en Méditerranée et en Mer Noire (HIND et SAUNDERS, 2013).

1.6.3.3 Position systématique de *Corallina elongata*

Suite à des analyses génétiques faites en 2013, l'espèce *Corallina elongata* (ELLIS et SOLANDER, 1786) a été renommée *Ellisolandia elongata* (HIND et SAUNDERS, 2013).

Embranchement : Rhodophytes

Classe : Rhodophycées

Sous-classe : Floridéophycées

Ordre : Corallinales

Famille : Corallinacées

Genre : *Corallina*.

Espèce : *Corallina elongata* (ELLIS et SOLANDER, 1786)



Figure I.6 : Aspect général de *Corallina elongata* .

2 Pollution par les éléments traces métalliques

2.1 Définition des éléments traces métalliques

On définit les éléments traces métalliques comme éléments chimiques naturels présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles c'est à dire « en traces », ils sont aussi « la trace » du passé géologique et de l'activité de l'homme.

L'appellation métaux lourds est une appellation courante, car certains métaux ne sont pas particulièrement « lourds » (comme le zinc), tandis que d'autres ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation « éléments en traces métalliques » -ETM- ou par extension « éléments traces » plus que celle de métaux lourds (FERGUSSON, 1990).

Cependant les activités anthropiques peuvent générer une augmentation considérable des concentrations en métaux dans la région affectée, alors dans ce cas ces éléments peuvent être considérés comme des éléments majeurs dans le milieu étudié. C'est pourquoi au cours de ce travail, nous avons préféré utiliser l'expression « métaux lourds » pour ne pas faire référence à une gamme de concentration donnée, mais à la propriété de densité, car on parle généralement de « métaux lourds » pour les éléments métalliques naturels (métaux ou métalloïdes) caractérisées par une densité supérieure à 5g /cm³ (ALLOWAY, 1995).

2.2 Classification des métaux lourds

Il existe deux catégories des métaux lourds selon leurs caractères essentiels ou non essentiels pour les êtres vivants :

2.2.1 Métaux lourds essentiels

Ce sont des oligoéléments, indispensables à de nombreux processus biologiques, d'où leur absence dans l'organisme peut provoquer des anomalies structurelles ou physiologiques. Ils se trouvent à l'état de trace, c'est-à-dire à très faible concentration. Cependant ils deviennent toxiques lorsque cette concentration dépasse un taux précis, c'est le cas du Fer (Fe), du Zinc (Zn), du Nickel (Ni), du Cobalt (Co), du Sélénium (Se), du Chrome (Cr), du Cuivre (Cu)... (COTZIAS, 1967).

2.2.2 Métaux lourds non essentiels

Ils sont appelés non essentiel car ils ne sont pas nécessaires au fonctionnement des organismes vivants et présentent un seuil de concentration beaucoup plus bas par rapport aux métaux lourds essentiels pour qu'ils deviennent toxique pour l'organisme. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg) et du cadmium (Cd)...(BAKER et WALKER, 1989; CHIFFOLEAU, 2004).

2.3 Origine des métaux lourds

2.3.1 Source naturelle

Les sources naturelles des métaux lourds peuvent être la croûte terrestre qui est formée de 95% de roches volcaniques et 5 % de roches sédimentaires. La roche est à l'origine du sol, c'est pourquoi

la teneur en métaux lourds dans le sol dépend de leurs teneurs dans la roche, mais également des processus de la formation du sol sont aussi important dans la dispersion des métaux lourds tels que : l'érosion des roches volcaniques acides (rhyolites, granites) contenant généralement moins d'éléments essentiels (Cu, Co, Zn...etc.) que ceux issus de roches sédimentaires (argiles, schistes). La redistribution des éléments a lieu grâce aux phénomènes géophysiques d'érosion, de lessivage, ou aux activités chimiques et biologiques de solubilisation, précipitation ou complexation (THORNTON, 1981).

2.3.2 Source anthropique

L'activité humaine change la répartition des métaux, leurs spéciations et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). D'après DIETRICH (1998) et ZABAT (2000) les origines anthropiques des métaux lourds sont diverses, Ils peuvent être :

- Transport routier, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles.
- Industries de la métallurgie.
- Raffineries.
- Industries chimiques.
- Activités minières.
- L'agriculture (L'épandage d'engrais).

2.4 Effet de la pollution par les métaux lourds

2.4.1 Effet sur l'environnement

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur l'environnement, autrement dit sur l'écosystème qui se compose de deux secteurs : le biotope et la biocénose.

Un biotope correspond à un milieu de vie délimité géographiquement dans lequel les conditions écologiques (température, humidité, etc.) sont homogènes et bien définies. La biocénose est l'ensemble des populations vivant au sein d'un même biotope. Les échanges de l'énergie et de la biomasse au sein d'un écosystème forment les chaînes alimentaires, qui sont appelés le réseau trophique (KOZLOWSKI *et al.*, 2003). Ce réseau trophique peut être contaminé par les métaux lourds via : les émissions atmosphériques, les rejets dans l'eau, l'industrialisation, l'urbanisation...etc. Ces éléments en traces, s'accumuler dans les zones favorables à la sédimentation c'est-à-dire le sol, dans l'eau, et dans l'air, puis par la suite vont s'accumuler dans toute la chaîne trophique. Le schéma ci-après explique le cycle de la contamination environnementale par les métaux lourds (CHAPMAN, 1978).

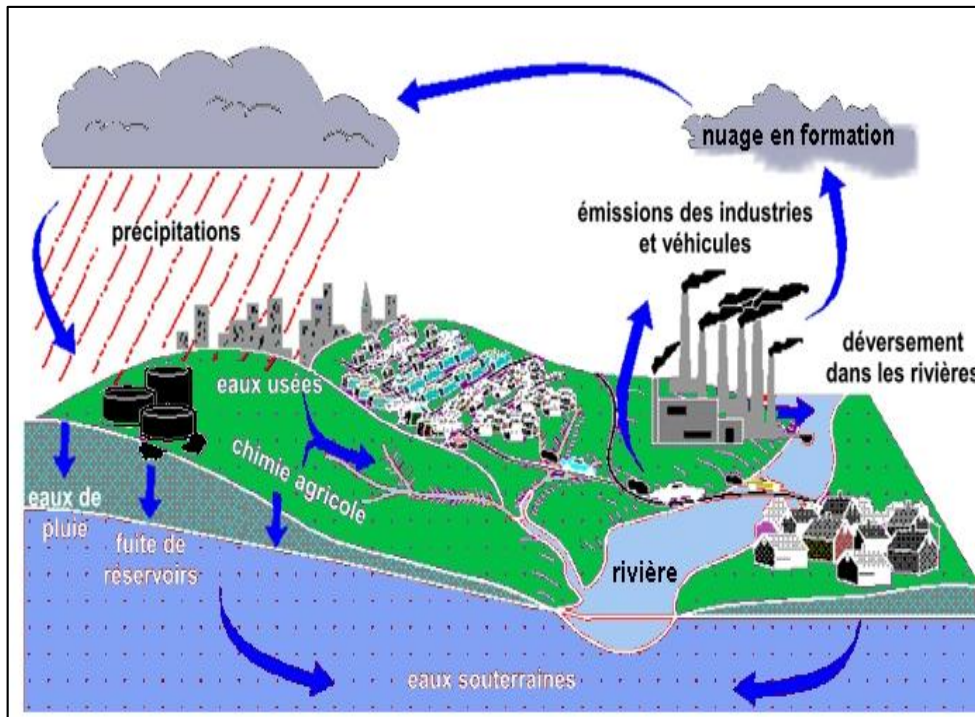


Figure I.7 : Cycle de la contamination environnementale par les métaux lourds
(www.acces.ens-lyon.fr)

2.4.2 Effet sur la santé

Tous les métaux lourds ont un potentiel de toxicité qui varie en fonction de leur concentration dans le milieu considéré, leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants ou à être déplacé d'un compartiment vers un autre. Encore leur voie de pénétration au corps humain c'est-à-dire par inhalation, ingestion ou par voie cutanée est un critère très important dans le classement de ces métaux selon leur degré de toxicité. De nombreux métaux sont considérés comme cancérigènes pour l'homme et les animaux ou les deux, par exemple le chrome, le platine ou les dérivés inorganiques du mercure qui sont responsables des dommages, principalement aux niveaux des tubules proximaux des reins (CRINE, 1993).

2.5 Etude particulière des métaux lourds

2.5.1 Le Chrome

2.5.1.1 Définition du Chrome

Le chrome est un métal largement distribué et concentré dans les sols ($\approx 0,02$ de la croûte terrestre), son nom vient du grec (Kroma = couleur), et possède des propriétés physico-chimiques qui sont résumés dans le tableau suivant. Le Cr (VI) se trouve rarement de façon naturelle. Il est très soluble, très mobile et présente un potentiel d'oxydation élevée, c'est pourquoi il est considéré comme plus toxique par rapport au Cr (III) (KAUFMAN *et al.*, 1970). Le tableau I.1 de l'annexe 1 résume quelques propriétés physico-chimiques du Chrome.

2.5.1.2 Utilisation du Chrome

Son utilisation est très fréquente dans différents domaines tels que la peinture, la teinture, l'industrie métallurgique, les explosifs, la verrerie, l'industrie papetière, la production de l'acier inoxydable et résistant à haute température, la production de matériaux réfractaires comme la brique et le mortier, aussi pour la fabrication des oxydant ou même fongicides. Il sert également au tannage du cuir, à la préservation du bois (QUILNTANA *et al.*, 2001; MOHAN *et al.*, 2006).

2.5.1.3 Toxicité du Chrome

SMITH et LEC (1972) ont prouvé que la toxicité du Chrome dépend de sa concentration, de son degré d'exposition et aussi de son degré d'oxydation. En effet, le Chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le Chrome (III). Le Chrome (VI) pénètre dans l'organisme par toutes les voies digestives et rarement cutanées. Il vise principalement le foie, les reins, la rate et les poumons. Une forte exposition au Cr (VI) provoque des cancers de l'appareil digestif et des poumons (KAUFMAN *et al.*, 1970) et peut provoquer des douleurs épigastriques, des nausées, des vomissements, une diarrhée grave et des hémorragies. À des très faibles doses, le chrome est un oligo-élément indispensable dans le métabolisme glucidique comme un activateur (BROWNING, 1969).

2.5.2 Le Nickel

2.5.2.1 Définition du Nickel

Le nickel est un métal blanc, très résistant à l'oxydation et à la corrosion, c'est pourquoi il est utilisé dans le plaquage de certains métaux comme le fer. Le nickel est présent dans l'environnement à des faibles concentrations, il est d'origine naturelle issu de l'activité volcanique, des minerais, des météorites ou d'origine anthropique à partir des activités industrielles, des engrais... (DERMECHE, 1998). Le tableau I.2 dans l'annexe 1 résume quelques propriétés physico-chimiques du Nickel.

2.5.2.2 Utilisation du Nickel

L'utilisation du nickel est très ancienne, on peut la remonter jusqu'à 3500 avant J.C., des bronzes sont trouvés en Syrie possédant une teneur importante en nickel. Ce métal, doté de riches propriétés de recyclage, est en effet principalement utilisé pour :

- Elaboration d'acier inoxydable ou « inox », afin de fabriquer des équipements ménagers et des appareils électroménagers.
- Faire des revêtements de métal pur. Il procure alors un aspect brillant et a une bonne résistance (revêtement de robinet).
- Des sels de nickel sont utilisés dans l'industrie de l'électronique, fabrication des batteries rechargeables de téléphones, d'ordinateurs portables, d'automobiles électriques.
- Fabrication les pièces de monnaies.

2.5.2.3 Toxicité du Nickel

En petites quantités le nickel est essentiel, mais le surdosage due à l'exposition au Nickel par inhalation de l'air pollué, par ingestion de l'eau contaminé ou par voie cutané à cause du contact répété et directe avec le métal, présente des risques pour la santé humaine. Les conséquences de l'absorption des grandes quantités de Nickel se sont : (DERMECHE, 1998)

- Risque de développer un cancer des poumons, du larynx.
- Vomissements et vertige après une exposition au gaz.
- Embolies pulmonaires.
- Eruptions cutanées.

2.5.3 Le Plomb

2.5.3.1 Définition du Plomb

Le Plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb. Il a deux états d'oxydation divalent (2+) et tétravalent (4+). L'état tétravalent est un très fort oxydant, mais il n'est pas fréquent dans l'environnement, contrairement à l'état divalent (NRIAGU, 1978). Le tableau I.3 de l'annexe 1 résume quelques propriétés physico-chimiques du Plomb.

2.5.3.2 Utilisation du Plomb

Il est très utile grâce à sa flexibilité, sa résistance contre la corrosion et sa température de fusion peu élevée. Le Plomb est utilisé dans diverses applications industrielles, dans les alliages surtout étain-plomb, dans l'industrie électronique, la fabrication des pigments, des verres, des céramiques, des stabilisants (dans certains plastiques), aussi il peut être utilisé comme matériau étanche dans le bâtiment, ou même dans les équipements en contact avec des acides (batteries plomb-acide) (GOYER, 1990).

2.5.3.3 Toxicité du plomb

Contrairement aux autres oligo-éléments comme le Zn, As et Cu, le plomb possède un caractère toxique bien connu (NRIAGU, 1978). L'exposition au plomb à de fortes doses peut être mortelle et à de très faibles doses, il affecte gravement la santé humaine. Ce métal est la cause principale de la maladie du saturnisme. Chez les adultes, il vise le système nerveux, les reins et le sang. Il est particulièrement nocif pour les nourrissons et les jeunes enfants, car il peut provoquer une déficience dans leurs développements intellectuels, des problèmes de comportement, aussi des altérations de la fonction auditive. Chez les femmes enceintes, le plomb peut entraîner de très sérieux problèmes pour le fœtus.

2.5.4 Le Cadmium

2.5.4.1 Définition du cadmium

Élément présent en faible quantité dans la croûte terrestre, un métal mou, associé généralement au zinc car ces deux éléments ayant des structures ioniques et des électronégativités trop proches. Il est insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques, on synthétise ses propriétés physico-chimiques dans le tableau ci-après. La plupart des sels de cadmium sont très solubles dans l'eau et en particulier le nitrate, le chlorure et le sulfate (ADRIANO, 1986; ALLOWAY, 1995). Le tableau I.4 de l'annexe 1 résume quelques propriétés physico-chimiques du Cadmium

2.5.4.2 Utilisations du Cadmium

Les principales utilisations du Cadmium sont le cadmiage des métaux (le fer, cuivre...etc.), fabrication de piles (Cd-Ni), l'industrie atomique par captage de l'excès de neutrons, la fabrication des pigments pour peintures, la fabrication des alliages et la fabrication de plastique comme stabilisant (PLUMLEE et ZIEGLER, 2003).

2.5.4.3 Toxicité du Cadmium

Le Cadmium fait partie des métaux lourds les plus toxiques sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques). C'est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain. Il provoque des problèmes rénaux, une augmentation de la tension artérielle, des effets néfastes sur les reins et les os. Son inhalation sur une longue durée et à fortes doses peut contribuer au développement du cancer du poumon (BUCHET *et al.*, 1990).

2.5.5 Le Cuivre

2.5.5.1 Définition du Cuivre

Le Cuivre est une substance très connue qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse par des phénomènes naturels. Il est souvent présent dans les aliments, p C'est un élément qui se trouve associé à des sulfures, avec le plomb, le cadmium et le zinc (HOUOT et TARALLO, 1991). Le tableau I.5 de l'annexe 2 résume quelques propriétés physico-chimiques du Cuivre.

2.5.5.2 Utilisations du Cuivre

Il est très utilisé dans les alliages (le laiton : cuivre et zinc, le bronze : cuivre et étain, le maillechort : cuivre, zinc et nickel), dans l'industrie électrique, dans les émaux céramiques, et comme sel dans le processus lithographique. Ainsi, dans l'agriculture en tant qu'insecticides, fongicides et algicide, même dans l'industrie textile et dans la photographie ; ce dernier est largement utilisé pour fabriquer les colorants (ADRIANO, 1986).

2.5.5.3 Toxicité du Cuivre

Le Cuivre est un oligoélément indispensable pour tous les organismes. Il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate. Une contamination par le Cuivre

peut provoquer la fièvre du fondeur alors qu'une exposition à long terme au cuivre peut causer une irritation, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort (HOUOT et TARALLO, 1991).

3 Adsorption des ions métalliques en traces

3.1 Les différentes techniques d'élimination des polluants

De nombreuses études concernent les méthodes de dépollution des effluents, elles varient selon le type de polluant (sa taille, concentration...), la nature finale du déchet (boues solides, en solution...) aussi le type de traitement (continu, en discontinu). Ils peuvent être classés en :

3.1.1 Les méthodes d'oxydation

Ces techniques sont basées sur le principe d'oxyder la matière organique qui se trouve dans les effluents, on trouve :

3.1.1.1 L'oxydation photochimique

En présence de lumière, avec ou sans un catalyseur, les molécules se dégradent via une cinétique généralement du premier ordre et libèrent de nouveaux composés comme les nitrates, qui peuvent être à l'origine de l'eutrophisation s'ils sont rejetés dans l'environnement sans traitement préalable (BOUSSELMI *et al.*, 2000; ZAYANI *et al.*, 2002).

3.1.1.2 L'ozonation

Elle est basée sur l'utilisation de l'ozone O₃, qui est produit in situ à partir de l'air ou d'oxygène pur pour la rupture des doubles liaisons des polluants, ensuite la libération d'un atome d'oxygène (WANG *et al.*, 2003).

3.1.1.3 L'électro-oxydation

Les molécules des polluants sont fragmentées par le courant électrique qui se déplace entre la cathode et l'anode. Dans le cas de traitement des effluents textiles par cette méthode les polluants qui sont des colorants vont perdre leurs couleurs (LIFAN *et al.*, 2008).

3.1.2 Les méthodes microbiologiques

Les méthodes microbiologiques sont basées sur la mise en contact des microorganismes, qui utilisent les matières organiques dans les effluents comme source d'énergie nécessaire pour leur métabolisme, ce qui permet sa dégradation par action enzymatique.

Les conditions de cette méthode diffèrent selon le type des microorganismes, on trouve des milieux aérobie ou anaérobie, aussi cette dégradation de la matière organique est totale, ou partielle (ZAYANI *et al.*, 2002).

3.1.3 Les méthodes physicochimiques

3.1.3.1 Coagulation-floculation

C'est une méthode de décantation de matières en suspension avec utilisation d'un coagulant chimique permettant la neutralisation des particules chargées sur leurs surfaces, ce qui rend difficile leur décantation (FRIPIAT *et al.*, 1971).

3.1.3.2 La filtration par membrane

Dans la filtration on utilise des membranes pour retenir les particules. Parmi les paramètres qu'il faut prendre en considération dans cette technique, la porosité des membranes dont elle dépend de la taille des polluants, et le pH (FRIPIAT *et al.*, 1971).

- L'osmose inverse

Il consiste à utiliser une membrane semi-perméable pour retenir les particules solides et les matières organiques, pour laisser l'eau passer. Cette méthode nécessite une grande pression pour forcer l'eau à passer, ce qui explique le cout énergétique élevée du pompage, aussi les grandes pertes d'eau. Ce procédé est trop utilisé, car il peut éliminer 95% à 99% des particules.

- L'adsorption

Cette technique est basée sur la rétention d'une phase liquide ou gazeuse sur un autre solide. Le terme adsorption a été proposé par Kayser au début du 20ème siècle pour désigner une absorption de surface et qu'elle est différent de l'absorption.

C'est ce procédé de dépollution qui a fait l'objet de cette étude.

3.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption se définit comme un phénomène de surface, classé de nature physique ou chimique en fonction des interactions non spécifique ou spécifique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Dans ce processus on distingue la fixation des particules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux qui sont appelées l'adsorbat, à la surface d'un solide qui est l'adsorbant (MONTGOMERY, 1985; NAMASIVAYAN et SANGEETHA, 2006).

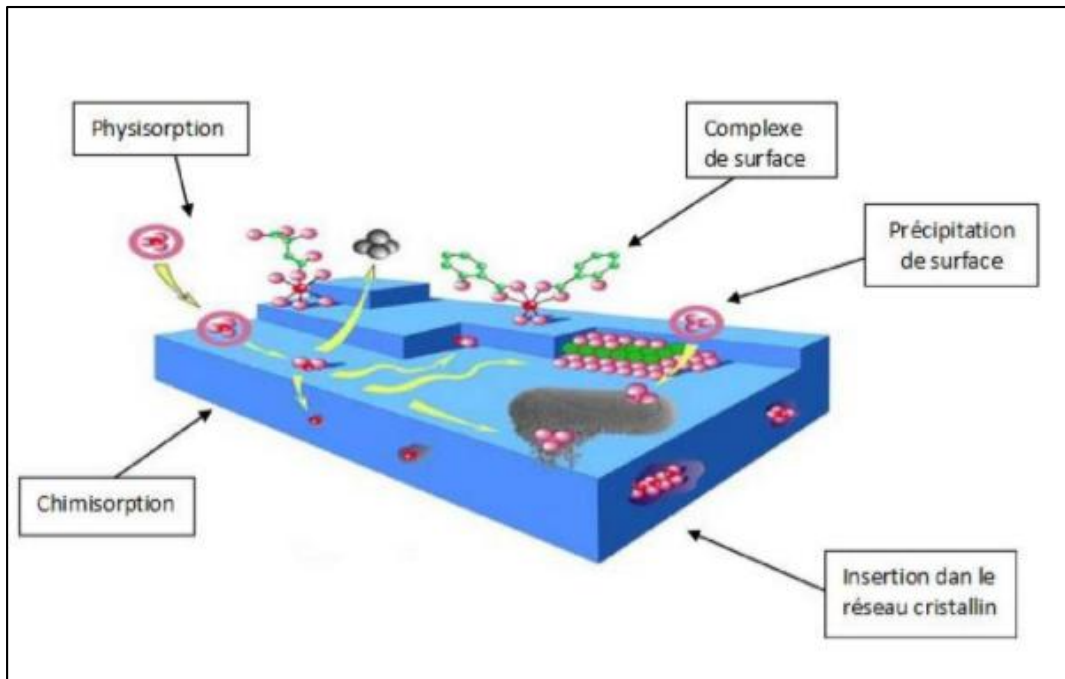


Figure I.8: Mécanisme de l'adsorption (ETTLILLI, 2008)

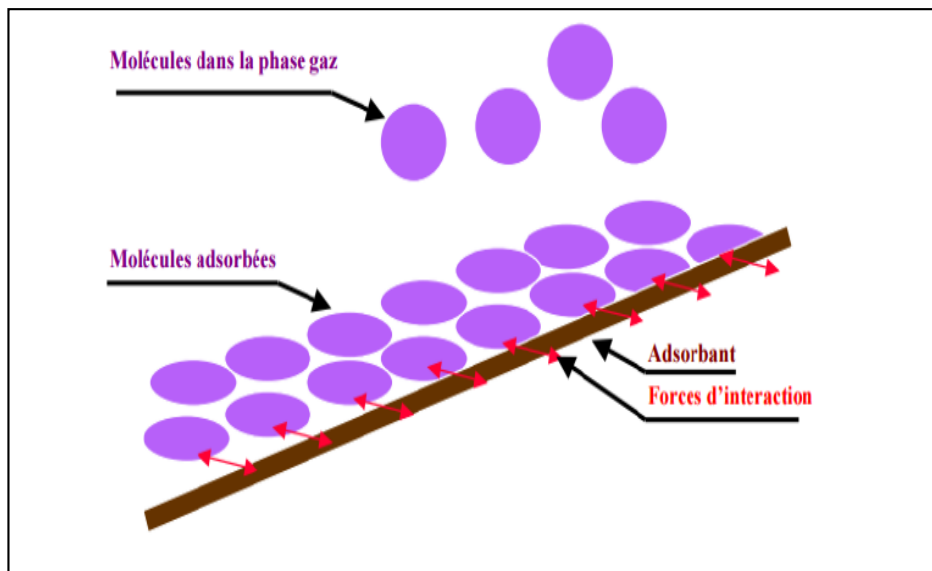


Figure I.9 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (MANCEAU *et al.*, 2002)

3.2.1 Les types d'adsorption

Selon la nature et les types des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, il existe deux types d'adsorption ; la physisorption et la chimisorption.

3.2.1.1 L'adsorption chimique (chimisorption ou l'adsorption spécifique)

La chimisorption est le résultat d'un changement de structure et d'un réarrangement de la densité électronique entre l'adsorbat et l'absorbant, suivie d'une création des liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre eux. Ce type d'adsorption est généralement irréversible et nécessite des énergies d'interactions élevées (de 40 kJ à 400 kJ) (AYRAL, 2009; BENDOU, 2009).

3.2.1.2 L'adsorption physique (physisorption ou adsorption non spécifique)

L'adsorption physique est un phénomène réversible ce qui permet d'avoir une adsorption et désorption à la fois, gouverné par des forces non spécifiques (forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals) qui n'entraîne pas de modification sur les molécules adsorbées.

Contrairement à la chimisorption, il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption, par conséquent les molécules adsorbées ne sont pas limitées et peuvent être condensées pour former des multicouches. La formation de ces couches est favorisée par un abaissement de la température (WEBER *et al.*, 1991).

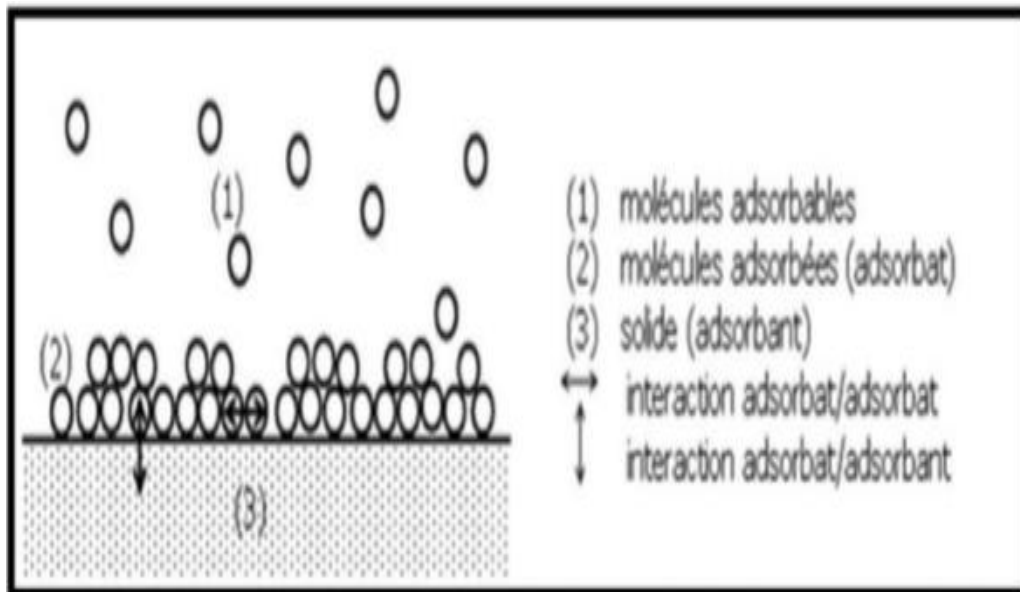


Figure I.10 : L'adsorption physique (LEMAIRE, 2004)

3.2.2 Les facteurs influençant l'adsorption

Les différents paramètres influençant l'adsorption du soluté sur la surface solide notamment sa capacité et sa cinétique de rétention sont :

- Le pH.
- La température.
- La porosité de la surface de l'adsorbant.
- Le rayon et la polarité de l'adsorbat.
- Les types d'adsorbat dans la phase liquide ou gazeuse.

3.2.3 L'isotherme d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. En effet, cette allure explique aussi si l'adsorption est sur une monocouche ou multicouches, ou s'il y a une interaction latérale entre molécules ou non (MING *et al.*, 2009).

3.2.3.1 Classification des isothermes d'adsorption

Il existe une classification de différentes isothermes d'adsorption d'après (LIMOUSIN *et al.*, 2007), ces isothermes d'adsorption des substances fixées sont analogues par leurs formes générales aux isothermes d'adsorption relatives aux gaz. On distingue quatre formes :

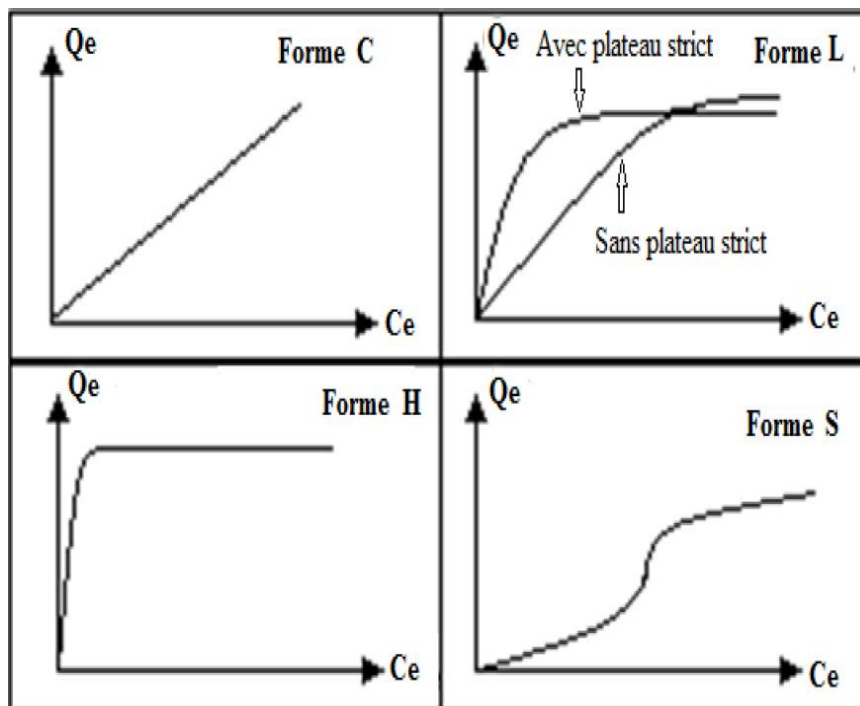


Figure I.11 : Les formes des isothermes d'adsorption selon GILES et SMITH (1974)

La forme S (Sigmoïde), la forme L (Langmuir), la forme H (Haute affinité) et la forme C (partition Constante) La figure I.11 illustre la forme de chaque type d'isotherme :

- Isotherme de forme C

Ce type d'isotherme explique les interactions coopératives (physisorption) entre l'adsorbat et l'adsorbant. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Elle se réfère à un système dans lequel le rapport entre la concentration du soluté en solution et l'activité des ions adsorbés sur le solide est le même quel que soit la concentration.

- Isotherme de forme L

L'isotherme est de forme convexe à faible concentration de l'adsorbat en solution, elle est expliquée par une diminution progressive des sites libres durant l'adsorption.

- Isotherme de forme H

L'isotherme de classe H est observée lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. La pente initiale est très élevée ce qui signifie une adsorption importante de soluté.

- Isotherme de forme S

Dans la forme S, la courbe contient un point d'inflexion, Cela est expliqué par l'existence d'une adsorption sur première couche, qui favorise ensuite l'adsorption ultérieure d'autres molécules pour former d'autre couche (CHITTOUR, 2004).

3.2.4 La Modélisation de l'adsorption

Il existe plusieurs modèles mathématiques ou empiriques qui sont proposés pour expliquer le phénomène d'adsorption, on cite :

3.2.4.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir a pour objectif de décrire d'une manière simple la formation d'une monocouche d'un adsorbat sur une surface. Il est exprimé par la relation suivante : (LANGMUIR, 1918)

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

Où

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.

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

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

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

b (l/mg) est la constante d'équilibre de Langmuir.

R_L : indique la nature de la forme de l'isotherme.

$R_L > 1$ adsorption défavorable

$0 < R_L < 1$ adsorption favorable

$R_L = 0$ adsorption irréversible

$R_L = 1$ adsorption linéaire

D'après ROUQUEROL *et al.* (2003) l'isotherme de Langmuir est basé sur ces hypothèses :

- Les ions métalliques sont adsorbés chimiquement en un nombre fixe de sites bien définis.
- Tous ions métalliques interagissent uniquement avec un site et non les uns avec les autres.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins.
- Chaque site ne peut contenir qu'un seul ion.

3.2.4.2 Modèle de Freundlich

Contrairement à l'isotherme de Langmuir, celle de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) est basée sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, d'où le nombre des sites d'adsorption sont illimités.

Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n}}$$

Où :

q_e : capacité d'adsorption.

C_{eq} : concentration en équilibre d'adsorbant en solution.

K_f : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

$\frac{1}{n}$: est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite.

Selon les valeurs de $\frac{1}{n}$ on distingue :

$\frac{1}{n}=1$: l'isotherme est linéaire de type C

$\frac{1}{n}> 1$: l'isotherme est concave de type S

$\frac{1}{n}< 1$: l'isotherme est convexe de type L

$\frac{1}{n}\ll 1$: l'isotherme est de type H

PARTIE II : Etude de la biosorption de quelques ions métalliques par les macroalgues marines.

1 Synthèse des travaux réalisés sur la biosorption des ETM

Les algues présentent un intérêt particulier dans la recherche en raison de leur grande capacité d'adsorption et leur disponibilité. Cependant, il existe peu de publications sur l'adsorption par les algues comparées à celles qui abordent d'autres adsorbants comme l'argile, les champignons et les bactéries (KUYUCAK et VOLESKY, 1990).

Selon la FAO (2002), les algues marines présentent de bonnes propriétés d'adsorption des ETM. Cela a été démontré par plusieurs chercheurs (LEE et VOLESKY, 1997; LEUSCH *et al.*, 1995; VEGLIOF et BEOLCHINI, 1997; VOLESKY et HOLAN, 1995; VOLESKY et PRASETYO, 1994; WILSON et EDYVEAN, 1994).

La présente étude s'est basée sur une recherche bibliographique des travaux réalisés sur la biosorption des ETM par les macroalgues marines, dont un listing est illustré dans le tableau ci-après.

Tableau II.1 : Travaux réalisés sur l'adsorption des ETM par les algues marines.

| Espèce de macroalgue | ETM étudié | Référence |
|--|--|----------------------------|
| Algues brunes | Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Ca ²⁺ | HAUG (1966) |
| <i>Sargassum natans</i> , <i>Fucus vesiculosus</i> , <i>Ascophyllum nodosum</i> | Cd ²⁺ | HOLAN <i>et al.</i> (1993) |
| <i>Sargassum natans</i> , <i>Ascophyllum nodosum</i> <i>Chondrus crispus</i> , <i>Fucus spiculatus</i> , <i>Galaxaura marginata</i> | Ni ²⁺ , Pb ²⁺ | HOLAN et VOLESKY (1994) |
| <i>Ascophyllum nodosum</i> , <i>Chondrus crispus</i> , <i>Halimeda opuntia</i> , <i>Palmaria palmata</i> , <i>Porphyra tenera</i> , <i>Sargassum natans</i> | Ag ⁺ , Au ³⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , U ⁶⁺ , Zn ²⁺ | KUYUCAK et VOLESKY (1989) |
| <i>Ulva fasciata sp</i> | Cu ²⁺ | KUMAR <i>et al.</i> (2006) |

| | | |
|---|---|---------------------------|
| <i>Sargassum fluitans</i> | Al ³⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ Mg ²⁺ , Na ⁺ | LEE et VOLESKY (1997) |
| <i>Sargassum sp,</i> <i>Ascophyllum nodosum,</i> <i>Palmaria palmata,</i> <i>Chondru scrispus</i> <i>, Halimeda opuntia,</i> <i>Fucus vesiculosus,</i> <i>Padina gymnospora,</i> <i>Codium taylori</i> | Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ | VOLESKY (1994) |
| <i>Ascophyllum nodosum</i> <i>Sargassum fluitans</i> | Cd ²⁺ , Pb ²⁺ | VIEIRA et VOLESKY (2000) |
| <i>Ulva sp,</i> <i>Fucus spiralis,</i> <i>Polysiphonia lanosa,</i> <i>Palmaria palmata</i> | Cr ⁶⁺ | MURPHY et al. (2007) |
| <i>Dictyota cervicornis</i> <i>Padina australis,</i> <i>Sargassum glaucescens,</i> <i>Ulva lactuca</i> <i>Cystoseira indica</i> | Cr ⁶⁺ | KOUTAHZADEH et al. (2013) |
| <i>Lyngbya taylorii</i> | Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ | KLIMMEK et al. (2001) |
| <i>Corallina mediterranea</i> <i>Jania rubens</i> | Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cr ⁶⁺ | WAEI M. IBRAHIM (2011) |
| <i>Scenedesmus obliquus</i> <i>Chlorella vulgaris</i> | Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cr ⁶⁺ | DONMEZ et al. (1999) |
| <i>Chaetomorpha linum</i> <i>Gracilaria corticata</i> <i>Gracilaria edulis</i> <i>Gracilaria Salicornia</i> <i>Padina tetrastomatica</i> <i>Sargassum baccularia</i> | Cd ²⁺ | HASHIM et CHU (2004) |

Certains chercheurs ont étudié le rôle du traitement (physique ou chimique) appliqué sur la biomasse durant le phénomène d'adsorption (HOLAN et VOLESKY, 1994 ; VIEIRA et VOLESKY, 2000) pouvant modifier les groupements chimiques des polysaccharides situés au niveau des parois cellulaires, alors que d'autres (HAUG, 1966), ont cherché l'affinité des alginates vers quelques métaux lourds (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+}) et ont montré que l'affinité des alginates pour les cations divalents tels que Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} est élevée, facilitant ainsi leur rétention par rapport à d'autres ions.

Aussi MURPHY *et al.*(2007); LEE *et al.*(2002) ; KOUTAHZADEH *et al.*(2013); KLIMMEK *et al.*(2001) ont étudié la biosorption de certains ions métalliques par différents types d'algues marines séchées dans les mêmes conditions opératoires, alors que d'autres (HOLAN *et al.*, 1993; HOLAN et VOLESKY, 1994) ont étudié la capacité de la biomasse algale séchée à adsorber les ETM à différents pH.

2 Etude statistique

2.1 Origine des données

Dans notre étude statistique, nous nous sommes basées sur des données provenant des résultats requis des publications scientifiques que nous avons considérées entre 1993 et 2013, étudiant la fixation des ETM sur les macroalgues marines, dans un système monométallique sans prétraitement préalable, et dont le processus d'adsorption obéit au modèle de Langmuir.

Dans notre travail, nous avons pris les valeurs de la quantité maximale (q_{max}) des ions métalliques adsorbés à l'équilibre (d'où C_{eq}) et de la constante b représentant la mesure de l'affinité ou de l'efficacité de la biosorption de la biomasse, au pH optimal de la réaction d'adsorption des métaux : Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} sur les algues trois types d'algues (brunes, rouges et vertes).

2.2 Choix de l'adsorbant

Un bio-adsorbant est une substance naturelle utilisée pour le traitement des eaux polluées ou des rejets industriels. Notre choix s'est porté sur les macroalgues marines, étant donné qu'elles présentent de nombreux avantages :

- ✓ Composées des biopolymères qui font l'objet de nombreuses études prometteuses.
- ✓ Abondantes sur toute la cote algérienne malgré qu'elles ne soient pas exploitables à l'échelle industrielle pour des raisons économiques.
- ✓ Bioressources naturellement renouvelables.
- ✓ Non coûteuse

2.3 Choix des ions métalliques

Le choix des ions métalliques à traiter repose sur deux critères importants.

Le premier, étant la présence de l'ETM concerné dans la côte algérienne, générée à partir d'une contamination, comme ça a été rapporté dans des études traitant la présence des métaux lourds dans les sédiments, les eaux de surfaces ou la chair de poissons dans les régions d'Oran, Mostaganem, Telemcen, Alger, Boumerdes, Jijel, Bejaia, Annaba, Skikda et El-Taref (BOUTIBA *et al.*, 2003).

Les résultats de ces recherches ont révélé que les éléments traités majoritairement sur notre côte sont le fer, nickel, chrome, plomb, cadmium, cuivre et zinc. D'après eux, la contamination par cet ensemble de métaux s'expliquerait par une importante activité agricole basée sur l'utilisation des fertilisants, ou/et une activité industrielle telle que la production d'engrais, la récupération du plomb des batteries usagées, la transformation de fer, qui sont présentes dans les willayas citées. Cependant les rejets domestiques (eaux de lavage de la vaisselle, des lessives, des douches ou des toilettes) peuvent également contenir ces différents métaux (DIETRICH, 1998 ; ZABAT, 2000).

Le second critère qu'on a pris pour le choix de cet ensemble de métaux est leur degré de toxicité, car les éléments en traces sont groupés selon leurs niveaux de toxicité en quatre groupes :

- Les éléments à forte toxicité : le cadmium, le mercure.
- Les éléments de toxicité moyenne, comme le plomb.
- Les éléments de toxicité faible mais non cancérigène par voie orale : le nickel, le chrome et le cuivre.
- Les métaux relativement peu toxiques à long terme : le zinc.

On a pris les ions : Cadmium (Cd^{2+}), chimiquement classé comme élément du 1^{er} groupe, Plomb (Pb^{2+}) du 2^{ème} groupe, Nickel (Ni^{2+}), Chrome (Cr^{6+}) et le Cuivre (Cu^{2+}) du 3^{ème} groupe. Par rapport au Zinc, du 4^{ème} groupe et pour lequel il n'y avait pas de données suffisantes.

2.4 Méthodes de traitement des résultats

2.4.1 2.4.1 Modèle mathématique

Les résultats des tests d'adsorption de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} et Cd^{2+} par les algues brunes, rouges et vertes ont été traités par le modèle de Langmuir, un modèle couramment utilisé par les chercheurs pour l'étude des isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât, représenté par l'équation suivante (LANGMUIR, 1918)

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

Où q_{\max} est la quantité maximale d'ions métalliques adsorbés à C_{eq} (concentration d'équilibre du métal), et b est une mesure de l'affinité ou de l'efficacité de la biosorption de la biomasse algale.

Le paramètre q_{\max} représente la capacité de l'adsorption maximale du biosorbant lorsque la surface est entièrement occupée par les ions métalliques. Il représente également le nombre total de sites

de liaison (par unité de poids) impliqués dans l'adsorption des métaux par le biosorbant (CRIST *et al.*, 1988).

Le modèle de Langmuir montre un bon ajustement de la sorption des métaux sur les biosorbant (AKSU, 1998). Contrairement aux hypothèses de Langmuir, les surfaces biologiques ont plusieurs sites avec des différents types de liaisons contribuant au processus de biosorption, dont chacun a une affinité différente pour les ions d'ETM (CRIST *et al.*, 1994).

2.4.2 Méthodes statistiques

2.4.2.1 Le diagramme en boîte

On utilise un diagramme en boîte aussi appelé diagramme de Tukey, 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).

2.4.2.2 Description du diagramme

Il s'agit d'une boîte rectangulaire dont les extrémités sont les deux quartiles Q_1 et Q_3 , des traits extérieurs à cette boîte terminés par des segments perpendiculaires (les moustaches), reliant le premier décile minimum et le premier quartile Q_1 d'une part, le troisième quartile Q_3 , et le maximum d'une autre part, avec un segment interne vertical qui correspond à la médiane de la série.

On note que L'ensemble des valeurs est partagé en segments contenant un pourcentage fixe de l'effectif :

- 25% pour la moustache inférieure.
- 50% pour la partie entre le 1^{er} quartile et le 3^{ème} quartile.
- 25% pour la moustache supérieure

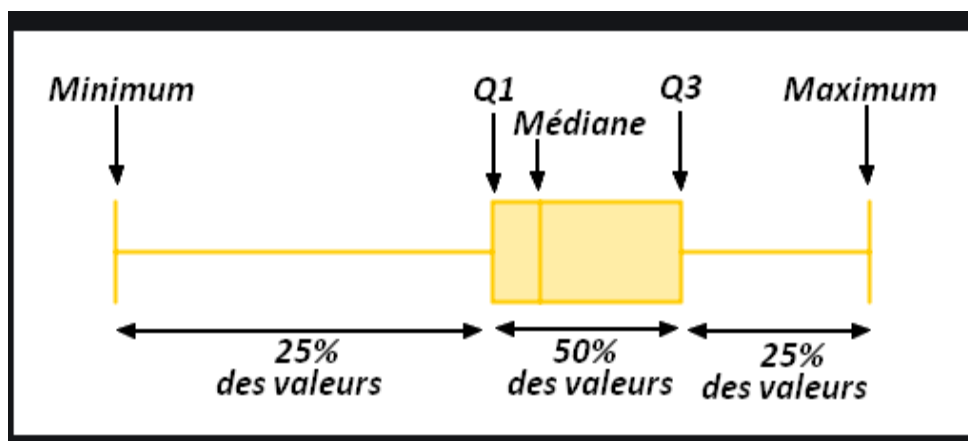


Figure II.1 : Les différentes parties d'une boîte à moustaches.

(<http://cours-psychologie.blogspot.com/2013/02/initiation-lanalyse-statistique-des.html>)

L'usage des boîtes à moustaches permet de visualiser les concepts de centralité et de dispersion de la série des données par :

- ✓ La médiane qui nous renseigne sur le milieu de la série.
- ✓ Les largeurs de la boîte rendent compte de la dispersion des valeurs situées au centre de la série (la boîte contient 50% de l'ensemble des observations : 25% à gauche de la médiane et 25% à sa droite).

La longueur des moustaches renseigne sur la dispersion des valeurs situées au début de la série ordonnée (les valeurs les plus petites correspondant à 25% des observations) ou à la fin de celle-ci (les valeurs les plus grandes correspondant aussi à 25% des observations).

D'une manière générale, la boîte et les moustaches seront d'autant plus étendues que la dispersion de la série statistique est grande. Elles sont particulièrement recommandées lorsqu'on veut comparer des séries statistiques ou des distributions entre elles.

Il faut noter que si une observation est à l'extérieur des moustaches alors elle est une valeur aberrante ; cela indique qu'il faut étudier plus en détail cette observation.

2.5 Etude de l'adsorption

2.5.1 Le calcul des paramètres de la boîte à moustache

L'application de ce diagramme à boîte nécessite le calcul d'un certain nombre de paramètres qui sont :

- ✓ Le premier quartile Q_1 : c'est la plus petite valeur de la série telle qu'au moins 25% des valeurs sont inférieures ou égales à Q_1
- ✓ Le troisième quartile Q_3 : c'est la plus grande valeur de la série telle qu'au moins 75% des valeurs sont inférieures ou égales à Q_3 ,
- ✓ La médiane : qui est définie comme une valeur centrale d'une série des données statistiques, elle partage la population étudiée en deux sous-ensembles ont le même effectif,
- ✓ La moyenne notée M : c'est le quotient de la somme de toutes les valeurs de la série des données par l'effectif total.
- ✓ Les frontières haute et basse qui sont calculé par la formule suivante :

$$F_B = Q_1 - 1,5*(Q_3 - Q_1) \quad \text{et} \quad F_H = Q_3 + 1,5*(Q_3 - Q_1)$$

Les résultats sont présentés dans les tableaux suivants :

Tableau II.2 : Paramètres de la boîte à moustache pour l'étude de l'adsorption maximale q_{\max}

| | Valeur minimale | Q ₁ | Médiane | Q ₃ | Valeur Maximale | M | F _B | F _H |
|------------------|-----------------|----------------|---------|----------------|-----------------|--------|----------------|----------------|
| Cu ²⁺ | 254 | 330,5 | 524 | 653,5 | 1080 | 546,57 | -154 | 1138 |
| Pb ²⁺ | 121 | 575 | 1102,5 | 1735,5 | 2896 | 1209 | -1165,75 | 3476,25 |
| Ni ²⁺ | 170 | 369,5 | 410 | 1003,5 | 2316 | 765,6 | -581,5 | 1954,4 |
| Cr ⁶⁺ | 285 | 400,05 | 615 | 942,25 | 1525 | 721,78 | -1006,33 | 2355,62 |
| Cd ²⁺ | 160 | 300 | 530 | 735 | 1413 | 586 | -352,5 | 1387,5 |

Tableau II.3 : Paramètres de la boîte à moustache pour l'étude de la constante de l'adsorption b.

| | Valeur minimale | Q ₁ | Médiane | Q ₃ | Valeur Maximale | M | F _B | F _H |
|------------------|-----------------|----------------|---------|----------------|-----------------|--------|----------------|----------------|
| Cu ²⁺ | 1,20 | 4,81 | 7,753 | 13,89 | 28,58 | 8,69 | -8,79 | 27,49 |
| Pb ²⁺ | 3,31 | 19,27 | 42,06 | 116,03 | 250,61 | 104,85 | -1165,7 | 3476,25 |
| Ni ²⁺ | 1,29 | 3,79 | 5,84 | 16,26 | 30,88 | 10,48 | -350,79 | 1022,26 |
| Cr ⁶⁺ | 1,2 | 13,5 | 24,4 | 57 | 114 | 48 | -395,75 | 1745,05 |
| Cd ²⁺ | 1,13 | 4,573 | 6,29 | 15,28 | 26 | 11,82 | -352,5 | 1387,5 |

Après le calcul de toutes ces paramètres, On applique d'abord le diagramme à boîtes sur cette série de données, d'effectif égale à 90. Les résultats sont montrés dans la figure :

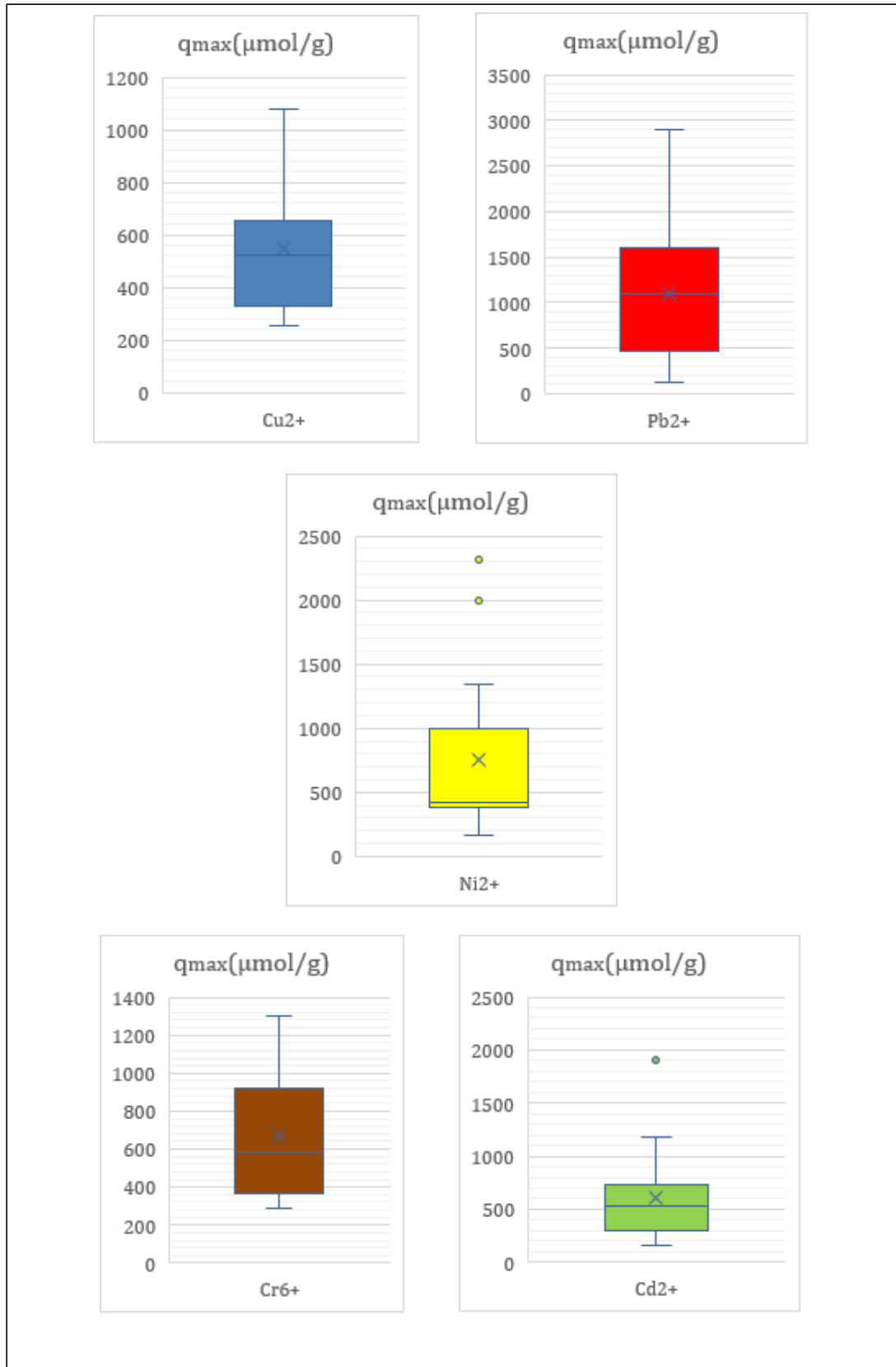


Figure II.2 : Résultats des paramètres utilisés pour le calcul de l'adsorption maximale pour chaque ion métallique (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+})

2.5.2 Analyse du diagramme à boîte

Les figures présentent les diagrammes à Boîte de la variable adsorption maximal q_{\max} ($\mu\text{mol/g}$) des cinq métaux par un ensemble d'algues brunes, rouges et vertes.

Dans le cas du Cu^{2+} la médiane est égale à 524 ($\mu\text{mol/g}$), le quart faible de l'adsorption de l'ion métallique se situe entre 254 et 330,5 ($\mu\text{mol/g}$). La moitié des valeurs de q_{\max} se situe entre 330,5 et 653,5 ($\mu\text{mol/g}$) et le dernier quart se situe entre 653,5 et 1080 ($\mu\text{mol/g}$).

Une valeur est atypique si elle est située au-delà de la frontière haute c'est-à-dire 1138 ($\mu\text{mol/g}$) ou au-dessous de la frontière basse c'est-à-dire 154 ($\mu\text{mol/g}$), dans ce cas il n'y pas de valeurs atypiques.

Pour le Pb^{2+} la médiane est égale à 1102,5 ($\mu\text{mol/g}$), le quart faible de l'adsorption de l'ion métallique se situe entre 121 et 575($\mu\text{mol/g}$). La moitié des valeurs de q_{\max} se situe entre 575 et 1735,5 ($\mu\text{mol/g}$) et le dernier quart se situe entre 1735,5 et 2896 ($\mu\text{mol/g}$). Toutes les valeurs sont typiques car il n'y a pas de valeur située au-delà de la frontière haute 3476,25($\mu\text{mol/g}$), ni au-dessous de la frontière basse 1165,75($\mu\text{mol/g}$).

Pour le Ni^{2+} la médiane est égale à 410 ($\mu\text{mol/g}$), le quart faible de l'adsorption de l'ion métallique se situe entre 170 et 369,5($\mu\text{mol/g}$). La moitié des valeurs de q_{\max} se situe entre 369,5 et 1003,5($\mu\text{mol/g}$) et le dernier quart se situe entre 1003,5 et 2316 ($\mu\text{mol/g}$). Une valeur est atypique si elle est située au-delà de la frontière haute, donc au-delà de 1954,40 ($\mu\text{mol/g}$) ou en-dessous de la frontière basse c'est-à-dire 581,5 ($\mu\text{mol/g}$). Dans ce cas deux valeurs atypiques sont marquées au-delà de la frontière haute.

Dans le cas du Cr^{6+} , la médiane est égale à 615 ($\mu\text{mol/g}$), le quart faible de l'adsorption de l'ion métallique se situe entre 285 et 400,05($\mu\text{mol/g}$). La moitié des valeurs de q_{\max} se situe entre 400,05 et 942,25 ($\mu\text{mol/g}$) et le dernier quart se situe entre 942,25 et 1525 ($\mu\text{mol/g}$). Toutes les valeurs sont typiques car il n'y a pas de valeur située au-delà de la frontière haute 2355,62 ($\mu\text{mol/g}$), ni au-dessous de la frontière basse 1006,33 ($\mu\text{mol/g}$).

Par rapport au Cd^{2+} , la médiane est égale à 530 ($\mu\text{mol/g}$), le quart faible de l'adsorption de l'ion métallique se situe entre 160 et 300($\mu\text{mol/g}$). La moitié des valeurs de q_{\max} se situe entre 300 et 735($\mu\text{mol/g}$) et le dernier quart se situe entre 735 et 1413 ($\mu\text{mol/g}$). Une valeur est atypique si elle est située au-delà de la frontière haute, donc au-delà de 1387,5 ($\mu\text{mol/g}$) ou en-dessous de la frontière basse c'est-à-dire 352,5 ($\mu\text{mol/g}$). 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 1387,5($\mu\text{mol/g}$).

Afin de comparer l'adsorption de tous les ETM par l'ensemble des algues, et visualiser la différence, on regroupe les résultats précédents dans un seul diagramme (figure II.3).

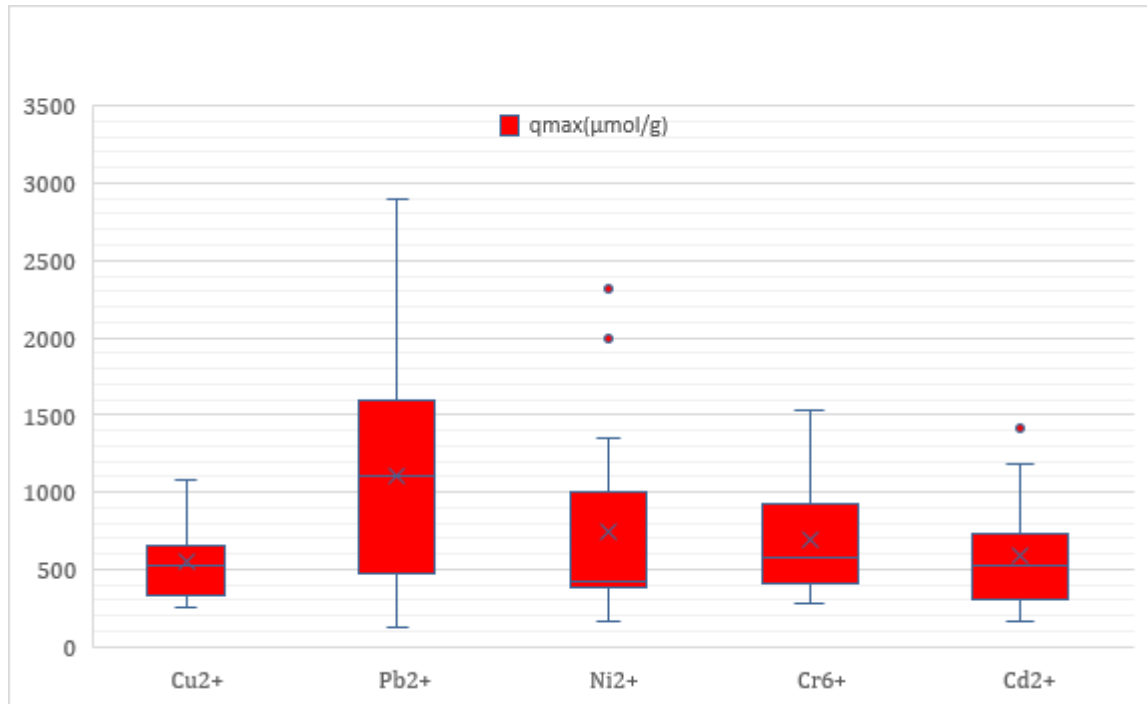


Figure II.3 : Diagramme global d'analyse de l'adsorption maximale q_{\max} des ions métalliques par l'ensemble des algues.

A partir de la figure précédente, on remarque que toutes les algues réagissent pratiquement de la même manière par rapport aux cinq ions métalliques sélectionnés, car toutes les valeurs sont symétriques à l'exception de deux variables atypiques dans le cas du Ni^{2+} et une autre dans le cas Cd^{2+} , ces trois variables asymétriques doivent être analysées en prenant en considération les autres conditions de l'expérience comme la température.

On peut remarquer aussi que Pb^{2+} est le plus adsorbé, suivie du Cr^{6+} et du Ni^{2+} . Ensuite ces ions métalliques peuvent être classés selon leur adsorption maximale par la biomasse algale dans l'ordre suivant :

$$\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{6+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}.$$

Cette classification s'accorde avec celle de SEKI et SUZUKI (1998), qui ont classé ces ions selon leur quantité maximale adsorbée par les algues. Cette dernière peut être liée aux différents facteurs (ALOYSIUS *et al.*, 1999; MEHTA *et al.*, 2000)

- L'embranchement de l'algue, car la composition des algues brunes diffère de celle des algues rouges et celle des algues vertes.
- Les propriétés chimiques de chaque métal (la vitesse d'ionisation, le type de liaisons chimiques établies...).

- D'autres paramètres physicochimiques (la température, le temps de contact, ...).

On garde la 1^{ère} hypothèse, qui dit que l'adsorption des ions métalliques en traces a une relation avec la composition biochimique du biosorbant (macroalgue).

Pour accepter ou refuser cette hypothèse, on applique l'analyse par le diagramme à boîte mais cette fois-ci, la variable étudiée est la constante d'équilibre de la réaction « b » .

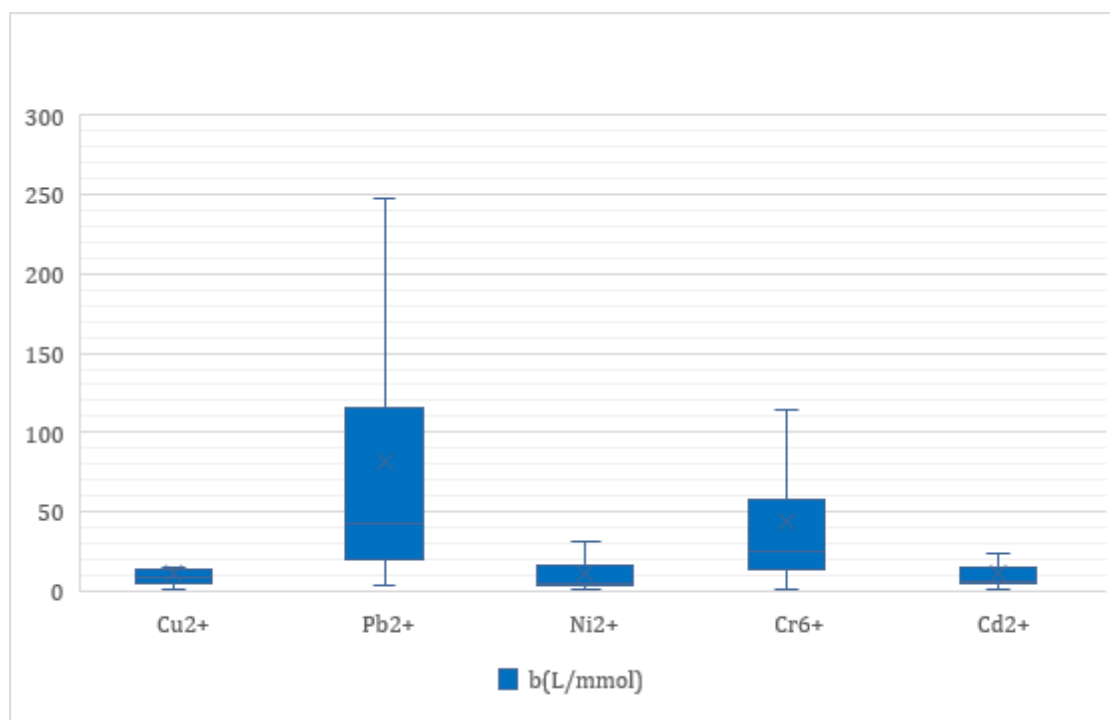
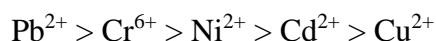


Figure II.4 : Diagramme global d'analyse de la constante d'équilibre de la réaction « b » des ions métalliques adsorbés par l'ensemble algues.

En lisant la valeur maximale de la constante de réaction b dans ce diagramme, on remarque que la valeur maximale est marquée au niveau de la rétention du Pb²⁺ en première position, suivie du Cr⁶⁺, du Ni²⁺, du Cd²⁺ et la fin du Cu²⁺. Aussi lorsqu'on prend en considération les quartiles Q₁ et Q₃ on conclut que les bons résultats sont toujours marqués au niveau de l'adsorption du Pb²⁺ puis du Cr⁶⁺, ensuite du Ni²⁺ et du Cd²⁺ avec de très proches valeurs, et à la fin on termine avec le Cu²⁺.

Donc si on veut mettre en ordre ces ions métalliques en se basant sur les valeurs de la constante de réaction b, on écrit alors :



On remarque que l'ordre de classement de la variable d'adsorption maximale q_{\max} des ions métalliques considérés dans notre étude suit le même ordre de variation de la constante de réaction b . Cette constante de Langmuir est relative à l'affinité des métaux envers les sites d'adsorption au niveau des algues. Cela indique que l'adsorption maximale a une grande relation avec la composition biochimique des algues, et comme cette composition diffère d'un embranchement à l'autre, l'affinité diffère aussi.

C'est pourquoi, afin de mieux comprendre le comportement de chaque type d'algues, on calcule la moyenne de l'adsorption maximale q_{\max} de chaque métal par les algues brunes seule puis les algues rouges ensuite algues vertes (embranchement par embranchement d'adsorbant), et pareil pour la 2^{ème} variable étudiée qui est la constante de réaction b .

Les résultats sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau II.4 : Valeurs moyennes des adsorptions maximales q_{\max} de chaque ion métallique pour les trois embranchements d'algues.

| q_{\max} ($\mu\text{mol /g}$) | Algues brunes | Algues rouges | Algues vertes |
|-----------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Cu^{2+} | 154,28 | / | 392,28 |
| Pb^{2+} | 857,48 | 118,86 | 130 |
| Ni^{2+} | 492,81 | 39,37 | 217,71 |
| Cr^{6+} | 470,14 | 132,89 | 226,31 |
| Cd^{2+} | 409,84 | 117,89 | 84,57 |

Ce tableau est présenté sous forme d'un histogramme (la figure II.5) pour mieux visualiser les différents résultats :

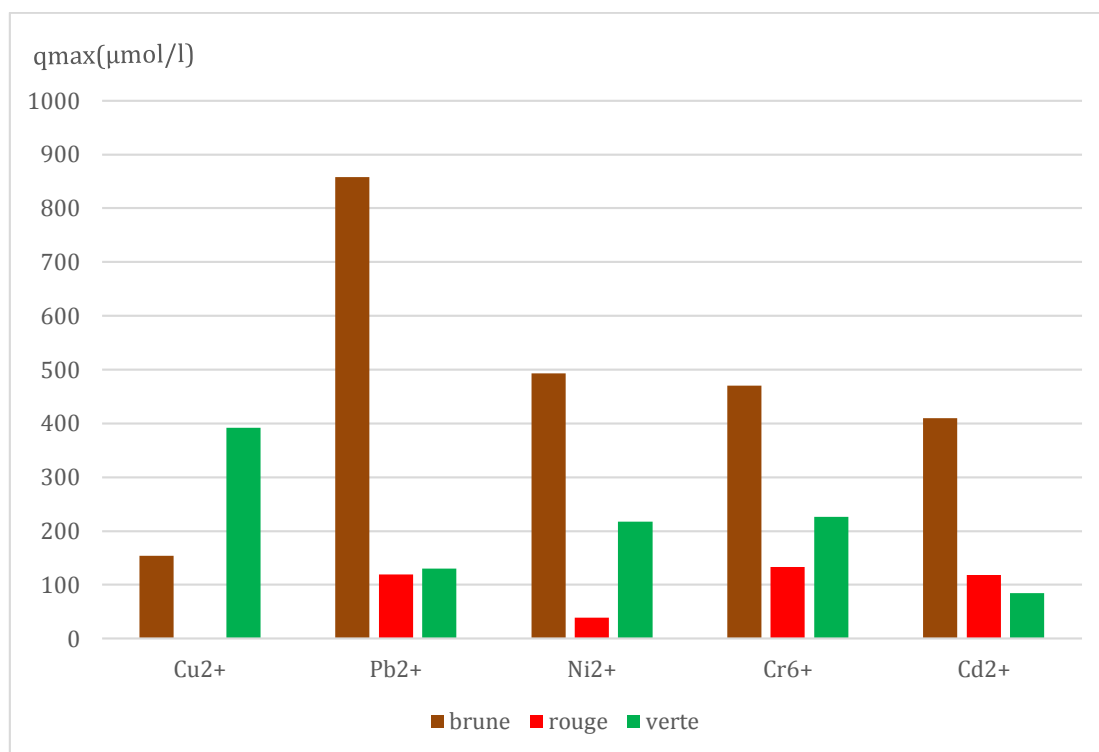


Figure II.5 : Comparaison des valeurs moyennes de l'adsorption maximale q_{\max} de chaque ion métallique par les trois embranchements des algues.

A partir de la figure représentée, on remarque que les algues brunes ont une bonne adsorption pour tous les ions métalliques étudiés, suivies des algues vertes avec une rétention un peu moindre, puis en dernier les algues rouges présentant un minimum d'adsorption.

On remarque aussi que le Pb^{2+} est l'ion métallique le plus adsorbé par les algues brunes avec une valeur maximale de $857(\mu\text{mol/l})$, contrairement aux algues rouges et vertes où la rétention de cet ion métallique a été faible.

Par rapport au Ni^{2+} , au Cd^{2+} et au Cr^{6+} , leur adsorption par les algues brunes a été moyenne avec des valeurs proches ($492,81(\mu\text{mol/l})$ pour Ni^{2+} et $409,84(\mu\text{mol/l})$ pour Cd^{2+} , et $470,14(\mu\text{mol/l})$ pour le Cr^{6+}). Alors que cette rétention a été faible pour les deux autres embranchements des algues, les vertes et les rouges.

Pour le Cu^{2+} , l'adsorption a été plus élevée chez les algues vertes par rapport aux algues brunes, avec une absence de donnée pour les algues rouges.

Donc d'après cette figure on confirme l'existence d'une relation entre l'adsorption maximale et la composition biochimique des algues, aussi on considère les algues brunes comme un bon adsorbant pour tous les ions métalliques et en particulier le Pb^{2+} .

Pour assurer ce résultat on refait la même analyse en utilisant les moyennes de la constante de réaction b . Les résultats sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau II.5 : Valeurs moyennes de la constante d'adsorption b de chaque ion métallique adsorbé pour les trois embranchements des algues.

| b (L/ mmol) | Algue brune | Algue rouge | Algue verte |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| Cu^{2+} | 3,41 | / | 8,67 |
| Pb^{2+} | 33,82 | 16,88 | 17,84 |
| Ni^{2+} | 5,77 | 1,09 | 3,62 |
| Cr^{6+} | 20,42 | 8,48 | 10,66 |
| Cd^{2+} | 8,56 | 3,17 | 3,08 |

On transforme les résultats du tableau en histogramme afin de comparer entre elles :

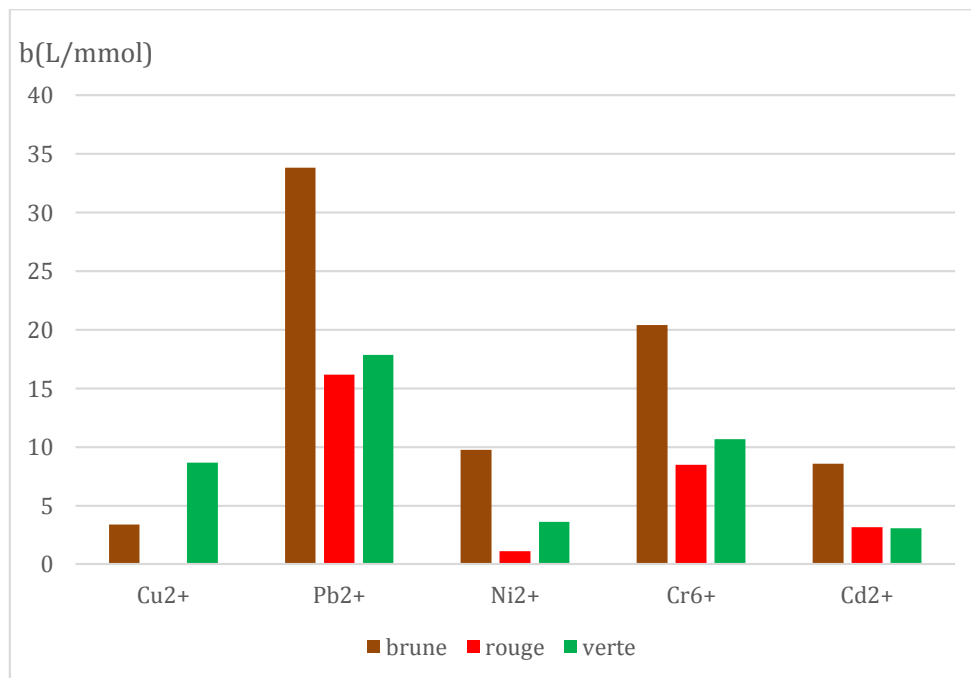


Figure II.6: Comparaison des valeurs moyennes de la constante d'adsorption b de chaque ion métallique pour les trois embranchements des algues.

D'après ce graphe, on remarque d'abord que le Pb^{2+} possède la meilleure affinité avec tous les embranchements des algues contrairement au Ni^{2+} et au Cd^{2+} qui ont une faible affinité aussi pour tous les embranchements.

Ensuite pour le Cr^{6+} , son affinité avec les algues brunes a été meilleure par rapport à celle des algues rouges et vertes. A la fin, pour le Cu^{2+} l'affinité a été faible avec les algues vertes et négligeable avec les algues brunes.

A partir de ce graphe on confirme notre hypothèse du départ sur la relation qui existe entre la composition biochimique des algues et les ions métalliques, aussi sur les algues brunes qui sont considéré comme des bons adsorbants, et nous ajoutons que les métaux les plus adsorbés par les algues sont le Pb^{2+} et le Cr^{6+} d'après l'analyse des résultats d'adsorption maximal q_{max} et de la constante d'équilibre b de 43 espèces, classé en 21 espèces d'algues brunes, 13 espèces d'algues rouges et 9 espèces d'algues vertes.

Les travaux du DAVIS *et al.*(2003) montrent des résultats qui correspondent aux résultats de notre étude.

Cependant ces résultats n'empêche pas l'existence des autres facteurs aussi important et qui peuvent avoir un effet important sur l'adsorption maximale, comme la nature physico-chimique du milieu réactionnel autrement dit le pH, la température et la présence des différents cations ou anions, sans oublier les propriétés de chaque métal qui sont classé en deux classes A et B en fonction de leurs affinités observée pour les différents ligands, aussi leurs types de liaisons dans ces complexes (SHIEWER et WONG, 2000).

Dans le but d'affiner notre étude, nous avons effectué une analyse de la constante d'adsorption b , en prenant en considération les résultats de l'adsorption des métaux sur les algues brunes uniquement.

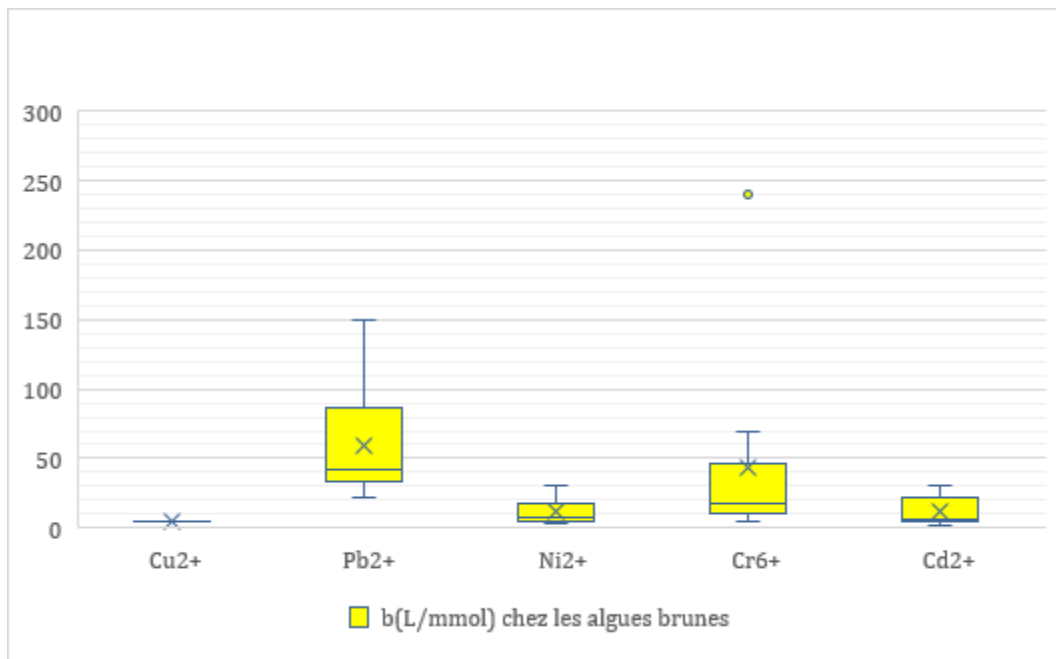


Figure II.7 : Diagramme global d'analyse de la constante d'équilibre de la réaction « b » des ions métalliques adsorbés par algues brunes .

A partir de ce graphe on confirme que les algues brunes ont une bonne affinité avec Pb^{2+} ensuite avec le Cr^{6+} , ce qui explique les bonnes valeurs de l'adsorption maximale. Aussi une faible affinité d'algues brunes par rapport au Cd^{2+} et au Ni^{2+} . Cela implique qu'il est préférable d'utiliser les algues brunes comme adsorbant dans le cas d'une pollution par le Pb^{2+} ou le Cr^{6+} . Pour le Cu^{2+} on ne peut pas conclure car on est besoin de d'autres donnés. Nos résultats se trouvent en parfait accord avec ceux trouvés par KUYUCAK et VOLESKEY (1989). Aussi ils pourront soutenir l'explication proposée par certains auteurs, reposant sur le principe d'existence de nombreux groupements fonctionnels sur la paroi cellulaire des algues, tels que les groupements hydroxyles (OH), amines (NH_2) et carboxyles (COOH) qui se trouvent associés aux polysaccharides (CRIST *et al.*, 1981; SKOWRNSKI et SKA, 2000) dont le nombre de ces groupements diffère selon le type de polysaccharide, est donc selon l'embranchement de l'algue.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est une contribution à la connaissance de la capacité des macroalgues marines à adsorber les éléments métalliques traces, il nous a permis de mettre en évidence quelques éléments nouveaux et certaines informations sur la capacité des algues marines et en particulier les algues brunes, à adsorber des concentrations élevées en métaux lourds pour les éliminer, et afin de pouvoir les utiliser dans la dépollution des milieux aqueux.

Cela est justifié par l'existence d'une bonne affinité entre la composition biochimique des algues tels que les groupements chimiques qui se situent au niveau des polysaccharides membranaires et les ions métalliques en solution.

D'autres travaux seront nécessaires pour bien éclaircir l'aspect de l'adsorption et de l'affinité, bien-sûr, ils doivent être plus approfondis dans les espèces de chaque embranchement, avec l'étude des autres facteurs qui peuvent jouer un rôle dans ce processus. Une fois les espèces algales qui possèdent une haute adsorption métallique sont identifiées, cette technologie doit être perfectionnée. Le développement de ce procédé de biosorption nécessite une enquête plus approfondie dans la modélisation et du traitement des véritables eaux usées industrielles. Selon la biotechnologie, la biosorption des métaux peut éventuellement se révéler être plus efficace que les méthodes physico-chimiques conventionnelles. Une suggestion pourrait être la manipulation génétique des algues pour une synthèse accrue des polysaccharides de la paroi cellulaire et d'autres sites de liaison aux métaux à la surface des cellules pour augmenter leur potentiel d'élimination des métaux (GARDEA et al.,1998). Les méthodes conventionnelles d'élimination sont coûteuses, d'où la recherche d'utilisation du matériel écologique doit être nécessaire. D'après l'étude de la littérature ci-dessus, il est observé que la biosorption est la méthode la plus économique et respectueuse de l'environnement pour une application sur les eaux usées domestiques et industrielles.

Résumé

Cette étude visait à comparer l'efficacité de divers macroalgues marines brunes rouges et vertes pour l'adsorption des éléments de traces métalliques : le Cu^{2+} , le Cr^{6+} , le Cd^{2+} , le Ni^{2+} et le Pb^{2+} . Elle s'est basée sur une recherche bibliographique des travaux réalisés sur la biosorption des ETM par les macroalgues marines. Les données utilisées proviennent des informations recueillis à partir des articles scientifiques publiés entre 1993 et 2013 qui étudient l'adsorption des éléments de traces métalliques par les macroalgues marines, dans un système monométallique sans prétraitement ;

Les résultats de l'adsorption maximale q_{max} et de la constante de réaction d'adsorption b pour les cinq ions métalliques ont été représentés par le diagramme de Tukey (boîte à moustache).

Ensuite ce travail nous a conduit à conclure que les algues marines sont des adsorbants très efficaces, possèdent une bonne affinité avec les ions métalliques, plus précisément le plomb et le chrome hexavalent.

MOTS CLÉS : adsorption, macroalgues, diagramme de Tukey, ETM,

This study aimed to compare the efficiency of various brown, red and green marine macroalgae for the adsorption of trace metal elements: Cu^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} . It was based on a bibliographical research of the work carried out on the biosorption of MTE by marine macroalgae. The data used comes from information collected from scientific articles published between 1993 and 2013 that study the adsorption of trace metal elements by marine macroalgae in a monometallic system without pre-treatment;

The results of the maximum adsorption q_{max} and the adsorption reaction constant b for the five metal ions were represented by the Tukey diagram (mustach box).

Then this work led us to conclude that seaweed are very efficient adsorbents, possessing a good affinity with metal ions, more precisely lead and hexavalent chromium.

KEY WORDS: adsorption, macroalgae, Tukey diagram, MTE.

الغرض من هذه الدراسة هو مقارنة فعالية أنواع مختلفة من الطحالب البحرية (البنية، الحمراء والخضراء) في امتصاص العناصر المعدنية

Cu^{2+} ، Cr^{6+} ، Cd^{2+} ، Ni^{2+} و Pb^{2+} .

وقد اعتمدنا في هذه الدراسة على نتائج البحث العلمي التي تم توصل إليها من خلال تلخيص الأبحاث المنجزة في هذا المجال،

البيانات المستخدمة تم جمعها من المقالات العلمية المنشورة بين عامي 1993 و 2013 والتي تدرس امتزاز العناصر المعدنية النزرة بواسطة الطحالب البحرية الكبيرة ، في نظام أحادي المعدن دون معالجة مسبقة، وقد تم عرض نتائج عرض نتائج الحد الأقصى للامتصاص و وثابت تفاعل الامتزاز باستعمال مخطط توكاي, وهذا بالنسبة لأنواع الخمسة من المعادن

ثم قادنا هذا العمل إلى استنتاج أن الطحالب البحرية هي مواد ماصة فعالة للغاية ، ولها صلة جيدة بأيونات المعادن ، وبصورة أدق الرصاص والكروم سداسي التكافؤ

الكلمات الرئيسية: الامتزاز ، الطحالب الكبيرة ، مخطط توكاي

ANNEXES

ANNEXES I

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques du Chrome.

| | |
|----------------------------|--------------------------------------|
| Masse atomique | 51,996 u.m.a |
| Masse volumique | 7,140 g/m ³ |
| Numéro atomique | 24 |
| Température de fusion | 2 671 °C |
| Température d'ébullition | 2130 K |
| Rayon atomique | 140 pm |
| Rayon ionique | 0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6) |
| Configuration électronique | [Ar] 4s ¹ 3d ⁵ |

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques du Nickel.

| | |
|--------------------------------|-------------------------------|
| Masse atomique | 58,71 g/mol |
| Masse volumique | 8,9 g.cm ⁻³ à 20°C |
| Numéro atomique | 28 |
| Température de fusion | 1453°C |
| Température d'ébullition | 2732 °C |
| Rayon atomique (Van der Waals) | 0,124 nm |
| Rayon ionique | 0,069 nm (+2) ; 0,06 nm (+3) |
| Configuration électronique | [Ar] 3d8 4s2 |

Tableau I.3: Propriétés physico-chimiques du Plomb.

| | |
|------------------------------|---------------------------|
| Numéro atomique | 82 |
| Masse atomique | 207.2 g.mol ⁻¹ |
| Electronégativité de Pauling | 1.8 |
| Masse volumique | 11.43 g.cm à 20°C |

| | |
|--------------------------------|------------------------------|
| Température de Fusion | 327°C |
| Température d'ébullition | 1755°C |
| Rayon atomique (Van der Waals) | 0.154 nm |
| Rayon ionique | 0.132nm (+2) ; 0.084 nm (+4) |

Tableau I.4: Propriétés physico-chimiques du Cadmium.

| | |
|--------------------------------|-------------------------------|
| Masse atomique | 112,4 g.mol ⁻¹ |
| Masse volumique | 8,7 g.cm ⁻³ à 20°C |
| Température de Fusion | 321 °C |
| Température d'ébullition | 767 °C |
| Rayon atomique (Van der Waals) | 0,154 nm |
| Rayon ionique | 0,097 (+2) |
| Configuration électronique | [Kr] 4d10 5s2 |

Tableau I.5: Propriétés physico-chimiques du Cuivre.

| | |
|--------------------------------|-------------------------------|
| Numéro atomique | 29 |
| Masse atomique | 63.546g/mol |
| Masse volumique | 8.9g/cm ³ à20°C |
| Température de Fusion | 1083°C |
| Température d'ébullition | 2595°C |
| Rayon atomique (Van der Waals) | 0,128 nm |
| Rayon ionique | 0,096 nm (+1) ; 0,069 nm (+3) |
| Configuration électronique | [Ar] 3d10 4s1 |

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- ADAMSON I. and BOWDEN D., 1978. The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad. Invest*, 30: pp 35-42.
- ADRIANO D.-C., 1986. Trace elements in the terrestrial environment. *Springer Verlag. Ed (1). New York*: 533p.
- AGARDH C., 1823. Algae: Native *Ulva Rigida* in BOTANY. *University of Hawaii at Manoa*: 410p.
- AHMET S. and MUSTAFA T., 2007. Biosorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. *Journal of Hazardous Materials, Vol 152(1)*: pp 302-30
- AHMED R., YAMIN T., ANSARI M.-S. and HASANY S.-M., 2006. Sorption Behaviour of Lead (II) Ions from Aqueous Solution onto Haro River Sand. *Sci. Technol.* 24(8): 475–486.
- AKSU Z., 1998. Biosorption of heavy metals by microalgae in batch and continuous systems. *In: Wastewater Treatment with Algae*: pp 37– 52.
- AKSU Z. and DÖNMEZ G., 2001. Comparison of copper (II) biosorption properties of live and treated *Candida* sp. *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 36: pp 367–381.
- ALLOWAY B.-J., 1995. Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, 2(Ed). *London*: 368 p.
- ALOYSIUS R., KARIM M. I. and ARIF A., 1999. The mechanism of cadmium removal from aqueous solution by non-metabolising free and immobilized live biomass of *Rhizopus oligosporus*. *World J. Microbiol. Biotechnol*, 15: pp 571–578.
- AMARA A., BISSON M., HULOT C. and MARESCAUX N., 2016. Plomb et ses dérivés inorganiques. *INERIS. 4(1)*: 171p.
- ANONYME., 2007. Britannice Encycloedia. Societed Comercial y Editorial santiago Ltda. *Lima*: 2800 p.
- ARRIS S., 2008. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganique par adsorption sur des sous-produits de céréales. *Thèse de Doctorat. Constantine* : 178p.
- ASNAOUI H., SAKOUTI M., KHALISI M. and ELBOUGRRANI M., 2015. Study of the equilibrium of uptake and biosorption of cadmium (II) by algae marine *ulva lactuca*. *Mater. Environ. Sci*, 6 (7) : pp 1907-1913.
- AYRAL C., 2009. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. *Thèse de doctorat. Université de Toulouse. France* : 227p.
- BAKER J.-M. and WALKER P.-L., 1989. Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. *In: Shaw A, dir. Heavy metal tolerance in plants Evolutionary aspects. Florida* : pp 77-155.

BELABED B., La pollution par les métaux lourds dans la région d'Annaba « Sources de contamination des écosystèmes aquatiques ». *Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar. Annaba* :176p.

BELANGER D., 2009. Utilisation de la faune macrobenthique comme bioindicateur de la qualité de l'environnement marin côtier : maîtrise en biologie incluant un cheminement de type cours en écologie internationale., *Canada* :67p.

BENCHAABANE O., 1989. Etude de la fraction lipidique de *cystoseira sedoides* : algue brune endémique des cotes d'Algérie *Ann. Inst. Nat. Agron. El-Harrach. Vol. 13(02)* : pp 653 - 665.

BENAMAR N., 2006. Etat de santé et contamination des eaux côtières oranaises par les métaux lourds toxiques : pp 233-240.

BENDJAMA A., BELABED B., CHOUCANE T. and DJABRI T., 2008. Variations saisonnières des concentrations de quelques métaux lourds dans le complexe lacustre des zones humides de la région d'el Kala (Tonga, Oubeira, Mellah). *1ère Journée sur la biodiversité et écosystèmes 30 Avril 2008, centre universitaire Souk Ahras* : pp 15-16.

BENDOU S., 2009. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. *Mémoire de magistère. Université M'Hamed Bougera. Boumerdes* :82 p.

BINEY C., AMUZU A.T., CALAMARI D., KABA N., MBOME I. L., NAEVE H., OCHUMBA., OSIBANJO O., RADEGONDE V. and SAAD M.A.H., 2005. Etude des métaux lourds Surveillance du milieu marin. *Travaux du RNO. Ifremer(Ed)* : pp 11-20.

BRINZA L., DRING M.-J. and GAVRILESCU M., 2007. Marine micro-and macro-algal species as biosorbents for heavy metals. *Environmental Engineering and Management Journal*. 6: pp 51-237.

BOULAHIDID M. KHETIB S., REZZOUG, AZZOUZ M. and B. BOUDJELLAL., 1992. Les métaux lourds dans les sédiments des Côtes Occidentales d'Algérie. *M. D.C.P.M. ISMAL, STAOUELI. Rapp. Comm. int. Mer Medit* :168p.

BOUSSELMI L., GHRABI K., GHOZZI G., ZAYANI M., ENNABLI S., GEISSEN A., WEIDEMEYER A., VOGELPOHL D., BAHNEMAN N. and HUFSCHMIDT D., 2000. Traitement des eaux usées de l'industrie textile par photocatalyse solaire pour réutilisation. - 1st International Conference on Wastewater Treatment and Reuse Adapted to the Mediterranean area. *Tunis* :49p.

BOUTIBA Z., TALEB Z. and ABIAYAD S., 2003. Etat de la pollution marine de la cote oranaise. *Ed. Dar El Gharb. ALGERIE*: 69p.

BROWNING E., 1969. Toxicity of Industrial Metals, *ED (2). Butterworths, London* :383p.

BUCHET J.P., LAUWERYS R., ROELS H., BERNARD A., BRUAUX P., CLAEYS F., DUCOFFRE G., DE_PLAEN P., STAESSEN J. and AMERY A., 1990. Renal effects of cadmium body burden of the general population. *Lancet*, 336(8717): pp 699-702.

- CALLENDER E., 2003. Heavy metals in the environment - Historical trends. *Treatise on geochemistry (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), vol. 9: pp 67-105.*
- CABIOCH J., FLOCH J.-Y., LE TOQUIN A., BOUDOURESQUE C. -F., MEINESZ, A. and VERLAQUE M., 1992. Guide des algues des mers d'Europe. *Delachaux et Nestlé, Paris: pp 231.*
- CHITTOUR C. ,2004. Physico- chimie des surfaces. *Office des publications universitaires, Ed (2). Alger : 461 p.*
- CHIFFOLEAU J.-F., 2004. La contamination métallique. *Ed. Ifremer : 39p.*
- CHARLES H. and GILES D.-S., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. *Theoretical Journal of Colloid and Interface Science, 47 (3): pp 755-765.*
- CHAPMAN G., 1978. Toxicological considerations of heavy metals in the aquatic environment, In toxic materials in the aquatic environment. *Oregon State University, WRI, Corvallis, OR.*
- CHALABI A., SEMROUD R. and GRIMES S., 2002. Plan d'Action Stratégique pour la Conservation de la Diversité Biologique en Région Méditerranéenne *CAR/ASP : PAS BIO :187p.*
- COTZIAS G.-C.,1967. Importance of trace substances in experimental health, as exemplified by manganese, *Proc. First. Conf. Trace Subst. Env. Health, Columbia: pp 5-19.*
- COUDERC G., 2002. Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les charbons microporeux et poreux. *Thèse de doctorat. Université de Neuchâtel, Suisse :145p.*
- CRINE M., 1993. Le traitement des eaux usées industrielles chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives de développement. *Tribune de l'eau, Vol.561: pp 3-19.*
- CRIST R.-H OBERHOLSER K., SHANK N. and NGUYEN M.,1981. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Environ. Sci. Technol, 15: pp 1212–1217.*
- CRIST R.-H OBERHOLSER K., SCHWARTZ D., MARZOFF J., RYDER D., and CRIST D., 1988. Interaction of metals and protons with algae. *Environ. Sci. Technol, 22: pp 755–760.*
- CRIST R.-H., MARTIN J.-R. and CRIST D R., 1991. Interaction of metals and protons with algae. Equilibrium constants and ionic mechanisms for heavy metal removal as sulfides and hydroxides. *Mineral Bioprocessing: pp 275–287.*
- CRIST R.-H., MARTIN J. - R., CARR D., WATSON J. R .and CLARKE, H., 1994. -Interaction of metals and protons with algae. -Ion exchange vs. adsorption models and a reassessment of Scatchard plots. -Ion-exchange rates and equilibria compared with calcium alginate. *Environ. Sci. Technol, 28 : pp 1859–1866.*
- DANIEL C. and NRIAGU J.O., 1978. Le plomb en milieu marin biogéochimie et écotoxicologie. *Biogeochemistry of lead in the Environment. Elsevier, Amsterd.*
- DARCY-VRILLON B. 1993. Nutritional aspects of the developing use of marine macroalgae for the human food industry. *Int. J. FoodSci Nutr. 44: pp 23-35.*

DAVIS T., VOLESKY B. and MUCCI A., 2003. A review of biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res*(37): pp 4311– 4330.

DERMECHE S., 1998. Teneurs en métaux lourds (Zn, Cd, Ni, Cu, Pb) chez l'oursin commun *Paracentrotus lividus* pêché dans le golf d'Arzew. *Thèse de magister, université d'Oran* : 123p.

DELEPINE C., BOUDOURESQUE C.-F., FRADAORESTANO C., Noailles M.-C. and ASENSIA A., 1987. Algues et autres végétaux marins. *Fiche FAO d'identification des espèces pour le besoin de la pêches, Révision Méditerranée et mer noir, zone de pêche 37. Volume 1. Végétaux et invertébré* : pp 1-133.

DEMIRBAS E., DIZGE N., SULAK M.-T. and KOBYA M., 2009. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal* .148(2-3) : pp 480-487.

DIETRICH M., 1998. Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, *conférence, l'école Polytechnique de Zurich*: 20 p.

DÖNMEZ G.-Ç., AKSU Z., ÖZTÜRK A. AND KUTSAL T.,1999. A comparative study on heavy metal biosorption characteristic of some algae. *Process. Biochem*,34 pp 885- 892.

ELLIS J. and SOLANDER D.-C., 1786. The Natural History of Many Curious and Uncommon Zoophytes: Collected from various parts of the globe. *London (White and Elmsley)* :370p.

EDILINE F., 1998. L'épuration physico chimique des eaux : théorie et technologie des eau. *Ed.Cebedoc Sprl, Liège* :288p.

ETTLILI N., 2008. Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. *Thèse de doctorat. Lorraine. France* :213p.

FALLER H., 2011. Les applications et la toxicité des algues marines. *Thèse de doctorat en pharmacie. Université de limoges. France* : 132p.

FAO., 2002. La situation mondiale des pêches et de l'aquaculture Collection FAO : Agriculture-organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture. *Groupe de l'édition, Division de l'information de la FAO. Rome* :231p.

FERGUSSON J.-E., 1990. The heavy elements:chemistry, environmental impact and health effets. *Pergamon Press. Oxford. 1* : 614 pp.

FLOC'H J.-Y., 2010. Les secrets des algues. *Édi Quae (2). France* :168p.

FOUREST E. and VOLESKY B. Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae. *Appl Biochem Biotechnol*,67(1): pp 33–44.

FREUNDLICH H., 1906. An adsorption in solutions; *Physic-Chem (57)*: pp 385-471.

FRIPIAT J., CHAUSSIDON J. and JELLI A., 1971. Chimie-Physique des phénomènes de surface : Application aux oxydes et aux silicates. *Masson ET Cie (Ed)*: 387p.

GABORIAUD R., 1998. Thermodynamique, éléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique. *Ellipses (Ed)*: 352p.

GARDEA-TORRESDEY J.- L., ARENAS J.- L., FRANCISCO N.- M. -C., TIEMANN K.- J., and WEBB R., 1998. Ability of immobilized cyanobacteria to remove metal ions from solution and demonstration of the presence of metallothionein genes in various strains. *J. Hazard. Sub. Res, 1* : pp1–18.

GARON-LARDIERE S., 2004. Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsis armata* (Bonnemaisoniales). *Université De Bretagne Occidentale. Thèse de doctorat* : 210 p.

GILES C. and SMITH D.,1974. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm I. *Theoretical Journal of Colloid and Interface Science*. 47(3): pp 756-755.

GÓMEZ-GARRETA A., BARCELO C., RIBERA A. and RULL J., 2001. Cystoseira. In: Flora Phycologica Iberica. *Fucales. Murcia*. Vol (1): pp 99-166.

GOYER L.-A., 1990. Transplacental transport of lead. *Environ Health Perspect. INERIS*. 89: pp 101-105.

GRIMES S., 2005. Projet régional pour le développement d'aires protégées marines et côtières dans la région méditerranéenne (*Projet Med MPA*) : Plan de gestion de l'aire marine du Parc National d'El Kala (Wilaya d'El Tarf):148p.

GUPTA V., SHRIVASTAVA A. and JAIN N., 2001. Biosorption of chromium(vi) from aqueous solutions by green algae spirogyra species. *Water research. Oxford, Vol 35(17)* : pp 4079-4085.

GUANGLING J., GUANGLI Y., JUNZENG Z. And STEPHEN E., 2011. Structures and Bioactivities of Sulfated Polysaccharides from Marine Algae. *Marine Drugs*: pp 198-200.

HALL K., EAGLETON L., ACRIVOS A. and VERMEULENT T., 1966. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamental*, 5: pp 212–223.

HAUG A., LARSEN B. and SMIDSROD O.,1966. A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis. *Acta Chem. Scand*, 20 (183): pp 271-277.

HASHIM M-. A. and K.- H. CHU., 2004. Biosorption of cadmium by brown, green and red seaweeds. *Chemical Engineering J.* vol.97(2–3) : pp 249–255.

HAUG A., 1967. The affinity of some divalent metals to different types of alginates. *Acta Chem. Scand*, 15: pp 1794–1795.

HIND K.-R.and SAUNDERS G.-W., 2013. Molecular markers from three organellar genomes unravel complex taxonomic relationships within the coralline algal genus *Chiharaea* (Corallinales, Rhodophyta). *Molecular Phylogenetics and Evolution*.Vol. 6(2): pp 529-540.

HOLAN Z. -R., VOLESKY B. and PRASETYO I., 1993. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng*, 41 : pp 819–825.

HOLAN Z.-R. and VOLESKY B., 1994. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng*, 43 : pp 1001-1009.

HOUOT O. and TARALLO P., 1991. Le cuivre. Les oligo-éléments en médecine et biologie. *SFERETE, Lavoisier, Tec & Doc, Paris* : pp 459-498.

JALALI R., GHAFOURIAN H., ASEF Y., DAVARPANAH S.-J. and SEPEHR S., 2002. Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae, *J. Hazard. Mater. Vol.92*: pp26-253.

JIAO G., YU G., ZHANG J., EWART H.- S., 2011. Chemical Structures and Bioactivities of Sulfated Polysaccharides from Marine Algae. *Marine Drugs*. 9: pp 196-223.

KAUFMAN D.-B., DINICOLA M .and RAWLE M., 1970. Acute potassium dichromate poisoning. Treated by peritoneal dialysis. *American Journal of Diseases of Children*. 119(4): pp 374-379.

KAIMOUSSI A., MOUZDAHIR A., SAIH A., 2004. Variations saisonnières des teneurs en métaux (Cd, Cu, Fe, Mn et Zn) chez l’algue *Ulva lactuca* prélevée au niveau du littoral de la ville d’El Jadida (Maroc). *Comptes Rendus Biologies*, 327: pp 361–369.

KANNAN N., SUNDARAM M., 2001. Kinetics and mechanism of removal Of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. *Dyes and Pigment* (51) : pp 25- 40.

KAWAS H.-K., 2010. Utilisation des macrophytes pour l’évaluation du stress environnemental au niveau de la côte Oranaise : Etude préliminaire. *Mémoire de Magister. Université Es Sénia, Oran, Algérie* : 81p.

KHANI M.-H., 2011. Uranium biosorption by *Padina* sp. algae biomass: kinetics and thermodynamics. *Environmental Science and Pollution Research*. 18 : pp 1593-1605.

KLIMMEK S., STAN H.-J, WILKE A., BUNKE G. and BUCHHOLZ R., 2001. Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae. *Environ. Sci. Technol.*, 35 : pp 4283-4288.

KNANI S., 2007. Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique Statistique. *Thèse de doctorat. Université de Monastir, Tunis*: pp 4-41.

KOUTAHZADEH N., DANESHVAR E., KOUSHAM., SOHRABI M.-S. AND BHATNAGAR A., 2013. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by six brown macroalgae. *Desalination Water Treat*, 55 : pp 6021-6030.

KOZLOWSKI R., KOZLOWSKA J., GRABOWSKA L., MANKOWSKI J., SZPAKOWSKA B
2003. Métaux lourds dans l'environnement, menaces et possibilités de riposte. *Insti des Fibres Naturelles.Chanvre-info.ch. Poznań, Pologne* : 1 p.

KUMAR Y.-P., KING P. and PRASAD V., 2006. Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp. - *Amarine green algae*. *J. Hazard. Mater*, 137: pp 367-373.

KUYUCAK N. and VOLESKY B., 1989. Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnol. Bioeng*, 33: pp 809–814.

KUYUCAK N. and VOLESKY B., 1990. Biosorption by fungal biomass. *Florida. CRC press: pp* 173-198.

LANGMUIR I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40: pp 1361 -1403.

LEMAIRE F., 2004. Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchées en C6 sur la zéolithe ZSM-5. *Thèse de doctorat, Université de Bourgogne* : 198p.

LEE R.-E., 1980. Phycology. *Cambridge University Press. Cambridge. UK*, 381: pp 7–11.

LEE D., PARK C., YANG E., JEONG Y. and RHEE H., 2000. Screening of hexavalent chromium biosorbent from marine algae. *Appl. Microbiol. Biotechnology*, 54: pp 997–600.

LEE H. S. and VOLESKY B., 1997. Interaction of light metals and protons with seaweed biosorbent. *Water Res*, 31: pp 3082–3088.

LEE H., SUH J., KIM B. and YOON T., 2004. Effect of aluminum in two-metal biosorption by an algal biosorbent. *Minerals Eng*, 17: pp 487–493.

LEUSCH A., HOLAN Z.-R. and VOLESKY B., 1995. Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae. *J Chem Tech Biotechnol.* 62(3): pp 279–288.

LINNAEUS C., 1753. *Species plantarum, exhibentes plantas rite cognitatas, ad genera relatas, cum differentiis specificis, nominibus trivialibus, synonymis selectis, locis natalibus, secundum systema sexuale digestas.* Holmiae.

LIFAN W. and CRAIG W., 2008. Spectropolarimetry of supernovae. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 46: 433-474.

LIMOUSIN G., GAUDET J.- P., CHARLET L., SZENKNECT S., BARTHES V and KRIMISSA K., 2007. Applied Geochemistry Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, 22 (2): pp 249-275.

MARFAING H. AND LERAT Y., 2004. Les algues dans notre alimentation : Intérêt nutritionnel et utilisations. *Revue de nutrition pratique. CEVA (1-9). France* :4p.

MANCEAU A., MARCUS M. and TAMURA N., 2002. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, 49: pp 341-428.

MEHTA S.-K, TRIPATHI B. and GAUR J.-P., 2000. Influence of pH, temperature, culture age and cations on adsorption and uptake of Ni by *Chlorella vulgaris*. *Eur. J. Protistol*, 36: pp 443–450.

MEHTA S.-K., INGH S.-A., GAUR J.-P., 2002. Kinetics of adsorption and uptake of Cu²⁺ by *Chlorella vulgaris*: Influence of pH, temperature, culture age, and cations. *J. Environ. Sci. Health Part A. Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 37: pp 399-414.

MEINESZ A., DE VAUGELAS J., CHIAVERINI D., BIALECKI K., COTTALORDA M., MOLENAAR H., 1999. Représentation cartographique de l'abondance de quelques algues et invertébrés du littoral de la Réserve naturelle de Scandola (Corse). Rapp. LEML-UNSA, Nice Fr. : 8 p.

MIQUEL M., 2001. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. *Rapport Sénat*; (261):360p.

MING Q., QING-PINGW J., XIAO-YING J. and ZU-LIANG C., 2009. Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Hazardous Materials*, 170: pp332–339.

MONTGOMERY M., 1985. Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, *Ed. J. Wiley & Sons, New York*: 696p.

MOHAN D., SINGH K. and SINGH V., 2006. Trivalent chromium removal from waste water using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloths. *J. Hazard. Mater.* 135: pp 280-295.

MURPHY K., JANEWAY C., TRAVERS P. and WALPORT M., 2008. Janeway's Immunobiology. *Ed (7). Garland Science*: 887p.

NABI N et AOUAGH R., 1992. Pollution de l'environnement connaissances et contrôle. Ingéniorat d'état en chimie industrielle, *Université d'Oran* : 102 p.

NAMASIVAYAN C. and SANGEETHA D., 2006. Recycling of agricultural solid waste, coir pith : Removal of anions heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *Journal of Hazardous Materials B*, 135: pp 449 - 452.

NRIAGU J.-O., 1978. The biogeochemistry of lead in the environment. *Elsevier. Amsterdam*: 1011 pp.

ORTIZ J., ROMERO N., ROBERT P., ARAYA J., LOPEZ-HERNANDEZ J., BOZZO C., NAVARRETE E., OSORIO A., RIOS A., 2006. Dietary fiber, amino acid, fatty acid and tocopherol contents of the edible seaweeds *Ulva lactuca* and *Durvillaea Antarctica*. *Food Chem.* 99: pp 98-104.

- PARKH G., KIM T W., CHAE -M Y., YOO K., 2007. Activated carbon containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metal and toxic organics. *Process Biochemistry*, 42: pp 1371-1377.
- PEREZ R.,1997. Ces algues qui nous entourent : conception actuelle, rôle dans la biosphère, utilisations, culture. *Ed. IFREMER. FRANCE: 272p.*
- PIRSZEL J., PAWLIK B. and SKOWRO T., 1995. Cation-exchange capacity of algae and cyanobacteria: A parameter of their metal sorption abilities. *Journal of Industrial Microbiology vol. 143: pp19–322.*
- PLUMLEE G. and ZIEGLER T., 2003. The medical geochemistry of dusts, soils, and other earth materials. *Treatise on Geochemistry. Lollar BS, vol. 9: pp 263-310.*
- PURANIK P.-R. and PAKNIKER K.-M., 1999. Biosorption of lead, cadmium and zinc by Citrobacter strain MCM B-181: Characterization studies. *Biotechnol. Progress ,15 (2): pp 228-237.*
- QUILNTANA M., CURUTCHET G. and DONATI E., 2001. Factors affecting chromium (VI) reduction by Thiobacillus ferrooxidans. *Biochemical Engineering Journal.9: pp 11–15.*
- RAVEN J.-A .and TAYLOR R., 2003. Macroalgal growth in nutrient-enriched estuaries: a biogeochemical and evolutionary perspective. *Water, Air, & Soil Pollution : Focus (3): pp 7-26.*
- RENE P., 1997. Ces algues qui nous entourent -Conception actuelle, rôle dans la biosphère, utilisations, culture. *Ed. Ifremer, Plouzané, France: 272p.*
- RINCON J, GONZALEZ F, BALLESTER A, BLAZQUEZ M.-L.AND MUNOZ J.-A., 2005. Biosorption of heavy metals by chemically-activated alga Fucus vesiculosus. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 80 : pp 403-1407.*
- ROBVIEUX P., 2013. Conservation des populations de Cystoseira en régions Provence-Alpes Côte-d’Azur et Corse. *Thèse de doctorat. Université de Nice-Sophia Antipolis - UFR Sciences. France :327p.*
- RODRIGUEZ C., BALLESTEROS E., BOISSET F., AFONSO-C J., 2013. Guía de las macroalgas y fanerógamas marinas del mediterráneo occidental, *Ed. Omega : 656p.*
- ROMERO-GONZALEZ M.- E., WILLIAMS C.-J. and GARDINER P.- H., 2001. Study of mechanisms of cadmium biosorption by dealginated seaweed waste. *Environ. Sci. Technol,35 : pp 3025–3030.*
- ROUQUEROL F., LUCIANI L., LLEWELLYN P., DENOYEL R., ROUQUEROL J.,2003. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Technique de l’ingénieur : 1050p.*
- RULL J., GOMEZ A., 1989. Distribución de las algas epífitas sobre los ejemplares de Cystoseira mediterranea Sauv. In : *Annales del Jardin Botánico de Madrid : pp 99– 106.*

- SLASLI A., 2002. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale. *Université de Neuchâtel, Suisse*: 9 p.
- SCHIEWER S. and WONG H., 2000. Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae. *Chemosphere*, 41: pp 271–282.
- SEKI H. and SUZUKI A., 1998. Biosorption of heavy metal ions to brown algae, *Macrocystis pyrifera*, *Kjellmaniella crassifolia*, and *Undaria pinnatifida*. *J. Colloid. Interface. Sci*, 206: pp 297–301.
- SKOWRNSKI P. and SKA B., 2000. Relationship between acid-soluble thiol peptides and accumulated Pb in the green alga *Stichococcus bacillaris*. *Aquat. Toxicol*, 50: pp 221–230.
- SMITH R., 1972. Chromium in Metallic Contaminants and Human Health. *Academic Press, New York*: pp 149-153.
- SERIDI H., RUITTON S. and BOUDOURESQUE C.-F., 2007. Is it possible to calibrate the pollution level of the region of Algiers (Mediterranean Sea) by exploiting marine macrophytes., *C. R. Biologies*. 33: pp 606–614.
- THORNTON I., 1981. Geochemical aspects of the distribution and forms of heavy metals. *ED Applied Science Publisher, London*: 34p.
- TIEM C., 2002. Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics. *Proc. Biochem*, 38: pp 605– 613.
- TUKEY J.-W., 1977. Exploratory Data Analysis. *Addison-Wesley Publishing Company Reading, Mass. London*: 688p.
- VERLAQUE M., 1975. Compte rendu de la première mission effectuée sur la façade maritime du parc régional cors, par l'équipe phytosociologie benthique marine de luminy. 17-22 février 1975. Document ronéo typé par le service ofsset. *Université Aix Marseille II. Paris*: 64p.
- VEGLIO F. and BEOLCHINI F., 1997. Removal of Metals by Biosorption. *Hydrometallurgy*, 44(3): pp 301-316.
- VIEIRA R. AND VOLESKY B. 2000. Biosorption: a solution to pollution? *International Journal of Food. Microbiology*, 3: pp 17-24.
- VIPUL D., PRAJAPATI P., MAHERIYAGIRISH M., JANIHIMANSHU K. and SOLANKI K., 2014. RETRACTED: Carrageenan: A natural seaweed polysaccharide and its applications *Carbohydrate Polymers* .105: pp 97-112.
- VOLESKY B., 1987. Biosorbents for metal recovery. *TIBTECH*, 5: pp 96–101.
- VOLESKY B., 1994. Advances in biosorption of metals: selection of biomass type. *FEMS Microbiol. Rev*, 14: pp 291-302.

- VOLESKY B., and PRASETYO I., 1994. Cadmium removal in a biosorption column. *Biotechnol. Bioeng*, 43: pp 1010–1015.
- VOLESKY B., and HOLAN Z.-R., 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog*, 11: pp 235–250.
- VOLESKY B., 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59: pp 203–216.
- Wael M.- I., 2011. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. *J. Hazard. Mater. Vol.193(3)*: pp 1827-1835.
- WANG C., YEDILER A., LIENERT D., WANG Z. and KETTRUP A., 2003. Ozonation of an azodye C.I. Remazol black and toxicological assessment of its oxidation products. *Chemosphere*, 52: pp 1225–123.
- WEBER W.-J. and MORRIS J.-C., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division. American Society of Civil Engineers*, 89: pp 31-60.
- WEBER C.-A., CURRENT J.-R. and BENTON W.-C., 1991. « Vendor selection criteria and methods ». *European Journal of Operational Research*, 50: pp 2–18.
- WILSON M.-W. and EDYVEAN R.-G., 1994. Biosorption for the removal of heavy metals from industrial waste waters. Institution of Chemical Engineers Symposium Series (1). *Environ. Biotechnol*: pp 89-91.
- XUE H B., STUMM W. and SIGG, L., 1988. The binding of heavy metals to algal surfaces. *Water Resour*, 22 : pp 917–926.
- ZABAT N., 2000. Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des aluminosilicates naturelles traités. *Thèse de Magister. Université d'Annaba*.
- ZAYANI G., BOUSSELMI L., GHRAB A. and GHOZZI K., 2002. Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management. *INRST, Laboratoire Eau & Environnement, Tunisie*: pp 838-845.

