

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

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



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

Option : Environnement marin

Thème :

Etude de la biosorption des éléments traces métalliques
(Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}) sur une biomasse marine

Présenté par :

M. ANDJOUH Mohamed

M. BOUKLI HACENE Mohamed Salah Eddine

Soutenue le 28/09/2016 devant le jury suivant composé de :

M ^{me} HAMDI S.	Maître de conférences (ENSSMAL)	Présidente
M ^f KABRANE A.	Maître assistant (USTHB)	Examineur
M ^{me} KHELIFA N.	Maître assistante (ENSSMAL)	Examinatrice
M ^{me} LAHMER N.	Maître assistante (ENSSMAL)	Promotrice
M ^f HAMDI B.	Professeur (ENSSMAL)	Co-promoteur

Promotion : 2015/2016

Remerciements

Nous tenons avant tout à remercier notre Bon Dieu pour nous avoir donné le courage et la patience, afin de mener à bien ce modeste travail, toute notre reconnaissance et gratitude lui sont adressées.

Nous souhaiterions remercier les membres du jury pour avoir accepté d'examiner notre mémoire, à commencer par Mme HAMDI S. qui nous a fait l'honneur de présider ce jury, ainsi qu'à M^{me} Khelifa.N et M^f KABRANE A. pour leurs temps précieux consacré à l'examination du manuscrit.

Ensuite, nos chaleureux remerciements vont à notre Promotrice M^{me} Lahmer.N ainsi qu'à notre Co-promoteur M^f Hamdi.B, il faut dire que sans eux, ce mémoire n'aurais pas vu le jour, et ce grâce à leurs encadrements et leurs précieux conseils dans l'accomplissement de ce travail.

Nous tenons spécialement à remercier Mme OUELD AHMED de nous avoir aidé à identifier l'espèce d'algue.

Comment oublier le personnel de l'école ! Allant des agents de sécurité au personnel administratif, en passant par nos enseignants, en plus des ingénieurs de laboratoires, qui nous ont facilité la tâche par leurs aides si précieuses, un grand merci à eux.

Un simple « merci » ne suffirait surement pas à rendre hommage à nos Parents qui ont été le cœurs battant de ce modeste travail, qui nous ont soutenus et encouragés durant toute notre vie et spécialement dans notre cursus universitaire pour ainsi arriver à l'achèvement ce travail.

Enfin, un grand merci à nos familles, amis, collègues et toute personne ayant aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes chers parents, qui sans eux ce travail n'aurait jamais vu le jour, à mon frère Hakim, mes sœurs Amina, Assia, Lynda, Samira et Fatma, à ma grande-mère, à mon binôme et mon ami Mohamed, à mes chers amis Adnane, Smail, Redouane, Ramdane et Nawel et à mes amis de la cité universitaire Slimane, Salah, Mabrouk, Kacimo, Mohamed et Karim. A l'ensemble des étudiants de ma promotion, en particulier ceux de la spécialité environnement dont Amine, Tarek et Imad.

ANDJOUH Mohamed

A mes chers parents,

A mon frère et ma sœur,

A mes grand parents,

A ma famille,

A tous mes amis, dont ceux de la cité universitaire de Beni Messous,

A la mémoire de mon ami Mohamed décédé le 20/09/2016

BOUKLI HACENE Mohamed Salah Eddine

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Table des matières

Liste des symboles	I
Liste des abreviations	III
Liste des tableaux	IV
Liste des Figures.....	V
Liste des formules	VII
Introduction	17
Chapitre I : Généralités	
1. Les éléments traces métalliques (ETM).....	20
1.1. Définitions	20
1.2. Origine	20
1.2.1. Origine naturelle.....	21
1.2.2. Origine anthropique.....	21
1.3. Classification	21
1.3.1. Métaux essentiels	21
1.3.2. Métaux non essentiels	21
1.4. Les propriétés physico-chimiques et atomiques du Plomb, Zinc et Cadmium	22
1.5. Généralités sur le Plomb.....	23
1.5.1. Origine.....	23
1.5.2. Toxicité du plomb	24
1.6. Généralités sur le Zinc	25
1.6.1. Origine.....	25
1.6.2. Toxicité du Zinc	26
1.7. Généralités sur le cadmium	26
1.7.1. Origine.....	26
1.7.2. Toxicité du cadmium.....	27
2. La Biosorption	28
2.1. Définitions	28
2.1.1. Adsorption.....	28
2.1.2. Biosorption	28
2.2. Facteurs influençant l'adsorption	28
2.3. Mécanismes d'adsorption	29
2.3.1. La physisorption.....	29

2.3.2.	La chimisorption	29
2.4.	Classification des isothermes d'adsorption	30
2.5.	Utilisation des algues comme biosorbant naturel	31
2.6.	Etude de l'adsorption.....	32
2.6.1.	Principe de l'adsorption en batch	32
2.6.2.	Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	32
2.6.3.	Cinétique d'adsorption	33
2.6.4.	Isothermes d'adsorption	35
3.	Présentation du biosorbant choisi	38
3.1.	Systematique.....	38
3.2.	Description.....	38

Chapitre II : Matériel et méthodes

1.	Préparation de la biomasse.....	41
2.	Caractérisation de la biomasse.....	42
2.1.	Humidité	42
2.2.	Matières volatiles.....	42
2.3.	pH d'équilibre.....	42
2.4.	Gonflement	43
2.5.	Porosité	43
3.	Etude de la Biosorption.....	44
3.1.	Préparation des solutions métalliques	44
3.2.	Les essais en batch	44
3.3.	Cinétique d'adsorption.....	45
3.4.	Isothermes d'adsorption et effet de la température sur la biosorption.....	45
3.5.	Effet de la concentration de la solution métallique sur la biosorption.....	46

Chapitre III : Résultats et discussion

1.	Caractérisation de la biomasse.....	48
1.1.	Humidité et matières volatiles	48
1.2.	Gonflement	48
1.3.	pH d'équilibre.....	48
1.4.	Porosité	48
2.	Cinétique d'adsorption.....	49
2.1.	Modélisation linéaire de la cinétique d'adsorption.....	50

2.2.	Modélisation non linéaire de la cinétique d'adsorption.....	52
3.	Isothermes d'adsorption.....	54
3.1.	Modélisation linéaire des isothermes d'adsorption	54
3.2.	Modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption	56
4.	Etude paramétrique	58
4.1.	Effets de la concentration initiale sur la biosorption.....	58
4.2.	Effets de la température sur la biosorption.....	58
5.	Etude thermodynamique	59
	Conclusion.....	62
	Références bibliographiques	65

Liste des symboles

Symbole	Définition	Dimension
ΔG°	Enthalpie libre	kJ/mol
ΔH°	Enthalpie	kJ/mol
ΔS°	Entropie	J/mol.K
1/n	Exposant de Freundlich	-
C	Concentration de la substance absorbante	mol/l
C_0	Concentration initiale de l'adsorbant	mg/l
C_B	Concentration en biomasse	mg/l
C_e	Concentration résiduelle de l'élément à l'équilibre	mg/l
C_t	Concentration de l'adsorbant à un temps t	mg/l
Gonf	Gonflement	%
H	Vitesse initiale d'adsorption	Mg/g.min
$H_{40^\circ C}$	Humidité à 40°C	%
H_r	Humidité résiduelle	%
H_t	Humidité totale	%
K	Constante du pouvoir fractionnel	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
K_0	Constante cinétique de l'ordre zéro	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
K_1	Constante cinétique du premier ordre	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
K_{1p}	Constante cinétique du pseudo premier ordre	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
K_2	Constante cinétique du second ordre	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
K_{2p}	Constante cinétique pseudo second ordre	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
K_d	Coefficient de distribution	L/g
K_f	Constante de Freundlich	mg/g
K_L	Constante de Langmuir	L/mol
K_p	Constante de diffusion intra-particulaire	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
K_T	Constante de Temkin	L/mg
m	Masse de l'adsorbant	g
M	Masse molaire de l'adsorbant	g/mol
M _{après calcination}	Masse après calcination	g
M _{sèche}	Masse sèche	g

m_1	Masse de l'adsorbant après séchage à 40°C	g
m_2	Masse de l'adsorbant après séchage à 105°C	g
N	Nombre de mesures effectués	-
P_1	Pois du méthanol à ajouter à la masse pour remplir l'éprouvette	g
P_2	Pois du méthanol remplissant l'éprouvette vide	g
P_m	Nombre des paramètres du modèle de regression	-
Q_e	Quantité adsorbé à l'équilibre	mg/g
$Q_e \text{ cal}$	Quantité adsorbé à l'équilibre à partir des modèles	mg/g
$Q_e \text{ exp}$	Quantité adsorbé à l'équilibre à partir des expériences en batch	mg/g
Q_m	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
Q_t	Quantité adsorbé à un temps t	mg/g
R	Constante des gaz parfait	kJ/(mol.K)
R_w	Facteur d'approche à l'équilibre	-
T	Température	°C ou K
t	Temps de contact	min
V	Volume de la solution	L
$V_{\text{ech hydraté}}$	Volume qu'occupe l'échantillon hydraté	ml
$V_{\text{ech sec}}$	Volume qu'occupe l'échantillon sec	ml
V_1	Volume du vide	ml
V_2	Volume du méthanol	ml
V_t	Volume totale	ml
α	Coefficient d'Elovich	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
β	Coefficient du pouvoir fractionnel	g/mg
ρ	Masse volumique de l'eau	g/cm ³
ρ_m	Masse volumique du méthanol	g/cm ³

Liste des abreviations

Abreviation	Définition
Au	Or
Cd	Cadmium
CdCO ₃	Hawleyite
CdO	Otavite
CdS	Greenockite
CdSe	Cadmosélite
Cps	Coups
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
ETM	Eléments traces métalliques
Fe	Fer
Gonf	Gonflement
Hg	Mercure
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
IPCS	International Programme on Chemical Safety
M.V	Matières Volatiles
min	Minutes
Mn	Manganèse
Mo	Molibdène
Ni	Nickel
Pb	Plomb
pH	Potentiel d'Hydrogène
SAA	Spéctrophotometrie d'Absorption Atomique
Var.	Variété
W	Wilaya
Zn	Zinc

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques et atomiques du Pb, Zn et Cd (Wikipédia.org)	22
Tableau 2 : Flux du Plomb dans l'environnement (tonne/an) (Kebir, 2012)	23
Tableau 3 : Comparaison entre la Physisorption et la Chimisorption (Adamson et Bowden, 1978 in Aroua, 2014)	30
Tableau 4 : Modèles cinétique d'adsorption (Behnamfard et Salarirad, 2009)	34
Tableau 5 : Modèles isothermes d'adsorption (Behnamfard et Salarirad, 2009)	36
Tableau 6 : Systématique de <i>Cystoseira amentacea</i> var. <i>stricta</i> (Montagne, 1846) (Algaebase.org)	38
Tableau 7: Conditions expérimentales des essais de cinétique	45
Tableau 8 : Conditions expérimentales des essais d'isothermes	46
Tableau 9 : Résultats du taux d'humidité à 40°C, l'humidité résiduelle à 105°C, des matières sèches et des matières volatiles	48
Tableau 10 : Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption par le modèle du Pseudo second-ordre types 1	51
Tableau 11 : Résultats des calculs du facteur d'approche à l'équilibre et de la vitesse initiale d'adsorption	53
Tableau 12 : Résultats de la linéarisation des isothermes d'adsorption du Pb ²⁺ par le modèle de Langmuir type 1	56
Tableau 13 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du Pb ²⁺ par le modèle de Temkin	56
Tableau 14 : Paramètres thermodynamiques	59
Tableau 15 : Etudes de la biosorption de quelques ETM sur des algues marines d'après (Volesky et Kuyucak, 1988 in Volesky et Holan, 1995) ; (Holan et al., 1993 in Volesky et Holan, 1995) ; (Holan et Volesky, 1994 in Volesky et Holan, 1995) ; (Asnaoui et al., 2015) ; (Romera et al., 2007)	69
Tableau 16 : Produits chimiques utilisés	70
Tableau 17 : Verrerie utilisée au laboratoire	71
Tableau 18 : Autres matériels utilisés au laboratoire	72
Tableau 19 : Appareils utilisés au laboratoire	73
Tableau 20: Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption par les différents modèles à deux paramètres	78
Tableau 21 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Pb ²⁺ , Cd ²⁺ et Zn ²⁺	87

Liste des Figures

Figure 1 : Facteurs influençant l'adsorption (Crini, 2010 in Sancey, 2011).....	28
Figure 2 : Classification des isothermes d'adsorption d'après Giles (Giles <i>et al.</i> , 1974 ; in Lahmer, 2010)	30
Figure 3 : <i>Cystoseira amentacea var. stricta</i> ((Montagne) Sauvageau.....	38
Figure 4 : Illustration de la préparation de la biomasse	41
Figure 5 : Essais en batch.....	44
Figure 6 : Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant	49
Figure 7 : Evolution des rendements de fixation du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant ..	50
Figure 8 : Linéarisation du modèle du pseudo second ordre type 1	51
Figure 9 : Régression non linéaire des résultats de la cinétique selon le modèle du pseudo second ordre type 1	52
Figure 10 : Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} à 20°C,30°C et 40°C.....	54
Figure 11 : Linéarisation du modèle de Langmuir type 1	55
Figure 12 : Linéarisation du modèle de Temkin	55
Figure 13 : Isotherme d'adsorption du Pb^{2+} à 20°C et le modèle de Langmuir type 1	56
Figure 14 : Modélisation de l'isotherme 20°C par le modèle de Temkin.....	57
Figure 16 : Evolution de l'adsorption du Pb^{2+} pour les températures 20°C, 30°C, et 40°C	58
Figure 15 : Quantités adsorbés du Pb^{2+} , Cd^{2+} et du Zn^{2+} en fonction des concentrations initiales	58
Figure 17 : Linéarisation de l'équation thermodynamique.....	59
Figure 18 : Verrerie et autres matériel utilisés au laboratoire	71
Figure 19 : Appareils utilisés au laboratoire	73
Figure 20: Cinétique de la concentration résiduelle.....	74
Figure 22 : Linéarisation du modèle du pouvoir fractionnel.....	75
Figure 24 : Linéarisation du modèle du zéro ordre	75
Figure 21 : Linéarisation du modèle d'Elovich	75
Figure 23 : Linéarisation du modèle du premier ordre.....	75
Figure 25 : Linéarisation du modèle du second ordre	76
Figure 26 : Linéarisation du modèle du pseudo premier ordre	76
Figure 27 : Linéarisation du modèle du pseudo second ordre type 2.....	76
Figure 28 : Linéarisation du modèle du pseudo second ordre type 1.....	76
Figure 30 : Linéarisation du modèle du pseudo second ordre type 3.....	77
Figure 29 : Linéarisation du modèle du pseudo second ordre type 4.....	77
Figure 31 : Linéarisation du modèle de diffusion	77
Figure 32: Minimas des coefficients de détermination des différents modèles	80
Figure 33: Maximas des NSD pour les différents modèles.....	81
Figure 34: Maximas des ARE pour les différents modèles.....	81
Figure 35: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du Pouvoir fractionnel.....	82
Figure 36: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du Premier ordre.....	82

Figure 37: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle d'ELOVICH.....	82
Figure 38: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de l'ordre zéro	82
Figure 39: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du pseudo premier ordre.....	83
Figure 40 : Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du second ordre	83
Figure 41 : Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du pseudo second ordre, Type 2.....	83
Figure 42 : Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du pseudo second ordre, Type 1	83
Figure 43 : Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du pseudo second ordre, Type 4.....	84
Figure 44: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du pseudo second ordre, Type 3.....	84
Figure 45: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de diffusion intraparticulaire.....	84
Figure 46 : Linéarisation du modèle de Langmuir type 1	85
Figure 47 : Linéarisation du modèle de Freundlich	85
Figure 48 : Linéarisation du modèle de Langmuir type 3	85
Figure 49 : Linéarisation du modèle de Langmuir type 2	85
Figure 52 : Linéarisation du modèle de Dubinin-Radushkevich.....	86
Figure 50 : Linéarisation du modèle de Temkin	86
Figure 51 : Linéarisation du modèle de Langmuir type 4	86
Figure 53 : Minimas de coefficient de corrélation des modèles d'isothermes	91
Figure 54: Maximas des pourcentages de déviation d'erreur des modèles d'isothermes	92
Figure 55 : Maximas des pourcentages de déviation d'erreur des modèles d'isothermes utilisés (HYBRID).....	92
Figure 56: Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de Langmuir type 1 à 20°C	93
Figure 57: Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de Freundlich à 20°C.....	93
Figure 58: Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de Langmuir type 2 à 20°C	93
Figure 59: Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de Langmuir type 3 à 20°C	93
Figure 60 : Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de Temkin à 20°C	94
Figure 61: Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de Langmuir type 4 à 20 °C	94
Figure 62 : Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de Dubinin à 20°C.....	94
Figure 63 : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes gazeux.....	95

Liste des formules

(1) Calcul de la quantité adsorbée à un temps t.....	33
(2) Calcul du rendement de fixation à un temps t	33
(3) Calcul de l'erreur NSD (Normalized Standard Deviation)	35
(4) Calcul de l'erreur ARE (Average Relative Erreur)	35
(5) Calcul de l'erreur MPSD (Marquardt's Percent Standard Deviation)	35
(6) Calcul de l'erreur HYBRD (Hybrid Error Function)	35
(7) Calcul de l'enthalpie libre (méthode 1)	37
(8) Calcul de l'enthalpie libre (méthode 2)	37
(9) Calcul des paramètres thermodynamique ΔH et ΔS	37
(10) Calcul du coefficient de distribution	37
(11) Calcul de l'humidité totale	42
(12) Calcul de l'humidité à 40°C	42
(13) Calcul de l'humidité résiduelle	42
(14) Calcul du taux de matière volatiles	42
(15) Calcul du gonflement	43
(16) Calcul de la porosité	43
(17) Calcul du facteur d'approche à l'équilibre R_w	52
(18) Calcul de la vitesse initiale d'adsorption H	52

Introduction

Introduction

De nos jours, la pollution métallique dans le milieu marin résultant du développement de l'industrie métallurgique, du déversement directe des effluents en mer, du trafic maritime,...etc, elle est considérée comme un état de fait non négligeable. Les métaux lourds de par leur toxicité sur les êtres vivants ainsi que sur la santé humaine et leurs effets néfastes sur l'écosystème, sont devenus la préoccupation de plusieurs scientifiques.

La problématique qui se pose à l'heure actuelle est de trouver comment faire pour minimiser l'impacte de ces métaux lourds polluant la mer et les océans, car il est urgent d'agir en essayant de trouver des solutions permettant de lutter contre ce type de pollution avant que la situation ne bascule vers un scénario critique.

A cause de leur sédentarité, les algues se retrouvent condamnées à subir les pressions d'un même milieu et au contact du même type de nutriments voire même de polluants de quelque nature qui soit-citons par exemple les éléments métalliques. Il a été prouvé dans plusieurs études scientifiques que ces dernières ont la capacité d'accumuler ces éléments, ainsi elles permettent de les extraire de leur milieu environnant. Devant ce constat et dans le but de trouver de nouvelles techniques de dépollution qui soit prometteuses, efficaces et surtout peu coûteuses, est née l'idée d'essayer de valoriser les algues non vivantes considérées comme déchets, en les utilisant comme biosorbants afin d'éliminer les métaux lourds présents dans une eau par le phénomène d'adsorption.

La thématique de notre mémoire de fin d'étude s'inscrit dans ce cadre là. L'objectif principal de notre étude vise à essayer de valoriser un produit de la mer en l'utilisant dans la dépollution de celle-ci, et pour ce faire nous avons pris aléatoirement une algue brune: *Cystoseira amentacea* var. *stricta* (Montagne, 1846), nous l'avons traité au laboratoire, caractérisé (humidité, gonflement, pH...etc.) et utilisé dans des expériences de biosorption sur trois métaux lourds : le Pb^{2+} , le Cd^{2+} qui sont toxiques pour les organismes vivants même à de très faibles concentrations et le Zn^{2+} qui est un oligoélément mais pouvant être toxique à de très forte concentration. Nous avons également procédé à l'étude des cinétiques et des isothermes d'adsorption en mono éléments, tout en essayant de modéliser cette adsorption en appliquant plusieurs modèles, et tenté d'étudier la thermodynamique ainsi que l'effet de quelques paramètres sur l'élimination de ces trois métaux lourds.

Plusieurs travaux ont été réalisés antérieurement sur des biomasses marines, citons celui de (Khalfani et Keraghel, 2011) qui ont étudié la biosorption de cinq métaux sur les pelotes de Posidonie, ainsi que d'autres études réalisés sur des algues par des chercheurs comme (Asnaoui et al., 2015) et (Holan et Volesky, 1994), etc.

Ce manuscrit comporte trois chapitres :

Un premier chapitre où, seront présentées les généralités relatives aux métaux lourds choisis pour cette étude et à la biosorption.

Un deuxième chapitre « Matériel et méthodes » qui récapitule toutes les informations concernant les expériences menées au laboratoire (élaboration et caractérisation du biosorbant, manipulations de biosorption) ainsi que le matériel et les appareils dont on a eu besoin.

Un dernier chapitre intitulé « résultats et discussion », où seront représentés les résultats obtenus après analyses, et les interprétations pour la caractérisation et les essais d'adsorption.

Chapitre I

Généralités

1. Les éléments traces métalliques (ETM)

Les métaux traces ou les métaux lourds sont des composés métalliques, disponibles dans l'environnement terrestre et marin.

1.1. Définitions

Plusieurs définitions de ces éléments ont été recensées dans la littérature scientifique. Ainsi les métaux sont définis selon le domaine d'étude que ce soit en chimie, géochimie, agronomie, etc., ou encore selon l'appréciation des auteurs.

Les ETM sont définies comme étant des éléments de la table périodique dont la masse volumique dépasse 5 grammes par cm^3 , d'où, l'appellation de « métaux lourds » ou encore les éléments présents dans l'environnement à une quantité inférieure à 0,1% et qui sont le plus souvent toxiques pour les organismes vivants. Ils peuvent prendre des formes organiques ou inorganiques diverses, par les processus de spéciation chimique, c'est-à-dire qu'un même métal peut changer de forme chimique selon le milieu où il se trouve (Ramade, 2002).

Dans le milieu marin, les ETM se trouvent souvent dissous dans l'eau de mer et à l'état de trace. Ces derniers subissent plusieurs processus dont la spéciation, l'adsorption, ou l'assimilation par les organismes, d'où intervient la notion de toxicité. Cette dernière dépend de plusieurs facteurs dont la concentration du métal dans l'organisme, sa biodisponibilité, sa forme chimique (Bonnet, 2000). Tous les ETM peuvent être nocifs ; certains sont toxiques à partir d'une certaine concentration dans l'organisme, d'autre le sont par leurs simple présence dans ce dernier.

Les ETM ont la caractéristique d'être ni dégradables ou ni biodégradables, c'est-à-dire qu'ils ont la capacité de s'accumuler le long de la chaîne trophique (Bioaccumulation). De ce fait, ils auront des effets néfastes sur les écosystèmes et la santé humaine.

1.2. Origine

Les ETM sont présents dans tous les compartiments de l'environnement et ont donc une multitude d'origines. Selon Khalfani et Keraghel (2011), on peut citer deux principales origines, concernant la présence de ces composés dans le milieu marin:

1.2.1. Origine naturelle

Les métaux sont naturellement présents dans le sol et les roches, et donc ils peuvent se retrouver dans le milieu marin, par l'effet des pluies et du lessivage. D'autre part, le volcanisme sous-marin provoque des rejets non négligeables de métaux dans l'environnement marin. Ils peuvent aussi provenir de la dégradation de la matière organique (animale, végétale ou fossile).

1.2.2. Origine anthropique

Les métaux peuvent provenir des rejets urbains et industriels. En effet, l'exploitation de ces éléments dans la métallurgie, le traitement et l'enrichissement des gisements miniers d'une part, et les activités portuaires dont la réparation navale ou encore la navigation maritime et les accidents en mer d'autre part, constituent des sources de contamination des mers par les métaux (Marot, 1998).

1.3. Classification

Selon (Boutouchent, 1988), Certains métaux sont indispensables pour les organismes car ils interviennent dans les métabolismes biologiques, d'autre au contraire ne rentrent dans aucun processus métabolique. A partir de ces conclusions, les métaux sont divisés en deux classes :

1.3.1. Métaux essentiels

Ce sont les éléments métalliques présents, certes à de très faibles concentrations, mais indispensables et essentiels à la survie des organismes vivants car ils rentrent dans les processus biologiques. Or, ces éléments deviennent toxiques et dangereux pour les êtres vivants dès qu'ils dépassent une certaine concentration et peuvent être létaux dans certains cas. Leur absence provoque aussi des effets néfastes pour les organismes (Bonnet, 2000).

Exemples : Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Cr, et Mo.

1.3.2. Métaux non essentiels

Ce sont les éléments métalliques non indispensables pour les organismes vivants. De plus, ils sont toxiques et préjudiciable, pour ces derniers, même à de très faibles concentrations (Ramade, 2000).

Exemples : Pb, Hg et Cd.

Parmi ces métaux, on a choisis de traiter le Plomb, le Cadmium et le Zinc à cause de l'effet toxique sur l'environnement.

1.4. Les propriétés physico-chimiques et atomiques du Plomb, Zinc et Cadmium

Le tableau suivant (Tableau 1) représente un résumé des principales propriétés physico-chimiques des trois métaux étudiés dans notre présent travail.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques et atomiques du Pb, Zn et Cd (Wikipédia.org)

Nom, Symbole, Numéro atomique	Plomb, Pb, 82	Zinc, Zn, 30	Cadmium, Cd, 48
Masse volumique	11,35 g/cm ³	7,134 g·cm ⁻³	8,69 g/cm ³
Masse atomique	207.2 u	65,409 ± 0,004 u	112,414 u
Couleur	Blanc-gris	Gris-bleuté	gris argenté métallique
Groupe, Période, Bloc	14, 6, P	12, 4, D	12, 5, d
Etat ordinaire	Solide	Solide	Solide
Température de fusion	327,46 °C	419,527 °C	321,07 °C
Température d'ébullition	1 749 °C	907 °C	767 °C
Volume molaire	18,26×10 ⁻⁶ m ³ /mol	9,16×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹	13,00×10 ⁻³ m ³ /mol
Isotopes les plus stables	²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb	⁶⁴ Zn, ⁶⁵ Zn, ⁶⁶ Zn, ⁶⁷ Zn, ⁶⁸ Zn, ⁶⁹ Zn, ⁷⁰ Zn	¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹⁰⁹ Cd, ¹¹⁰ Cd, ¹¹¹ Cd ¹¹² Cd, ¹¹³ Cd, ¹¹⁴ Cd, ¹¹⁶ Cd

1.5. Généralités sur le Plomb

1.5.1. Origine

Le Plomb qui se trouve dans l'environnement a pour origine l'activité anthropique en grande partie et naturelle à moindre degré.

➤ Origine anthropique

Les utilisations du plomb peuvent être classées en cinq secteurs principaux (Cossa et al., 1993) :

- Produits semi-finis (tuyaux, tubes, feuilles, bandes, plomb de chasse, fils, siphons, capsules).
- Câbles électriques.
- Accumulateurs (plaque, poudre).
- Alliages (soudure, imprimerie, antifricition).
- Chimie (oxydes, alkyl, etc.).

Settle et Patterson (1982) estiment qu'entre 1 et 15 % du Plomb dans l'aérosol marin proviendrait du recyclage à partir de la microcouche superficielle de l'eau de mer, alors ils ont montré que ce Plomb recyclé avait une origine anthropique.

Les rejets dans l'atmosphère se chiffrent encore autour de 300×10^6 kg/an alors que les sources naturelles ne dépassent pas 23×10^6 kg/an (Cossa et al., 1993).

Les concentrations les plus importantes en plomb sont liées à l'activité humaine ; au cours de ces dernières années, l'apport en métaux lourds au sol dans le monde s'est étendu, pour le plomb on l'estime à 783000 tonnes. Les principaux types de pollutions anthropiques responsables de l'augmentation des flux de plomb, sont la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels), la pollution liée aux activités agricoles et la pollution industrielle (tableau 2) (Kebir, 2012).

Tableau 2 : Flux du Plomb dans l'environnement (tonne/an) (Kebir, 2012)

Elément	Flux anthropique	Flux naturel
Pb	3665	180

➤ **Origine naturelle**

Les métaux lourds en général sont présents naturellement dans les roches, leurs concentrations varient dans le sol selon la nature de la roche, sa localisation et son âge (Kebir, 2012).

Pour le plomb, de nombreuses origines naturelles sont citées par différents auteurs, par exemple, (Cossa et al., 1993) montrent que la source principale de plomb dans l'environnement est constituée par les alkyles-Pb ajoutés aux essences comme additifs.

Ajoutons à ça l'origine fluviale, mais aujourd'hui cette source est devenue négligeable devant la source atmosphérique. Les concentrations en Plomb dans les eaux côtières sont plus élevées dans les eaux de surface qu'au fond donc la majeure partie du plomb est d'origine atmosphérique.

1.5.2. Toxicité du plomb

➤ **Toxicité pour l'homme**

L'exposition permanente au plomb à des doses modérées provoque une redoutable affection qui peut être mortelle, le saturnisme, caractérisée par une anémie et une atteinte du système nerveux centrales (Ramade, 2002).

Il existe un risque d'avortement spontané, et d'accroissement du nombre de cancers du poumon ou du tractus gastro-intestinal. La présence de plomb dans l'organisme peut provoquer d'autres troubles tels que des crises d'épilepsie, voire même des troubles psychiques (Chassard-Bouchaud, 1995).

➤ **Toxicité chez les organismes aquatiques**

La toxicité du plomb chez les organismes aquatiques a été étudiée dès 1919 à l'occasion de travaux sur les effets de rejets miniers en rivière (Carpenter, 1924 in Cossa et al., 1993).

En vue d'établir des normes de risque minimal vis-à-vis des ressources marines, les toxicologues se servent des résultats des tests de toxicité aiguë donnant en général les CL₅₀ 96 h, qui sont les concentrations (létales) provoquant la mortalité de 50 % des individus mis en expérience après 96 heures (Cossa et al., 1993).

(Amiard-Triquet et al., 1981 in Cossa et al., 1993) notent qu'elle que soit l'espèce ou le paramètre toxicologique considéré, la toxicité du plomb tétra-éthyle est beaucoup plus élevée que celle du plomb sous forme de sel minéral, c'est pourquoi on va distinguer la toxicité du plomb minéral de celui du plomb organique.

Les composés organiques du plomb sont plus toxiques que ceux du minéral, vu que des concentrations minimales en plomb organique peuvent provoquer la mort contrairement à celles du plomb minéral (Cossa et al., 1993).

1.6. Généralités sur le Zinc

1.6.1. Origine

Selon le Programme International pour la Sécurité Chimique ("International Programme on Chemical Safety" ou IPCS), le Zinc est un élément essentiel dans l'environnement et à la vie des organismes vivants. Ce métal est présent dans la composition de plusieurs roches et minéraux naturels à diverses proportions, comme il est issu de sources anthropiques diverses.

➤ Origine naturelle

Selon un rapport édité par l'INERIS (2005), Le zinc se trouve essentiellement dans les minerais de Plomb souvent associé au Cadmium et est rejeté dans l'atmosphère par quatre principaux processus :

- Le transport par le vent à partir du sol
- Les éruptions volcaniques
- Les feux de forêts
- Emission d'aérosols marins

➤ Origine anthropique

Il existe trois principaux groupes d'activités anthropiques à l'origine de l'émission du Zinc :

- **Les sources minières et industrielles :**

En effet, le zinc est rejeté dans la nature par le traitement du minerai, le raffinage, construction de toitures, l'utilisation des matières plastiques ou du caoutchouc, etc.

- **L'agriculture :**

L'ajout de Zinc dans la nourriture des animaux, ce qui provoque une accumulation dans le lisier.

- **Autres activités :**

L'activité urbaine, tel que le trafic routier par l'usure des pneumatiques ainsi que l'érosion des toitures ou encore l'incinération des ordures sont des sources de rejets de Zinc dans l'environnement.

1.6.2. Toxicité du Zinc

Le Zinc est un oligo-élément, c'est-à-dire essentiel à la survie des organismes vivants à de faibles concentrations. Une carence ou une présence à des taux élevés, provoque des effets néfastes sur les organismes. Sa toxicité varie d'un organisme à un autre, par exemple, pour les larves de mollusques, le sulfate de zinc devient toxique à partir de 0,4mg/l dans les estuaires, par contre, pour des œufs de *Crassostrea gigas*, une concentration de 250µg/l de sulfates de Zinc devient létale pour cette espèce (Deslous-Paoli, 1982).

1.7. Généralités sur le cadmium

Le Cadmium est un élément chimique de symbole (Cd) et de numéro atomique 48. C'est un élément toxique et écotoxique, considéré parmi les plus problématiques sur le plan de la santé environnementale (Cossa et Lassus, 1989).

1.7.1. Origine

➤ **Origines naturelles**

Le cadmium et le zinc sont géochimiquement liés dans les minéraux dans un rapport qui se situe entre 1/100 et 1/1000 (Chizhikov, 1966 in Cossa et al., 1989). Donc tout le cadmium mis sur le marché mondial est un sous-produit de l'extraction du zinc et accessoirement du plomb. Il n'existe pas de minerai utilisé exclusivement pour la production du cadmium.

Le cadmium (stable) est un élément relativement rare présent dans l'écorce terrestre à des concentrations faibles. Ces principales formes cristallines sont : le greenockite et l'hawleyite (CdS), l'otavite (CdCO₃), le montéponite (CdO) et la cadmosélite (CdSe). La source de dispersion naturelle du cadmium dans l'atmosphère est principalement liée à l'activité volcanique. L'enrichissement en cadmium des sols et des systèmes aquatiques résulte de l'altération des matériaux de la croûte terrestre et des retombés atmosphériques (Martin-Garin et Simon, 2004).

➤ **Origines artificielles**

Les principales sources de dispersion du cadmium dans l'atmosphère, les sols et les systèmes aquatiques sont liées aux nombreuses activités industrielles et à l'épandage d'engrais phosphatés faisant intervenir cet élément.

Les principaux domaines d'utilisation du cadmium (18 882 tonnes en 1994, dans le monde) sont la galvanoplastie, les accumulateurs alcalins, les alliages et, dans une moindre mesure, l'industrie nucléaire (Martin-Garin et Simon, 2004).

1.7.2. Toxicité du cadmium

➤ **Toxicité pour l'homme**

Le Cadmium provoque des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension. En outre, son inhalation est dangereuse. Il a été récemment proposé par des praticiens hospitaliers d'ajouter un profil métallique au bilan de santé individuel (Wikipedia.fr).

➤ **Toxicité pour les espèces aquatiques**

Parmi les contaminants faisant l'objet d'une attention croissante de la part des toxicologues, le Cadmium a une place à part depuis son entrée parmi les éléments toxiques à haut risque. Il semble que le Cadmium ne soit pas biologiquement essentiel ou bénéfique au métabolisme (Cossa et al., 1989). C'est à partir de 1970 que la toxicité du cadmium a été réellement reconnue (Philipps, 1980 *in* Cossa et al., 1989).

2. La Biosorption

La biosorption est une nouvelle technique d'épuration. Ce terme est apparu dans la littérature scientifique au alentour des années 90. Cette technique repose sur le principe de l'adsorption, qui se produit naturellement dans la nature et spécialement dans le milieu marin.

2.1. Définitions

D'après quelques articles traitant la biosorption et l'adsorption, on retiendra les définitions des deux termes :

2.1.1. Adsorption

C'est un procédé qui induit la fixation de molécules présentes en phase liquide sur la surface d'un matériau solide. Ce dernier peut être de différentes natures (sédiment, biomasse etc.) (Sancey, 2011).

2.1.2. Biosorption

Il s'agit d'un cas particulier de l'adsorption tel que l'adsorbant est une biomasse (matrice biologique), et est appelé dans ce cas biosorbant (Sancey, 2011).

Elle correspond à l'utilisation de matériaux biologiques (les algues dans notre cas) pour la fixation des polluants (les ETM dans notre cas) par adsorption.

2.2. Facteurs influençant l'adsorption

Sancey (2011) explique que la rétention des polluants par un adsorbant dépend de plusieurs facteurs, influençant soit positivement sur la capacité d'adsorption, soit négativement en l'inhibant (Figure 1).

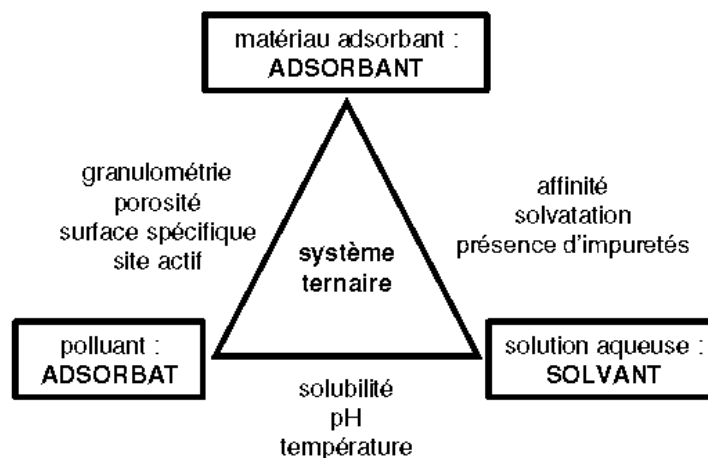


Figure 1 : Facteurs influençant l'adsorption (Crini, 2010 *in* Sancey, 2011)

La nature et les caractéristiques de l'adsorbant jouent un rôle primordial dans la rétention des polluants. La présence de porosité et la granulométrie influence sur l'adsorption des particules polluantes. De plus, la surface spécifique du matériau a aussi une influence sur l'aptitude à adsorber les substances, par la présence de sites actifs pouvant retenir ces polluants.

L'adsorption varie selon l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat, c'est-à-dire qu'il existe des matériaux capables de retenir une multitude de substances, par contre d'autre n'ont pas cette capacité, mais qui peuvent tout de même adsorber certains polluants et pas d'autres. De plus, il existe une relation étroite entre les conditions du milieu et la capacité d'adsorption d'un polluant dont le pH, la solubilité et la température.

2.3.Mécanismes d'adsorption

Pour que l'adsorption se réalise, il doit y avoir des forces attractives entre l'adsorbant et l'adsorbat. En effet, il existe deux mécanismes conduisant à l'adsorption (Sulaiman, 2015) :

2.3.1. La physisorption

Elle se caractérise par l'attraction électrostatique entre les molécules polluantes et la surface adsorbants sous l'effet de forces mécaniques (Tableau 3). Ce processus est considéré réversible car les forces d'attraction entre l'adsorbant et l'adsorbat sont faibles (Manceau et al., 2002)

2.3.2. La chimisorption

A l'inverse de l'adsorption physique, l'adsorption chimique est un processus irréversible car les liaisons entre les molécules de l'adsorbat et celles de l'adsorbant (ioniques ou covalentes) sont plus fortes (Tableau 3). (Sig et al., 2000)

Tableau 3 : Comparaison entre la Physisorption et la Chimisorption
(Adamson et Bowden, 1978 in Aroua, 2014)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaisons	Van Der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à la température de l'adsorbat	Plus élevée que la température de l'adsorbat
Individualité des molécules	Conservation	Destruction
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mol	Supérieur à 10 Kcal/mol
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

2.4. Classification des isothermes d'adsorption

Selon la classification de Giles (Giles *et al.*, 1974) dans le cas de l'adsorption en phase liquide pour les solutions de faibles concentrations, quatre classes regroupant différentes formes d'isothermes peuvent être distinguées (Figure 1). Ces types d'isothermes sont généralement associés aux propriétés physiques de l'adsorbant.

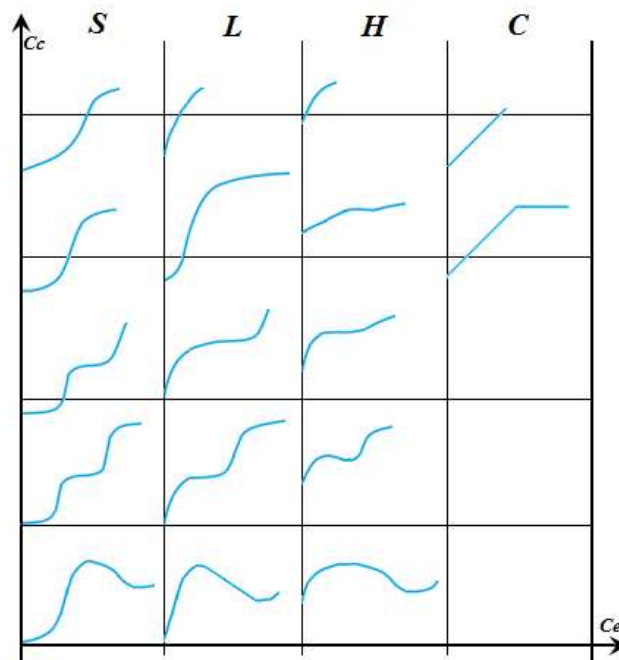


Figure 2 : Classification des isothermes d'adsorption d'après Giles (Giles *et al.*, 1974 ; in Lahmer, 2010)

Ce : Concentration d'équilibre du soluté dans la solution.

Cc : Concentration d'équilibre

Les isothermes de la classe (S) Sont obtenues lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable. L'effet « coopératif » explique le fait que l'adsorption devienne progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'attraction latérale entre les molécules adsorbées facilite leur tassement vertical, un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

Les isothermes de la classe (L) : correspondent le plus fréquemment à celles de Langmuir, elles sont obtenues lorsque l'adsorption du solvant est facile et que les molécules adsorbées forment des plages à la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, la croissance du degré de recouvrement rend l'adsorption difficile.

Les isothermes de la classe (H) : (Haute affinité), se rencontrent dans le cas où le soluté subit une adsorption chimique. Ce type de courbes est obtenu également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption des macromolécules, et lorsque le soluté s'agglomère en micelles ioniques.

Les isothermes de la classe (C) : Sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution.

2.5. Utilisation des algues comme biosorbant naturel

Les polluants métalliques peuvent être éliminés par des algues soit vivantes ou même mortes. Plusieurs études ont démontré qu'il est préférable d'utiliser des biomasses non vivantes, du moment qu'elles sont difficiles à maintenir en vie et qu'elles nécessitent plus de moyens tels que la nutrition et des conditions de milieu optimales pour leur survie (Donghee et al., 2010).

Le principe consiste à prendre une algue, de l'utiliser comme biosorbant et de lui appliquer des solutions de concentrations différentes de métaux pour en déduire la capacité à éliminer les polluants naturellement.

Plusieurs études de la biosorption des ETM sur des algues ont été recensées dans le tableau 21 en annexe, qui illustre quelques exemples de travaux effectués.

2.6. Etude de l'adsorption

2.6.1. Principe de l'adsorption en batch

Il existe dans la littérature, deux principales méthodes d'étude de l'adsorption : l'adsorption en batch et l'adsorption sur colonne ouverte (Sancey, 2011). Le principe des expériences en batch est la mise en contact d'une phase solide avec une phase liquide dans un dispositif où les particules solides sont complètement dispersées dans la solution, ceci sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Par ailleurs, la température du système est souvent suivie et considérée constante. Ceci permet de faire varier les conditions expérimentales telles que la température, pH, quantité d'adsorbant ou d'adsorbat etc. Cette technique étant simple à mettre en place et donnant des résultats concluants et reproductibles, se fait en trois principales étapes : Mise en solution puis séparation, et enfin un dosage analytique par Spectrophotométrie d'absorption atomique (Sancey, 2011).

2.6.2. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

C'est une technique relevant de l'analyse quantitative, qui permet de mesurer la proportion d'un élément au sein d'un échantillon. Ce procédé est basé sur le fait que chaque type d'atome absorbe des radiations dont les fréquences leur sont propres.

Une flamme très chaude, dont la température avoisine 2000°C, permet de vaporiser l'échantillon et de le désagréger sous forme d'atomes à l'état gazeux. Par ailleurs, une lampe spéciale produit un rayonnement dont la longueur d'onde correspond exactement à celle qu'adsorbe l'élément à doser. En mesurant l'absorbance à diverses longueurs d'onde bien précises, il est alors possible de déterminer la quantité de toute une série d'élément qui est contenue dans l'échantillon. Cette technique implique un étalonnage préalable à l'aide d'échantillon de concentration connue.

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode précise et fiable qui permet de doser plus de 60 éléments. En guise d'exemple, nous citons le dosage des traces de mercure dans l'environnement, du plomb dans le sang, ou encore des métaux lourds dans les effluents industriels (Hunt, 2006).

2.6.3. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption sert à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat depuis sa mise en contact avec l'adsorbant pendant une période d'agitation assez longue et suffisante pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les concentrations en polluants, les masses du biosorbant et les conditions expérimentales (pH, température, vitesse d'agitation, etc.) sont tous identiques. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis.

L'adsorption peut être étudiée suivant les étapes de rétention de l'adsorbat, c'est-à-dire la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. Pour cela, une multitude d'équations ont été établies pour expliquer la cinétique d'adsorption. Quelques équations sont citées dans le Tableau 5.

En premier lieu, il faudra connaître le temps que prend l'algue pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Pour cela, le calcul de la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.

Les équations sont données respectivement par les relations suivantes :

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

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

V : Volume de la solution en litre (L) ; **m** : Masse de l'adsorbant en gramme (g) ;

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat en (mg/l) ; **C_t** : Concentration de l'adsorbat à un temps t en (mg/l).

Les résultats obtenus sont illustrés sous formes de courbe, en traçant soit les quantités adsorbées (Q_t) en mg/g à un temps « t » soit, par le rendement de fixation (R) exprimé en pourcentage (%).

Tableau 4 : Modèles cinétique d'adsorption (Behnamfard et Salarirad, 2009)

Modèle cinétique	Equation	Equation linéaire	Graphique	Paramètres
Elovich	$Q_t = \beta \ln(\alpha \beta t)$	$Q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln t$	Q_t vs. $\ln t$	α (mg/g.min)/ β (g/mg)
Pouvoir fractionnel	$Q_t = k t^v$	$\ln Q_t = \ln k + v \ln t$	$\ln Q_t$ vs $\ln t$	k (mg/g.min)/ v
Ordre zéro	$Q_t = Q_e - k_0 t$	$Q_t = Q_e - k_0 t$	Q_t vs t	k_0 (mg/g.min)/ Q_e (mg/g)
Premier ordre	$Q_e = Q_t \exp(k_1 t)$	$\ln(Q_e/Q_t) = k_1 t$	$\ln(Q_e/Q_t)$ vs t	k_1 (mg/g.min)/ Q_e (mg/g)
Pseudo premier ordre	$Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_{1p} t)]$	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_{1p} t$	$\ln(Q_e - Q_t)$ vs t	k_{1p} (mg/g.min)/ Q_e (mg/g)
Second ordre	$Q_t = Q_e / (1 + Q_e k_2 t)$	$1/Q_t = 1/Q_e + k_2 t$	$1/Q_t$ vs t	k_2 (mg/g.min)/ Q_e (mg/g)
Pseudo second ordre	$Q_t = k_{2p} Q_e^2 t / (1 + 4 Q_e k_{2p} t)$	$t/Q_t = 1/k_{2p} Q_e^2 + t/Q_e$	t/Q_t vs t	k_{2p} (mg/g.min)/ Q_e (mg/g)
		$1/Q_t = (1/k_{2p} Q_e^2)(1/t) + (1/Q_e)$	$1/Q_t$ vs $1/t$	k_{2p} (mg/g.min)/ Q_e (mg/g)
		$Q_t = Q_e - (1/k_{2p} Q_e) Q_t/t$	Q_t vs Q_t/t	k_{2p} (mg/g.min)/ Q_e (mg/g)
		$Q_t/t = k_{2p} Q_e^2 - k_{2p} Q_e Q_t$	Q_t/t vs Q_t	k_{2p} (mg/g.min)/ Q_e (mg/g)
Diffusion intraparticulaire	$Q_t = k_p t^{0,5}$	$Q_t = k_p t^{0,5}$	Q_t vs $t^{0,5}$	k_p

Q_e et Q_t : Les quantités d'ions adsorbées à l'équilibre (e) et au temps (t)

α , k , k_0 , k_1 , k_{1p} , k_2 , k_{2p} , k_p sont des constantes de vitesse d'adsorption

➤ Validation des modèles de cinétique d'adsorption

En plus du coefficient de détermination R^2 il existe deux méthodes pour évaluer l'applicabilité des modèles cinétique : le NSD (Normalized Standard Deviation) et le ARE (Average Relative Erreur) (Behnamfard et Salarirad, 2009). Ces erreurs ont été calculées comme suit :

$$NSD = 100 \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\frac{Q_t \text{ exp} - Q_t \text{ cal}}{Q_t \text{ exp}} \right)^2} \dots\dots\dots(3)$$

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{Q_t \text{ exp} - Q_t \text{ cal}}{Q_t \text{ exp}} \right] \dots\dots\dots(4)$$

2.6.4. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Elle permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption.

Les mécanismes d'adsorption peuvent être modélisés sous forme de graphiques en utilisant des équations appelés « Isothermes ». En effet, il existe plusieurs modèles qui expliquent ces phénomènes qui sont représentés dans le Tableau 6.

➤ Validation des modèles d'isotherme d'adsorption

En plus du coefficient de détermination R^2 , il existe deux méthodes pour évaluer l'applicabilité des modèles d'isothermes : la MPSD (Marquardt's Percent Standard Deviation) et l'HYBRID (Hybrid Error Function) (Behnamfard et Salarirad, 2009). Ces erreurs ont été calculées comme suit :

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{N-Pm} \sum_{i=1}^N \left(\frac{Q_e \text{ exp} - Q_e \text{ cal}}{Q_e \text{ exp}} \right)^2} \dots\dots\dots(5)$$

$$HYBRID = \frac{100}{N-Pm} \sum_{i=1}^N \left[\frac{(Q_e \text{ exp} - Q_e \text{ cal})^2}{Q_e \text{ exp}} \right] \dots\dots\dots(6)$$

Tableau 5 : Modèles isothermes d'adsorption (Behnamfard et Salarirad, 2009)

Modèle isotherme	Equation	Equation linéaire	Graphique	Paramètres
Freundlich	$Q_e = K_F (C_e)^{1/\eta}$	$\ln Q_e = \ln K_F + \eta^{-1} \ln C_e$	$\ln Q_e$ vs $\ln C_e$	K_F (mg/g) (L/g) ^{1/η} η
Langmuir	$Q_e = (Q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e)$	$C_e / Q_e = (1 / K_L Q_m) + (C_e / Q_m)$	(C_e / Q_e) vs C_e	K_L (L/mg) Q_m (mg/g)
		$1 / Q_e = (1 / K_L Q_m C_e) + (1 / Q_m)$	$1 / Q_e$ vs $1 / C_e$	
		$Q_e = Q_m - (1 / K_L) Q_e / C_e$	Q_e vs Q_e / C_e	
		$Q_e / C_e = K_L Q_m - K_L Q_e$	Q_e / C_e vs Q_e	
Temkin	$Q_e = Q_m \ln(K_T C_e)$	$Q_e = Q_m \ln K_T + Q_m \ln C_e$	Q_e vs $\ln C_e$	K_T (L/mg) Q_m (mg/g)
Dubinin-Radushkevich	$Q_e = Q_m \exp(-D\varepsilon^2)$ avec $\varepsilon = RT \ln(1 + C_e^{-1})$	$\ln Q_e = \ln Q_m - D\varepsilon^2$	$\ln Q_e$ vs ε^2	D (mol ² kJ ⁻²) Q_m (mg/g)

K_F : Constante Freundlich

K_L : Constante de l'isotherme de Langmuir

K_T : Constante de l'isotherme de Temkin

D : Constante de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich

Q_m : Capacité maximale d'adsorption

➤ Thermodynamique

L'adsorption se fait par le contact entre les molécules de l'adsorbant et la surface du matériau adsorbant ; cette réaction induit selon les principes de la thermodynamique un échange d'énergie entre les deux éléments, se caractérisant soit par un dégagement de chaleur (Exothermique), ou un gain de chaleur (Endothermique) (Infelta et Graetzel, 2006).

L'enthalpie libre ou énergie de Gibbs (ΔG) qui caractérise la variation de l'énergie, est donnée par la relation :

$$\Delta G^\circ \text{ (kJ/mol)} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots (7)$$

ΔH° : L'enthalpie (kJ/mol)

ΔS° : L'entropie (J/mol.K)

T : La température en °Kelvin

Ainsi, le calcul de ces paramètres est rendu possible grâce à Langmuir qui a établi une relation entre la constante K_d et les grandeurs thermodynamiques :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_d) \dots\dots\dots (8)$$

$$\ln (K_d) = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \dots\dots\dots (9)$$

R : Constante des gaz parfaits [8.314 kJ. mol⁻¹. K⁻¹]

K_d : Constante de distribution **K_d = Q_e/C_e (10)**

Avec **Q_e** : Quantité adsorbée par masse d'adsorbant (mg/g)

C_e : Quantité résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/l)

3. Présentation du biosorbant choisi

Il existe une multitude de biomasses qui peuvent être utilisés en tant que biosorbants naturels. L'utilisation des algues marines pour la biosorption constitue une nouvelle avancée dans ce domaine. Ces dernières sont de plus en plus étudiées pour leur capacité d'adsorption. L'algue utilisée pour notre étude a été prélevée de l'anse de Kouali (W.Tipaza) et identifiée par Mme OULD AHMED (Botaniste et spécialiste des algues).

3.1. Systématique

La systématique de *Cystoseira amentacea* var. *stricta* (Montagne, 1846) est représentée dans le tableau 6 :

Tableau 6 : Systématique de *Cystoseira amentacea* var. *stricta* (Montagne, 1846) (Algaebase.org)

Embranchement	Heteronkontophyta
Classe	Fucophyceae
Ordre	Fucales
Famille	Cystoseiraceae
Genre	Cystoseira
Espèce	<i>Cystoseira amentacea</i> (Montagne, 1846)
Variété	<i>Cystoseira amentacea</i> <i>stricta</i> (Sauvageau, 1911)



Figure 3 : *Cystoseira amentacea* var. *stricta* ((Montagne) Sauvageau

3.2. Description

Cystoseira amentacea var. *stricta* (Montagne) Sauvageau est une algue brune. Comme toutes les cystoseirs, elle se présente en arborescence, très ramifiée, ce qui lui donne un aspect touffu. Cette algue se trouve fixée au substrat dur par un disque basal, épais bien développé, ce qui lui permet de survivre en mode agité (doris.ffessm.fr).

Elle peut atteindre jusqu'à environ 2.7 kg de biomasse par m² et se développe en mode battu dans l'horizon supérieur de l'étage infralittoral. Son hauteur peut atteindre 40cm. Sa période de reproduction s'étend du printemps jusqu'à l'automne. Cette algue est retrouvée uniquement dans les eaux marines propres, ce qui lui confère le statut d'espèce indicatrice d'eau pure et non polluée (doris.ffesm.fr).

Chapitre II

Matériel et Méthodes

1. Préparation de la biomasse

Les échantillons de *Cystoseira amentacea* (Montagne, 1846) ont été préalablement séchés, par la suite, ils ont subis une série de traitements au laboratoire.

Tout d'abord, les thalles ont été nettoyés et effilochés afin de les séparer, et enlever les impuretés (Gastéropodes, épiphyte, etc) (Figure 4-a), puis récupérés dans une boîte en plastique (Figure 4-b).

Ensuite, les thalles ont été rincés à l'eau distillée dans une bouteille en plastique en agitant cette dernière afin d'éliminer les débris restant. Les thalles humides propres ont été récupérés et répartis dans des boîtes de pétri, et mis dans une étuve à 60°C pendant 24h afin de les sécher (Figure 4-c).

Les fibres récupérées à la suite du séchage ont subi deux sortes de broyage : le premier manuel à l'aide d'un mortier en porcelaine (Figure 4-e). Le deuxième, par le biais d'un broyeur automatique afin d'obtenir des fractions suffisamment fines. La dernière étape étant le tamisage, afin d'obtenir plusieurs fractions granulométriques. Le tamisage a été réalisé dans une série de tamis (80µm, 100µm, 200µm, 250µm, 315µm, 500µm et 800µm) à l'aide d'une tamiseuse électrique pendant 15 minutes. Les différentes fractions ont été récupérées dans des flacons en verre étiquetés et conservés dans un dessiccateur (Figure 4-f).

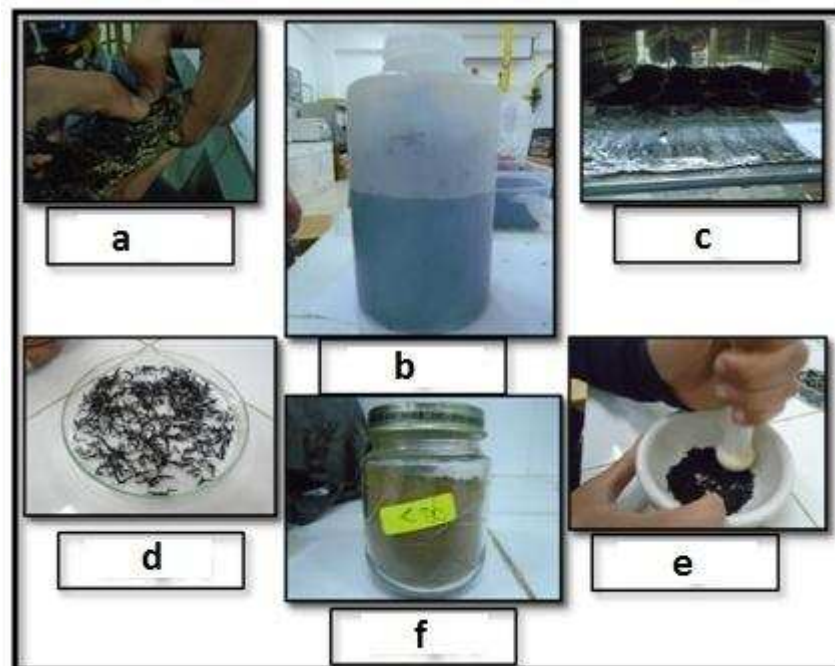


Figure 4 : Illustration de la préparation de la biomasse

2. Caractérisation de la biomasse

2.1. Humidité

Le calcul de l'humidité permet de quantifier l'eau présente dans l'algue afin de déterminer le poids sec de cette dernière. Tout d'abord, une quantité de broyat (m_0) $<80\mu\text{m}$ a été mise à une étuve à 40°C jusqu'à ce que le poids des fibres soit constant, puis peser (m_1) (Formule 12). Le même échantillon a été remis dans l'étuve à $105\pm 2^\circ\text{C}$ pendant 45 min, jusqu'à stabilisation de la masse, puis peser (m_2) (Formule 13) (Ncibi et al., 2009 in Khalfani et Keraghel, 2011).

L'humidité totale est égale à la somme de l'humidité résiduelle (H_r) et celle à 40°C ($H_{40^\circ\text{C}}$) (Formule 11) :

$$H_t = H_r + H_{40^\circ\text{C}} \dots \dots \dots (11)$$

Avec $H_{40^\circ\text{C}} = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100 \dots \dots \dots (12)$

Et $H_r = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100 \dots \dots \dots (13)$

m_0 : masse avant séchage ; m_1 : masse après séchage à 40°C ; m_2 : masse après séchage à 105°C

2.2. Matières volatiles

Le taux de cendres contenu dans l'algue est estimé en deux parties, en premier lieu, séchage des fibres à 105°C dans l'étuve puis par calcination de 2g ($M_{\text{sèche}}$) de biomasse dans un four à moufle à 550°C pendant 2h ($M_{\text{calcinée}}$), jusqu'à ce que la masse soit constante (Ncibi et al., 2009 in Khalfani et Keraghel, 2011).

Le taux de matière organique volatile est donnée par :

$$M.V (\%) = [(M_{\text{sèche}} - M_{\text{calcinée}}) / M_{\text{sèche}}] \times 100 \dots \dots \dots (14)$$

2.3. pH d'équilibre

Le pH de la biomasse est déterminé en mettant en contact 1g de biomasse ($<80\mu\text{m}$) avec 100ml d'eau distillée. Le mélange est mis sur un agitateur magnétique à 300 tours/min pendant 24h. Le lendemain, laisser reposer pendant 2h puis mesurer le pH à l'aide d'un Ph-mètre de paillasse.

2.4. Gonflement

Le gonflement est défini comme étant le taux d'augmentation du volume d'une biomasse au contact d'un certain volume d'eau. Il est déterminé par la mise en contact de l'équivalent de 10ml de biomasse V_{sec} et en complétant à 100ml avec de l'eau distillée dans une éprouvette. Le mélange est laissé au repos pendant 24h, jusqu'à stabilisation du volume $V_{\text{hydraté}}$ (Joseph, 2009). Le gonflement est donné par la formule suivante :

$$\text{Gonf (\%)} = [V_{\text{sec}}/V_{\text{hydraté}}] \times 100 \dots \dots \dots (15)$$

2.5. Porosité

La porosité d'un solide se définit comme étant le rapport entre volume du vide V_1 et le volume total V_T . Ce paramètre est déterminé en mettant une certaine masse du biosorbant M_1 équivalente à un volume V dans une éprouvette de 10ml en rajoutant du méthanol jusqu'à un volume V_2 correspondant à une masse M_2 (Joseph, 2009). La porosité est calculée par :

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

ρ_m : Densité du Méthanol

3. Etude de la Biosorption

3.1. Préparation des solutions métalliques

Une quantité de 1 gramme de chaque métal : nitrate de Plomb $Pb(NO_3)_2$, nitrate de Zinc $(Zn(NO_3)_2)$ et sulfate de Cadmium $(3CdSO_4)$ en poudre a été dissoute dans 1L d'eau distillée. A partir de cette solution mère de concentration de 1g/L, une série de dilutions a été établie afin d'avoir des solutions filles de différentes concentrations.

3.2. Les essais en batch

Les essais en batch consistent à mettre une certaine quantité de la biomasse tamisée (0,1g) dans des Erlenmeyers, puis verser un volume bien défini de la solution métallique (50 ml) de concentration connue (100 mg/l), puis les placer dans un bain thermostaté (bain marie) sous agitation à une température ambiante de 20°C (Figure 5, a et b)

Dès que l'équilibre d'adsorption est supposé atteint, la solution est retirée puis filtrée sur papier filtre en microfibrilles de verre de porosité inférieure à 70µm de diamètre, à l'aide d'une rampe de filtration monoposte en verre (Figure 5, c et d). Le filtrat de chaque solution est mis dans un tube à essai préalablement conditionnés (Figure 5, e) puis y rajouter 3 à 4 gouttes d'acide nitrique. L'analyse des échantillons est réalisée par SAA.

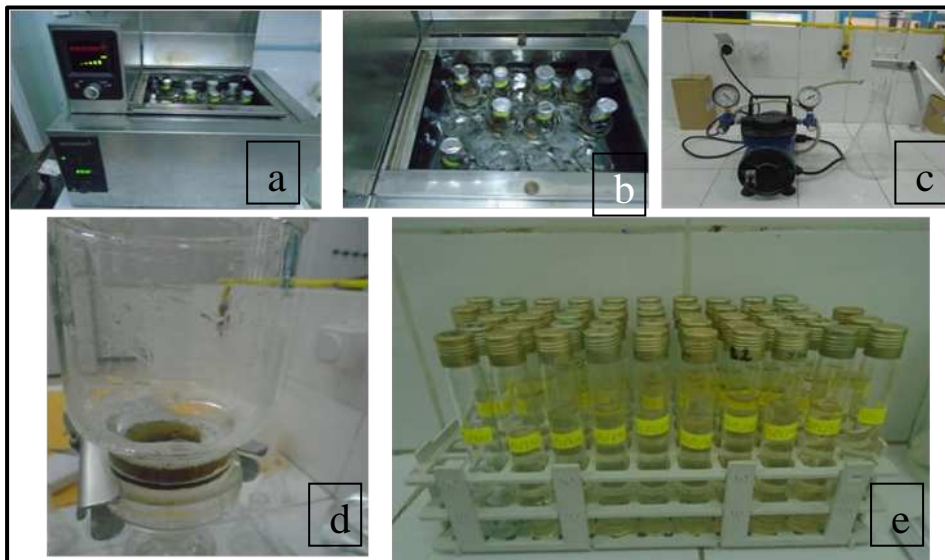


Figure 5 : Essais en batch

Outre le temps de contact, plusieurs expériences ont été menées en faisant varier les paramètres tels que la masse de la biomasse, la variation de la température (Isothermes), la variation de la concentration du polluant, la granulométrie du biosorbant, le pH, la compétition entre les ions métalliques en système multiéléments en plus des isothermes et cinétique d'adsorption.

Le conditionnement de toute la verrerie est réalisé avant et pendant les manipulations. En commençant par un lavage aux détergents puis à l'eau du robinet, et à l'eau distillée et enfin un séchage à au moins 60°C.

3.3. Cinétique d'adsorption

Afin de connaître le temps nécessaire pour que l'algue atteigne son maximum d'adsorption pour chaque métal, 16 essais en batch ont été réalisés sur différents intervalles de temps, allant de 10 minutes jusqu'à 48 heures.

En utilisant un ratio liquide/solide de 1/2 soit 50ml/100mg avec des concentrations initiales de polluant identiques de 100mg/l. La température est fixée à 20°C avec un pH de 5±0,3. (Tableau 7)

Tableau 7: Conditions expérimentales des essais de cinétique

Conditions expérimentales	Cinétique
Température (°C)	20
pH	5 ± 0,3
Concentration de la solution (mg/l)	100
Quantité de biomasse (mg)	100
Volume solution métallique (ml)	50
Ratio L/S	1/2
Granulométrie (µm)	< 80
Durée d'agitation	10', 20', 30', 40', 50', 1h, 1h30, 2h, 2h30, 3h, 4h, 5h, 6h, 16h, 24h, 48h
Type d'agitation	Horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164

3.4. Isothermes d'adsorption et effet de la température sur la biosorption

Afin de mettre en évidence l'effet de la température sur l'adsorption des trois métaux Pb²⁺, Zn²⁺ et Cd²⁺, des essais ont été menés à trois températures différentes : 20°C, 30°C, et

40°C. Pour chaque température choisie, dix concentrations différentes de la solution polluante ont été utilisées soit 30, 50, 75, 100, 120, 150, 175, 200, 250 et 300 (mg/l) avec un ratio liquide/solide de 1/2. (Tableau 8)

Tableau 8 : Conditions expérimentales des essais d'isothermes

Conditions expérimentales	Isothermes
Température (°C)	20, 30, 40
pH	5,03 ± 0,1
Concentration de la solution (mg/l)	30, 50, 75, 100, 120, 150, 175, 200, 250, 300
Quantité de biomasse (mg)	100
Volume solution métallique (ml)	50
Ratio L/S	1/2
Granulométrie (µm)	< 80
Durée d'agitation	2h
Type d'agitation	Horizontale
Vitesse d'agitation (cps/min)	164

3.5. Effet de la concentration de la solution métallique sur la biosorption

Ce paramètre a été étudié lors de la réalisation des isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant choisi, puisque cette dernière comprend l'utilisation d'une gamme à différentes concentrations de polluants. Les conditions expérimentales sont dans le Tableau 8.

Chapitre III

Résultats et discussion

1. Caractérisation de la biomasse

1.1. Humidité et matières volatiles

Le tableau 9 récapitule les résultats obtenus pour l'humidité et les matières volatiles.

Tableau 9 : Résultats du taux d'humidité à 40°C, l'humidité résiduelle à 105°C, des matières sèches et des matières volatiles

Humidité à 40°C	Humidité résiduelle à 105°C	Humidité totale	Matière sèche	M.V
1,170%	6,101%	7,271%	93,899%	84,87%

Le taux d'humidité résiduelle est estimé à 6,101%, à titre comparatif avec les travaux de Khalfani et Keraghel (2011) faits avec un biosorbant à base de *Posidonia oceanica*, elles ont obtenue une valeur de 7,101%.

Pour l'humidité totale, on a obtenue une valeur de 7,271% et 1,170% pour l'humidité à 40°C.

Pour la matière volatile on a obtenu un pourcentage conséquent de 84,87%.

1.2. Gonflement

Le gonflement de la biomasse a été évalué à 25%. A titre comparatif, c'est le même résultat obtenue par Joseph (2009) qui a fait une étude sur la bagasse, par contre, Khalfani et Keraghel (2011) ont obtenu une valeur de 60%.

1.3. pH d'équilibre

Le pH d'équilibre de la biomasse se situe autour de 6,48. Cette valeur est atteinte au bout de 24h de contact et est proche de la neutralité.

1.4. Porosité

La porosité est estimée à 10%. Cette faible valeur s'explique par un faible développement de la structure poreuse du biosorbant considéré.

2. Cinétique d'adsorption

La détermination du temps de contact durant lequel l'adsorption atteint son équilibre, permet d'une part, de calculer la quantité maximale pouvant être adsorbée et d'autre part, de définir les isothermes à l'équilibre. Les résultats obtenus dans la Figure 6 montrent qu'il ya deux phases dans le processus d'adsorption, la première, une phase rapide d'adsorption des ions métalliques durant les première minutes (de 10 à 50 mn) puis une deuxième phase lente qui peut durer très longtemps correspondant à l'établissement d'un équilibre physico-chimiques entre la phase liquide-solide. Cet équilibre est atteint au bout de 60 minutes qui correspondent à une valeur de 46,24 mg/g pour le Pb, 22,50 mg/g pour le Cd et 27,94 mg/g pour le Zn.

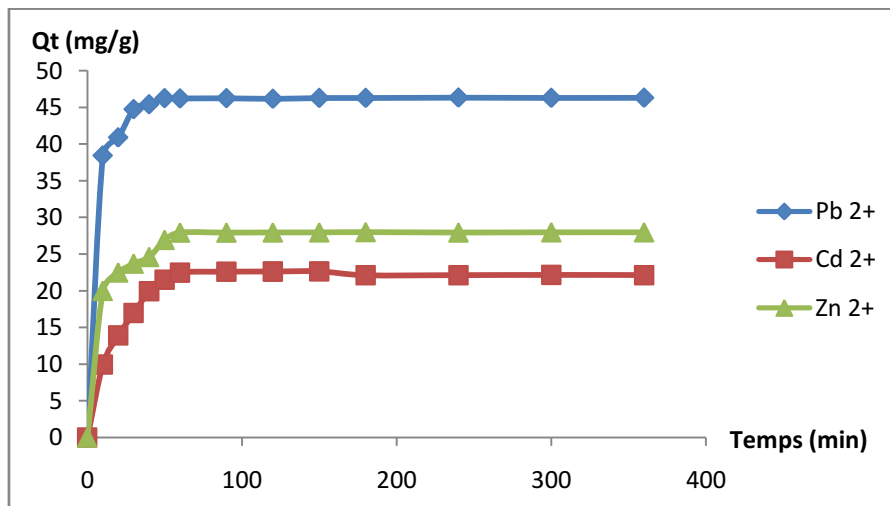


Figure 6 : Cinétique d'adsorption du Pb²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺ sur le biosorbant

Les valeurs obtenues ne correspondent pas à une élimination totale des ions métalliques. La figure 7 représente le rendement de fixation des ions métalliques en fonction du temps. A l'équilibre le rendement maximal pour le Pb est de 92,48%, pour le Cd 45% et pour le Zn 55.88%.

De plus, l'extension du temps de contact au-delà de 60 minutes n'apporte pas d'amélioration significative au rendement d'adsorption, et donc le choix des 60 minutes semble évident pour réaliser le reste des expériences.

On peut apprécier de ces résultats que le Plomb est le métal le plus adsorbée en le comparant au Zinc et au Cadmium. Ce dernier est le moins adsorbé des trois métaux, ce qui peut être expliqué par une sélectivité des fibres de cette biomasse vis-à-vis des métaux.

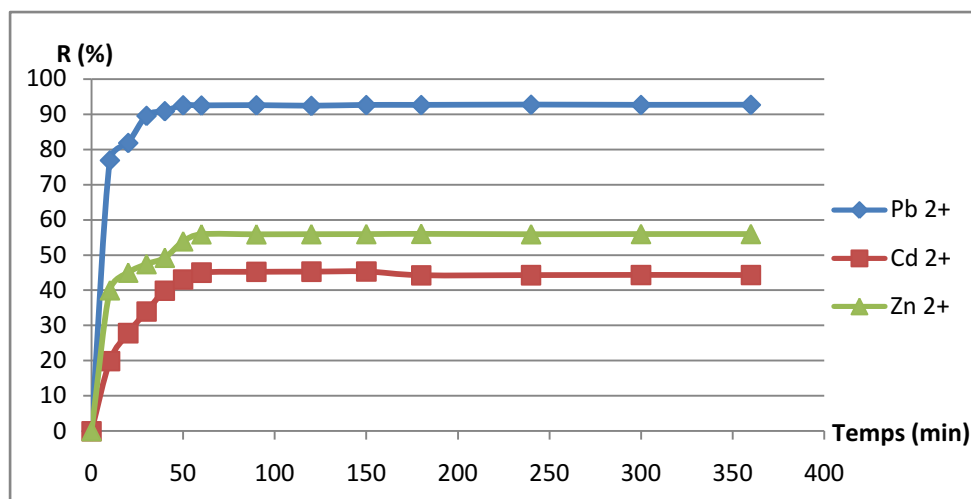


Figure 7 : Evolution des rendements de fixation du Pb²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺ sur le biosorbant

A titre comparatif avec le tableau en annexe 1, si on compare les résultats des quantités adsorbées par les algues brunes obtenus par ces auteurs, on remarque qu'ils dépassent largement celles de notre étude. Si on prend par exemple l'adsorption du Plomb, la valeur minimale de la capacité d'adsorption est de 204 mg/g, celle-ci dépasse de loin celle de notre étude qui est de seulement 46.24 mg/g.

Néanmoins, si on compare la capacité d'adsorption d'autres types d'algues (verte ou rouge) à celle de *Cystoseira amentacea* var. *stricta* (Montagne, 1847), la capacité d'adsorption de cette dernière dépasse celle de la plupart des autres types d'algues (voir tableau, annexe 1)

2.1. Modélisation linéaire de la cinétique d'adsorption

Dans le but de trouver le modèle approprié qui explique le mieux possible le phénomène d'adsorption, les modèles théoriques cités dans la partie généralités (Tableau 4), ont été utilisés pour la modélisation de la cinétique d'adsorption.

Ces modèles vont nous permettre de décrire les étapes et les mécanismes de fixation des éléments traces métalliques sur la biomasse. (Joseph, 2009)

Afin de savoir si un modèle est représentatif et adéquat pour les résultats des expériences, on s'est basé d'une part sur les coefficients de détermination (R^2) qui a été obtenu par la linéarisation des équations des modèles (Annexe 3) et d'autre part sur les pourcentages de déviation de l'erreur NSD et ARE (Formules 3 et 4) cités précédemment. Les modèles

ayant des valeurs de R² les plus proches de 1 ainsi que les NSD et ARE les plus faibles seront pris en compte.

Le graphique 8 représente la modélisation linéaire du modèle du pseudo second ordre type 1.

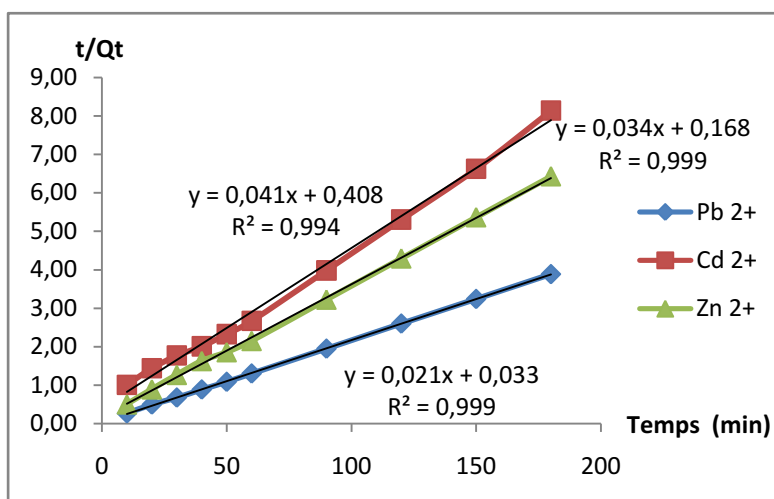


Figure 8 : Linéarisation du modèle du pseudo second ordre type 1

Les résultats de la modélisation (annexe 3) révèlent que le modèle du pseudo second ordre type 1,2 et 3 représentent le mieux la cinétique d'adsorption, pour tous les métaux étudiés des R²>0,931, des NSD<3,91 et des ARE<1,11 sauf dans le cas du Cadmium qui présente des NSD anormalement élevés pour ces trois modèles, ainsi que pour le Zinc ayant des R²>0,886. (Tableau 10)

Tableau 10 : Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption par le modèle du Pseudo second-ordre types 1

Modèle	Élément	Q _e (mg/g)	k _{2p} (mg/g.min)	R ²	NSD	ARE
Pseudo-second ordre Type I	Pb ²⁺	47,6190	0,01336	0,999	3,71997924	0,03540491
	Cd ²⁺	24,3902	0,00412	0,994	10,478312	0,70199907
	Zn ²⁺	29,41176	0,00688	0,999	3,74753873	0,27419003

Aucun des autres modèles ne semble correspondre à la cinétique d'adsorption des expériences. Ceci est démontré par les faibles valeurs du R² (< 0,87), et de grandes valeurs des NSD >12,7 et ARE >1,378 dans les autres modèles (Annexe 3).

2.2. Modélisation non linéaire de la cinétique d'adsorption

La figure suivante (Figure 9) représente la superposition des résultats de la capacité d'adsorption expérimentale sur ceux obtenus par le modèle du pseudo second ordre type 1.

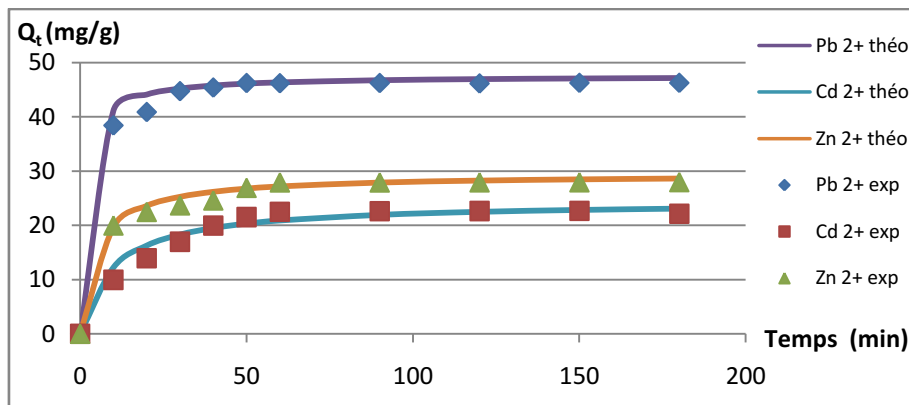


Figure 9 : Régression non linéaire des résultats de la cinétique selon le modèle du pseudo second ordre type 1

On remarque que les résultats des expérimentations suivent la même allure que ceux du modèle du pseudo second ordre. Ceci indique une quasi-prépondérance de la chimisorption et une affinité entre les ions métalliques et sites actifs de surface du biosorbant.

Deux paramètres ont été mis en évidence par Mckay et Ho (1998 ; in Joseph, 2009) pour mieux caractériser les cinétiques d'adsorption.

Le calcul du facteur d'approche à l'équilibre R_w par l'équation suivante :

$$R_w = 1/(1+k_{2p} * Q_e * t_{ref}) \dots \dots \dots (17)$$

Avec t_{ref} : la plus longue durée des expériences

Et la vitesse initiale d'adsorption H par l'équation suivante :

$$H = k_{2p} * Q_e^2 \dots \dots \dots (18)$$

Les résultats sont représentés dans le tableau 11 :

Tableau 11 : Résultats des calculs du facteur d'approche à l'équilibre et de la vitesse initiale d'adsorption

Modèle	Métal	Q_e (mg/g)	k_{2p} (mg/g.min)	t_{ref} (min)	R_w	H (mg/g.min)
Pseudo-second ordre Type I	Pb ²⁺	47,619	0,013	180	0,0087	30,3030303
	Cd ²⁺	24,390	0,004	180	0,0524	2,45098039
	Zn ²⁺	29,412	0,007	180	0,0267	5,95238095

A partir de ces résultats, on constate qu'il existe une corrélation entre la vitesse initiale d'adsorption (H) et les capacités d'adsorption (Q_e) des trois métaux. Donc plus la vitesse initiale d'adsorption augmente, plus la capacité d'adsorption augmente.

Plus la taille des particules d'adsorbant est grande, plus la valeur de (R_w) croit, ce qui rend difficile l'atteinte l'équilibre d'adsorption(Feng et al., 2009 in Khalfani et Keraghel, 2011).

3. Isothermes d'adsorption

A partir des résultats expérimentaux des quantités résiduelles du Pb, on a pu tracer les la variation des quantités d'ions adsorbée en fonction en faisant varier les concentrations initiales pour les isothermes 20°C, 30°C et 40°C (Figure 10).

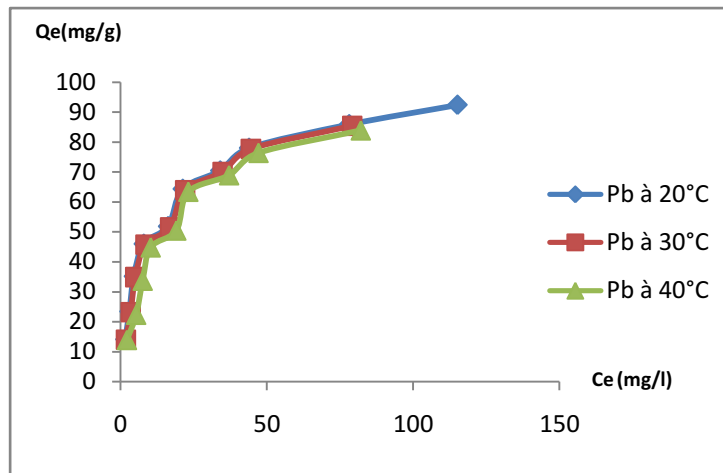


Figure 10 : Isothermes d'adsorption du Pb²⁺ à 20°C, 30°C et 40°C

Aux faibles concentrations, les isothermes prennent une allure ascendante, tandis qu'à de fortes concentrations, la pente des isothermes commence à décroître considérablement pour atteindre un palier.

Ces isothermes appartiennent à la classe L (Giles et al., 1974 ; in Lahmer 2010), selon la classification de Giles pour les isothermes (Annexe 5) qui correspondent à celles de Langmuir, ceci implique une adsorption facile de l'ion métallique et que les ions adsorbés forment des plages à la surface de l'adsorbant.

De plus, il existe une forte attraction entre les molécules de surface du biosorbant et les molécules de l'adsorbat.

3.1. Modélisation linéaire des isothermes d'adsorption

Les isothermes du Cd et Zn ne peuvent être interprétés à cause des valeurs très élevées de l'HYBRID dans les deux types et des valeurs du R² qui sont très loin de 1 dans le type 1.

Ces anomalies peuvent être expliquées soit par des erreurs de manipulations commises au laboratoire (contaminations), soit par des erreurs survenues au moment de l'analyse à cause du retard qu'on a fait avant de les analyser (les échantillons ont été conservés pendant près de 5 mois). De ce fait, on se contentera d'interpréter uniquement les résultats obtenus pour le Pb.

L'application des modèles de Freundlich, Langmuir type 1,2,3 et 4, Temkin et Dubinin-Radushkevich a été établie afin de décrire les isothermes d'adsorption, ainsi le choix du modèle approprié pour représenter et décrire le type d'isotherme d'adsorption repose sur les mêmes critères cités dans la partie modélisation de la cinétique, c'est-à-dire en se basant, d'une part, sur les coefficients de détermination (R^2), et d'autre part sur les pourcentages de déviation d'erreur MPSD (Marquant's percent standard deviation) et l'HYBRID (Hybrid error function).

Les graphiques 11 et 12 représentent la modélisation linéaire des modèles du pseudo second ordre type 1 et de Temkin pour le Pb^{2+} .

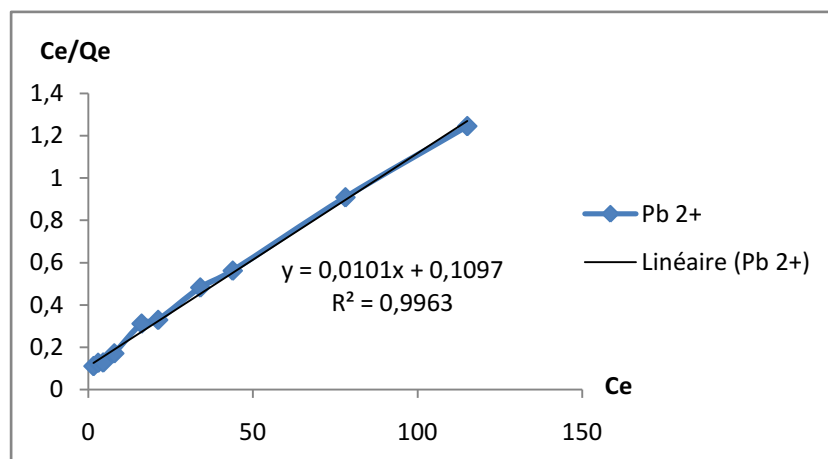


Figure 11 : Linéarisation du modèle de Langmuir type 1

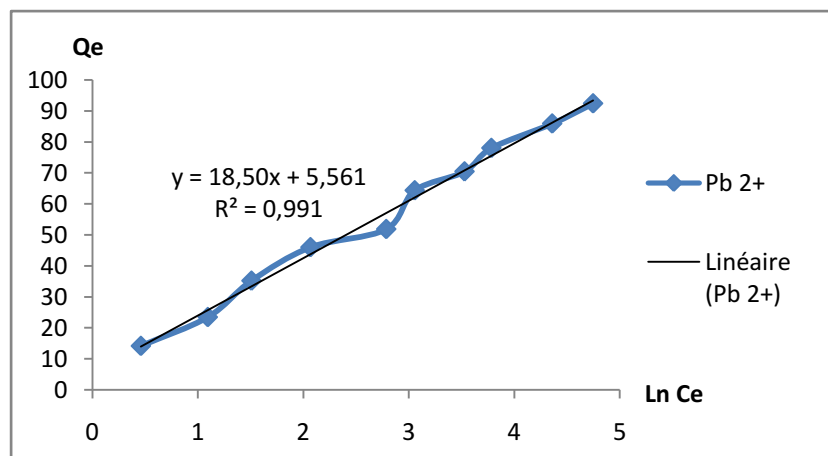


Figure 12 : Linéarisation du modèle de Temkin

Les résultats de la linéarisation des isothermes sont représentés dans l'Annexe 4, parmi lesquels, on distingue que pour le Pb, les modèles appropriés sont ceux de Langmuir type 1 et Temkin (Tableau 12 et 13).

Tableau 12 : Résultats de la linéarisation des isothermes d'adsorption du Pb^{2+} par le modèle de Langmuir type 1

Modèle	Métal	T	R ²	MPSD	HYBRID	K _L (L/mg)	Q _m (mg/g)
Langmuir Type 1	Pb ²⁺	20°C	0,996	10,450	41,632	0,092	99,010
		30°C	0,994	9,186	33,635	0,087	97,087
		40°C	0,992	9,505	28,167	0,067	100,000

Tableau 13 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du Pb^{2+} par le modèle de Temkin

Modèle	Métal	T	R ²	MPSD	HYBRID	K _L (L/mg)	Q _m (mg/g)
Temkin	Pb ²⁺	20°C	0,991	5,7943666	13,965978	1,35066	18,5
		30°C	0,988	6,6626019	17,022738	1,121928	19,27
		40°C	0,975	16,617248	59,021408	0,750326	20,7

3.2. Modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption

La figure 13 représente la modélisation de l'isotherme 20°C par le modèle de Langmuir type 1.

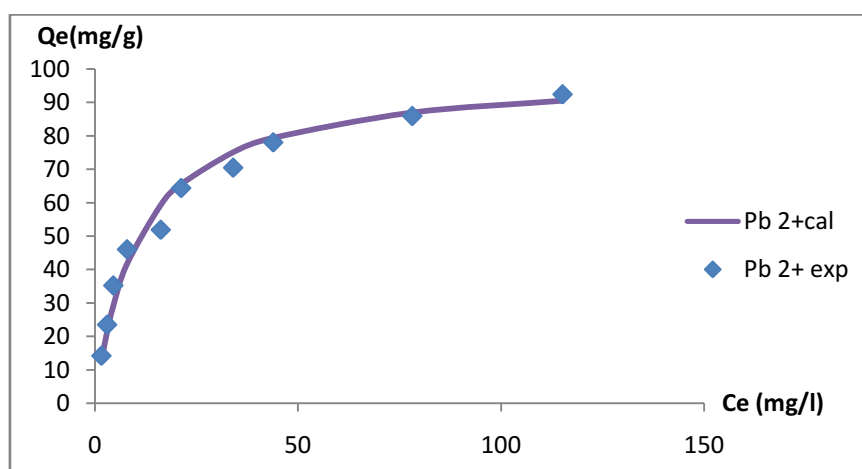


Figure 13 : Isotherme d'adsorption du Pb^{2+} à 20°C et le modèle de Langmuir type 1

D'après les hypothèses émises par Langmuir, ce phénomène d'adsorption se fait en Monocouche, c'est-à-dire que les particules du Pb vont adhérer aux sites actifs de la surface de l'adsorbant, une fois les sites saturés (une seule molécule par site), il n'y aura plus d'apport d'autres molécules.

L'isotherme du Pb appartient au type L de part son allure, car cette dernière stipule qu'à de faibles concentrations de la solution en Pb^{2+} , l'adsorption est rapide ce qui suggère une diminution considérable des sites actifs libres avec la progression de l'adsorption (Barka, 2004 ; in Khalfani et Keraghel, 2011).

Selon l'UICPA, l'adsorption du Plomb peut être classée dans le Type I (Annexe 6), celui-ci caractérise un adsorbant dont le volume microporeux est élevé, il y aura une saturation des sites actifs dès les faibles concentrations puis arrivé à des concentrations plus élevés, un long plateau indique une faible formation de multicouches. Cette description semble concorder avec la figure 13 (Sun et Meunier, 2003 in Lahmer, 2010).

Par ailleurs, (Romera et al., 2007) ont trouvé que le modèle de Langmuir représentait le mieux l'adsorption du Pb, Cd et du Zn par six algues dont deux algues brunes, ce qui conforte notre choix de ce modèle et sa représentabilité pour ce phénomène d'adsorption.

Les valeurs de la capacité d'adsorption du modèle théorique de Langmuir type 1 semblent adéquates à celles expérimentales. Ce qui confirme que ce modèle représente le mieux le phénomène d'adsorption dans notre cas.

La figure 14 représente la modélisation de l'isotherme 20°C par le modèle de Temkin.

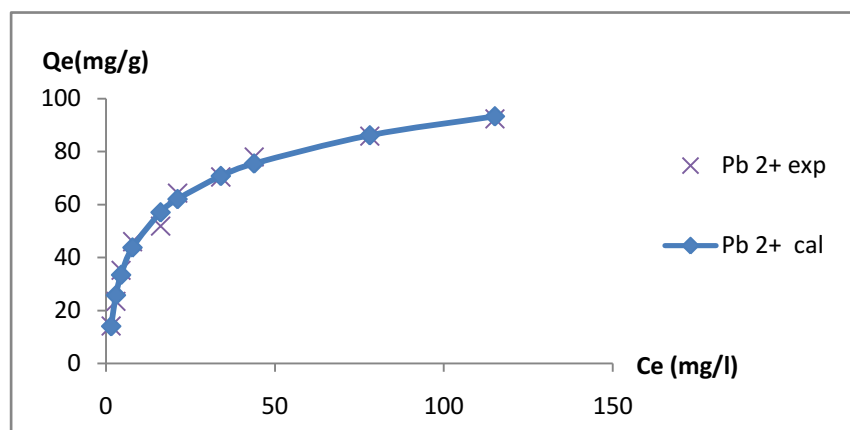


Figure 14 : Modélisation de l'isotherme 20°C par le modèle de Temkin

Le modèle de Temkin représente bien l'adsorption des trois métaux, de ce fait, on peut dire qu'il existe une distribution uniforme des énergies de liaisons en plus de l'existence d'interactions indirectes adsorbat-adsorbat (Khambhaty et al., 2009 in Khalfani et Keraghel, 2011).

4. Etude paramétrique

4.1. Effets de la concentration initiale sur la biosorption

La figure 15 représente les quantités adsorbées en fonction des concentrations initiales pour chaque élément métallique à température constante de 20°C.

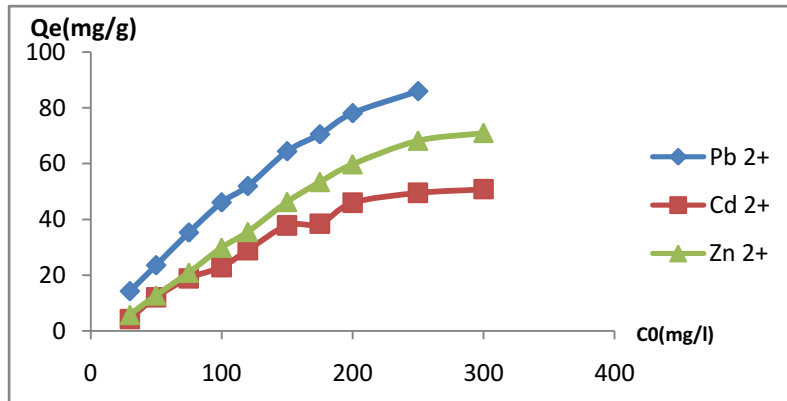


Figure 15 : Quantités adsorbées du Pb²⁺, Cd²⁺ et du Zn²⁺ en fonction des concentrations initiales

On constate d'après ce graphique que l'allure est ascendante pour les trois métaux, et donc on peut conclure que le rendement de la biosorption augmente jusqu'à une concentration de solution métallique de 300mg/l avec une biomasse de 100g, pouvant arriver à 92,44 mg/g pour le Pb²⁺ et 50,77 mg/g pour le Cd²⁺ et 70,99 mg/g pour le Zn²⁺.

4.2. Effets de la température sur la biosorption

La figure 16 représente l'évolution des quantités d'ions adsorbées à l'équilibre en fonction de la température.

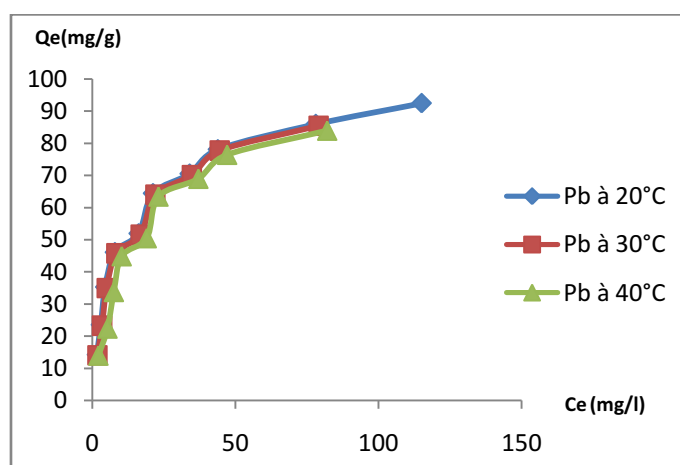


Figure 16 : Evolution de l'adsorption du Pb²⁺ pour les températures 20°C, 30°C, et 40°C

D'après la figure 16, l'allure des tracés pour les trois températures semble être les mêmes, donc l'effet de la température serait négligeable pour l'adsorption du Pb²⁺.

5. Etude thermodynamique

La figure 17 représente la linéarisation de l'équation 9 de la thermodynamique.

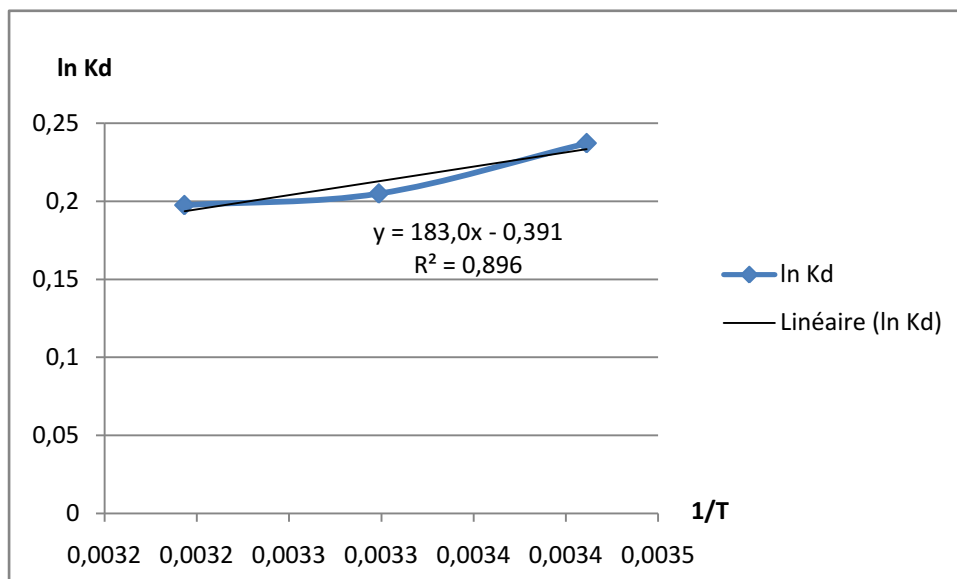


Figure 17 : Linéarisation de l'équation thermodynamique

Le tableau 14 récapitule les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus à partir de la linéarisation de l'équation thermodynamique.

Tableau 14 : Paramètres thermodynamiques

Adsorbat	Température	K _d	ln K _d	1/T	H° (kJ/mol)	S° (kJ/(mol.K))	G° (kJ/mol)
Pb ²⁺	20°C	1,2675	0,2371	0,0034	1,521	3,25	-951,443
	30°C	1,2274	0,2049	0,0033			-983,950
	40°C	1,2183	0,1974	0,0031			-1016,458

Les valeurs négatives de l'énergie de Gibbs (ΔG°) à toutes les températures indiquent la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption du plomb sur l'algue avec un apport énergétique provenant de l'extérieur du système (Liu et al., 2013 ; in Aroua, 2014).

Le processus d'adsorption semble être endothermique vu que la valeur d'enthalpie standard ΔH° sont positives (Dawodu et Akpomie, 2014 in Aroua, 2014).

L'enthalpie standard ΔH° peut donner des informations sur le type d'; lorsqu'il s'agit d'une physisorption, la chaleur fournie se situe généralement entre 0 et 40 kJ/mol tandis que la

chaleur de chimisorption se situe généralement entre 40 et 200 kJ/mol (Mancuso, 1997 in Aroua, 2014), dans notre cas les valeurs de ΔH° sont inférieures à 40 kJ/mol ce qui indique que l'adsorption est dominée par la nature physique (tableau 14).

La variation d'entropie (ΔS°) est une mesure de désordre. Dans notre cas, la valeur positive du (ΔS°) concernant le plomb reflète l'affinité de la biomasse pour ce métal. Ce phénomène est peut être expliqué par la fixation du plomb sur les sites actifs de la biomasse vu sa forte masse molaire par rapport au Cadmium et du Zinc (Boujelben et al., 2009 in Aroua, 2014).

Conclusion

Conclusion

La biosorption est un phénomène très complexe qui met en jeu plusieurs facteurs, d'une part, les caractéristiques propres au biosorbant et sa capacité à pouvoir adsorber des molécules telles que les métaux et d'autre part, les propriétés physicochimiques caractérisant chaque élément métallique adsorbé.

En premier lieu, on a pu caractériser le biosorbant que nous avons élaborés à partir d'échantillons secs de *Cystoseira amentacea* var. *stricta* (Montagne, 1846) par le biais de quelques données tel que l'humidité, la porosité et le pH, ces derniers nous ont été bénéfiques dans l'interprétation des résultats des analyses d'adsorption qui ont suivi.

Les essais en batch ont permis de faire des expériences sur l'adsorption du Pb, Cd et du Zn par une biomasse marine *Cystoseira amentacea* var. *stricta* (Montagne, 1846) afin de trouver entre autres, le temps de contact nécessaire à l'équilibre de l'adsorption, d'estimer la capacité maximale d'adsorption de ces métaux par le biosorbant, de faire les isothermes d'adsorptions à 20°C, 30°C et 40°C et de changer les conditions expérimentales afin d'avoir une idée sur l'effet de la température et de la concentration initiale de l'adsorbat sur le rendement d'adsorption.

Les résultats des analyses de la cinétique d'adsorption ont aboutit à un temps d'équilibre estimé à 60 minutes, et un maximum d'adsorption de 46,24 mg/g équivalent à un rendement de 92,48 % pour le Pb, 22,5 mg/g équivalent à 45% de rendement pour le Cd et enfin 27.94mg/g avec un rendement de 55.88% pour le Zn.

Le modèle théorique du pseudo second-ordre de types 1,2 et 3 est celui qui représente au mieux la cinétique d'adsorption des trois métaux, dont le Pb demeure l'élément le plus adsorbé, tandis que le Cd reste le moins adsorbé des trois éléments, ceci peut être expliqué par la forte affinité de l'adsorbant vis-à-vis du Pb.

Le modèle théorique de Langmuir Type 1 et 2 est celui qui représente au mieux les isothermes d'adsorption pour le Pb, qui stipule une adsorption en monocouche de ce dernier. Pour le Cd et le Zn on n'a pas pu tirer des conclusions à cause de non cohérence dans les résultats des analyses.

De plus, le modèle de Temkin semble concorder avec les résultats expérimentaux, mais celui-ci reste un modèle très peu utilisé selon la littérature.

Notons que, la température à une influence négligeable sur la capacité d'adsorption des trois métaux d'après les résultats obtenus.

Pour ce qui est de la thermodynamique, les résultats obtenus de l'enthalpie libre de Gibbs, nous poussent à conclure que pour le Plomb l'adsorption est faisable et spontanée.

D'après les valeurs d'entropie, la biomasse présente une affinité conséquente pour plomb contrairement au Cadmium et au Zinc.

A partir des valeurs positives de l'enthalpie, on peut conclure que le processus d'adsorption est endothermique.

Perspectives

La technique de la biosorption demeure encore nouvelle. En dépit qu'elle soit efficace dans le domaine de l'épuration des eaux polluées, en plus d'être écologique et économique. L'exploitation de nouvelles biomasses marines ou terrestres afin de trouver celles qui présentent de forts rendements d'adsorption devrait faire l'objet d'études plus approfondies à l'avenir.

Pour les biomasses déjà étudiées, des études axées sur leurs capacités d'adsorption ayant pour but d'améliorer leurs rendements seraient de bon augure.

Il faudrait que cette technique soit intégrée dans le processus des installations dans les stations d'épuration. En effet, ce procédé a l'avantage de pouvoir exploiter des biomasses non vivantes et disponible dans la nature et d'éliminer naturellement des polluants tel que les métaux lourds.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

AROUA, M. (2014). *Modélisation de l'adsorption de métaux lourds sur une argile brute algérienne.* Environnement. Algérie : ENSSMAL, 84 p.

ASNAOUI H., SAKOUT M., KHALIS M., et al. (2015). *(Study of the equilibrium of uptake and biosorption of cadmium (II) by algae marine ulva lactuca) étude des équilibres d'absorption et biosorption du cadmium (II) par des algues marines ulva-lactuca.* JMESCEN. 6^eéd, vol. 7, p. 1907-1913.

BEHNAMFARD A., SALARIRAD M.M. (2009). *Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon.* Journal of hazardous materials [en ligne], 7 p. [consulté le 21 avril 2016]. Disponible sur le web : <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409007080>>

BONNET, C. (2000). *Développement de bioessais sur sédiments et applications de l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés.* Thèse de doctorat. Ecotoxicité. France : Université de Metz, 326 p.

BOUTOUCHENT, T. (1988). *Contribution à l'étude de la pollution par quatre métaux lourds (zinc, plomb, cadmium, cuivre) chez deux espèces de moules Mytilus galloprovincialis lmk et Perna perna l, et mise en évidence de l'autoépuration dans l'intérêt d'une mytiliculture en mer ouverte.* Mémoire technicien supérieur. Aquaculture. Algérie : ISMAL, 88 p.

CHASSARD-BOUCHAUD, C. (1995). *L'écotoxicologie. Que sais-je ?* .Paris : PUF, 128p.

COSSA, D., LASSUS, P. (1989). *Le cadmium en milieu marin biogéochimie et écotoxicologie.* 16^e éd. Fascicule. France : Ifremer, p. 0761-3970

COSSA, D., ELBAZ-POULICHET, F., GNASSIA-BARELLI, M., et al. (1993). *Le plomb en milieu marin biogéochimie et écotoxicologie.* 3^e éd. Fascicule. France : Ifremer, p.1153-1240

DESLOUS-PAOLI, J.M. (1982). *Toxicité des éléments métalliques dissous pour les larves d'organismes marins : Données bibliographiques.* Rev. Trav. Inst. Pêches macit. 45^e éd. Vol. 1, p.73-83.

DONGHEE, P., YEOUNG-SANG, Y., JONG MOON P. (2010). *The past, present, and future trends of biosorption.* Biotechnology and bioprocess engineering [en ligne], [consulté le 21 février 2016]. Disponible sur le web : <https://www.researchgate.net/profile/Jong_Park6/publication/227318224_The_Past_Present_and_Future_Trends_of_Biosorption/links/09e4150b627fe0ab0b000000.pdf?origin=publication_detail>

FOUASSIER, C., PEREYRE, M., RABINOVITCH, M., et al. « Plomb », *encyclopædia universalis* [en ligne], [consulté le 10 mars 2016]. Disponible sur le web : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/plomb/>

HUNT, A. (2006). *La chimie de A à Z : 1200 mots pour comprendre*, Paris : Dunod, 467 p.

INERIS. (2005). *Zinc et ses dérivés : Rapport d'activité*. Document non publié. France : INERIS.

INFELTA, P., GRAETZEL, M. (2006). *Thermodynamique principes et applications*. Florida : Brown Walker Press, 454 p.

JOSEPH, O. (2009). *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués*. Thèse de doctorat. Sciences de l'environnement industriels et urbains. France : Institut national des sciences appliquées de Lyon, 206 p.

KEBIR, T. (2012). *Etude de contamination, d'accumulation et de mobilité de quelques métaux lourds dans des légumes, des fruits et des sols agricoles situées près d'une décharge industrielle de l'usine Alzinc de la ville de Ghazaouet*. Thèse de doctorat. Chimie. Algérie : Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 257 p.

KHALFANI, D., KERAGHEL M. (2011). *Etude de la valorisation d'une biomasse marine, Posidonia oceanica, en tant que biosorbant des ions métalliques Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} Et Cd^{2+}* . Mémoire d'ingénieur. Environnement. Algérie : ENSSMAL, 68 p.

LAHMER, N. (2010). *Etude du comportement des métaux lourds Pb, Zn, Cu et Cd en surface d'une matrice de type sédiment*. Thèse de magister. Pollution marine et écotoxicologie. Algérie : ENSSMAL, 158 p.

MANCEAU, A., MARCUS, M.A., 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^e éd. p. 341-428.

MAROT, F. (1998). *Caractérisation et traitement des sédiments de dragage contenant des polluants métalliques*. Vol. 278. Paris : BRGM, 330 p.

MARTIN-GARIN, A., SIMON, O. (2004). *Cadmium 109 et environnement : Rapport d'activité*. Document non publié. France : Direction de l'environnement et de l'intervention.

RAMADE, F. (2002). *Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement*. 2^e éd. Paris : Dunod, 1075 p.

SANCEY, B. (2011). *Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental.* Thèse de doctorat. Science de la vie et de l'environnement. France : Université de franche-comté, 322 p.

SIGG, L., BEHRA, P., STUMM, W. (2000). *Chimie des milieux aquatiques. chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement.* Paris : Masson, 391 p.

SULAIMAN, M.S. (2015). *Factors affecting biosorption of Cu (ii) ions from industrial wastewater.* Applied research journal. 5^e éd, Vol 1, p.311-315.

SUN, L.M., MEUNIER, F. (2003). *Adsorption. aspects théoriques.* techniques de l'ingénieur. Vol. 2. Paris : Techniques de l'ingénieur. 16 p.

VOLESKY, B., HOLAN, Z.R. (1995). *Biosorption of heavy metals. Biotechnol.* [En ligne], [Consulté le 12 mars 2016]. Disponible sur le web : <<http://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/101-BP'95-11,235-50-RevHolan.pdf>>

ANNEXES

Annexe 1 : Travaux déjà réalisés sur la biosorption

Tableau 15 : Etudes de la biosorption de quelques ETM sur des algues marines d'après (Volesky et Kuyucak, 1988 in Volesky et Holan, 1995) ; (Holan et al., 1993 in Volesky et Holan, 1995) ; (Holan et Volesky, 1994 in Volesky et Holan, 1995) ; (Asnaoui et al., 2015) ; (Romera et al., 2007)

Métal	Espèce d'algue	Type d'algue	Capacité d'adsorption (mg/g)	Bibliographie
Au	Sargassum natans	Chromophyte	400	Volesky et Kuyucak, 1988
	Palmaria tevera	Chlorophyte	164	Kuyucak et Volesky, 1988
Cd	Ascophyllum nodosum	Chromophyte	215	Holan et al., 1993
	Ulva lactuca	Chlorophyte	1.88 (C0=38,17 mg/l)	Asnaoui et al., 2015
	Sargassum natans	Chromophyte	135	Holan et al., 1993
	Codium vermilara	Chlorophyte	21.8	Romera et al., 2007
Ni	Fucus vesiculosus	Chromophyte	40	Holan et Volesky, 1994
	Ascophyllum nodosum	Chromophyte	30	Holan et Volesky, 1994
	Sargassum natans	Chromophyte	24-44	Holan et Volesky, 1994
	Fucus spiralis	Chromophyte	50	Romera et al., 2007
Pb	Fucus vesiculosus	Chromophyte	220-370	Holan et Volesky, 1994
	Ascophyllum nodosum	Chromophyte	270-360	Holan et Volesky, 1994
	Sargassum natans	Chromophyte	220-270	Holan et Volesky, 1994
	Sargassum vulgare	Chromophyte	227.7	Holan et Volesky, 1994

Annexe 2 : Matériel utilisé au laboratoire

Matériel utilisé au laboratoire

- **Produits chimiques**

Le tableau ci-dessous représente les différents produits chimiques utilisés lors des différentes manipulations au laboratoire (Tableau 16) :

Tableau 16 : Produits chimiques utilisés

Formule	Dénomination	Fabriquant	M (g/mol)	Pureté
Pb(NO ₃) ₂	Nitrate de plomb	-		-
Zn(NO ₃) ₂	Nitrate de Zinc	BIOCHEM	297.48	98%
3CdSO ₄	Sulfate de Cadmium	BIOCHEM	769.5	99%
HNO ₃	Acide nitrique	CHEM-LAB	63.01	65%
HCL	Acide chloridrique	SIGMA-ALDRICH	36.46	36.5-38%
NaOH	Hydroxyde de sodium	CHEMINOVA	40	50%
pH = 7	Solution étalon	-	-	-
pH = 4	Solution étalon	-	-	-
CH ₃ OH	Méthanol	MERCK	32.04	99.9%

- **Verrerie**

La verrerie utilisée au laboratoire est récapitulée dans le tableau et la figure suivants (Tableau 17) et (Figure 12) :

Annexe 2 : Matériel utilisé au laboratoire



Figure 18 : Verrerie et autres matériel utilisés au laboratoire

Tableau 17 : Verrerie utilisée au laboratoire

Verrerie	Contenance	Marque	Erreur (ml)
Fioles (8)	50 ml	Riviera	0,12
	500 ml	Duran	0,38
	1000 ml	Riviera	0,8
Eprouvettes (2)	10 ml	Riviera	0,2
	100 ml	Riviera	1
Erlenmeyers (7)	100 ml	Riviera/ Erose	-
Rampe de filtration	Mono poste	Millipore	-
Bécher (5)	25/50/100 ml	Riviera/Simax/Duran/Steiner	-
Pipettes (1)	1 ml	Qualicolor	0,02
	2 ml	Qualicolor	0,06
	5 ml	Qualicolor	0,05
Tubes à essai (3)	-	-	-
Boites de pétri (9)	-	-	-
Entonnoir (6)	-	-	-
Portoir pour tubes à essais (4)	-	-	-

• Autre matériel

En plus de la verrerie, d'autres outils ont été utilisés durant les manipulations au laboratoire (Tableau 18).

Annexe 2 : Matériel utilisé au laboratoire

Tableau 18 : Autres matériels utilisés au laboratoire

Matériel	Marque
Propipettes	-
Papier aluminium	-
Barreaux magnétiques	-
Pinces	-
Spatules	-
Pissettes	-
Mortier en porcelaine	-
Creusets en porcelaine	-
Tamis	Retsch
Micropipette 40 à 200 µl	Socorex
Dessiccateur	Sicco
Parafilm	BEMIS
Filtres (microfibre de verre)	Filtres Fioroni

- **Appareils**

Les différents appareils qui ont été utilisés au laboratoire aux fins d'analyses et de mesures sont énumérés dans le Tableau 19 et représentés dans la Figure 13.

Annexe 2 : Matériel utilisé au laboratoire

Tableau 19 : Appareils utilisés au laboratoire

Appareil	Marque	Erreur
Agitateur magnétique (7)	Kika Werke	-
Baine marie avec agitateur (1)	Memmert	-
Balance de précision (9)	Shimadzu	1 mg
Broyeur automatique (6)	Moulinex type AR11	-
Etuve (2)	Memmert	-
Four à moufles (4)	WiseTherm	-
Hôte	Fume Hood	-
Ph mètre (3)	Inolab	0,14
Pompe à vide (8)	Millipore	-
Réfrigérateur	Frigor	-
Tamiseuse (5)	Retsch	-



Figure 19 : Appareils utilisés au laboratoire

Annexe 3 : Cinétique d'adsorption

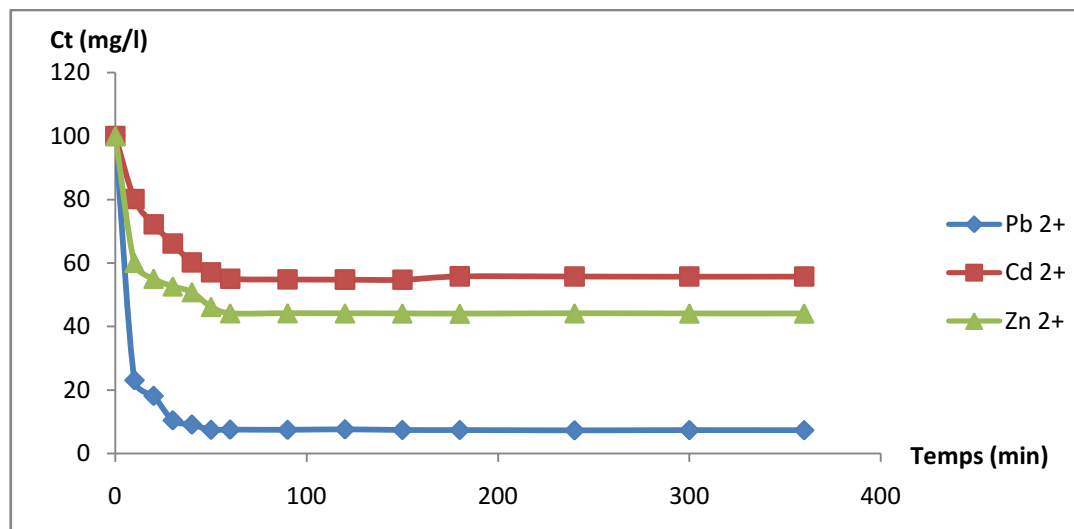


Figure 20: Cinétique de la concentration résiduelle

Annexe 3 : Cinétique d'adsorption

• Linéarisation des modèles de la cinétique d'adsorption

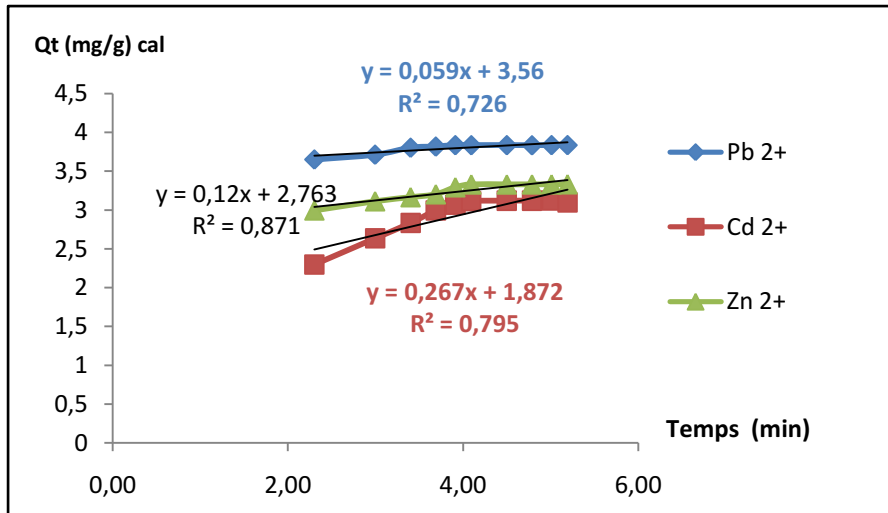


Figure 22 : Linéarisation du modèle du pouvoir fractionnel

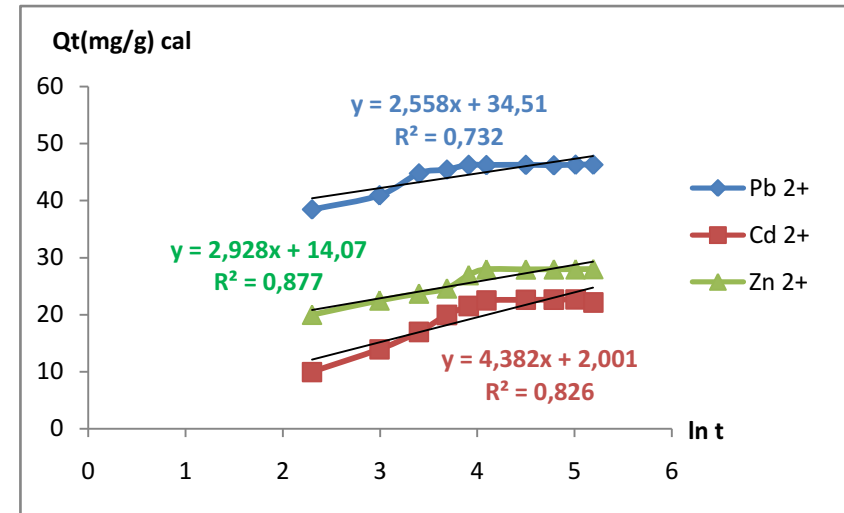


Figure 21 : Linéarisation du modèle d'Elovich

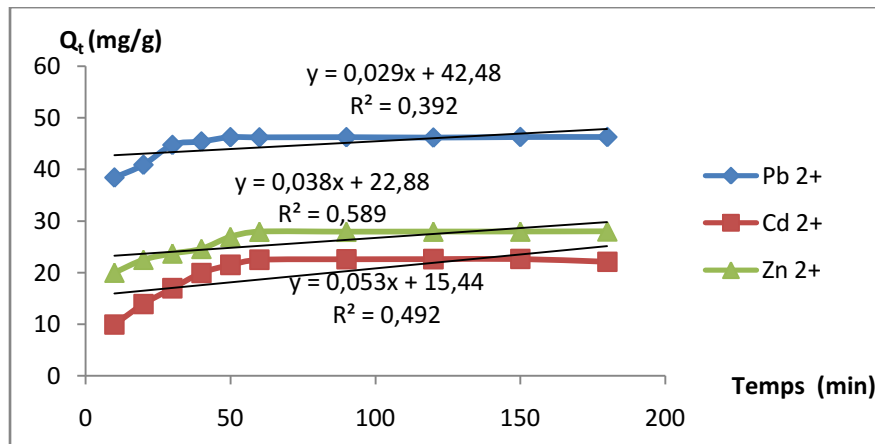


Figure 24 : Linéarisation du modèle du zéro ordre

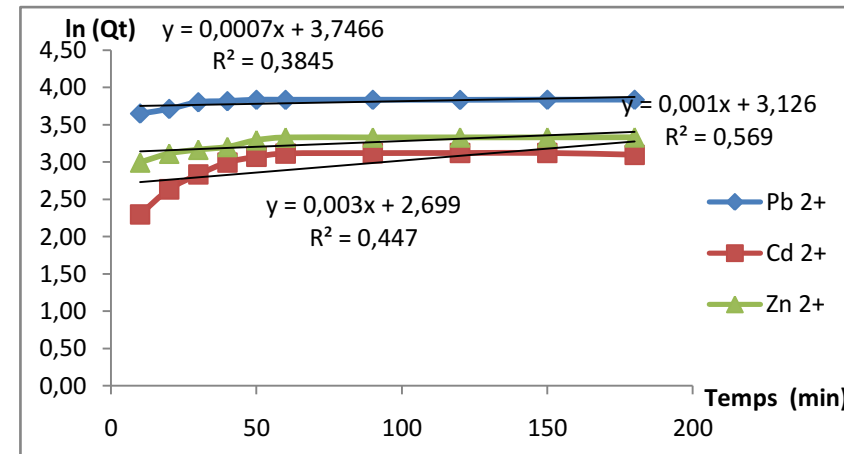


Figure 23 : Linéarisation du modèle du premier ordre

Annexe 3 : Cinétique d'adsorption

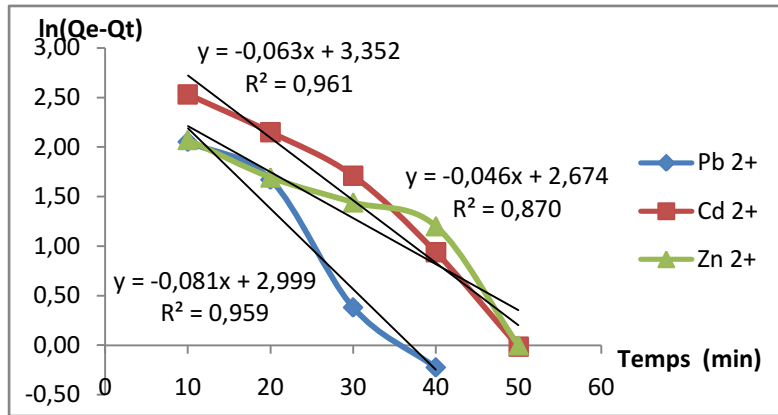


Figure 26 : Linéarisation du modèle du pseudo premier ordre

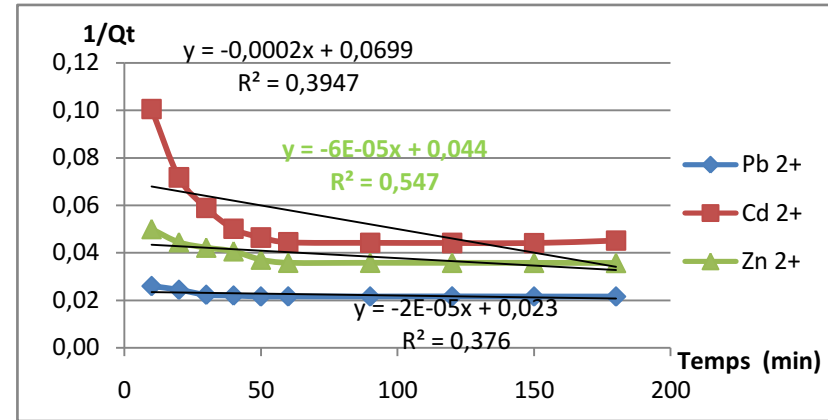


Figure 25 : Linéarisation du modèle du second ordre

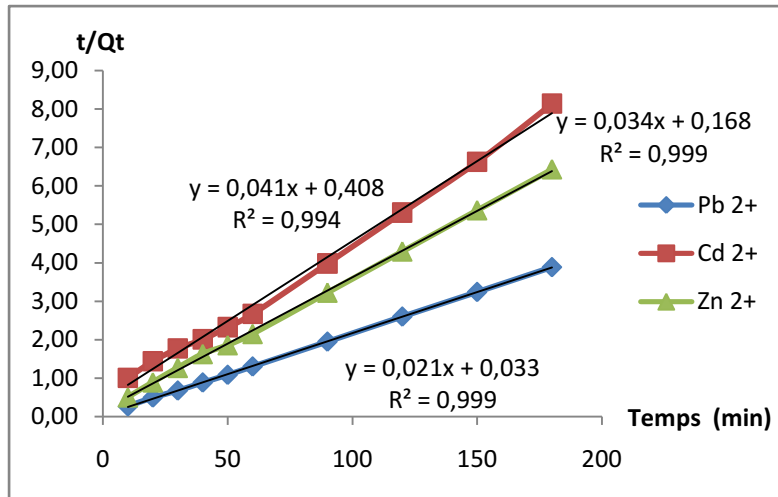


Figure 28 : Linéarisation du modèle du pseudo second ordre type 1

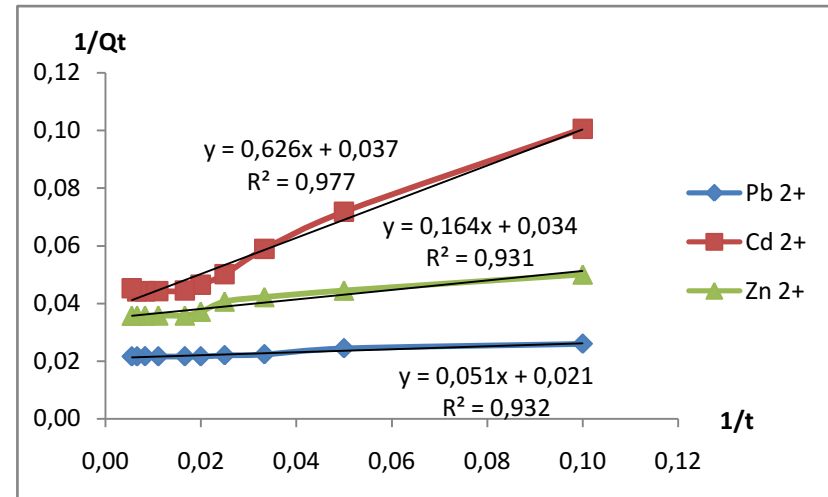


Figure 27 : Linéarisation du modèle du pseudo second ordre type 2

Annexe 3 : Cinétique d'adsorption

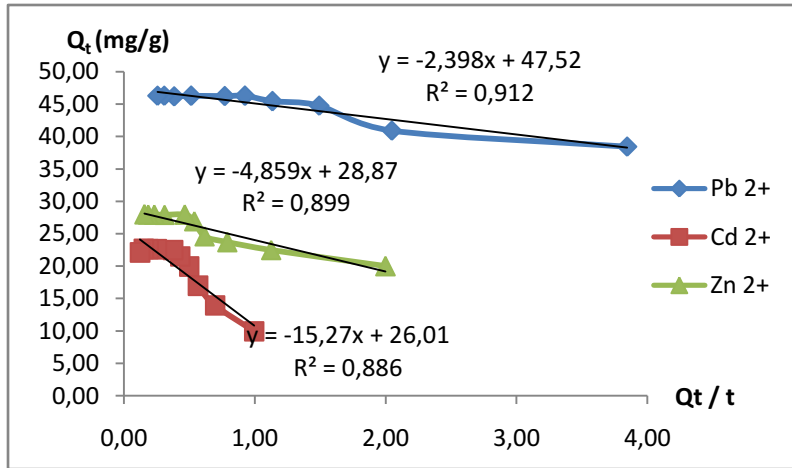


Figure 30 : Linéarisation du modèle du pseudo second ordre type 3

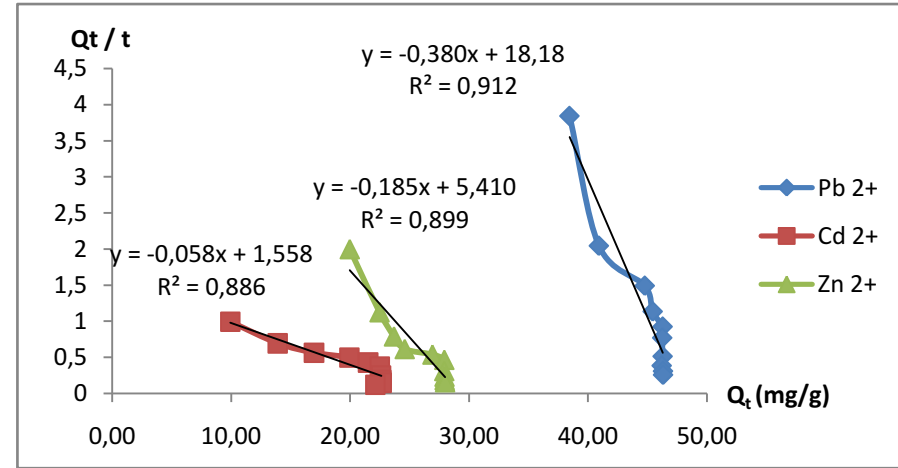


Figure 29 : Linéarisation du modèle du pseudo second ordre type 4

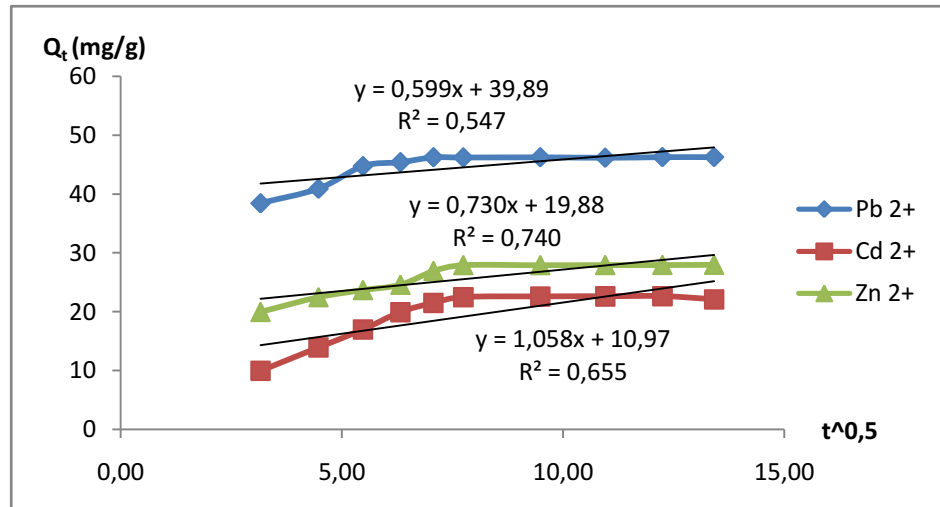


Figure 31 : Linéarisation du modèle de diffusion

Annexe 3 : Cinétique d'adsorption

Tableau 20: Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption par les différents modèles à deux paramètres

Modèles cinétiques	Métal	R ²	NSD	ARE	Paramètres	
					α (mg/g.min)	β (g/mg)
Elovich	Pb ²⁺	0,732	3,27682453	0,27177046	2,83E+05	2,558
	Cd ²⁺	0,826	10,868478	1,13670317	3,60E-01	4,382
	Zn ²⁺	0,877	3,80054841	0,67350004	4,17E+01	2,928
					k (mg/g.min)	v
Pouvoir fractionnel	Pb ²⁺	0,726	3,39718537	0,31763492	35,16319715	0,059
	Cd ²⁺	0,795	12,7073049	1,37849398	6,501285977	0,267
	Zn ²⁺	0,871	8,42367243	0,72940942	15,84731365	0,12
					Q _e (mg/g)	k ₀ (mg/g.min)
Ordre zéro	Pb ²⁺	0,392	13,4572851	1,18944637	42,48	-0,029
	Cd ²⁺	0,492	51,5264163	4,55111111	15,44	-0,053
	Zn ²⁺	0,589	27,8952574	2,62705798	22,88	-0,038
					Q _e (mg/g)	k ₁ (mg/g.min)
Premier ordre	Pb ²⁺	0,384	8,1129015	0,84097375	42,35133739	-0,000693267
	Cd ²⁺	0,447	64,8523493	2,09045875	14,86485943	-0,003
	Zn ²⁺	0,569	21,6193262	1,34163644	22,78266637	-0,001
					Q _e (mg/g)	k _{1p} (mg/g.min)
Pseudo-premier ordre	Pb ²⁺	0,959	62,279137	5,69421618	20,06546143	-0,081
	Cd ²⁺	0,961	33,9874545	2,40354877	28,55979615	-0,063
	Zn ²⁺	0,87	57,0437685	5,13949516	14,49784474	-0,046
					Q _e (mg/g)	k ₂ (mg/g.min)
Second ordre	Pb ²⁺	0,376	7,37254515	0,07968001	43,47826087	-0,00002
	Cd ²⁺	0,394	34,1102114	3,55877617	14,49275362	-0,000198754

Annexe 3 : Cinétique d'adsorption

	Zn²⁺	0,547	8,13542003	1,14084637	22,72727273	-0,00006
					Q_e (mg/g)	k_{2p} (mg/g.min)
Pseudo-second ordre Type I	Pb²⁺	0,999	3,71997924	0,03540491	47,61904762	0,013363636
	Cd²⁺	0,994	10,478312	0,70199907	24,3902439	0,004120098
	Zn²⁺	0,999	3,74753873	0,27419003	29,41176471	0,006880952
					Q_e (mg/g)	k_{2p} (mg/g.min)
Pseudo-second ordre Type II	Pb²⁺	0,932	1,74801324	0,10238097	47,61904762	0,008647059
	Cd²⁺	0,977	6,15271915	0,63012415	27,02702703	0,002186901
	Zn²⁺	0,931	3,91212072	0,25653884	29,41176471	0,00704878
					Q_e (mg/g)	k_{2p} (mg/g.min)
Pseudo second-ordre Type III	Pb²⁺	0,912	1,73887683	0,11812884	47,52	0,008775551
	Cd²⁺	0,886	47,3137047	1,11574089	26,01	0,01603284
	Zn²⁺	0,899	9,28156877	0,06424297	28,87	0,014444551
					Q_e (mg/g)	k_{2p} (mg/g.min)
Pseudo-second ordre Type IV	Pb²⁺	0,912	1,809101	0,08824983	47,84210526	0,007942794
	Cd²⁺	0,886	49,8882729	1,43707138	26,86206897	0,014146341
	Zn²⁺	0,899	9,53437741	0,026677	29,24324324	0,012994455
					C	k_p
Diffusion intra particulaire	Pb²⁺	0,547	4,38376234	0,36984558	39,89	0,599
	Cd²⁺	0,655	18,0123185	1,48211877	10,97	1,058
	Zn²⁺	0,74	5,91922728	0,86093211	19,88	0,73

Annexe 3 : Cinétique d'adsorption

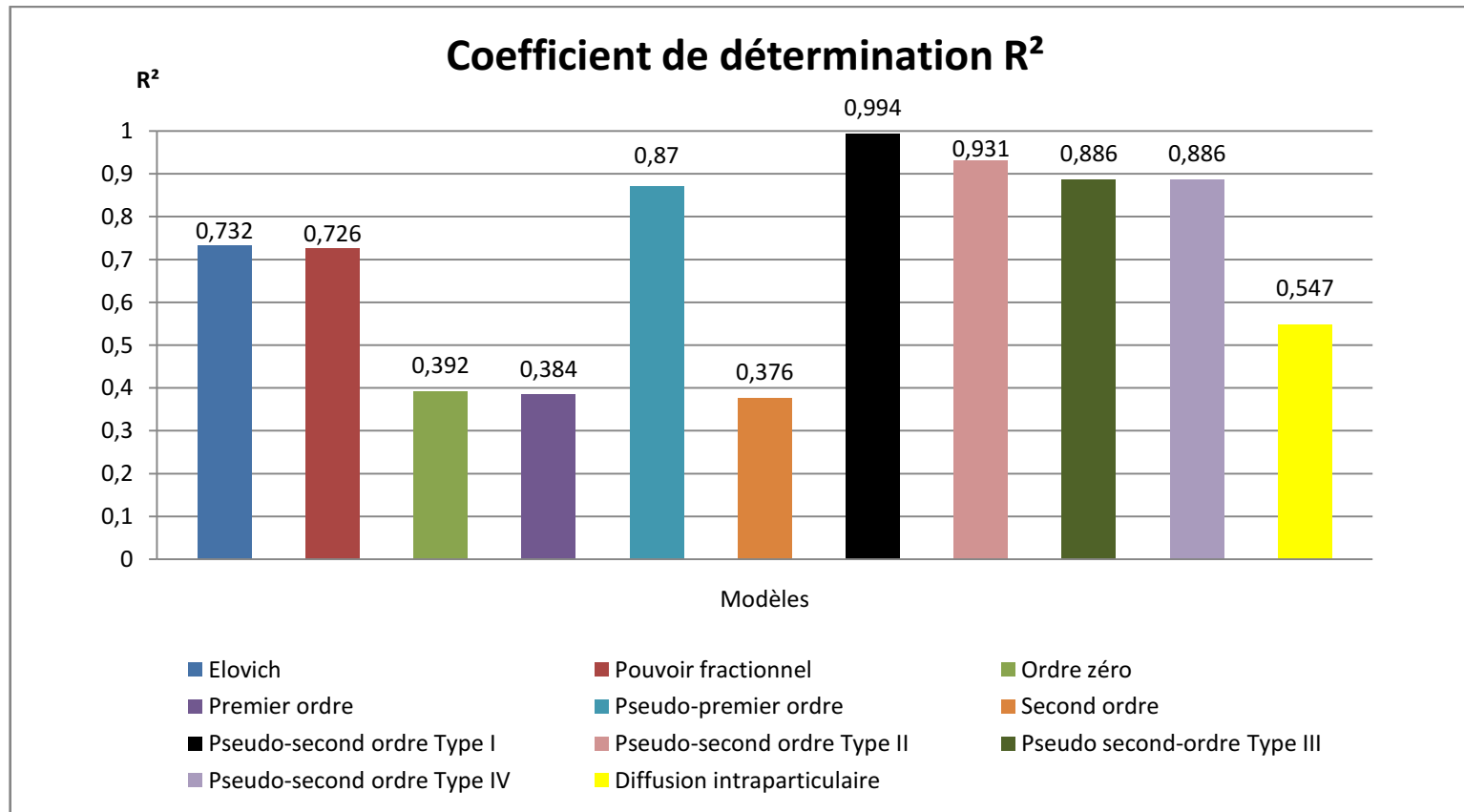


Figure 32: Minimas des coefficients de détermination des différents modèles

Annexe 3 : Cinétique d'adsorption

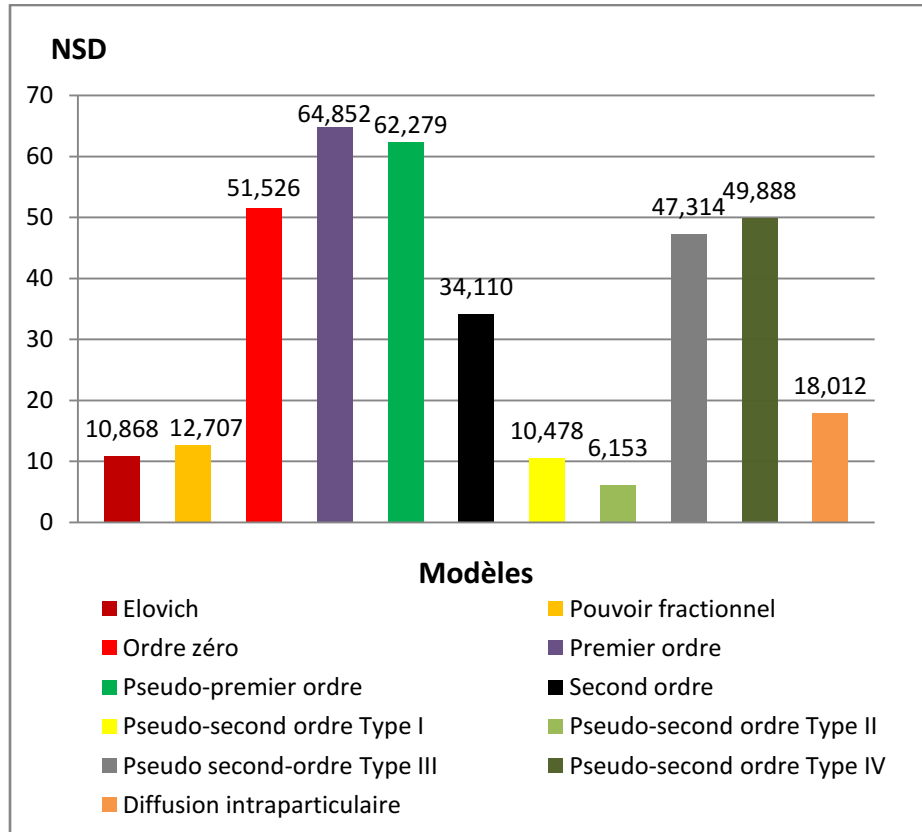


Figure 33: Maximas des NSD pour les différents modèles

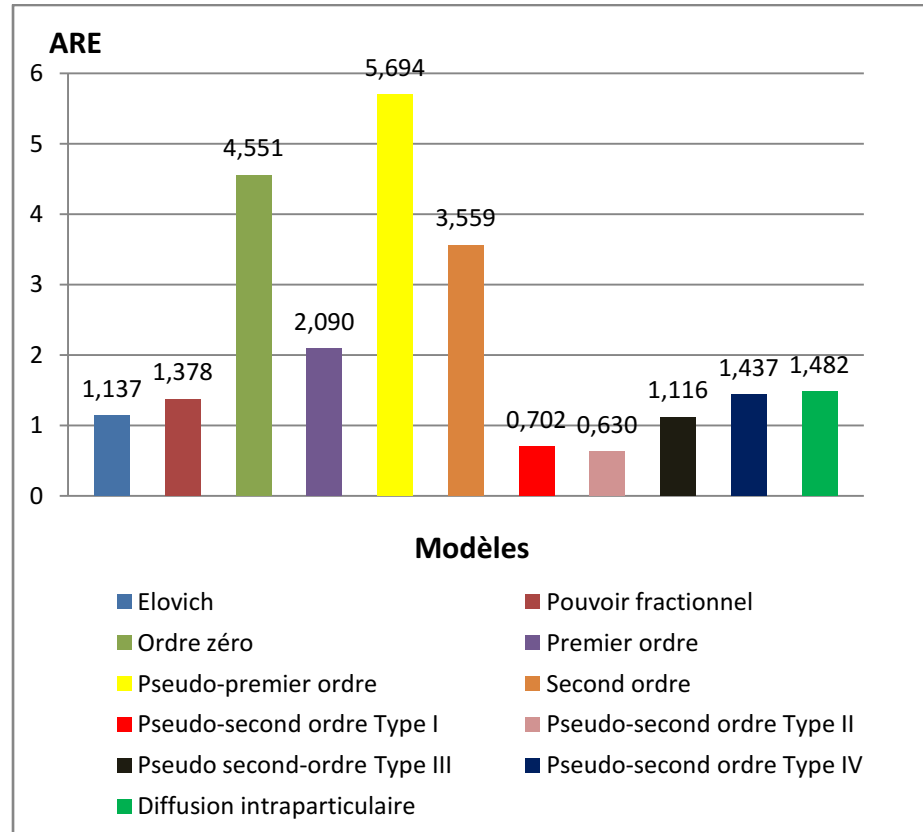


Figure 34: Maximas des ARE pour les différents modèles

Annexe 3 : Cinétique d'adsorption

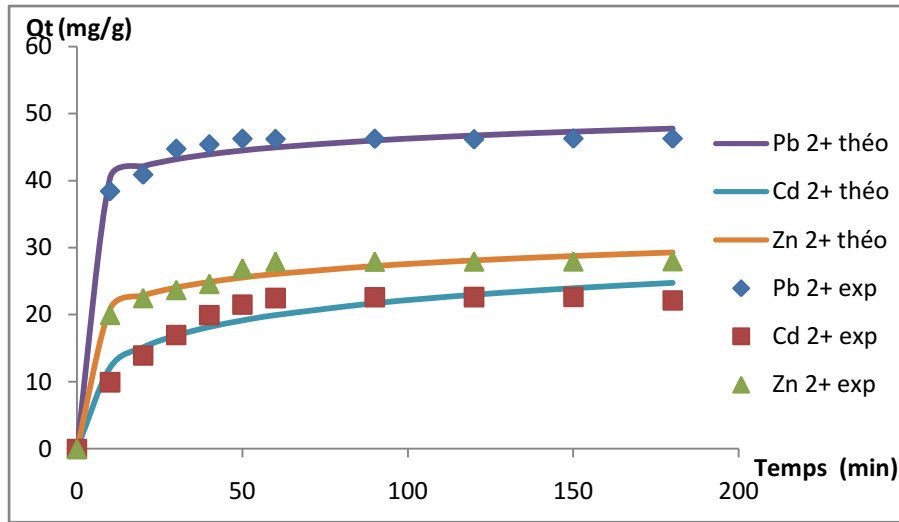


Figure 37: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle d'ELOVICH

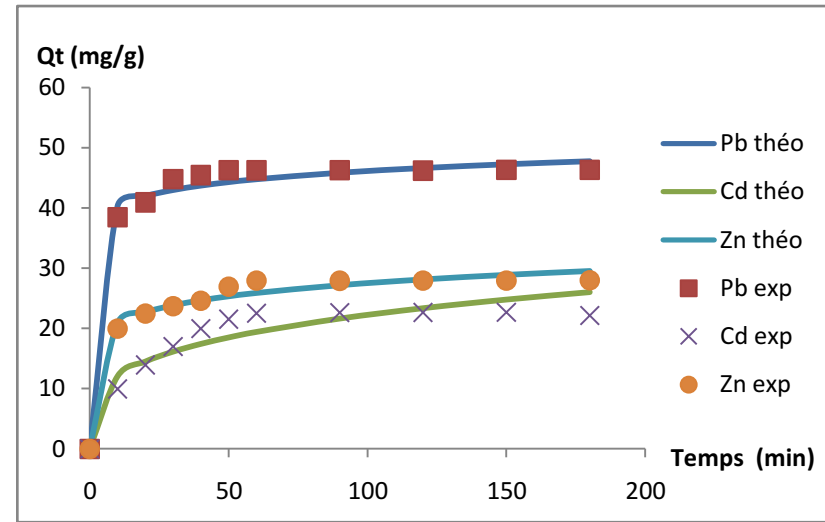


Figure 35: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du Pouvoir fractionnel

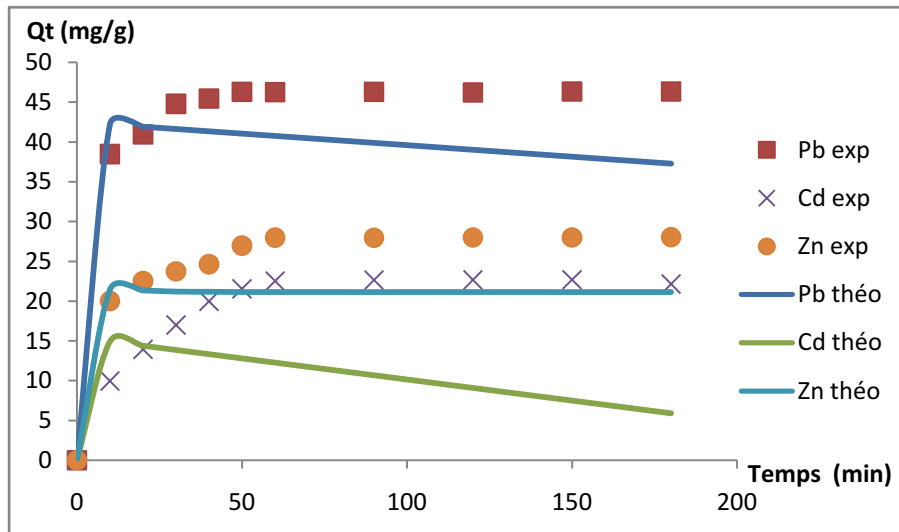


Figure 38: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de l'ordre zéro

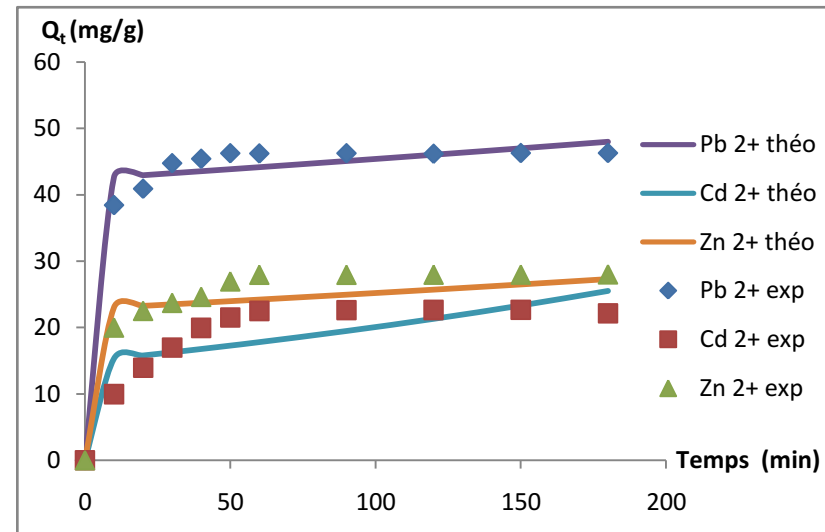


Figure 36: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du Premier ordre

Annexe 3 : Cinétique d'adsorption

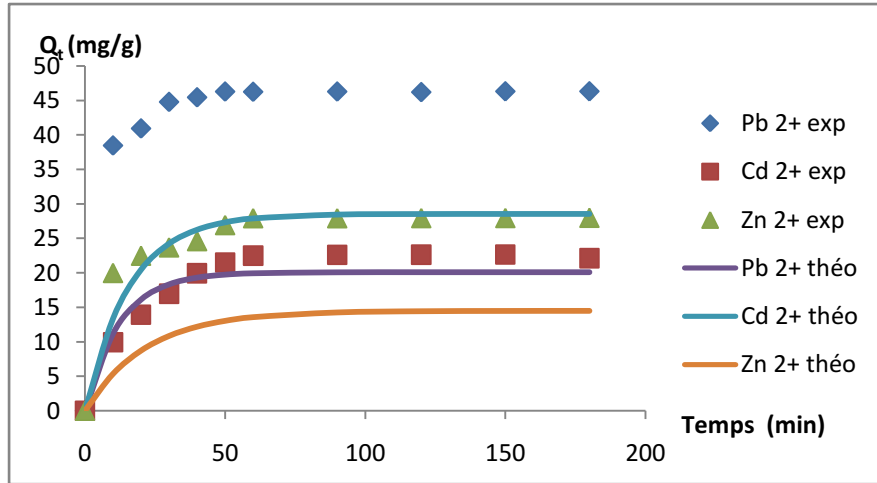


Figure 39: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du pseudo premier ordre

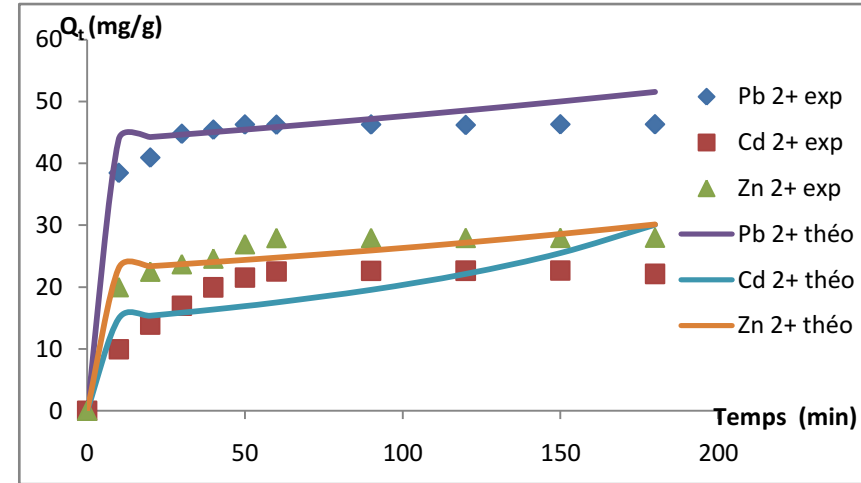


Figure 40 : Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du second ordre

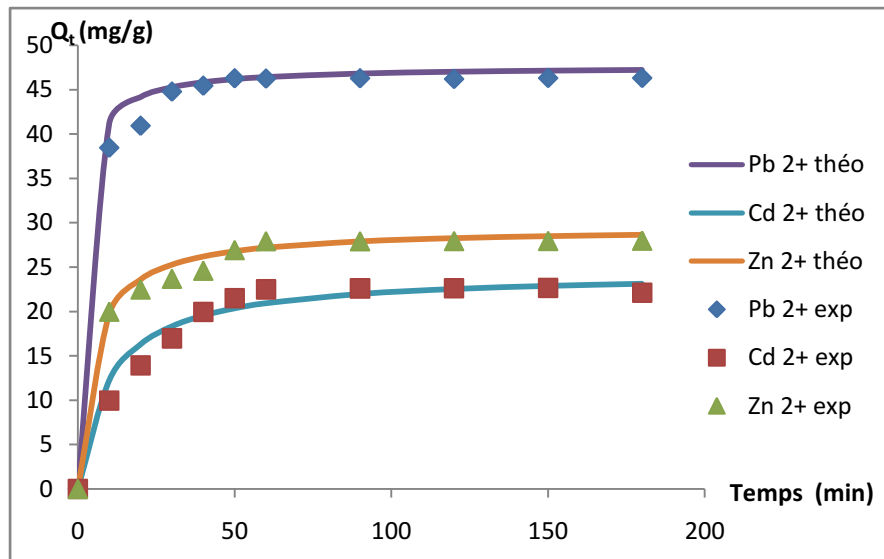


Figure 42 : Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du pseudo second ordre, Type 1

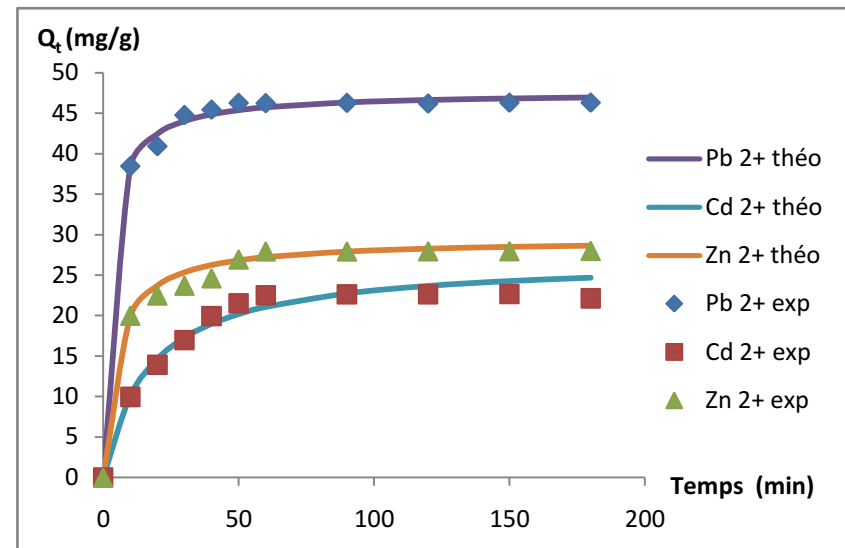


Figure 41 : Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du pseudo second ordre, Type 2

Annexe 3 : Cinétique d'adsorption

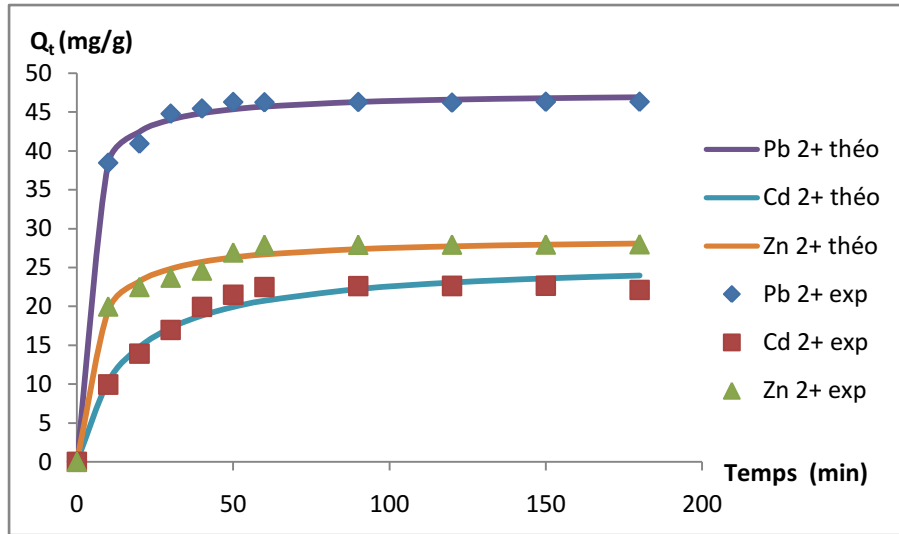


Figure 44: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du pseudo second ordre, Type 3

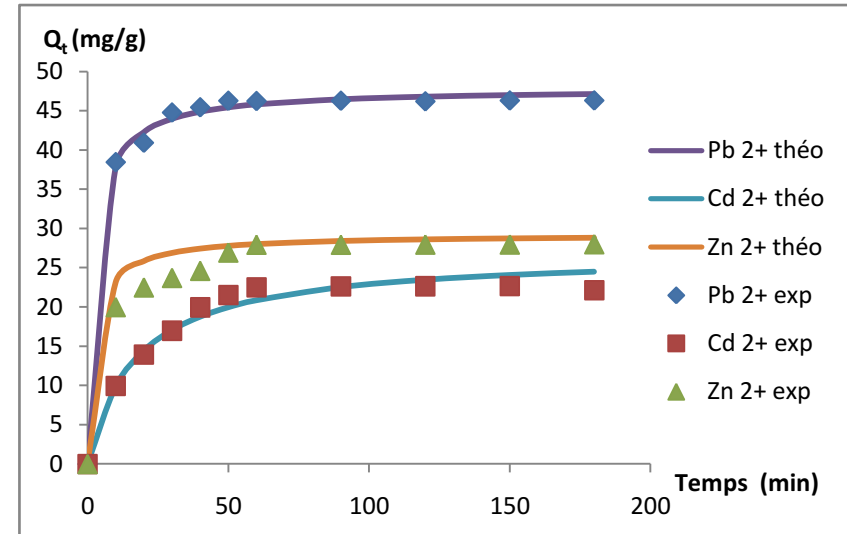


Figure 43 : Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle du pseudo second ordre, Type 4

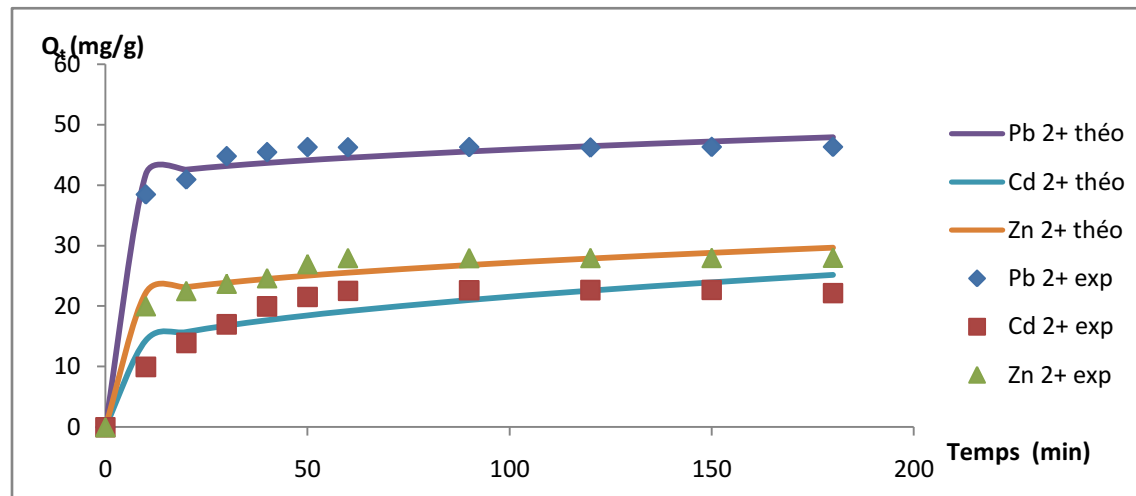


Figure 45: Cinétique d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de diffusion intraparticulaire

Annexe 4 : isothermes d'adsorption

• Linéarisation des modèles à l'isotherme 20°C

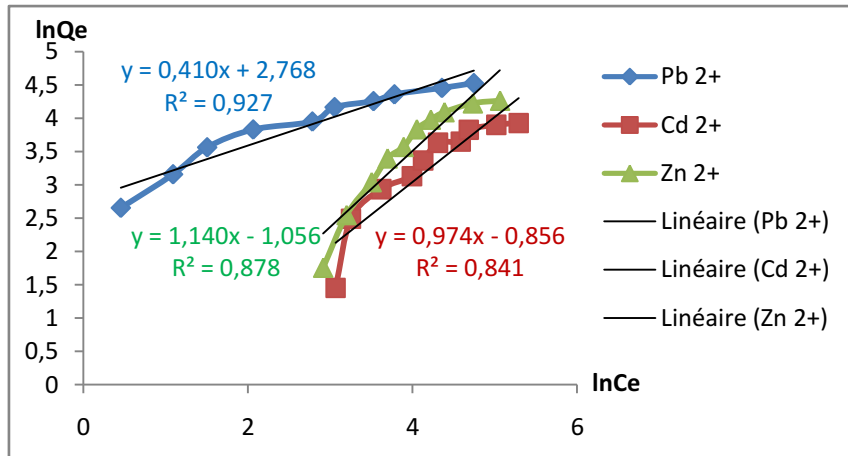


Figure 47 : Linéarisation du modèle de Freundlich

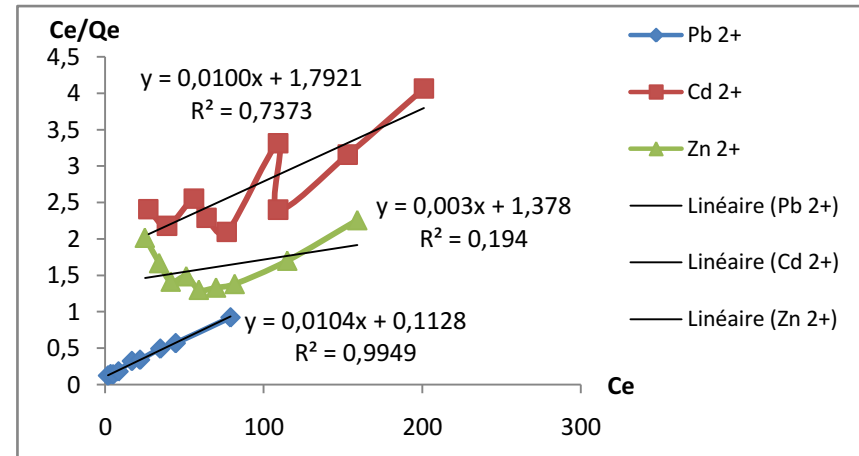


Figure 46 : Linéarisation du modèle de Langmuir type 1

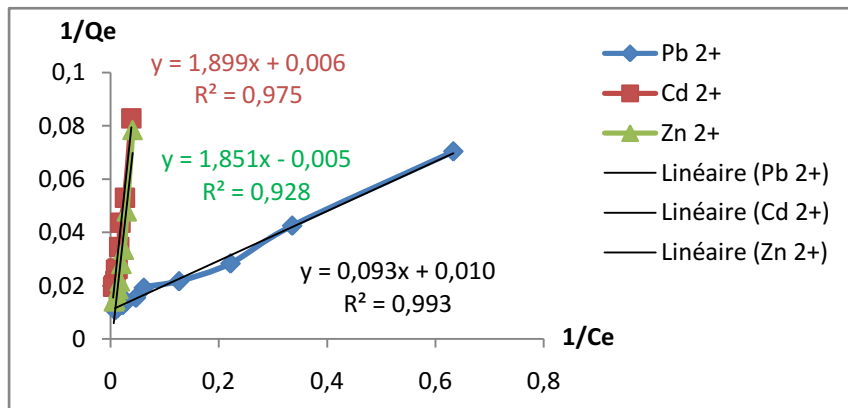


Figure 49 : Linéarisation du modèle de Langmuir type 2

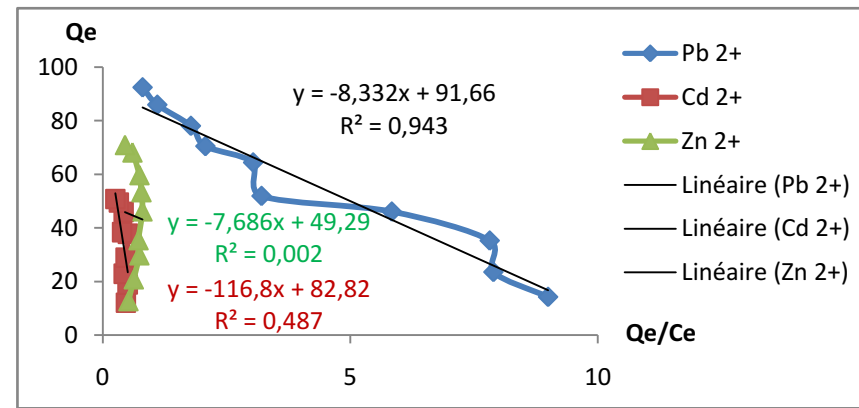


Figure 48 : Linéarisation du modèle de Langmuir type 3

Annexe 4 : isothermes d'adsorption

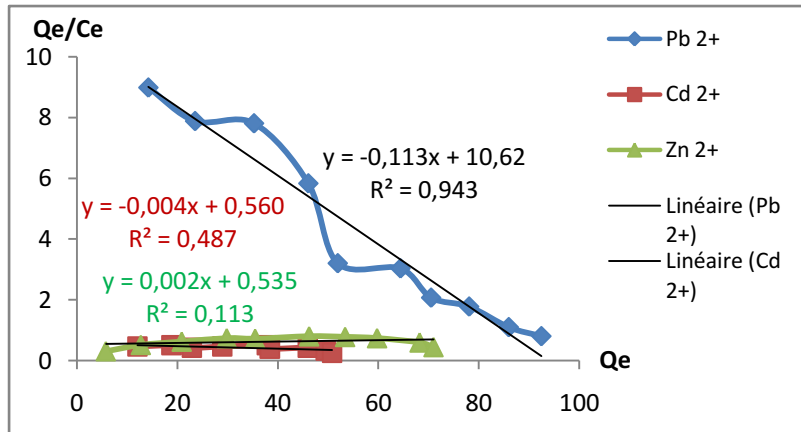


Figure 51 : Linéarisation du modèle de Langmuir type 4

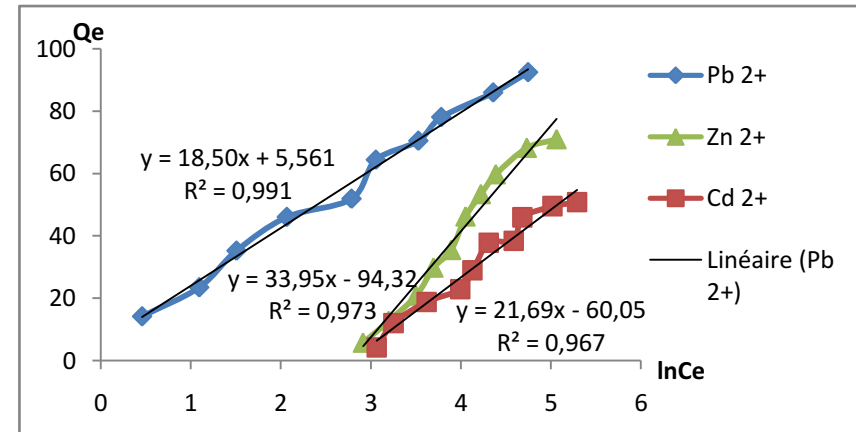


Figure 50 : Linéarisation du modèle de Temkin

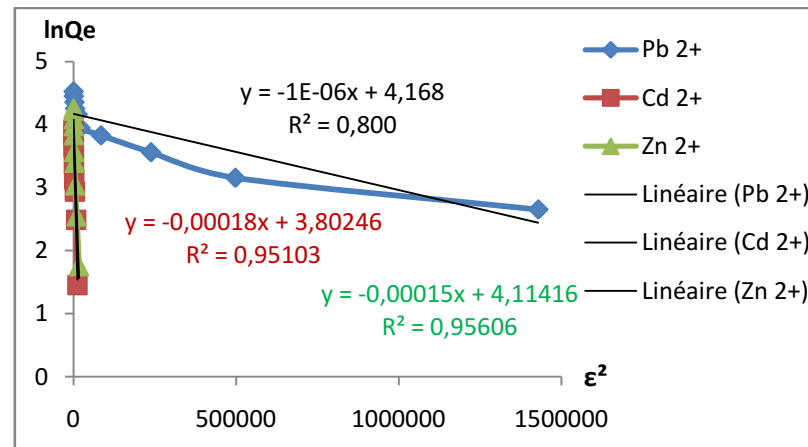


Figure 52 : Linéarisation du modèle de Dubinin-Radushkevich

Annexe 4 : isothermes d'adsorption

Tableau 21 : Modélisation des isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}

Modèles cinétiques	Métal	T	R ²	MPSD	HYBRID	Paramètres	
						K _F (mg/g) (L/g) ^{1/η}	η
Freundlich	Pb²⁺	20°C	0,927	34,040	425,505	15,927	2,439
		30°C	0,932	17,183	117,395	13,943	2,188
		40°C	0,942	15,494	121,305	11,067	1,980
	Cd²⁺	20°C	0,841	32,423	405,287	0,425	1,027
		30°C	0,831	43,853	267,093	0,330	0,988
		40°C	0,809	59,909	424,264	0,114	0,813
	Zn²⁺	20°C	0,878	33,129	414,107	0,348	0,877
		30°C	0,879	36,066	443,429	0,289	0,851
		40°C	0,860	43,662	559,795	0,143	0,758
						K _L (L/mg)	Q _m (mg/g)
Langmuir Type 1	Pb²⁺	20°C	0,996	10,450	41,632	0,092	99,010
		30°C	0,994	9,186	33,635	0,087	97,087
		40°C	0,992	9,505	28,167	0,067	100,000
	Cd²⁺	20°C	0,843	10,544	37,670	0,006	100,000
		30°C	0,737	13,543	58,816	0,006	100,000
		40°C	0,475	15,436	65,291	0,003	142,857
	Zn²⁺	20°C	0,255	20,226	153,632	0,002	333,333
		30°C	0,194	20,439	102,969	0,002	333,333
		40°C	0,348	17,115	103,977	0,003	250,000

Annexe 4 : isothermes d'adsorption

						K_L (L/mg)	Q_m (mg/g)
Langmuir Type 2	Pb^{2+}	20°C	0,993	10,070	56,668	0,108	100,000
		30°C	0,992	9,186	38,871	0,093	100,000
		40°C	0,973	10,826	39,041	0,083	90,909
	Cd^{2+}	20°C	0,975	13,303	78,737	0,003	166,667
		30°C	0,963	17,072	118,643	0,002	200,000
		40°C	0,963	23,677	251,719	0,000	-1000,000
	Zn^{2+}	20°C	0,928	19,446	190,311	-0,003	-200,000
		30°C	0,933	50,373	199,469	-0,003	-166,667
		40°C	0,913	70,942	295,611	-0,004	-100,000
						K_L (L/mg)	Q_m (mg/g)
Langmuir type 3	Pb^{2+}	20°C	0,943	7,683	32,394	0,120	91,660
		30°C	0,939	7,395	22,373	0,108	90,920
		40°C	0,894	10,009	28,340	0,077	93,760
	Cd^{2+}	20°C	0,487	13,525	44,646	0,009	82,820
		30°C	0,297	19,297	87,639	0,010	69,180
		40°C	0,059	38,267	239,505	0,017	52,250
	Zn^{2+}	20°C	0,002	85,545	3397,409	0,130	49,290
		30°C	-	-	-	-	-
		40°C	-	-	-	-	-

Annexe 4 : isothermes d'adsorption

						K_L (L/mg)	Q_m (mg/g)
Langmuir type 4	Pb²⁺	20°C	0,943	7,772	31,791	0,113	93,982
		30°C	0,939	7,405	25,864	0,101	93,673
		40°C	0,894	9,633	29,031	0,068	99,750
	Cd²⁺	20°C	0,487	11,993	59,877	0,004	140,000
		30°C	0,297	14,860	85,235	0,003	156,548
		40°C	0,059	17,310	120,387	0,001	382,000
	Zn²⁺	20°C	0,113	41,633	202,304	-0,002	-267,500
		30°C	0,146	41,415	186,328	-0,002	-249,500
		40°C	0,272	54,584	301,251	-0,003	-135,667
						K_T (L/mg)	Q_m (mg/g)
Temkin	Pb²⁺	20°C	0,991	5,794	13,966	1,351	18,500
		30°C	0,988	6,663	17,023	1,122	19,270
		40°C	0,975	16,617	59,021	0,750	20,700
	Cd²⁺	20°C	0,967	20,224	39,731	0,063	21,690
		30°C	0,936	18,338	57,178	0,056	22,280
		40°C	0,974	13,014	28,664	0,044	25,220
	Zn²⁺	20°C	0,973	12,257	36,793	0,062	33,950
		30°C	0,983	23,360	46,556	0,056	36,960
		40°C	0,983	27,123	50,624	0,048	39,140

Annexe 4 : isothermes d'adsorption

						D (mol ² kJ ⁻²)	Q _m (mg/g)
Dubinin- Radushkevich	Pb²⁺	20°C	0,800	34,954	507,989	-	64,586
		30°C	0,817	37,396	497,478	-	60,947
		40°C	0,739	30,650	372,336	-	71,880
	Cd²⁺	20°C	0,951	19,280	93,830	-	44,791
		30°C	0,949	20,198	106,401	-	43,250
		40°C	0,750	65,875	693,899	-	29,696
	Zn²⁺	20°C	0,956	19,403	125,213	-	61,191
		30°C	0,959	18,030	111,198	-	60,886
		40°C	0,710	66,410	926,790	-	40,731

Annexe 4 : isothermes d'adsorption

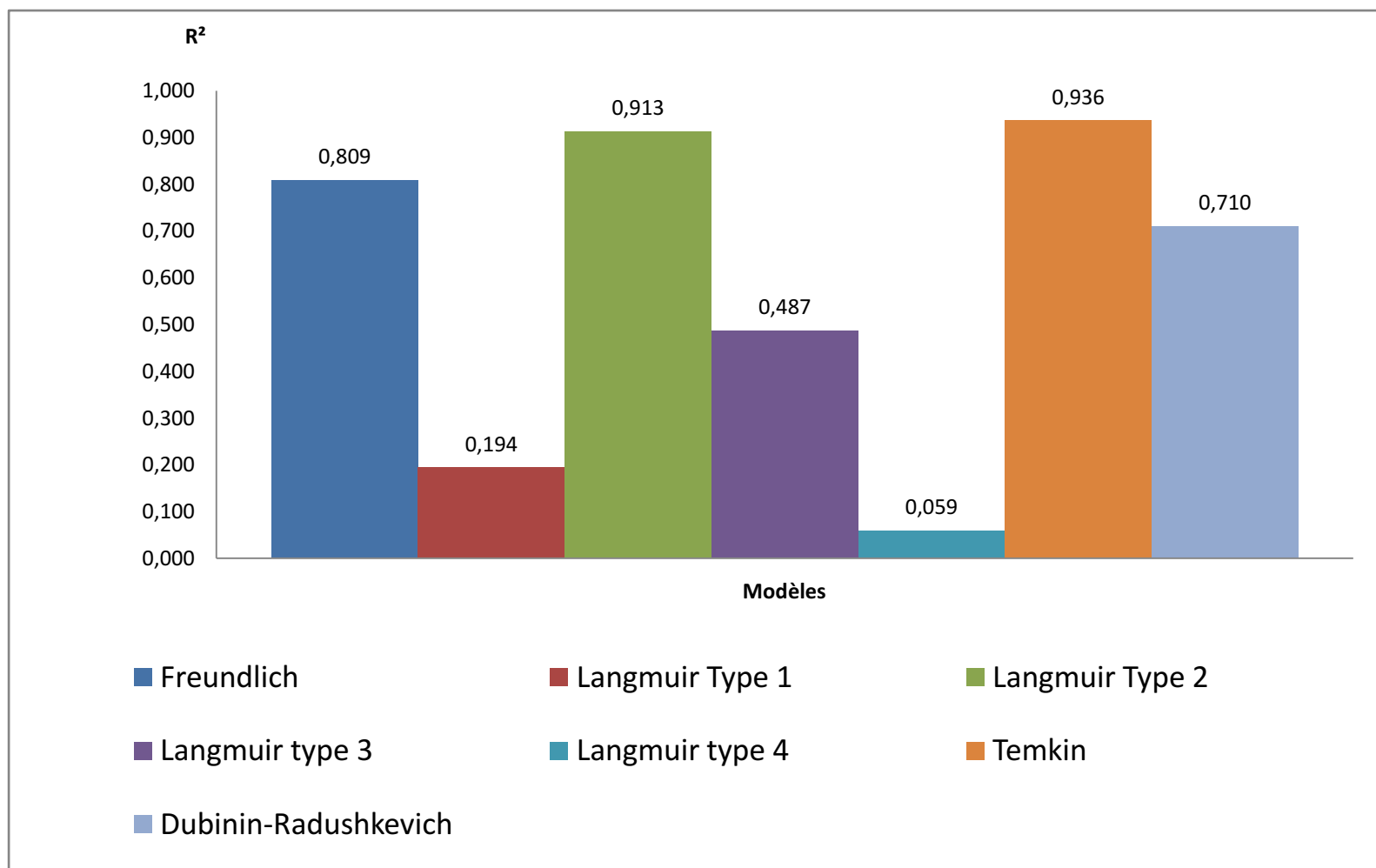


Figure 53 : Minimas de coefficient de corrélation des modèles d'isothermes

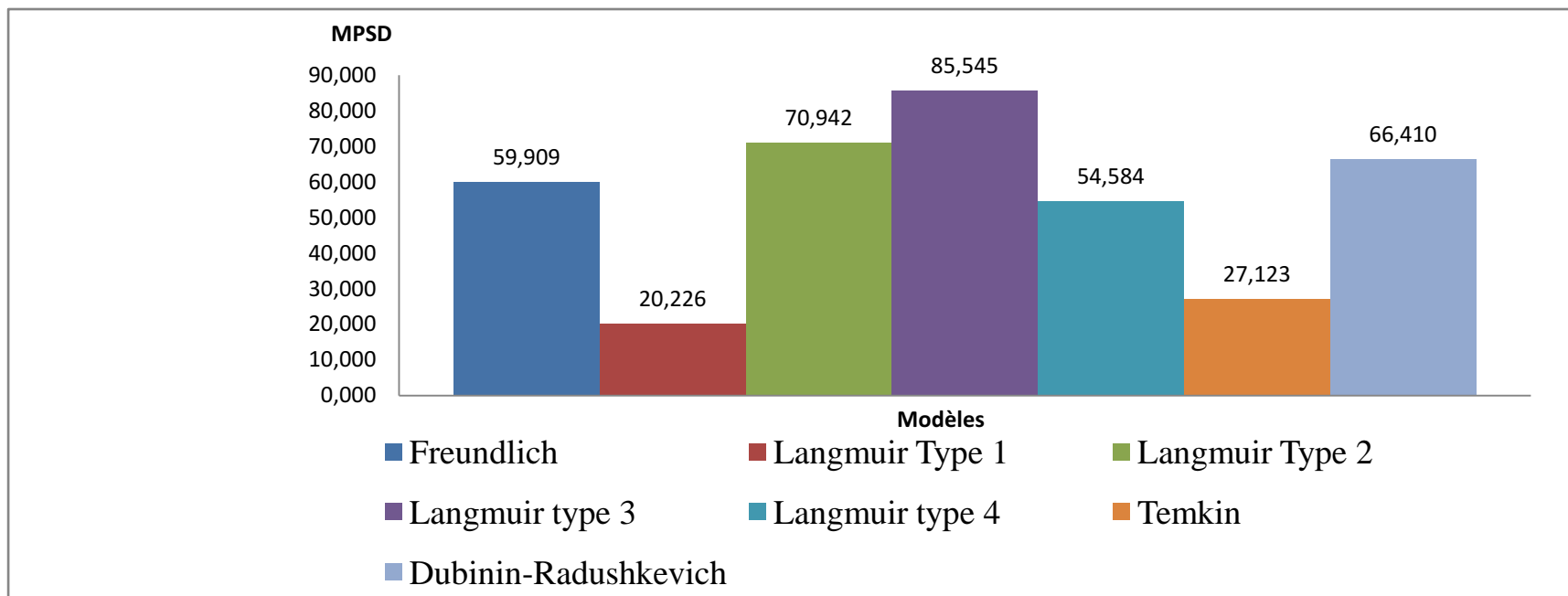


Figure 54: Maximas des pourcentages de déviation d'erreur des modèles d'isothermes (MPSD)

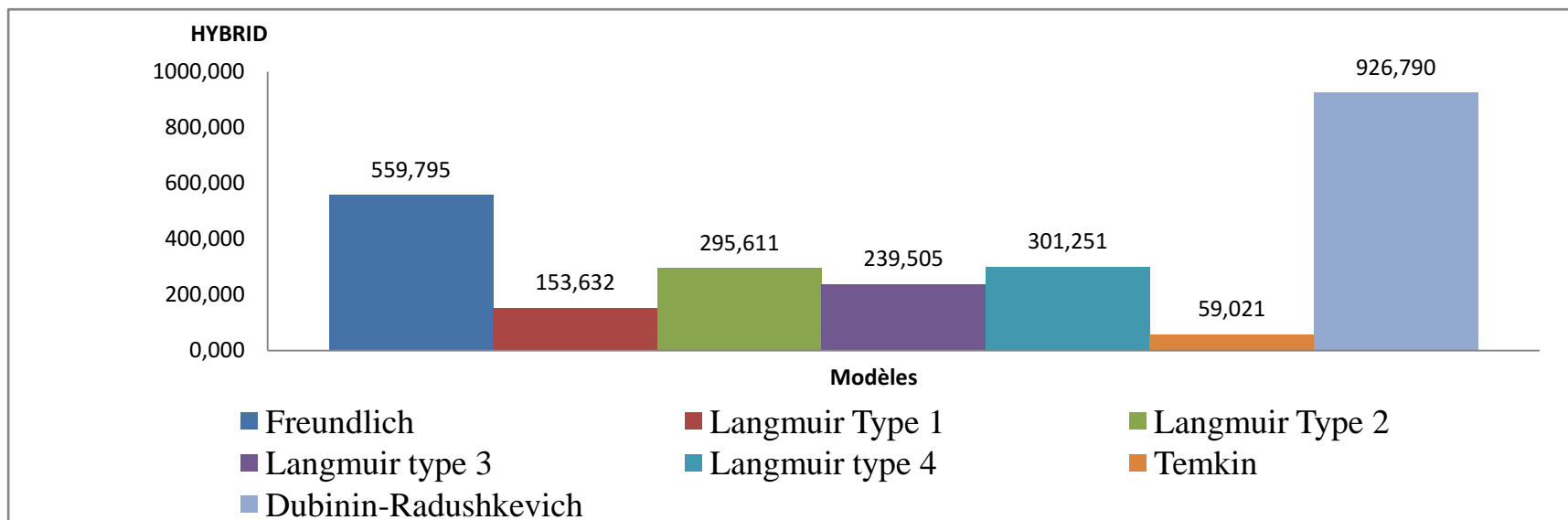


Figure 55 : Maximas des pourcentages de déviation d'erreur des modèles d'isothermes utilisés (HYBRID)

Annexe 4 : isothermes d'adsorption

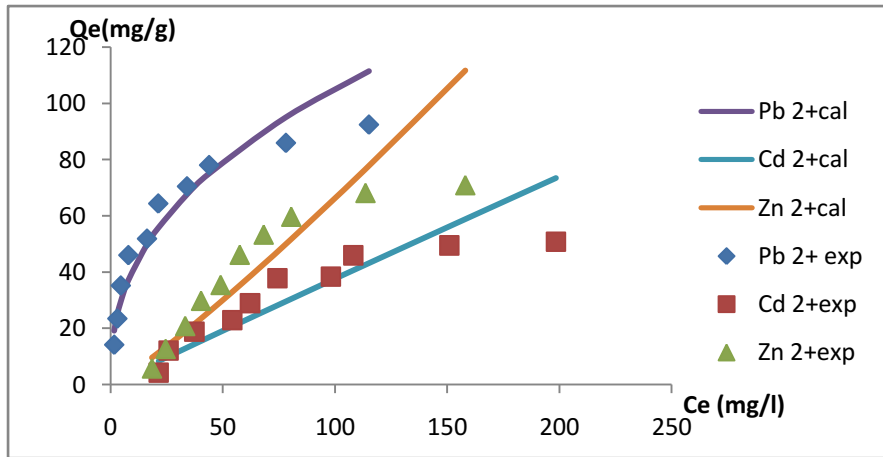


Figure 57: Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de Freundlich à 20°C

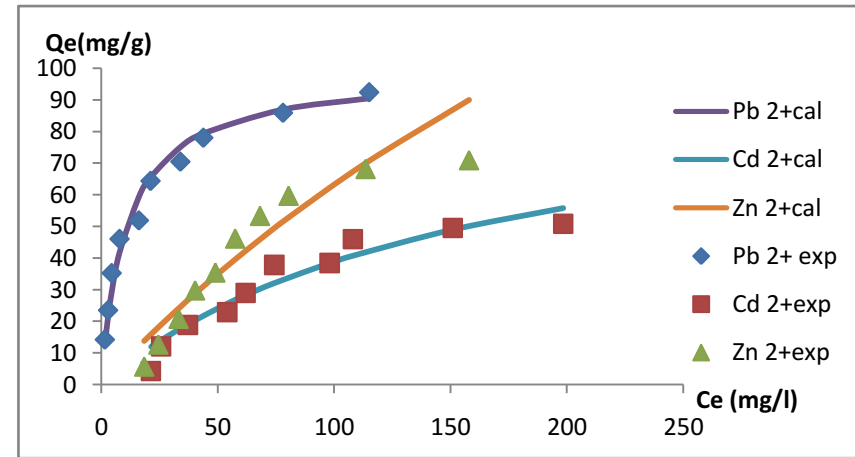


Figure 56: Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de Langmuir type 1 à 20°C

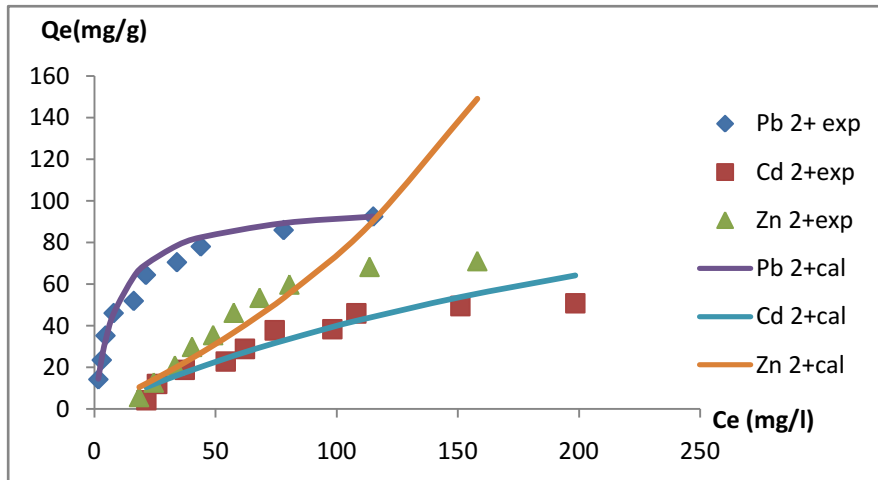


Figure 58: Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de Langmuir type 2 à 20°C

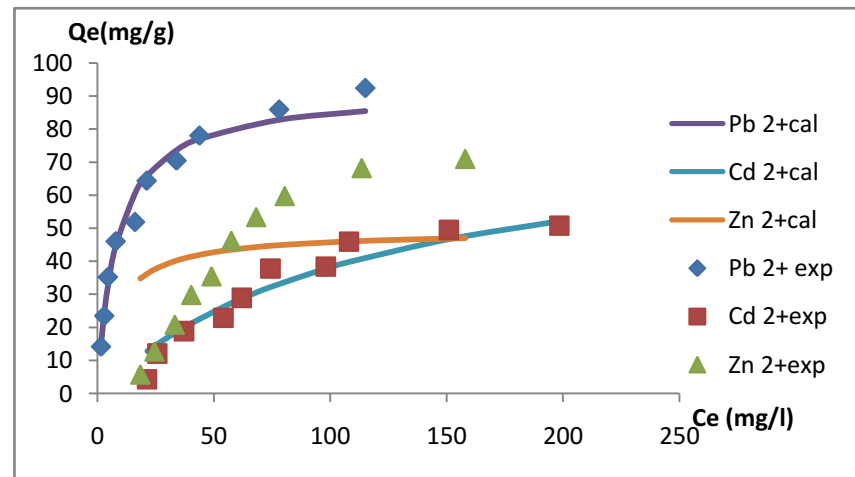


Figure 59: Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de Langmuir type 3 à 20°C

Annexe 4 : isothermes d'adsorption

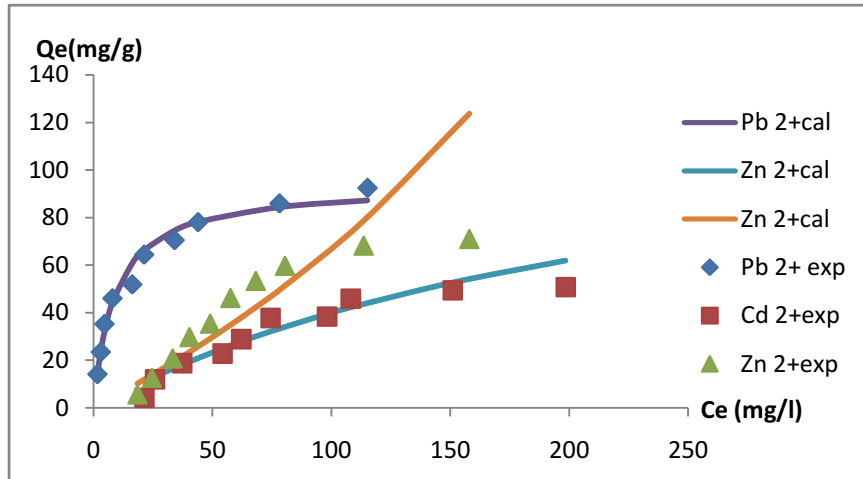


Figure 61: Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de Langmuir type 4 à 20 °C

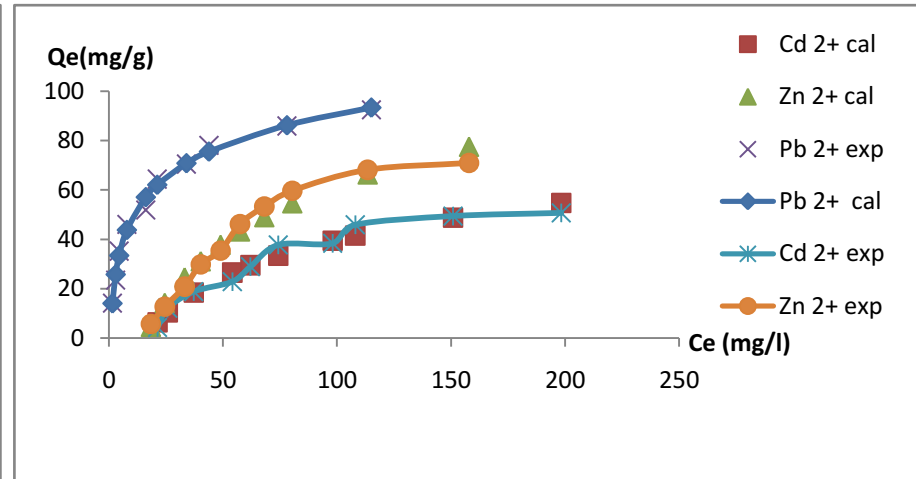


Figure 60 : Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de Temkin à 20°C

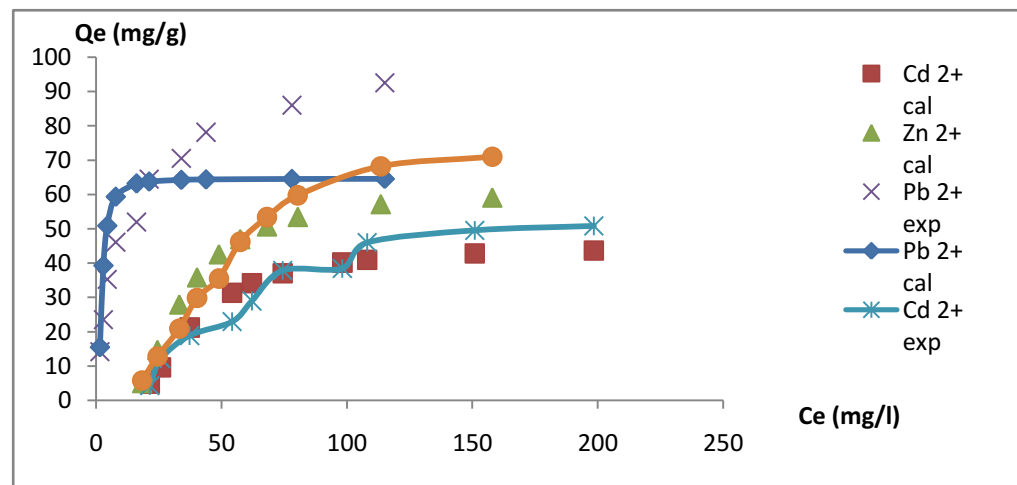


Figure 62 : Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} sur le biosorbant et le modèle de Dubinin à 20°C

Annexe 6 : Classification des isothermes d'adsorption en phase gazeuse

Selon la classification de l'UICPA dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse, cinq formes d'isothermes peuvent être distinguées (Fig. 11). Ces types d'isothermes se rencontrent également dans le cas de l'adsorption en phase liquide, et la majorité des isothermes rencontrées sont de type de type I et II.

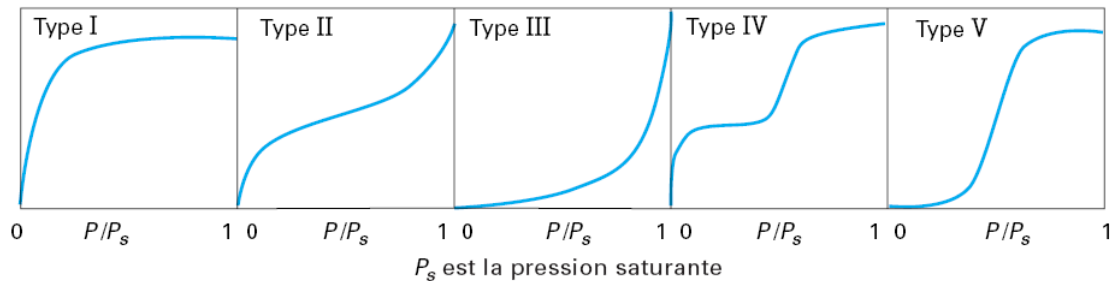


Figure 63 : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour des systèmes gazeux (Sun et Meunier, 2003)

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches.

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant.

Etude de la biosorption des éléments traces métalliques sur une biomasse marine

Résumé

L'étude de la biosorption de trois métaux Pb, Cd et Zn sur une algue brune marine *Cystoseira amentacea* var. *stricta* (Montagne, 1847) par des essais en batch a permis de mettre en évidence entre autres un temps de contact nécessaire à l'équilibre de 60 minutes et une capacité d'adsorption du Pb de 46,24 mg/g équivalent à un rendement de 92,48 % , de 22,5 mg/g équivalent à 45% de rendement pour le Cd et enfin 27,94mg/g avec un rendement de 55,88% pour le Zn avec une concentration des polluants initiale de 100mg/l et 100mg de biomasse à une température de 20°C. La modélisation de la cinétique a été établie par le modèle du pseudo second-ordre type 1,2 et 3, et celle des isothermes par le modèle de Langmuir.

Mots-clés : adsorption, biosorption, pollution, biomasse, algue, modélisation, essais en batch, métaux lourds

Summary

The study of biosorption of three metals Lead, Cadmium and Zinc on a brown algae *Cystoseira amentacea* var. *stricta* with batch equilibrium experiments has permitted to show that the time of contact to equilibrium is about 60 minutes with capacities of adsorption of the Pb about 46, 24 mg/g equivalent to a percentage 92, 48 % of adsorption, about 22, 5 mg/g equivalent to 45% of adsorption for Cd et finally 27, 94 mg/g with a percentage of 55,88% for Zn in conditions of 100 mg/l for concentration of pollutants, 100 mg of biomass and a temperature 20°C. The modelization of kinetics has been done by the Pseudo second-order type 1, 2 and 3 model and the isotherms by the Langmuir model.

Keywords: adsorption, biosorption, pollution, biomass, algae, modelization, batch experiments, heavy metals

ملخص

دراسة امتصاص المعادن الرصاص، الكاديوم و الزنك على الطحلب البني *Cystoseira amentacea* var. *stricta* عن طريق تجارب في المخبر مكنتنا من إيجاد أن المدة الزمنية اللازمة لبلوغ التوازن هي 60 دقيقة بقدرة امتصاص تقدر ب 46,24 مغ/غ الموافق ل 92,48 بالمائة بالنسبة ل الرصاص. 22,5 مغ/غ الموافق ل 45 بالمائة بالنسبة ل الكاديوم و 27,94 مغ/غ الموافق ل 55,88 مغ/غ بالنسبة ل الزنك في الشروط التجريبية 100 مغ/ل لتركيز المحلول الملوث و 100غ لوزن الطحلب و درجة حرارة 20 °م. نمذجة حركية الامتصاص تمت عن طريق نموذج *pseudo second-ordre* أنواع 1, 2, 3 أما بالنسبة لمختلف درجات الحرارة تمت باستخدام نموذج *Langmuir*.

الكلمات المفتاحية : امتصاص, تلوث, طحالب, نماذج, تجارب, معادن ثقيلة