



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Democratic and Popular Republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University of Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



N° d'ordre : D GP / 2021

Thèse pour l'obtention du
DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES
SPÉCIALITÉ : GÉNIE DES PROCÉDÉS

Présentée par
M. Belkacem BOUACHERINE

Bioremédiation des milieux aquatiques
Application à des polluants modèles

Date de soutenance : Le 16 Décembre 2021 à l'Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem

Devant le Jury :

Président	M. Aissa BELOUATEK	Pr	Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem
Examinatrice	Mme. Aouatef DRIOUCH	MCA	Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem
Examinatrice	Mme. Samia BENHAMMADI	MCA	Université Mohamed Boudiaf - Oran
Examineur	M. Abdelkarim SEGHIER	MCA	Université Ahmed Zabana - Relizane
Directeur de thèse	M. Abdelkader IDDOU	Pr	Université Ahmed Draia - Adrar
Co-Directeur de thèse	M. Abdallah AZIZ	Pr	Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem

Année universitaire : 2021/2022



Avertissement

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, la reproduction, la diffusion ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de cette thèse sans requérir l'autorisation de l'auteur, risque l'engagement d'une procédure judiciaire.

Le lien

Contact : bouacherine.b@gmail.com

"Participer à l'acte scientifique par l'observation, c'est apprendre par application et comprendre par implication".

(Un inconnu)

Hommage

À la mémoire du Professeur Mohand Said OUALI
et à tous les êtres chers qui nous ont quittés

Avant propos

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux (LVM) de la faculté des sciences et de la technologie à l'université de Mostaganem sous la direction du Professeur A. BENTOUAMI.

Le groupe de recherche qui a été dirigé par le Professeur A. IDDOU et repris ensuite par Pr. A. AZIZ, a pour objectifs, l'étude et l'élaboration de matériaux d'origine naturelle, renouvelable en intégrant de nouvelles méthodes pour la dépollution de divers effluents et traitement de déchets de toutes origines survenant des industries.

Dans la perspective du développement durable et afin de mettre en avance un programme d'écotechnologie environnementale, notre laboratoire, depuis plusieurs années, a toujours été sensible par rapport à cette approche en mobilisant le compartiment de recherches vers le développement d'une biosorption comme technique alternative, tout en se projetant à abattre la charge polluante des effluents industriels issus des filières papetières, textiles, métallurgie ou transformation du bois.

Remerciements

Je tiens d'abord à exprimer mes vifs remerciements et ma reconnaissance envers mon directeur de thèse, Monsieur Abdelkader IDDOU, Professeur à l'université d'Adrar pour sa compréhension, sa patience durant les longues années de préparation de ce travail. Son support constant et ses nombreux encouragements me permirent de mener à bien cette thèse.

Mes remerciements au Professeur Abdallah AZIZ, mon co-directeur pour son assistance, sa collaboration, sa disponibilité et ses judicieux conseils.

Je remercie également le Professeur Abdelhadi BENTOUAMI, directeur actuel du laboratoire de recherches LVM à la faculté des sciences et de la technologie affiliée à l'université de Mostaganem, pour son soutien moral et les discussions échangées au quotidien.

Je ne saurais continuer ces remerciements sans avoir une pensée particulière à mon premier mentor Pr. Mohand Said OUALI, que Dieu l'accueille dans son vaste paradis.

Mes remerciements vont également aux membres du jury, le Professeur Aissa BELOUATEK, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail de thèse en acceptant de le juger et de présider le jury, Dr Aouatef DRIOUCH, Maître de conférences à l'Université de Mostaganem, Dr. Samia BENHAMMADI, Maître de conférences à l'Université USTOran et Dr. Abdelkarim SEGHIER Maître de conférences à l'Université de Relizane pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Affectueusement, je remercie tous les chercheurs, les doctorants et la technicienne du LVM, le Professeur F. ABDELMALEK, directrice du laboratoire STEVA, Monsieur le Professeur Ahmed ADDOU, Dr S. ATTOUTI, Maître de conférences à l'Université de Mostaganem. Je remercie aussi l'ensemble du personnel administratif et technique des laboratoires de pédagogie de chimie en particulier Monsieur Benaissa BENGANA, Ingénieur principal et responsable des laboratoires pour son appui et sa bonne humeur durant tous mes travaux sans oublier ses subordonnés techniciens avec qui mes rapports furent aussi divers qu'enrichissants.

J'adresse des remerciements spéciaux à Mr. Hakim AGUEDAL, Maître de conférences à l'Université d'Adrar, pour sa sympathie, toujours souriant lui, qui m'a tout le temps, soutenu et encouragé.

Mes prochains remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près comme de loin à la réalisation et la réussite de ce travail.

Je souhaiterais enfin finir par une pensée envers mes parents bien sûr, merci de m'avoir permis d'aller si loin et de m'avoir fait confiance. Aujourd'hui, si j'en suis arrivé à ce stade, c'est grâce à Dieu et à vous, je vous suis profondément reconnaissant, mes frères et sœurs et tous mes proches.

Je ne pourrais oublier, mes collègues et chers amis qui m'ont accompagné moralement pendant la rédaction de la thèse et à tous ceux qui m'aiment et me connaissent.

Dédicaces

D'un point de vue personnel, cette thèse est dédiée tout particulièrement à

Mes parents, deux personnes qui me sont très chers, que j'espère pouvoir un jour leur rendre un peu de tout ce qu'ils m'ont apporté,

Mon autre moitié, ma femme, toujours à mes côtés, elle qui a porté avec moi le fardeau des difficultés et qui n'a jamais cessé de me soutenir, de m'encourager et de me supporter ces dernières années,

Mes deux prunelles, mes adorables enfants Amino et Norhène tant aimés.

D'une façon générale, cette thèse est dédiée à toute ma famille, mon directeur de thèse pour son dévouement, l'ensemble des enseignants de mon cursus scolaire et à tous mes amis.

Résumé

L'algue verte « *Ulva lactuca* » notée "U" et l'algue brune « *Cystoseira stricta* » notée "CS", étudiées dans le cadre de cette recherche proviennent de la côte Mostaganémoise et constituent des ressources abondantes et localement disponibles à faible coût. Cette thèse a pour objectif de valoriser le potentiel de ces biomasses algales pour le traitement d'effluents industriels chargés en polluants métalliques, dans une démarche de recherche de procédés applicables au traitement des eaux usées.

La première étape consistait à préparer et à déterminer les propriétés physicochimiques des matériaux parmi elles, la caractérisation de la structure morphologique par l'examen au MEB et l'analyse fonctionnelle au moyen de l'IRTF. Essentiellement, la modification par traitement à la chaleur et activation chimique de ces précurseurs adsorbants ont permis d'augmenter la surface spécifique et de développer les sites actifs à la surface de ces matériaux. La seconde étape de cette étude, est l'application des matériaux synthétisés afin d'évaluer leur performance dans l'élimination de polluants métalliques en solutions aqueuses par une technique simple qui est l'adsorption et ce, afin d'affirmer son applicabilité en tant qu'opération unitaire. La biosorption des ions métalliques Cr(VI) et Cd(II) a été entreprise en milieu dispersé en mode Batch à la fois sur les matériaux natifs et modifiés.

Afin d'optimiser les paramètres des conditions opératoires, l'étude de l'adsorption conçoit à discuter les effets du temps de contact, pH et la concentration initiale à la fois de l'adsorbant et l'adsorbat. L'effet de la température a permis de réaliser une étude thermodynamique pour définir la nature des phénomènes d'adsorption. En outre, le modèle cinétique du second ordre et d'isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) sont utilisés pour l'évaluation de la capacité des supports naturels et modifiés (U105, CS105, UC, UCP, CSC et CSCP) à adsorber ces polluants inorganiques. Les résultats expérimentaux ont montré un ajustement approprié pour le modèle de Langmuir, typique d'une adsorption monocouche. Les valeurs de ΔG° et ΔH° montrent que le processus d'adsorption étudié est spontané et endothermique.

Les matériaux utilisés ont montré une bonne affinité vis-à-vis des deux polluants avec des capacités d'adsorption satisfaisantes, cette capacité a considérablement évolué par la modification, compte tenu des résultats, l'algue verte et brune modifiée semble avoir plus d'affinité pour séquestrer des quantités en cadmium bivalent qu'en chrome hexavalent.

Les bioadsorbants préparés à partir des algues marines se sont révélés efficaces pour l'adsorption du chrome hexavalent et du cadmium bivalent. Il apparaît qu'il est important de s'intéresser à ces matériaux qui proviennent de matières végétales largement disponibles et sont faciles à mettre en œuvre et ce, à faibles coûts.

Mots clés : *Ulva lactuca*, *Cystoseira stricta*, activation chimique, biomasse, chrome (VI), cadmium(II), bioadsorbant, biosorption.

Abstract

The green algae «*Ulva lactuca*» denoted "U" and the brown algae «*Cystoseira stricta*» denoted "CS," studied in this research, come from the Mostaganémoise rating and are abundant and locally available resources at low cost. This thesis aims to develop the potential of these algal biomasses for the treatment of industrial effluents loaded with metal pollutants, in a process research approach applicable to wastewater treatment.

The first step was to prepare and determine the physicochemical properties of the materials among them, the characterization of the morphological structure by the examination of SEM and the functional analysis by means of the FTIR spectrum, essentially, modification by heat treatment and chemical activation of these adsorbent precursors these adsorbent precursors, have allowed to increase the specific surface and to develop the active sites on the surface of these materials.

The second step of this study is the application of the synthesized materials in order to evaluate their performance in the elimination of metallic pollutants in aqueous solutions by a simple technique that is adsorption, and this to assert its sorption applicability as a unitary operation. Biosorption of Cr(VI) and Cd(II) metal ions was undertaken in batch-dispersed media on both native and modified materials.

In order to optimize the parameters of the operating conditions, the adsorption study design to discuss the effects of contact time, pH and the initial concentration of both the adsorbent and the adsorbate. The effect of the temperature made it possible to carry out a thermodynamic study to define the nature of the adsorption phenomena. In addition, the second order kinetic model and adsorption isotherms (Langmuir and Freundlich) are used to evaluate the ability of natural and modified media (U105, CS105, UC, UCP, CSC and CSCP) to adsorb these inorganic pollutants. The experimental results showed an appropriate fit for the Langmuir model, typical of single-layer adsorption.

The values of ΔG° and ΔH° show that the adsorption process studied is spontaneous and endothermic. The materials used showed a good affinity for both pollutants with satisfactory adsorption capacities, this capacity has changed considerably as a result of the modification, taking into account the results, the modified green and brown algae appear to have more affinity for sequestering amounts of bivalent cadmium than hexavalent chromium.

Biosorbents prepared from seaweed have been shown to be effective for adsorption of hexavalent chromium and bivalent cadmium, and appears to be a very promising material for the lower load treatment water containing heavy of waste metals since the materials are easy to prepare, coming from widely available plant materials at low cost.

Keywords: *Ulva lactuca*, *Cystoseira stricta*, chemical activation, biomass, chromium (VI), cadmium (II), bioadsorbent, biosorption.

الملخص

الطحالب الخضراء «*Ulva Lactuca*» والبنية «*Cystoseira Stricta*» المشار إليهما بـ"U" و"CS" تمت دراستهما في إطار هذا البحث، والمتحصل عليهما من ساحل مستغانم وتشكل مواد وفيرة و متاحة محليا بأقل تكلفة.

تهدف هذه الأطروحة بالدرجة الأولى الى استغلال وتقييم دراسة إمكانية استخدام هذه الكتل الحيوية الطحلبية لمعالجة نفايات السوائل الصناعية والمحملة بالملوثات المعدنية وهذا ينضم في منهجية بحث عن طرائق قابلة للتطبيق من أجل التخلص من مخاطر تلوث الموارد المائية.

الخطوة الأولى تمثلت في إعداد وتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد قد انجزت منها على وجه الخصوص، توصيف التركيب المورفولوجي عن طريق فحص "MEB" وتخصيص المركبات الوظيفية بواسطة طيف "IRTF" فيما اتاح التعديل بالمعالجة الحرارية والتفعيل الكيميائي لهذه المواد الممتازة، زيادة في المساحة النوعية وتطوير المواقع الناشطة على سطح هذه المواد.

المرحلة الثانية من هذه الدراسة هي تطبيق المواد المشكلة من أجل تقييم أدائها في إزالة المعادن الثقيلة الموجودة في المحاليل المائية بتقنية بسيطة وهي الامتزاز، وهذا من اجل اثبات انطباقها على الامتزاز كعملية وحدوية.

تم إجراء الامتزاز الحيوي لأيونات المعادن Cr(VI) و Cd(II) بشكل دفعات متقاطعة بنمط Batch على كل من المواد الأصلية والمعدلة.

تتضمن دراسة الامتزاز على مناقشة تأثير مختلف العوامل لهدف تعيين المثلى لها، مثل زمن الملامسة، درجة الحموضة وتركيز الأولي لكل من الماز والممتز كما أتاح تأثير درجة الحرارة إلى إجراء دراسة ديناميكية حرارية لتحديد طبيعة ظاهرة الامتزاز.

بالإضافة إلى ذلك، يتم استخدام النموذج الحركي من شبه الدرجة الثانية، والادمصاص المتساوي درجة الحرارة (Freundlich و Langmuir) لتقييم قدرة الدعامات الطبيعية والمعدلة (U105, UC, CSC, UCP, CSCP, CS105) لامتصاص هذه الملوثات غير العضوية. كما أوضحت من جهة، النتائج العملية توافقا مناسباً لنموذج Langmuir والذي بدوره يبرر امتزاز احادي الطبقة، فيما اسفرت من جهة اخرى، المعطيات من اجل معاينة قيم المعلمات الحرارية ΔG° و ΔH° ان الادمصاص عفوي وماص للحرارة.

أظهرت المواد المستخدمة تقارباً جيداً فيما يتعلق بالملوثين بقدرات امتصاص مرضية، وقد تطورت هذه السعة بشكل كبير من خلال التعديل، مع مراعاة النتائج، بينت ان الطحالب الخضراء والبنية المعدلة تحتجز بشكل أفضل، أيونات الكادميوم من الكروم. ثبت أن المواد الماصة الحيوية المحضرة من الطحالب البحرية فعالة في امتصاص الكروم السادس والكادميوم الثنائي، حيث تبين حفاظا على البيئة، ان هذه المواد واعدة ومثيرة للاهتمام لمعالجة تلوث المياه التي تحتوي على معادن ثقيلة بقدر ما تكون المواد سهلة التحضير، مقدمة من مواد نباتية متوفرة على نطاق واسع بأقل تكلفة.

الكلمات المفتاحية: *Ulva Lactuca*، *Cystoseira Stricta*، تقييم، التنشيط الكيميائي، الكتلة الحيوية، الكروم(VI)، الكادميوم(II)، الامتزاز الحيوي، الممز الحيوي والادمصاص.

Sommaire

- Avant-propos	
- Résumé	
- Table des figures	
- Liste des tableaux	
- Série des photos	
- Tableau des abréviations	
Introduction générale	1
Références bibliographiques	
CHAPITRE I	
GÉNÉRALITÉS SUR LA POLLUTION ET TECHNIQUES DE DÉPOLLUTION	
I.1. Définition	5
I.2. Classification et type de pollutions	5
I.2.1. Physique	6
I.2.2. Chimique	6
I.2.3. Biologique	6
I.3. Origines et sources de pollution	6
I.3.1. Pollution industrielle	6
I.3.2. Pollution urbaine	7
I.3.3. Pollution biologique	8
I.3.4. Pollution agricole	8
I.3.5. Pollution par les déchets solides	8
I.4. Milieux pollués	8
I.4.1. L'air	8
I.4.2. Sols et sous-sols	9
I.4.3. L'eau	9
I.5. Caractéristiques des polluants	10
I.6. Dépollution	10
I.7. Techniques de dépollution	11
I.7.1. Classement des différentes techniques	11
I.7.2. Techniques de dépollution des eaux contaminées	13
1. Procédés biologiques	13
2. Procédés physicochimiques	13
3. Procédés physiques	14
I.8. Conclusion	14

Références bibliographiques

CHAPITRE II

MÉTAUX LOURDS ET PROCÉDÉS DE SÉPARATION

II.1. Forme des métaux lourds dans les eaux.....	15
II.1.1 Le chrome	16
II.1.2. Généralités élémentaires	16
II.1.3. Spéciation du Chrome.....	17
II.1.4. Présence et sources d'émission.....	19
II.1.5. Domaine d'application du chrome.....	19
II.1.6.Toxicologie et écotoxicologie du chrome.....	20
II.1.7. Les normes en vigueur	20
II.2. Le cadmium	21
II.2.1. Généralités	21
II.2.2. Propriétés chimiques et physiques	21
II.2.3. Comportement du cadmium dans l'eau	22
II.2.4. Occurrence du cadmium dans l'environnement	23
II.2.5. Utilisation du cadmium et sources d'émission	24
II.2.6. Impact du cadmium sur l'environnement et la santé humaine	24
II.2.7. Norme admissible	25
II.3. Procédés d'épuration d'effluents aqueux chargés en métaux lourds.....	25
II.4. Bases théoriques de l'adsorption	26
II.4.1. Mécanismes d'adsorption	26
II.4.2. Processus d'adsorption	27
II.4.3. Nature de l'adsorption	28
1. Adsorption chimique (ou chimisorption)	28
2. Adsorption physique (ou physisorption)	29
II.4.4. Facteurs influençant l'équilibre du processus d'adsorption.....	30
II.4.5. Représentation de l'adsorption	30
II.5. Modèles cinétiques.....	30
II.5.1. Modèle cinétique du premier ordre.....	31
II.5.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	31
II.6. Classification et type des isothermes	32
II.6.1. Modélisation des isothermes.....	33
1. Modèle de Freundlich.....	33
2. Modèle de Langmuir	34
II.7. Étude thermodynamique de l'adsorption	35
II.8. Applications et importance de l'adsorption	36
II.9. Conclusion	36

Références bibliographiques

CHAPITRE III**NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES ALGUES**

III.1. Écologie des algues	38
III.2. Caractères morphologiques des algues.....	38
III.3. Les grands groupes des algues marines.....	39
III.3.1. Les Chlorophytes.....	39
III.3.2. Les Chromophytes.....	40
III.3.3. Les Rhodophytes	40
III.4. La paroi cellulaire des algues	40
III.5. Utilisation des algues.....	41
III.6. Application des macroalgues.....	41
III.6.1. Algue en tant que bioadsorbant	42
III.7. Les bioadsorbants	43
III.7.1. Bioadsorbants d'origine aquatique	44
III.7.2. Bioadsorbants d'origine végétale	44
III.8. La biosorption.....	44
III.8.1. Mécanisme de biosorption des algues	44
III.9. Filières et enjeux économiques des algues	45
III.10. Recensement de population algale de la côte Mostaganémoise.....	46
III.11. Conclusion.....	46
Références bibliographiques	

CHAPITRE IV**PROTOCOLES ET OUTILS OPÉRATOIRES**

IV.1. Les adsorbants	47
IV.1.1. Identification des algues étudiées.....	47
IV.1.2. Préparation des adsorbants	48
IV.1.3. Traitement des adsorbants	48
1. Modification par traitement thermique.....	48
2. Modification par activation chimique.....	49
IV.2. Les adsorbats	49
IV.2.1. Préparation des solutions.....	49
IV.3. Techniques d'analyse	50
IV.3.1. Méthodes spectroscopiques.....	50
1. Spectroscopie infra rouge	50
2. Spectrophotométrie UV-Visible	51
3. Spectroscopie atomique d'absorption.....	51
IV.4. Méthodes chimiques de caractérisation des matériaux	52
IV.4.1. Identification et dosage des fonctions de surface.....	52
1. La méthode de Boehm.....	52

IV.4.2. pH de charge nulle (pHpzc).....	53
IV.4.3. Mesure du Potentiel zêta	54
IV.5. Analyse de la texture	56
IV.5.1. Texture poreuse	56
1. Microporosité approchée par le test de l'indice d'iode	56
2. Macroporosité approchée par le test du bleu de méthylène (BM).....	57
IV.5.2. La surface spécifique approchée S_{BM}	58
IV.5.3. Examen morphologique par (MEB)	59
VI.6. Dosage des métaux lourds (adsorbats)	59
V.6.1. Dosage de chrome (VI).....	59
VI.6.2. Dosage du cadmium (II).....	60
VI.7 Adsorption des métaux	60
VI.7.1. Adsorption en mode batch.....	60
VI.7.2. Cinétique d'adsorption	60
VI.7.3. Effet du pH	61
VI.7.4. Effet de la température	61
VI.7.5. Isothermes d'adsorption	61
VI.8. Conclusion.....	61
Références bibliographiques	
CHAPITRE V	
CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX	
V.1. Résultats et discussions de la caractérisation des supports préparés	62
V.1.1. L'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	62
V.1.2. Détermination des fonctions de surface.....	66
V.1.3. pH de point de charge zéro (pHpzc)	68
V.1.4. Charge de surface (potentiel zêta)	70
V.1.5. Indice d'iode	72
V.1.6. Indice du bleu de méthylène	73
V.1.7. Surface spécifique approchée	74
V.1.8. Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB).....	75
V.2. Conclusion	77
Références bibliographiques	
CHAPITRE VI	
ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DES IONS CHROME (VI)	
VI.1. Étude de l'adsorption du chrome.....	78
VI.1.1. Optimisation du pH	78
VI.1.2. Optimisation des doses des adsorbants	81
VI.1.3. Influence de la concentration initiale de l'adsorbat.....	84
VI.1.4. Effet du temps de contact	85

VI.1.5. Effet de la température	88
VI.2. Étude cinétique	90
VI.2.1. Modélisation cinétique	91
VI.3. Isothermes d'adsorption	93
VI.3.1. Modélisation des isothermes	95
VI.4. Étude thermodynamique.....	98
VI.5. Comparaison des résultats avec la littérature	100
VI.6. Conclusion.....	102
Références bibliographiques	
CHAPITRE VII	
ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DES IONS DE CADMIUM (II)	
VII.1. Étude de l'effet des paramètres opératoires sur l'élimination du cadmium.....	103
VII.1.1. Effet du pH.....	103
VII.1.2. Effet de la dose de l'adsorbant	105
VII.1.3. Effet de la concentration initiale du cadmium	108
VII.2.4. Influence de la température.....	109
VII.2.5. Effet du temps de contact.....	112
VII.2. Étude cinétique.....	115
VII.2.1. Modélisation de la cinétique	115
VII.3. Étude des isothermes d'adsorption	117
VII.3.1. Modélisation des équilibres des isothermes d'adsorption	118
VII.4. Paramètres thermodynamiques	121
VII.5. Comparaison de la capacité d'adsorption des deux algues étudiées.....	122
VII.6. Conclusion	124
Références bibliographiques	
Conclusion générale	126

Table des figures

Figure 1.Schéma d'une station industrielle	6
Figure 2.Cycle de la pollution urbaine	7
Figure 3.Diagramme de prédominance des complexes de Cr(VI) en fonction du pH	18
Figure 4.Diagramme des espèces aqueuses de cadmium en fonction du pH	23
Figure 5.Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	27
Figure 6.Les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et Coll	32
Figure 7.Comparaison morphologique entre une algue et une plante terrestre	39
Figure 8.Schéma de la double couche électrique et du potentiel zêta	55
Figure 9.Spectre IFTR de l' <i>Ulva Lactuca</i> traitée à 105°C(U105)	62
Figure 10.Spectre IFTR de l' <i>Ulva Lactuca</i> traitée à 300°C(UC)	63
Figure 11.Spectre IFTR de l' <i>Ulva Lactuca</i> activée à l'acide phosphorique(UCP)	63
Figure 12.Spectre IFTR de la <i>Cystoseira Stricta</i> traitée à 105°C(CS105)	64
Figure 13.Spectre IFTR de la <i>Cystoseira Stricta</i> traitée à 300°C (CSC)	64
Figure 14.Spectre IFTR de la <i>Cystoseira Stricta</i> activée à l'acide phosphorique	65
Figure 15.Courbe représentative du pH _{Hpzc} des adsorbants	69
Figure 16.Courbe représentative du pH _{Hpzc} des adsorbants	69
Figure 17.Relation entre le potentiel zêta (ζ) et le pH des biosorbants	70
Figure 18.Relation entre le potentiel zêta (ζ) et le pH des biosorbants	71
Figure 19.Valeurs de l'indice d'iode des divers adsorbants appliqués	72
Figure 20.L'effet du pH sur la biosorption du Chrome VI sur <i>Ulva Lactuca</i>	79
Figure 21.L'effet du pH sur la biosorption du Chrome VI sur <i>Cystoseira</i>	79
Figure 22.Évolution du taux d'élimination et la quantité adsorbée en fonction de la masse du matériau ; 100 ml de solution de CrVI à 20mg/L ; masses d'adsorbant secs [g] pour <i>Ulva Lactuca</i> (U105 :traitée à 105°C,UC: traitée à 300°Cet UCP :activée)	83
Figure 23.Évolution du taux d'élimination et la quantité adsorbée en fonction de la masse du matériau ; 100 ml de solution de CrVI à 20mg/L ; masses d'adsorbant secs [g] pour <i>Cystoseira Stricta</i> "U" et "CS"	83
Figure 24.La quantité adsorbée et le taux d'enlèvement du chrome en fonction de la concentration initiale en chrome pour <i>Ulva Lactuca</i> (U105 :traitée à 105°C,UC: traitée à 300°Cet UCP :activée)	84

Figure 25. La quantité adsorbée et le taux d'enlèvement du chrome en fonction de la concentration initiale en chrome pour <i>Cystoseira Stricta</i> (CS105 : traitée à 105°C, CSC: traitée à 300°C et CSCP : activée)	84
Figure 26. Évolution du taux d'élimination en fonction du temps de contact pour <i>Ulva Lactuca</i> (U105 : traitée à 105°C, UC: traitée à 300°C)	87
Figure 27. Évolution du taux d'élimination en fonction du temps de contact pour <i>Cystoseira Stricta</i> (CS105 : traitée à 105°C, CSC: traitée à 300°C et CSCP : activée) : CoCr = 20mg/L ; pH = 3 ; R = 10g/L)	87
Figure 28. Influence de la température sur l'adsorption du Chrome par <i>Ulva Lactuca</i> (U105 : traitée à 105°C, UC: traitée à 300°C et UCP : activée)	89
Figure 29. Influence de la température sur l'adsorption du Chrome par <i>Cystoseira Stricta</i> (CS105 : traitée à 105°C, CSC: traitée à 300°C et CSCP : activée)	90
Figure 30. Cinétique d'adsorption du CrVI sur l'algue <i>Ulva Lactuca</i> (U105 : traitée à 105°C, UC: traitée à 300°C et UCP : activée) suivant le modèle de pseudo-second ordre (pH=3, T=25°C, R=1g/L, Co=[20mg/l])	92
Figure 31. Cinétique d'adsorption du CrVI sur l'algue <i>Cystoseira Stricta</i> (CS105 : traitée à 105°C, CSC: traitée à 300°C et CSCP : activée) suivant le modèle de pseudo-second ordre (pH=3, T=25°C, R=1g/L, Co=[20mg/l])	92
Figure 32. Isothermes de l'adsorption du chrome par l'algue <i>Ulva Lactuca</i> (U105 : traitée à 105°C, UC: traitée à 300°C et UCP : activée) (masse d'adsorbant = 0,1g; volume de la solution = 100 mL ; t = 180 min ; pH = 3 ; température = 298K)	94
Figure 33. Isothermes de l'adsorption du chrome par l'algue <i>Cystoseira Stricta</i> (CS105 : traitée à 105°C, CSC: traitée à 300°C et CSCP : activée) (masse d'adsorbant = 0,1g; volume de la solution = 100 mL ; t = 180 min ; pH = 3 ; température = 298K)	94
Figure 34. Modélisation de l'isotherme d'adsorption à des concentrations variables en Chrome VI sur les matériaux traités et activés de l' <i>Ulva Lactuca</i> (U105 : traitée à 105°C, UC: traitée à 300°C et UCP : activée) à T° ambiante selon Langmuir	96
Figure 35. Modélisation de l'isotherme d'adsorption à des concentrations variables en Chrome VI sur les matériaux traités et activés de la <i>Cystoseira Stricta</i> (CS105 : traitée à 105°C, CSC: traitée à 300°C et CSCP : activée) à T° ambiante selon Langmuir	96
Figure 36. Modélisation de l'isotherme d'adsorption à des concentrations variables en Chrome VI sur les matériaux traités et activés de l' <i>Ulva Lactuca</i> (U105 : traitée à 105°C, UC: traitée à 300°C et UCP : activée) à T° ambiante selon Freundlich	97

Figure 37. Modélisation de l'isotherme d'adsorption à des concentrations variables en Chrome VI sur les matériaux traités et activés de la <i>Cystoseira Stricta</i> (CS105 : traitée à 105°C, CSC: traitée à 300°C et CSCP : activée) à T° ambiante selon Freundlich	97
Figure 38. Paramètres de sorption des ions métalliques par l'algue <i>Ulva Lactuca</i> (UC: traitée à 300°C et UCP : activée) et <i>Cystoseira Stricta</i> (CSC: traitée à 300°C et CSCP : activée)	104
Figure 39. Effet de la masse d'algues modifiées verte (UC: traitée à 300°C-UCP : activée) et brune (CSC: traitée à 300°C- CSCP : activée) sur la quantité adsorbée du cadmium	107
Figure 40. Effet des masses algales " <i>Ulva Lactuca</i> " (UC : traitée à 300°C- UCP : activée) et " <i>Cystoseira Stricta</i> " (CSC : traitée à 300°C- CSCP : activée)	107
Figure 41. Influence de la concentration initiale du cadmium sur l'élimination sur les supports d' <i>Ulva</i> (UC: traitée à 300°C- UCP : activée) et <i>Cystosiera</i> (CSC: traitée à 300°C- CSCP : activée)	108
Figure 42. Effet de la température sur l'efficacité de la biosorption des ions de cadmium sur "algue verte" (Co = 10 mg / L pour R : S/L = 1 g / L)	110
Figure 43. Effet de la température sur l'efficacité de la biosorption des ions de cadmium sur "algue verte" (Co = 10 mg / L pour R : S/L = 1 g / L)	110
Figure 44. Effet de la température sur l'efficacité de la biosorption des ions de cadmium sur "algue brune" (Co = 10 mg / L pour R : S/L = 1 g / L)	111
Figure 45. Effet de la température sur l'efficacité de la biosorption des ions de cadmium sur "algue brune" (Co = 10 mg / L pour R : S/L = 1 g / L)	111
Figure 46. Effet du temps de contact sur le taux de captage du cadmium par les deux supports modifiés <i>Ulva Lactuca</i> (UC: traitée à 300°C- UCP : activée) et <i>Cystoseira Stricta</i> (CSC: traitée à 300°C- CSCP : activée)	113
Figure 47. Effet du temps de contact sur la quantité retenue du cadmium par les supports modifiés <i>Ulva Lactuca</i> (UC: traitée à 300°C- UCP : activée) et <i>Cystoseira Stricta</i> (CSC: traitée à 300°C- CSCP : activée)	114
Figure 48. Cinétique du pseudo second ordre de l'élimination du cadmium sur les biosorbants traités <i>Ulva Lactuca</i> (UC: traitée à 300°C- UCP : activée) et <i>Cystoseira Stricta</i> (CSC: traitée à 300°C- CSCP : activée)	116
Figure 49. Isotherme d'adsorption de Cd ²⁺ sur les supports traités : <i>Ulva Lactuca</i> (UC traitée à 300°C- UCP activée) et <i>Cystoseira Stricta</i> (CSC traitée à 300°C- CSCP activée)	117

Figure 50. Modélisation selon Langmuir de l'adsorption du Cd^{2+} sur les bioadsorbants traités: <i>Ulva Lactuca</i> (UC traitée à 300°C- UCP activée) et <i>Cystoseira Stricta</i> (CSC traitée à 300°C- CSCP activée)	120
Figure 51. Modélisation selon Freundlich de l'adsorption du Cd^{2+} sur sur les bioadsorbants traités: <i>Ulva Lactuca</i> (UC traitée à 300°C- UCP activée) et <i>Cystoseira Stricta</i> (CSC traitée à 300°C- CSCP activée)	120

Liste des tableaux

Tableau 1. Techniques les plus courantes actuellement retenues	12
Tableau 2. Forme du chrome et du cadmium dans les eaux	16
Tableau 3. Diverses propriétés physicochimiques du chrome	17
Tableau 4. Quelques utilisations industrielles des composés du chrome (VI)	20
Tableau 5. Les propriétés physicochimiques du métal	22
Tableau 6. Domaines utilisateurs du cadmium et les pourcentages d'utilisation	24
Tableau 7. Teneurs plafonnées des éléments métalliques Cr(VI) et Cd(II) des rejets dans l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie	25
Tableau 8. Facteurs de séparation R_L	34
Tableau 9. Types d'algues de la côte Mostaganémoise	46
Tableau 10. Valeurs des fréquences indexées et celles théoriques des bandes infrarouges des supports bruts et traités	66
Tableau 11. Fonctions de surface des supports étudiés	67
Tableau 12. Les valeurs des pH_{pzc} des différents adsorbants	68
Tableau 13. Valeurs de l'indice d'iode pour les différents adsorbants	72
Tableau 14. Valeurs de l'indice de bleu de méthylène pour les différents adsorbants	73
Tableau 15. Surface accessible au bleu de méthylène [m^2/g] pour les différents adsorbants	74
Tableau 16. Paramètres cinétiques du pseudo second-ordre pour l'adsorption de Cr (VI) sur <i>Ulva</i> et <i>Cystoseira</i> (traitées et activées)	91
Tableau 17. Paramètres des isothermes d'adsorption du chrome sur "U" et "CS"	95
Tableau 18. Paramètres thermodynamiques de l'élimination du chrome sur <i>Ulva Lactuca</i> (U105 traitée à 105°C-UC traitée à 300°C- UCP activée) et <i>Cystoseira Stricta</i> (CS105 traitée à 105°C-CSC traitée à 300°C- CSCP activée)	99
Tableau 19. Paramètres d'adsorption des ions métalliques par les algues brutes	101
Tableau 20. Paramètres d'adsorption des ions métalliques par les algues prétraitées	102

Tableau 21. Paramètres cinétiques relatifs au modèle pseudo seconde ordre pour l'adsorption du Cd(II) sur L'algue verte et brune (traitées)	117
Tableau 22. Les paramètres des isothermes d'adsorption du Cadmium sur les matrices : <i>Ulva Lactuca</i> (UC traitée à 300°C- UCP activée) et <i>Cystoseira Stricta</i> (CSC traitée à 300°C- CSCP activée) selon le modèle de Langmuir	119
Tableau 23. Paramètres thermodynamiques de l'élimination du cadmium sur les bioadsorbants traités: <i>Ulva Lactuca</i> (UC traitée à 300°C- UCP activée) et <i>Cystoseira Stricta</i> (CSC traitée à 300°C- CSCP activée)	122
Tableau 24. Paramètres d'adsorption des ions cadmium par les algues brutes	123
Tableau 25. Paramètres d'adsorption des ions métalliques par les algues prétraitées	124

Liste des photos

Photo 1. Algue verte <i>Ulva lactuca</i>	48
Photo 2. Algue brune <i>Cystoseira stricta</i>	48
Photo 3. Images de MEB des différents matériaux : "U105", "UC" et "UCP"	75
Photo 4. Images de MEB des différents matériaux : "CS105", "CSC" et "CSP"	76

Tableau des abréviations

Symbole	Désignation	Unité
COV	Composés organiques volatils	
COSV	Composés organiques semi-volatils	
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	
POP	Polluants organiques persistants	
PCB	Polychlorobiphényles	
STEP	Station d'épuration des eaux usées	
ETM	Éléments traces métalliques	
OMS	Organisation mondiale de la santé	
EDCH	Eaux destinées à la consommation humaine	
CEC	Capacité d'échange cationique	méq/100g
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	[mg. g ⁻¹]
q_t	Quantité adsorbée à l'instant t	[mg. g ⁻¹]
q_{max}	Quantité adsorbée maximale	[mg. g ⁻¹]
k_1	Constante de vitesse de réaction de pseudo-premier-ordre	[min ⁻¹]
k_2	Constante de vitesse de réaction de pseudo-second-ordre	[L.mg ⁻¹ .min ⁻¹]
K_L	Constante du Langmuir	[L.mg ⁻¹]
K_F	Constante du Freundlich	[mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ Ln.g ⁻¹]
T	Température	[K]
t	Temps	[min]
C_0	Concentration initiale de la solution de l'adsorbat	[mg. L ⁻¹]

Suite Tableau d'abréviations

Ce	Concentration résiduelle de la solution de l'adsorbat à l'équilibre	[mg. L ⁻¹]
V	Volume de la solution de l'adsorbat	[L]
m	Masse de l'adsorbant	[g]
R	Pourcentage d'adsorbat fixée à la surface de l'adsorbant	[%]
MEB	Microscopie électronique à balayage	
pH _{pzc}	Point de charge nulle.	Adimensionnel
ΔH°	Variation de l'enthalpie du système	[KJ mol ⁻¹]
ΔS°	Variation de l'entropique du système	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
ΔG°	Energie libre molaire de réaction	[J mol ⁻¹]
Kd	Constante de distribution de sorption	(Kd= Qe/Ce)
R	Constante des gaz parfaits (R=8,314)	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
R ²	Coefficient de corrélation	Adimensionnel

Introduction générale

Le progrès perpétuel technologique et scientifique a souvent engendré une contamination des écosystèmes (air, eau, sol) et des êtres vivants (organismes, être humain, plantes) [1], en y introduisant des substances nuisibles pouvant léser la santé des organismes vivants, dégrader l'environnement et altérer le climat [2,3]. Dans les pays industrialisés et dans certains pays dits en voie de développement, la pollution est plus répandue suite à l'essor de leurs activités industrielles, ce qui les amène à adopter davantage de nouveaux procédés de fabrication et un usage abusif de produits toxiques afin de satisfaire aux besoins d'une population sans cesse croissante. Les pays émergents présentent sensiblement un déficit en matière de traitement des eaux usées et des effluents industriels rejetés dans les milieux récepteurs. La pollution de l'eau engendrée, peut avoir multiple origine : naturelle, domestique, industrielle ou agricole. Les polluants de l'eau ont diverses natures, ils peuvent être inorganiques, organiques ou mixte (organométallique par exemple), certains sont facilement dégradables chimiquement ou biologiquement, d'autres sont récalcitrants aux méthodes de traitement classiques. Dans ces conditions, il est nécessaire de rechercher un mode de traitement adapté, et c'est le cas de nombreux polluants organiques constitués de polycycles substitués par des groupements chlorés, sulfonés et/ou nitrés. Parmi cette catégorie de polluants, on cite les colorants présents dans les eaux de rejets des industries textiles et les engrais et les pesticides dans le secteur agricole. Ces substances sont caractérisées par une forte variation de pH, une demande chimique en oxygène (DCO) élevée et surtout une biotoxicité accrue [4]. Pour le cas de polluants inorganiques, les métaux lourds sont généralement les plus mis en cause surtout s'ils sont combinés à d'autres composés organiques. Ces substances sont présentes dans les rejets de différentes industries telles que, la sidérurgie, le traitement de surfaces, les tanneries, les teintureries, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie... [5,6].

Actuellement, la bioremédiation apparaît comme une solution efficace, adaptée à l'équilibre et la restauration du cycle naturel d'un biotope. Par conséquent, il devient impératif d'explorer ce procédé comme une méthode alternative rentable, capable de dépolluer les milieux affectés (sol et eau) tout en respectant l'environnement.

En référence aux travaux antérieurs de ces dernières années, les scientifiques et les ingénieurs ont plaidé pour la bioremédiation [7,8]. En effet, ils ont constaté que plusieurs substances biologiques (biosorbants) peuvent être utilisées comme support pour diminuer de manière significative les flux de polluants rejetés dans le milieu naturel.

Les bioadsorbants utilisés dans ces bioprocédés de décontamination sont des biopolymères ou polysaccharides comme l'amidon et la chitine, et leurs principaux dérivés [9]. Ils sont abondants, renouvelables, biodégradables et peu coûteux. L'intérêt de ces nouveaux bioadsorbants réside dans leur capacité à réaliser une épuration efficace tout en étant beaucoup plus respectueux de l'environnement que ne le sont les adsorbants classiques (polymères synthétiques, charbons, résines) employés actuellement et qui présentent, l'inconvénient de se saturer assez rapidement et nécessitent un renouvellement périodique, ce qui constitue un coût financier important.

L'un des éléments clé de la bioremédiation ou plus précisément la phycoremédiation ce sont les algues, cette réserve marine végétale du rivage méditerranéen constitue une ressource peu explorée ou presque inexploitée en Algérie, la flore algale reste peu étudiée [10,11,12] dans un pays dont la paroi maritime s'étend sur 1200 Km. Ainsi la capacité de cette biomasse à enlever la pollution particulièrement celle métallique, peut être exploitée pour la mise en œuvre de procédé de traitements d'effluents industriels pollués, ce qui permet de valoriser cette source de matériaux innovants dans le domaine de la dépollution afin de s'orienter d'avantage, vers l'utilisation des produits verts, durables et renouvelables. Ce qui offrira des économies substantielles pouvant être dégagées en faisant appel à l'adsorption des métaux sur ce type de biomasse, comparativement aux procédés conventionnels [13].

C'est dans le contexte de cette problématique globale que s'inscrit notre travail dont l'objectif est d'étudier le potentiel des algues marines dans l'épuration des effluents contenant des métaux lourds difficilement dégradables et surtout qui présentent l'inconvénient d'être cummulatifs dans les organismes vivants. Les algues marines choisies étant largement disponibles et sont récoltées du littoral méditerranéen exactement de la côte de la ville de Mostaganem-Algérie. Le travail entrepris dans cette thèse, est consacré au traitement par adsorption de deux métaux lourds le chrome (VI) et le cadmium(II). Les algues choisies sont *Ulva lactuca* (algue verte) et *Cystosiera stricta* (algue brune).

L'ensemble des travaux de cette thèse s'articule autour de sept grands chapitres, répartis en deux sections distinctes.

1. La première section, est une étude bibliographique consacrée aux acquis scientifiques sur le sujet, cette partie théorique est structurée en trois chapitres :
 - Le premier chapitre comporte d'abord, les généralités sur les différentes formes de pollutions, leurs principales sources et leurs impacts sur l'environnement, en particulier leur altération sur l'eau. Cette partie sera suivie par une synthèse bibliographique sur les différentes méthodes de traitement des eaux usées contaminées et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de substances polluantes, notamment par adsorption ;
 - Le deuxième chapitre consiste, à donner quelques généralités sur les deux métaux lourds : le chrome et cadmium. Une description des propriétés physico-chimiques de cette classe de polluants, leurs toxicités ainsi que les différents procédés de traitements des rejets liquides pollués par ces composés. En plus, la présentation du mécanisme et la cinétique d'adsorption ainsi que les différents facteurs influençant le processus relatif au phénomène d'adsorption sont aussi présentés ;
 - Le troisième chapitre propose un aperçu exhaustif sur les algues marines, des généralités et certaines notions fondamentales définissant les algues marines. Ainsi, plusieurs données sont fournies sur la potentialité de ces organismes en pharmacologie, dans le domaine chimique et en particulier, leur rôle dans la décontamination des eaux usées en tant qu'adsorbants naturels ciblant à réduire la charge polluante ;
2. La seconde section, décrit les méthodes expérimentales mises en oeuvre pour la préparation et la caractérisation ainsi que l'exploitation des matériaux adsorbants préparés. Cette partie expérimentale comprend quatre chapitres (en compléments des trois premiers chapitres) :
 - Le quatrième chapitre est consacré aux protocoles expérimentaux, nous décrivons les différentes méthodes d'analyses impliquées ;
 - Le cinquième chapitre renferme les différents traitements appliqués aux matériaux utilisés. L'usage des algues à l'état brut vis-à-vis des deux polluants a été entrepris, puis des méthodes d'activation ont été développées afin d'augmenter leur capacité d'adsorption.

- Le sixième et le septième chapitre présentent de nombreux résultats discutés sur les essais d'adsorption. Les données numériques ont été traitées et conçues par des modèles classiques de la cinétique et d'isothermes pour bien expliquer les processus d'adsorption.

Enfin, l'ensemble des travaux de la thèse est achevé par la synthèse des principaux résultats sont regroupés dans la conclusion générale, étayée par des suggestions avec des recommandations en perspectives, notamment vis-à-vis d'une utilisation des biomasses algales à une plus grande échelle.

Références bibliographiques

- [1]K.Barnabas. «Contribution à l'évaluation de La Contamination Par Les Métaux Lourds, De Trois Espèces De Poissons, Des Sédiments et des Eaux du Lac Tchad» thèse d'Etudes Approfondies (DEA) en Sciences Alimentaires. Ngaoundere: Université de Ngaoundere, 2009.
- [2]V-K. Gupta, Suhas. « Application of low-cost adsorbents for dye removal» Journal of Environmental Management (2009): 2313-2342.
- [3]P-J.Beggs. «Impacts of climate change on aeroallergens: Past and future» Clinical and Experimental Allergy (2004):1507-1513.
- [4]G-M.Walker, L-R.Weatherley. «COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies» Chemical Engineering Journal (2001):125-131.
- [5]E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Y. Abali. « Cr(VI) adsorption by waste acorn of *Quercus Ithaburensis* in fixed beds : prediction of breakthrough curves» Chemical Engineering Journal (2006) : 61-68.
- [6]K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi, C. Namasivayam. «Removal of heavy metals from industrial waste waters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste» Bioresource Technology (2001) : 63-65.
- [7]R.Boopathy. « Factors Limiting Bioremediation Technologies» Bioresource Technology (2000):63-67.
- [8]M-M. El-Sheekh, Y- A-G. Mahmoud. « Technological Approach of Bioremediation Using Microbial Tools: Bacteria, Fungi, and Algae » IGI Global (2017):134-154.
- [9]B.Sancey, N. M-Crini, L-F. Lucas, F.Degiorgi, J-F. Minary, P-M. Badot, G.Crini. « La bioadsorption sur amidon réticulé pour enlever des métaux des effluents industriels» Journal of Water Science (2010) : 275-287.
- [10]H.Séridi. «Etude de la flore algale de l'Algérie. Etude phyto-sociologique des peuplements algaux photophyles de l'infralittoral superficiel de substrat dur» thèse de doctorat en sciences de la nature. USTHB, 2007.
- [11]A.Iddou, M-H. Youcef, A. Aziz, M-S.Ouali. « Biosorptive removal of lead (II) ions from aqueous solutions using *Cystoseira stricta* biomass : Study of the surface modification effect»Journal of Saudi Chemical Society (2011) : 83-88.

[12]B.Bouacherine, A.Iddou, H.Hentit, J.Jumas, A.Aziz, A.Šiškins. « Bio-Waste Recovery for the Removal of Cr (VI) in Aqueous Solution: Case of the Green Alga *Ulva lactuca*» Solid State Phenomena Journal (2017):139-144.

[13]J-F.Fiset, J-F. Blais, P-A.Riveros. «Review on the Removal of Metal Ions from Effluents Using Seaweeds, Alginate Derivatives and Other Sorbents» Revue des sciences de l'eau (2008): 283-308.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LA POLLUTION ET TECHNIQUES DE DÉPOLLUTION

La pollution est la dégradation d'un écosystème par l'introduction, généralement humaine, de substances ou de radiations altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de cet écosystème [1]. Elle correspond également à une contamination plus ou moins durable (selon le type de polluant, dégradable, biodégradable ou non biodégradable) des compartiments des écosystèmes que sont l'air, l'eau, le sol ou le réseau trophique ou de l'être humain. Elle se quantifie souvent par rapport à un seuil ou à une norme, développe des impacts négatifs sur tout ou partie d'un écosystème ou de l'environnement en général. La pollution a des effets cruciaux sur la santé et la biosphère, comme en témoigne l'exposition aux polluants et le réchauffement climatique qui transforme le climat de la terre et son écosystème, en entraînant l'apparition de maladies inconnues jusqu'alors dans certaines zones géographiques, des migrations de certaines espèces, voire leur extinction si elles ne peuvent s'adapter à leur nouvel environnement biophysique.

Le polluant est défini comme un altéragène biologique, physique ou chimique. Il existe plusieurs sortes de pollutions, les plus importantes sont : la pollution de l'air, la pollution de l'eau et la pollution du sol.

I.1. Définition

On appelle pollution toute modification anthropogénique d'un écosystème par diffusion directe ou indirecte de substances chimiques, physiques ou biologiques altérant en conséquence la composition des constituants naturels de l'environnement et qui sont potentiellement toxiques pour les organismes vivants. L'introduction de telles substances dans la biosphère ou encore d'espèces exotiques dans une biocénose naturelle, perturbe le flux de l'énergie, l'intensité des rayonnements, la circulation de la matière, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine, la qualité des écosystèmes aquatiques et des écosystèmes terrestres. La pollution atteint notre environnement à plusieurs niveaux en général, c'est le sous-produit à part entière, de l'activité humaine.

I.2. Classification et type de pollutions

Les pollutions sont dressées à partir de nombreux critères : selon la nature de l'agent polluant, l'aspect écologique (compartiment affecté : l'air, l'eau et le sol) et toxicologique.

I.2.1. Physique

Elle correspond aux rayonnements ionisants, réchauffement artificiel du milieu ambiant dû à une source de chaleur technologique, à l'exposition excessive, ou chronique, d'êtres vivants, ou d'appareils, à des champs électromagnétiques soupçonnés d'affecter leur santé.

I.2.2. Chimique

Elle est caractérisée par la présence dans l'environnement de substances chimiques (minérales, organiques abiotiques ou encore de nature biochimique) qui, normalement, sont absentes ou s'y trouvent en très faible quantité.

I.2.3. Biologique

L'existence des microorganismes pathogènes accentuée par l'apport artificiel de plus en plus par l'homme d'espèces exogènes ou d'organismes génétiquement modifiés dans un milieu, ainsi que les modifications environnementales qui aboutissent à une modification des peuplements.

I.3. Origines et sources de pollution

Tous les secteurs d'activité humaine sont susceptibles d'émettre des polluants :

I.3.1. Pollution industrielle

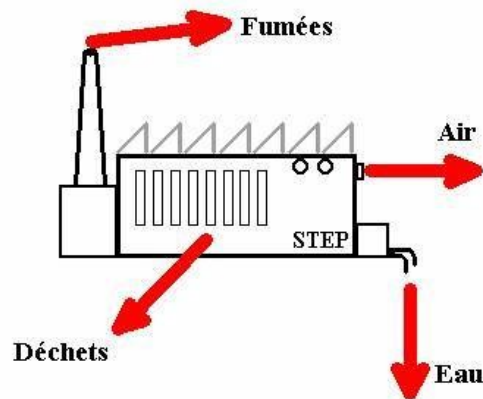


Figure 1. Schéma d'une station industrielle [http://www.cotebleue.org/Images/pollindus]

1. Les fumées rejetées par les usines contiennent des gaz acides toxiques (SO_2) qui retombent avec la pluie. On parle alors de pluies acides qui sont néfastes pour la végétation et les êtres vivants. À cela s'ajoutent les émissions de CO_2 et de CO très toxique.

2. L'air doit être filtré avant d'être rejeté à l'extérieur, tout comme celui des gaines de ventilation ou de conditionnement sous haute température car les usines utilisent très fréquemment des systèmes d'aspiration de poussières dans leur processus de fabrication.

3. L'eau utilisée, puis rejetée doit être équipée d'une station d'épuration (STEP). Un traitement primaire élimine les matières en suspension (résidus de lavage, corps gras, huile), puis un traitement secondaire élimine les matières en solution (produits chimiques, métaux lourds). En réalité, seulement 65% des eaux usées passent en station d'épuration et le traitement secondaire n'est généralement pas mis en application bien souvent pour des raisons de coût.

4. Les déchets contenant des éléments nocifs doivent être récupérés et traités par des sociétés spécialisées (huiles, solvants, acides, piles, composants électroniques, tubes néon, ...). Une usine doit aussi trier ses déchets et favoriser le recyclage.

I.3.2. Pollution urbaine

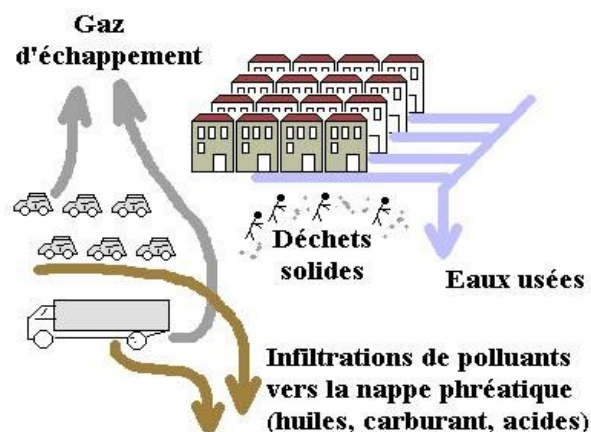


Figure 2. Cycle de la pollution urbaine [http://www.cotebleue.org/Images/pollindus]

1. Les gaz d'échappement contiennent des éléments toxiques : oxydes de carbone CO et CO₂, oxydes d'azote (NO, NO₂). Ce sont des gaz à effet de serre. L'utilisation de pots catalytiques permet de réduire ces émissions.

2. Les eaux usées transportent des corps en suspension et des corps en solution (produits ménagers). Les phosphates sont à l'origine de déséquilibres des écosystèmes en favorisant par excès le développement de certains végétaux indésirables. Ces végétaux provoquent le phénomène d'eutrophisation [2].

3. Les infiltrations qui ont pour origine essentiellement le ruissellement des eaux de pluie, entraînent vers les nappes phréatiques tous les produits tombés ou jetés sur le sol : huiles de vidange, acides de batteries, métaux lourds (piles, échappements) et autres produits chimiques.

4. Les déchets solides sont en quantité croissante et les centres d'enfouissement sont de plus en plus saturés. Certains déchets sont dangereux (piles, solvants...) et pas toujours réutilisables par recyclage.

I.3.3. Pollution biologique

Par définition, une pollution biologique est issue du milieu lui-même. C'est par le surdéveloppement de micro-organismes ou de végétaux micro ou macroscopiques qu'un déséquilibre du milieu environnant peut entraîner une mortalité élevée chez les autres organismes présents. Ce surdéveloppement est généralement la conséquence d'une action humaine. Cela peut se produire suite à des rejets excessifs de composés azotés ou phosphorés [3, 4].

I.3.4. Pollution agricole

1. Les engrais apportent aux végétaux cultivés les nutriments nécessaires à leur croissance. Les trois principaux sont : l'azote, le phosphore et le potassium [5] ;

2. Les pesticides sont des produits chimiques destinés à détruire les champignons (fongicides), les mauvaises herbes (herbicides), les vers de terre (nématocides) et insectes (insecticides) qui parasitent les cultures [6] ;

3. Le ruissellement des eaux de pluie ou d'arrosage drainent le sol et transportent vers les cours d'eau les produits de traitement des cultures (engrais et pesticides) [7] ;

4. Les infiltrations d'eau, de pluie ou d'arrosage, entraînent vers les nappes phréatiques les mêmes produits de traitement des cultures (engrais et pesticides) [8,9].

I.3.5. Pollution par les déchets solides

Les déchets solides sont divers dans leur type que dans leur origine parmi eux, ceux liés à la consommation domestique : papier, carton, plastique, pneus, verre [10].

I.4. Milieux pollués

I.4.1. L'air

L'air que nous respirons peut être contaminé par différents types de polluants (gaz, particules, produits chimiques...)[11].

Les gaz d'échappement libérés par les véhicules, les fumées noires des cheminées sortant des usines industrielles ou encore le smog, sont des polluants dits atmosphériques sont souvent diffus et sont plus délicats à réglementer efficacement [12,13].

La présence de ces impuretés dans l'air peut provoquer une gêne notable pour les personnes et un dommage aux biens. La pollution atmosphérique est donc fortement influencée par le climat et tout particulièrement par le vent, la température, l'humidité et la pression atmosphérique [14].

I.4.2. Sols et sous-sols

Les sols sont indispensables au développement de la vie et à la production de nourriture. Ils transforment et stockent tout ce qui s'y infiltre, ils sont donc très sensibles à la pollution. La pollution du sol peut être diffuse ou locale, d'origine industrielle (comme des métaux lourds provenant de déchets d'usine), agricole (suite à l'utilisation massive d'engrais ou de pesticides) et urbaine. Les résidus s'infiltrent dans le sol et le sous-sol, atteignant les nappes d'eau souterraine qui est employée pour l'usage domestique. [15].

I.4.3. L'eau

L'eau est le meilleur allié du corps humain, composant 60% de sa masse. Comme l'eau est essentielle à la vie, il est important qu'elle soit la plus propre possible.

On appelle pollution de l'eau toute dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles [16], qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques. Elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines.

Le milieu aquatique, dans son ensemble, est un système très complexe constituant le siège d'un grand nombre de réactions chimiques, physiques et biologiques. Ce système est, de manière générale une combinaison relationnelle avec l'ensemble des autres compartiments constituant le milieu naturel. À cause du cycle de l'eau, les écosystèmes aquatiques sont susceptibles d'être contaminés par des pollutions accidentelles ou chroniques [17].

Le milieu aquatique est donc, la cible de contamination par le rejet des effluents pollués (activités humaines, industrielles, urbaines ou agricoles), induisant différentes formes de pollution : pollution physique, chimique et biologique.

I.5. Caractéristiques des polluants

Ce sont l'effet, la cible et la dose qui déterminent la typologie d'un polluant, autant que la nature de la substance en cause. Parmi tous les polluants qui sont à l'origine d'une altération de la qualité du milieu, il faut annoter que certains d'entre eux sont beaucoup plus nocifs que d'autres.

Selon la taille ou l'importance de la dose posant problème on distingue :

- 1. Les micropolluants** sont des substances naturelles ou de synthèses, composés organiques ou métalliques, susceptibles d'entraîner des effets toxiques sur les organismes vivants et/ou les organismes aquatiques, même à des concentrations très faibles (de l'ordre du $\mu\text{g/l}$ ou du ng/l), en raison de leur persistance et de leur bioaccumulation [18]. On y trouve aussi bien des métaux, métalloïdes et éléments radioactifs (plomb, cadmium, mercure, arsenic, radon, uranium...) que des polluants organiques (pesticides, hydrocarbures, solvants, détergents, cosmétiques, etc.) ou des produits pharmaceutiques et perturbateurs endocriniens (bêtabloquants, antidépresseurs, analgésiques, antibiotiques, hormones...) [19]. Chez l'homme, les micropolluants peuvent provoquer des troubles respiratoires ou digestifs, des baisse de fertilité, des troubles hormonaux, des perturbations neurologiques, des affaiblissements de l'immunité et cancérogénèse chimique ;
- 2. Les macropolluants** sont des substances ou molécules de grande taille. Ils peuvent être présents naturellement dans l'environnement mais les activités humaines en accroissent les concentrations. Ils comprennent les matières en suspension, les matières organiques et les nutriments, comme l'azote et le phosphore.

Contrairement aux micropolluants, toxiques à très faibles doses, l'impact des macropolluants est visible à des concentrations significatives (de l'ordre du mg/L ou du g/L), ils présentent des effets néfastes que lorsque leur concentration dépasse le seuil d'acceptation du milieu récepteur.

I.6. Dépollution

La dépollution consiste principalement à atténuer la concentration en polluants au niveau d'un seuil ne représentant ni un risque pour la santé humaine ni un danger environnemental. La dépollution des sites est délicate puisque chaque site est spécifique.

En effet, chaque site est une combinaison unique de caractéristiques environnementales, de polluants et d'usages présents ou futurs.

Il conviendra donc, si nécessaire, de valider les options choisies par des essais d'orientation et d'évaluation ainsi que des études de dimensionnement plus détaillées. Par ailleurs, le traitement mis en œuvre est souvent une combinaison de temps, de coûts, d'efficacité et d'espace [20].

I.7. Techniques de dépollution

De façon générale, les techniques de dépollution sont nombreuses et variées mais peuvent être catégorisées en méthodes ex situ ou in situ. La stratégie de dépollution d'un site doit permettre et privilégier en première approche, la maîtrise de la source de pollution puis le transfert de pollution, traiter un maximum de substances et de diminuer au maximum les risques résiduels [21]. En complément, les techniques de traitement utilisent des méthodes physiques, chimiques et/ou biologiques [22] visant à concentrer, transformer voire éliminer les contaminants.

L'application de ces techniques dépend principalement du type de pollution (organique et/ou minérale) et des caractéristiques du polluant (accessibilité, biodégradabilité, persistance). Le choix du procédé de traitement dépend aussi des paramètres intrinsèques des techniques (spécificités de mise en œuvre, coût, rendement de dépollution) et des contraintes spécifiques au site à traiter. [23]

Il existe plusieurs types de techniques de dépollution pouvant être classées en fonction de leurs mises en œuvre :

- Le traitement hors site (ex situ) consiste à excaver ou à extraire le milieu pollué (déchet, sol, eau) et à l'évacuer vers un centre de traitement adapté ;
- Le traitement sur site (on site) consiste à excaver puis à traiter sur site, le milieu pollué ;
- Le traitement en place (in situ) consiste à dégrader, fixer ou extraire le polluant du milieu sans excavation ;
- Le confinement (in situ) consiste à empêcher ou à limiter la migration des polluants.

I.7.1. Classement des différentes techniques

Les différentes techniques de dépollution peuvent être classées en fonction de :

- La nature des procédés employés, à savoir : les procédés physiques, biologiques, thermiques et/ou chimiques ;
- Lieu de traitement, dont on distingue : traitements *ex situ*, traitements on site, *in situ* (ou en place) et confinement qui consiste à empêcher ou limiter la migration des polluants ;
- Devenir des polluants, reposant sur deux possibilités : (i) l'immobilisation qui conduit à la modification du comportement et la toxicité du polluant, (ii) la destruction (totale ou partielle) par les procédés chimiques, thermiques, physiques et biologiques précédemment cités.

Le choix de la technique repose sur la capacité, à traiter la source de pollution, à maîtriser les impacts et à protéger les cibles.

Le (tableau1), ci-dessous synthétise les techniques les plus souvent utilisées. [24]

Tableau 1. Techniques les plus courantes actuellement retenues [24]

Techniques	In situ	Ex situ ou on site
Méthodes physiques par évacuation de la pollution	<ul style="list-style-type: none"> • Ventilation de la zone non saturée • Extraction double phase • Barbotage in situ (ou injection et bullage d'air in situ) • Pompage et traitement • Pompage/écrémage 	<ul style="list-style-type: none"> • Excavation des sols • Tri granulométrique • Lavage à l'eau
Méthodes physiques par piégeage de la pollution	<ul style="list-style-type: none"> • Confinement par couverture étanchéification • Confinement vertical • Piège hydraulique ou confinement hydraulique • Solidification/stabilisation in situ 	<ul style="list-style-type: none"> • Encapsulation on site et élimination en centres de stockage des déchets • Solidification/stabilisation
Méthodes chimiques	<ul style="list-style-type: none"> • Lavage in situ • Oxydation chimique in situ • Réduction chimique in situ 	<ul style="list-style-type: none"> • Mise en solution et extraction chimiques • Oxydation et réduction chimiques
Méthodes thermiques	<ul style="list-style-type: none"> • Vitrifaction • Désorption thermique in situ 	<ul style="list-style-type: none"> • Incinération • Désorption thermique • Vitrifaction • Pyrolyse
Méthodes biologiques	<ul style="list-style-type: none"> • Biodégradation in situ dynamisée • Bioventing • Biosparging • Atténuation naturelle contrôlée • Phytoremédiation 	<ul style="list-style-type: none"> • Bioréacteur • Bioterre • Compostage • Landfarming
Autres	<ul style="list-style-type: none"> • Barrières perméables réactives • Electroremédiation 	

Suite tableau 1

<p>Traitement des rejets aqueux</p>		<ul style="list-style-type: none"> • Récupération des produits purs • Prétraitement des eaux souterraines • Stripping à l'air • Photo-oxydation sous UV • Adsorption • Bioréacteur (procédés intensifs) • Bioréacteurs (procédés extensifs) • Séparation par membrane • Oxydoréduction • Echange d'ions • Précipitation, coagulation-floculation, décantation • Filtration
<p>Traitement des rejets atmosphériques</p>		<ul style="list-style-type: none"> • Adsorption • Absorption (ou lavage) • Condensation • Procédés d'oxydation thermique • Photo-oxydation • Réduction thermique • Bioréacteurs • Méthodes de dépoussiérage

1.7.2. Techniques de dépollution des eaux contaminées

Etant donné le caractère hétérogène de la composition des rejets industriels en polluants, une chaîne de traitement qui garantit l'élimination de polluants par étapes successives est nécessaire.

En fonction de leur principe d'élimination, ces techniques peuvent être classées en trois principales familles : procédés physiques, procédés biologiques et procédés physico-chimiques.

1. Procédés biologiques

Ces procédés mettent à profit l'activité de certaines bactéries afin d'éliminer les polluants des eaux résiduaires. Ces microorganismes ne seront capables de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques ou de les minéraliser que lorsque ces molécules présentent un minimum de biodégradabilité et une faible toxicité. Les procédés biologiques diffèrent en fonction de la présence (aérobie) ou de l'absence (anaérobie) de l'oxygène. Le procédé le plus courant utilise les boues activées. Ce procédé est limité par le coût élevé de traitement de boue et son inefficacité vis-à-vis des effluents concentrés ou contenant des substances bio-résistantes.

2. Procédés physicochimiques

Il existe plusieurs procédés chimiques qui sont appliqués dans le traitement des eaux usées. Ces procédés peuvent à priori être classés en deux catégories :

- Les procédés basés sur des réactions physicochimiques telles que la coagulation [25,26], la précipitation et la complexation [27] ;
- Les procédés basés sur des réactions chimiques notamment la chloration [28], l’ozonation [29] et l’incinération. [30]

3. Procédés physiques

Dans le domaine de traitement des eaux ou d’élimination des polluants, plusieurs procédés physiques sont largement employés. Ces procédés sont basés sur la séparation d’un ou plusieurs composés de l’effluent et sont le plus souvent utilisés en tant que pré ou post-traitement. Il est à noter que dans cette séparation, le polluant passe d’une phase à une autre phase. Ces procédés incluent : la filtration sur membrane [31], le stripping [32,33], coagulation-floculation [34] et l’adsorption [35,36].

Toutefois, l’application de l’adsorption, au cours des dernières décennies, a progressivement fait sa preuve dans l’élimination des polluants métalliques puisque, la convergence vers l’amélioration des capacités d’adsorption de supports solides, a dopé un grand nombre de travaux de recherche. C’est une méthode rapide pour tous types de traitements des eaux usées, car dans ce processus, l’adsorbant peut être réutilisé et la récupération des métaux est possible [37,38].

1.8. Conclusion

À travers ce chapitre introductif, nous pouvons retenir que la pollution est un phénomène ayant des origines humaines [39,40] et naturelles [41,42]. Par ailleurs, ce phénomène présente de nombreux dangers pour l’environnement et l’être vivant et dont les conséquences pourraient s’avérer très grave [43]. Plusieurs techniques de dépollution sont développées. Elles sont distinctes les unes des autres impliquant, par exemple, l’adsorption, l’électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d’ions, l’extraction liquide-liquide, etc.

Parmi ces techniques, l’adsorption est à la base de la plupart des processus à l’interface solide- solution [44,45]. Néanmoins sa performance dépend de la nature du support utilisé comme adsorbant, surtout son coût, sa disponibilité et sa régénération.

Références bibliographiques

- [1] Adapté de la définition de l'OCDE, Transboundary transfer of potentially hazardous substances. Head of Publications, OECD. Paris, 1974.
- [2] K-K.Vass, M-K.Mukhopadhyay, K.Mitra, H-C.Joshi. «Respiratory stresses in fishes exposed to paper and pulp wastewater» *Environment and Ecology*, (1996):895-897.
- [3] V-H.Smith. «Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem» *Environmental Science and Pollution Research*, (2003): 126-139.
- [4] R-O.Carey, K-W. Migliaccio. «Contribution of wastewater treatment plant effluents to nutrient dynamics in aquatic systems» a review. *Environmental Management*, (2009) : 205-217.
- [5] S.Houot, M-N.Pons, M.Pradel. «Recyclage de déchets organiques en agriculture : effets agronomiques et environnementaux de leur épandage» Versailles : Quae, 2016.
- [6] J-M.Cruz. « Etude de la contamination par les pesticides des milieux eau, air et sols : développement de nouveaux outils et application à l'estuaire de la Gironde» Thèse de Doctorat. Bordeaux : Université de Bordeaux, 2015.
- [7] E.Barriuso, R.Calvet, M.Schiavon, G.Soulas. «Les pesticides et les polluants organiques du sol : transformations et dissipation» *Etude et gestion des sols*(1996) :279-295.
- [8] B.Lennartz, S.Kamra, S.Meyer-Windel. «Field scale variability of solute transport parameters and related soils properties» *Hydrology and earth system Sciences* (1997) :801-811.
- [9] X.Louchard, M.Voltz, P.Andrieux, R.Moussa. « Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a Mediterranean vineyard area» *Journal of Environmental Quality* (2001) :982-990.
- [10] S.Kalloum. «Etude des paramètres physico-chimiques de la digestion anaérobie des déchets organiques» Thèse de Doctorat. Mostaganem : Université Abdelhamid Ibn Badis, 2012.
- [11] E.Koller. «Traitement des déchets industriels : Eau-Air -Déchets- Sol- Boues» Paris : Dunod, 2009.
- [12] B.Brunekreef, S-T.Holgate. « Air pollution and health» *Lancet* (2002) : 1233-1242.
- [13] N.Kunzli, R.Kaiser, S.Medina. « Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution» *Lancet* (2000) :795-801.
- [14] C.Fortin. «Changements climatiques et risques pour la santé» *Bulletin d'information en santé environnementale*, (2001) : 1- 4.

- [15]<https://junior.universalis.fr/pollution-des-eaux> encyclopedie, 2020.
- [16]C.Bliefert, R.Perraud. «Chimie de l'environnement : Air, Eau, Sols, Déchets» Paris : Deboeck Université, 2001.
- [17]C.Chouteau. « Développement d'un biocapteur conductimétrique bienzymatique à cellules algales». Thèse de Doctorat. Lyon : Ecole de (Chimie, Procédés, Environnement), 2004.
- [18]M-F.Schenk, A-JH.Van-Vliet, M-J-M.Smulders, L-J-W-J.Gilissen. «Strategies for prevention and mitigation of hay fever "Allergy matters: new approaches to allergy prevention and management» *Experimental Plant Sciences*, (2006): 131-143.
- [19]C.Heitz, M.Pierrette, R.Barbier. « Les micropolluants d'origine domestique dans l'eau : enquête sur la représentation d'une nouvelle menace », *Vertigo, Sciences de l'environnement*, 2017.
- [20]S.Guelton. «Les enjeux financiers de la dépollution des anciens sites industriels» *Revue de géographie de Lyon* (1999) : 233-241.
- [21]P. Bardos. «Progrès dans l'assainissement durable» *Journal de remédiation* (2014) : 23-32.
- [22]S.Gan, E-V.Lau, H-K.Ng. « Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) » *Journal of Hazardous materials*, (2009):532-549.
- [23]C.Colombano, A. Saada, V.Guerin, P.Bataillard, G.Bellenfant, S.Beranger, D.Hube, C.Blanc, C.Zornig, I. Girardeau. «Quelles techniques pour quels traitements - Analyses coûts-bénéfices» *Le rapport final BRGM/RP-58609-FR*, (2010) : 1-150.
- [24]D.Edwards, G.Pahlen, C.Bertram, P.Nathanail. «Best Practice Guidance for Sustainable Brownfield Regeneration, Regeneration of European Sites and Cities and Urban Environments» Londres: Land Quality Press, 2005.
- [25]A-K.Verma, R-R. Dash, P-A.Bhunia. «A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters» *Journal of Environmental Management* (2012):154-168.
- [26]I.Ciabatti, F.Tognotti, L. Lombardi. « Treatment and reuse of dyeing effluents by potassium ferrate» *Desalination* (2010): 222-228.
- [27]R.Dhankhar, A. Hooda. « Fungal biosorption an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions» A review. *Environmental Technology* (2011):467-491.

- [28]J.Kim, Y.Chung, D.Shin, M.Kim, Y.Lee, Y.Lim, D.Lee. «Chlorination by-products in surface water treatment process» *Desalination*, (2003): 1-9.
- [29]P.Xu, M-L.Janex, P.Savoye, A.Cockx, V.Lazarov. « Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design» *Water Research* (2002):1043-1055.
- [30]E-G.Knox. «Childhood cancers, birthplaces, incinerators and landfill »*Journal of Epidemiology* (2000): 391-397.
- [31]I.Chang, S.Kim. «Wastewater treatment using membrane filtration-effect of biosolids concentration on cake resistance» *Process Biochemistry* (2005): 1307-1314.
- [32]K-C.Tsai, S-E.Shelby, M.Ziegler, A-E. Slesinger. «Air and steam stripping of high-strength ammonia wastes, Proceedings »36th Industrial Waste Conference. (1981):924-933.
- [33]J-C.Huang, C.Shang. L.Wang, Y-T. Hung, N. Shammass « Air Stripping. Advanced Physicochemical Treatment Processes » Humana Press (2006): 47-79.
- [34]S.Papic, N.Koprivanac, A-L-C.Bozic. «Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant»*Society of Dyers and Colourists Journal* (2000): 352-358.
- [35]S.Baup, C.Jaffre, D.Wolbert, A.Laplanche. « Adsorption of Pesticides onto Granular Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments» *Adsorption Science and Technology* (2000): 219-228.
- [36]C.Namasivayam, D.Kavitha. « Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon coir pith, an agricultural solid waste» *Dyes and Pigments* (2004): 47-58.
- [37]M-A.Barakat. «New trends in removing heavy metals from industrial wastewater». *Arab Journal Chemical* (2011):361-377.
- [38]F.Fu, Q.Wang. «Removal of heavy metal ions from wastewaters» *Journal of Environmental Management* (2011):407-418.
- [39]O.Singh, S.Labana, G.Pandey. « Phytoremediation: an overview of metallic ion decontamination from soil» *Applied Microbiology and Biotechnology* (2003):405-412.
- [40]T-M-D.Huynh. « Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/ microflore tellurique» Thèse de Doctorat. Paris : Université Paris Est, 2009.
- [41]P.Bourrelier, J.Berthelin. « Contamination des sols par les éléments traces : les risques et leur gestion» Paris : Lavoisier, 1998.
- [42]O-R.Mouloubou. « Développements spectroscopiques pour l'étude de la matière organique du sol dans des extraits liquides, avec étude de son impact sur le comportement des métaux : application à un sol agricole amendé par du compost». Thèse de Doctorat. Marseille : Université Aix-Marseille, 2015.

[43]R.Molders, L. Bervoets, V.Wepener, R. Blust. «A conceptual framework for using mussels as biomonitors in whole effluent toxicity» Human and ecological risk assessment (2003): 741-760.

[44]L.Sigg, W.Stumm, P. Behra. « Chimie des milieux aquatiques» Paris : Dunod, 2014.

[45]B-J.Alloway. « Métaux lourds dans les sols» Londres: Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, 1995.

CHAPITRE II

MÉTAUX LOURDS ET PROCÉDÉS DE SÉPARATION

Les métaux lourds sont des polluants d'origine inorganique avec des poids atomiques d'environ 63,5 à 200,6 g/mole [1,3]. Cependant, leur toxicité entraîne, dans les écosystèmes, l'altération de toute forme de faune et de flore. Ils engendrent également des problèmes de santé pour les êtres humains, les animaux et les plantes [4,6]. La plupart des métaux lourds sont non biodégradables, en revanche, les différents états d'oxydation, conformations, complexes ou formes transitoires représentent des espèces chimiques distinctes d'un élément et jouent un rôle majeur sur leur biodisponibilité. Certains éléments traces métalliques (ETM), sont plus facilement assimilables par les organismes que d'autres et, sont essentiels pour les plantes et les organismes hétérotrophes dans le sol par exemple le chrome et le cadmium occupent une fonction vitale contribuant par absorption, à la croissance des algues [7]

La principale source de ces éléments, est le rejet des effluents générés par plusieurs activités industrielles dont notamment, la fabrication des batteries, dépôt électrolytique, pigmentation et métallurgie [8].

La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer. Il a été donc nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. À cet effet, des législations de plus en plus rigoureuses sont imposées, impliquant le développement de procédés d'épuration efficaces, afin d'éliminer ces métaux lourds dans les effluents industriels.

II.1. Forme des métaux lourds dans les eaux

La composition des eaux usées est très hétérogène. Ces eaux renferment de nombreuses substances organiques ou minérales qui se trouvent en suspension ou dissoutes. Les métaux lourds dans les eaux peuvent être présents sous les formes : colloïdale, soluble, ou en suspension. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption. Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. [9]

C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous et température).

Le (tableau 2), affiche les différentes formes des métaux considérés pour notre étude dans les eaux [10, 11].

Tableau 2. Forme du chrome et du cadmium dans les eaux [10,11]

Métaux lourds	Forme des métaux en eau	
Chrome	Cr en suspension [$\text{Cr}(\text{OH})_3$]	
	Cr dissous	$-\text{Cr}^{+6}$
		$-\text{Cr}^{+3}$
Cadmium	Cd en suspension avec des molécules organiques : acides humiques, lipides et polysaccharides	
	Cd dissous	-Sous forme ionique
		-Sous forme complexe

II.1.1 Le chrome

Le chrome métallique fut découvert en 1797 par Nicolas Louis Vauquelin, qui l'isola l'année suivante. Le nom «chrome» vient du grec *chroma* signifiant « couleur » car les composés du chrome sont extrêmement colorés. Il ne se trouve pas à l'état natif, il est présent principalement, dans les minerais sous la forme de chromate de fer ou chromite (FeCr_2O_4) ou (MgCr_2O_4) qui est le minéral porteur de chrome extrait [12]. C'est un élément métallique naturel de la croûte terrestre, seuls les composés trivalents (chrome III) et hexavalents (chrome VI) sont retrouvés de manière significative dans l'environnement. Aussi, le terme « chrome total » désignera l'ensemble des composés trivalents et hexavalents [13].

II.1.2. Généralités élémentaires

Le chrome se présente sous la forme d'un métal gris lustré et dur. Sa principale particularité est de résister au ternissement et à la corrosion. Il appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI_B), et comme tous les éléments de transition le chrome forme de nombreux complexes colorés.

Le chrome existe sous plusieurs états d'oxydation, de -2 à +6, dont 0 (Cr^0) correspondant à la forme métallique et dont lesquels, le chrome hexavalent est particulièrement oxydant tandis que le chrome (III) est un réducteur.

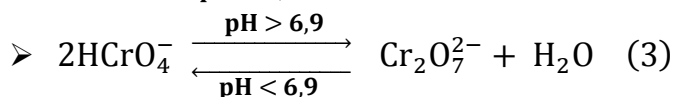
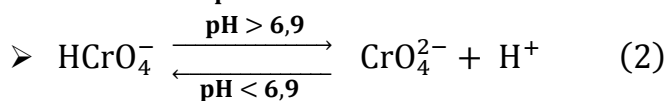
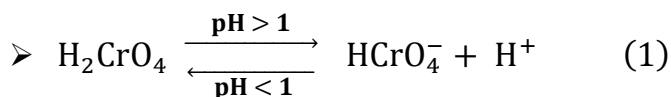
Les principales propriétés physicochimiques sont regroupées dans le (tableau 3).

Tableau 3. Diverses propriétés physicochimiques du chrome [14]

Symbole	Cr
Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Isotopes stables	5
Rayon atomique (Van der Waals)	1,27Å
Rayon ionique	0,61Å
Électronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7190 kg.m ⁻³ à 293 K
Volume molaire	7,23×10 ⁻⁶ m ³ mol ⁻¹
Température de Fusion	2148 K
Température d'ébullition	2944 K
Énergie de première ionisation	651,1 Kj.mol ⁻¹
Énergie de fusion	16,9 Kj.mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	344,3 Kj.mol ⁻¹
Pression de vapeur	990 Pa à 2129,85 K

II.1.3. Spéciation du Chrome

La spéciation du chrome dépend de plusieurs paramètres tels que le pH du milieu, la concentration et la présence de ligands. Le chrome se trouve essentiellement dans les eaux naturelles sous forme d'acide chromique H_2CrO_4 qui se dissocie sous forme ionique (HCrO_4^- et CrO_4^{2-}). Cet acide, existe dans des domaines de très faible pH (<1). Les équilibres suivants (1), (2) et (3) montrent la prédominance des différentes formes en fonction du pH [15] :



Le chrome se dissout dans les acides halogénohydriques, en particulier l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide fluorhydrique... Il se dissout lentement dans l'acide sulfurique.

L'acide nitrique et l'eau régale et les acides oxydants, restent sans action, ainsi que les solutions alcalines en particulier, à des temps d'exposition assez brefs et à froid. Les bases fortes transforment lentement le chrome en ions chromites CrO_2^- , parfois mieux décrits sous une forme dihydratée $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$.

Le chrome métal réducteur réagit le plus souvent avec la plupart des non-métaux à températures élevées. Il brûle facilement dans le gaz chlore, en laissant un dépôt de chlorure de chrome violet.

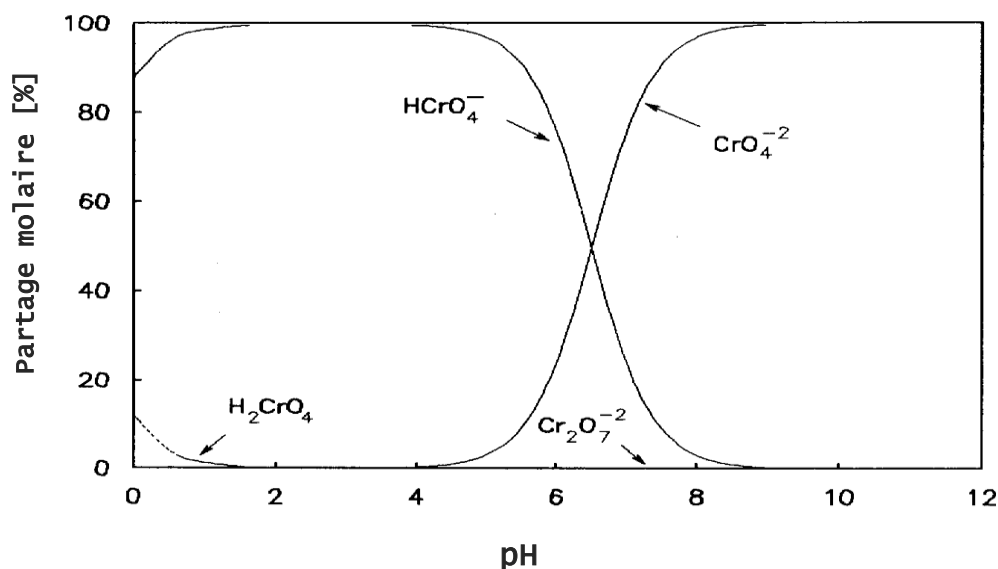


Figure 3. Diagramme de prédominance des complexes de Cr(VI) en fonction du pH [16]

La (figure 3), montre que l'acide chromique (H_2CrO_4) existe seulement dans des solutions de pH inférieur à 1, les ions (HCrO_4^-) et ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) prédominent dans un domaine de pH compris entre 1 et 6,9, les deux espèces coexistent dans le même domaine.

À des pH supérieurs à 8, le Cr(VI) demeure seulement sous la forme des ions chromate (CrO_4^{2-}).

Le chrome peut exister dans neuf états d'oxydation différents : de -II à +VI. Les plus importants sont les composés de l'état +II (chromeux), de l'état +III (chromiques) et de l'état +VI (chromates). L'état +II est basique, l'état +III est amphotère et l'état +VI est acide. Les composés du Cr (V) sont instables, alors que les composés des états d'oxydation (-II), (-I), (0), (+I) et (+IV) sont rares. Cependant seuls les états d'oxydation les plus stables (+III et +VI) sont présents dans l'environnement [17].

II.1.4. Présence et sources d'émission

Le chrome peut être présent en forte quantité de manière naturelle suite à l'altération des sédiments riches en ETM, mais également suite aux activités anthropiques comme la prospection minière, le traitement du bois, la métallurgie, la chimie (catalyseur), l'industrie (tannerie, chromage) ou dans certains déchets industriels [18,19].

En conséquence, les quantités de chrome détectées dans l'hydrosphère, la pédosphère, l'atmosphère et la biosphère sont liées pour l'essentiel à des émissions d'origine industrielle notamment, l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon. Les déchets contenant du chrome sont considérés comme problématiques en raison de leur comportement dans les couches profondes du sol lorsqu'ils sont stockés dans des décharges.

II.1.5. Domaine d'application du chrome

L'utilisation principale du chrome est dans la production de l'acier inoxydable, qui est un alliage acier-chrome. C'est la présence du chrome dans l'alliage qui le rend résistant à l'oxydation. L'acier inoxydable est utilisé dans une grande variété de produits d'usage domestique (casserolles, ustensiles, appareils électroménagers) et industriel (machinerie, contenants, tuyaux). Le chrome dur est utilisé pratiquement, dans tous les secteurs d'activités industrielles : automobile, sidérurgie, mécanique, agroalimentaire, aéronautique, hydraulique, imprimerie, verrerie, fonderie, travaux publics, métallurgie, recyclage de déchets industriels, papeterie, pneumatique, textile, plasturgie, outillage et domaine médical [20].

Le (tableau 4), présente les différentes utilisations industrielles des composés de Cr(VI).

Tableau 4. Quelques utilisations industrielles des composés du chrome (VI) [21]

Nom du composé	Utilisation
Chromate de barium (BaCrO ₄)	Pyrotechnie, batteries à haute température
Chromate de cadmium (CdCrO ₄)	Catalyseurs, pigments
Dichromate de cadmium (CdCr ₂ O ₇ .H ₂ O)	Finissage de métaux
Chromate de calcium (CaCrO ₄)	Inhibiteurs de corrosion, batteries à haute température
Dichromate de cuivre (CuCr ₂ O ₇ .H ₂ O)	Produits de préservation du bois, catalyseurs
Chromate de magnésium (MgCrO ₄ .5H ₂ O)	Inhibiteurs de corrosion dans les turbines à gaz, matériaux réfractaires
Chromate de mercure (HgCrO ₄)	Élaboration des antifouling (antisalissure)

II.1.6. Toxicologie et écotoxicologie du chrome

Le chrome hexavalent, de par son potentiel d'oxydation, sa solubilité élevée et sa mobilité importante, se retrouve en interaction avec beaucoup de membrane des organismes vivants, ainsi que dans l'environnement [22]. Sa toxicité dépend fortement de sa forme chimique (particule, nanoparticule, ion, oxyde, hydroxyde, ...), sous sa forme trivalente (chrome III), est un micronutriment essentiel. En revanche, le chrome VI sous forme ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- et CrO_4^{2-}) est fortement toxique ; son inhalation et ingestion provoquent des troubles sur la santé humaine comme les inflammations des muqueuses et des ulcères. Une exposition prolongée aux espèces métalliques pourrait provoquer des allergies cutanées et le cancer chez les êtres humains [23].

Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous formes de chrome (III) et de chrome (VI). Dans le milieu aquatique, le chrome peut provenir de l'érosion des sols ou de dépôts atmosphériques. Les principales sources de contamination anthropique des eaux en chrome (III) et en chrome (VI) sont les eaux usées d'origines urbaines et les rejets des eaux de rinçage des usines de chromage, les boues de station d'épuration et les lixiviats provenant d'installations de traitement des déchets [24].

II.1.7. Les normes en vigueur

Conformément à la législation en vigueur, la teneur des eaux de boisson en chrome est limitée à 50 microgrammes par litre (50µg/L), proposée par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) pour le chrome VI [25].

Pour des considérations sanitaires, cette valeur a été étendue au chrome total en raison des difficultés d'analyse du chrome VI. Dans la quatrième édition des lignes directrices pour la qualité des "EDCH" (eaux destinées à la consommation humaine), l'OMS indique que cette valeur est provisoire en raison d'incertitudes sur les données de toxicité.

Selon les normes des services concernés algériens, la réglementation relative aux rejets d'effluents, a fixé une valeur maximale de 0,1 mg/L pour le Cr(VI) à pH entre 5,5 et 8,5 sous une température de 30°C [26].

II.2. Le cadmium

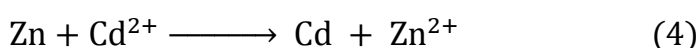
Le cadmium fut découvert en 1808 par Magnus Martin af Pontin, mais c'est en 1817 que l'Allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois. Le nom de cadmium vient du latin *cadmia*, son extraction provenait d'un minerai situé près de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos, et dont la citadelle porte le nom de *kadmeia*, en français Cadmée.

II.2.1. Généralités

Le cadmium est un métal blanc argenté, brillant mais qui se ternit, ayant des propriétés physiques proches de celles du zinc. Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique ce qui en fait, un revêtement de protection pour les métaux ferreux. Il se trouve souvent associé dans les roches aux éléments du même groupe, comme le zinc et le mercure, on le rencontre en général, à l'état de sulfure *greenockite*, présent comme impureté dans le minerai de zinc appelé sphalérite "ZnS", son extraction est rentable seulement lorsqu'on grille ce minerai ou qu'on traite d'autres minerais métalliques non ferreux comme ceux du plomb et de cuivre [27, 28].

II.2.2. Propriétés chimiques et physiques

La chimie du cadmium a beaucoup de similitude avec le zinc, et dans une moindre mesure, avec celle du plomb. Le zinc délocalise le cadmium de ses sels, suivant la réaction(4) :



Où l'ion cadmium divalent est déplacé par le zinc métallique en solution.

Les sels de cadmium (II) sont moins hydratés que les sels de zinc, l'ion cadmium, comme l'ion mercurique, forme de nombreux complexes en solution aqueuse. Les halogénures de cadmium sont aussi moins ionisables, et, mis à part le fluorure de cadmium à structure ionique, ils peuvent former plus facilement des complexes en solution.

Le cadmium est un métal de transition (tableau 5), dont le nombre d'oxydation est souvent «II», appartenant au groupe II_B, il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre "CdO". Ces oxydes ainsi que les sulfures de cadmium "CdS" sont légèrement solubles dans l'eau [29].

Le cadmium réagit avec les acides et les bases, il est soluble dans l'acide nitrique dilué, dans l'acide chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds, tandis que l'hydroxyde du cadmium "Cd(OH)₂" est insoluble dans l'eau, il conduit à la précipitation du cadmium en solution aqueuse à pH alcalin.

Tableau 5. Les propriétés physicochimiques du métal (inspiré du rapport (INRA)[30]

Symbole	Cd
Numéro atomique	48
Masse atomique	112,411 g/mol
Configuration électronique	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²
Isotopes stables	8
Rayon atomique (Van der Waals)	1,58 Å
Rayon ionique	0,097 Å
Électronégativité de Pauling	1,69
Masse volumique	8650 kg/m ³ à 293 K
Volume molaire	13.10 ⁻³ m ³ /mol
Température de Fusion	594,22 K
Température d'ébullition	1040 K
Énergie de première ionisation	867,8 kJ/mol
Énergie de fusion	6,192 kJ/mol
Énergie de vaporisation	100 kJ/mol
Pression de vapeur	14,8 Pa à 597 K

II.2.3. Comportement du cadmium dans l'eau

Le cadmium est un élément non conservatif, il est présent en milieu aqueux sous diverses formes physiques (dissoute, colloïdale et particulaire) et sous différentes formes chimiques (minérale ou organique).

Un ensemble de paramètres physico-chimiques du milieu (salinité, pH, potentiel d'oxydoréduction...) gouvernent les transformations du cadmium et modifient la spéciation du métal [31], c'est à dire qu'ils influent sur la répartition des différentes formes chimiques du métal.

À titre d'indication, le chlorure, le nitrate et le sulfate de cadmium sont solubles dans l'eau, par contre les sulfures et l'oxyde de cadmium sont pratiquement insolubles.

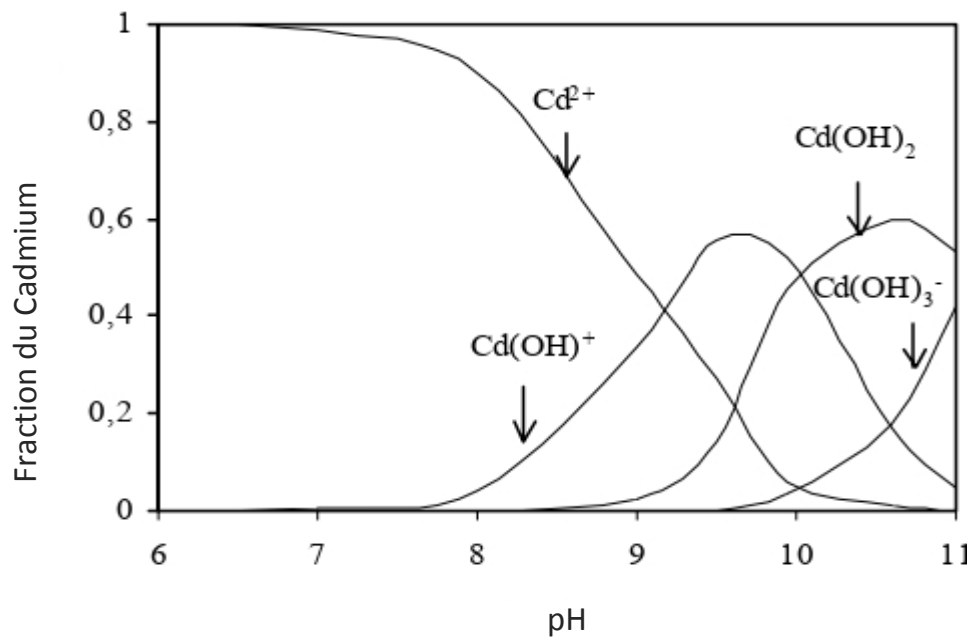
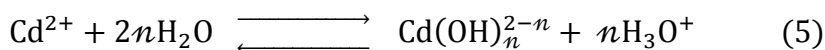


Figure 4. Diagramme des espèces aqueuses de cadmium en fonction du pH [32]

La solubilité et la précipitation des espèces métalliques sont contrôlées par le pH. L'hydrolyse des ions Cd(II) peut être représentée par la réaction (5) suivante :



Diverses espèces de cadmium peuvent se former en fonction du pH (figure 4). L'étendue de l'hydrolyse des ions Cd(II) peut subsister jusqu'à un pH d'environ 7,5. La concentration de Cd(OH)^+ atteint un maximum à une valeur de pH égale à 9,5. À des valeurs de pH > 8,0, la précipitation des ions Cd(II) a lieu sous forme de Cd(OH)_2 . [33]

II.2.4. Occurrence du cadmium dans l'environnement

Le cadmium est un élément assez rare, il est réparti uniformément dans la croûte terrestre, où sa concentration moyenne serait de 0,15 à 0,2 mg/Kg [34].

On le trouve sous forme de divers composés minéraux et de complexes des chélateurs naturels. Les processus naturels d'érosion et d'altération de la roche mère, ainsi que le transport par les fleuves et dans l'air des particules, contribuent au cycle naturel du cadmium. Le volcanisme de surface et sous-marin, participe également, à l'insertion du cadmium dans l'environnement sans oublier l'important supplément du cadmium apporté par l'activité humaine comme les déchets industriels en particulier, de fonderies, d'établissements de raffinage et à la lixiviation de décharges. [35]

II.2.5. Utilisation du cadmium et sources d'émission

Le cadmium sert en électroplastie pour la protection d'autres métaux ou alliage comme revêtement métallique anticorrosion maritime et aérospatiaux. Il est largement employé dans la fabrication d'alliage à bas point de fusion, la production de batteries rechargeables et certains composants électroniques et optiques. Le taux d'utilisation du cadmium des secteurs industriels est rapporté dans le (tableau 6).

Tableau 6. Domaines utilisateurs du cadmium et les pourcentages d'utilisation [36]

Domaine d'utilisation	Pourcentage d'utilisation [%]
Couches protectrices	29
Piles	29
Pigments (peintures)	24
Stabilisateurs	12
Alliages et autres	6

Le cadmium est émis majoritairement par l'industrie manufacturière et dans une moindre mesure par les usines d'incinération des ordures ménagères avec récupération d'énergie ainsi que dans le secteur agricole [37,38].

II.2.6. Impact du cadmium sur l'environnement et la santé humaine

Le cadmium est l'un des métaux les plus toxiques sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques). Actuellement, il ne présente aucun effet bénéfique connu dans le corps humain ou généralement, chez le règne animal [39]. Sa présence dans les sols, peut être extrêmement dangereuse, car la consommation du cadmium par les plantes provoque un risque potentiel pour la nourriture des animaux qui en dépendent pour survivre [40].

Dans les écosystèmes aquatiques le cadmium peut être bioaccumulé dans les moules, crevettes, les langoustines et les poissons. Les principales causes d'exposition au cadmium sont l'alimentation et le tabagisme. Une exposition prolongée chez l'homme peut endommager les poumons, provoquer des diarrhées, douleurs d'estomac et vomissement importants, des problèmes au niveau du système immunitaire, des sésordres psychologique, et probablement l'altération de l'ADN ou le développement de cancer. [41]

II.2.7. Norme admissible

Selon les normes recommandées par l'organisation mondiale de la santé, la concentration maximale du cadmium dans l'eau potable est de 3 µg/L [27]. Selon les normes des services concernés algériens, la réglementation relative aux rejets d'effluents, a fixé une valeur maximale de 0,2 mg/L pour le cadmium à pH entre 5,5 et 8,5 sous une température de 30°C [28].

Le (tableau 7), représente quelques normes de rejet, à titre indicatif, des eaux résiduaires de l'activité du traitement de surface dans quelques pays industrialisés et en Algérie.

Tableau 7. Teneurs plafonnées des éléments métalliques Cr(VI) et Cd(II) des rejets dans l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie [42,43]

Éléments	Concentration maximale en (mg/L)						
	France	Allemagne	Angleterre	Suisse	Etats-unis	Japon	Algérie
Cadmium II	0,2	3	0,2 à 2	0,2	1,2	0,1	0,2
Chrome VI	0,1	0,5	-	0,1	-	0,5	0,1

II.3. Procédés d'épuration d'effluents aqueux chargés en métaux lourds

Pour résoudre le problème de la pollution des eaux par les métaux lourds, plusieurs procédés de traitement ont été développés. Cependant, ces procédés sont distincts les uns des autres impliquant, les procédés de précipitation et coprecipitation, la coagulation-floculation, l'extraction par solvant, l'échange d'ions, les procédés membranaires et l'adsorption.

Néanmoins, l'adsorption demeure une méthode fiable, elle constitue une opération technique efficace en matière d'enlèvement des composés toxiques et non biodégradables tels que les métaux lourds des eaux usées [44].

En effet, l'adsorption des métaux sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement [45], ajouté à cela la facilité de sa mise en œuvre et au faible coût comparée à d'autres techniques de traitement, particulièrement si l'adsorbant est naturel, peu onéreux et disponible [46].

Des chercheurs ont ainsi montré qu'une grande variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique dispose de l'aptitude à fixer des quantités importantes en polluants inorganiques présents dans l'eau [47], ce qui a constitué en ce sens, le point de départ de nombreuses prospections ces dernières années.

II.4. Bases théoriques de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, définie comme le transfert, par réaction physico-chimique, de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) [48] chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide qui résulte de l'existence de forces attractives non compensées sur la surface, où une substance (soluté ou adsorbat) présente dans une solution est extraite de la phase liquide et concentrée sur la surface d'un matériau solide (ou adsorbant). En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité.

Le procédé de séparation par adsorption est largement utilisé dans les filières de traitement des eaux, la dépollution et la purification dans des domaines très variés, telles que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, les applications environnementales et pharmaceutiques. À l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [49].

II.4.1. Mécanismes d'adsorption

Avant son adsorption, l'interaction du soluté (molécules organiques ou inorganiques) avec le solide va passer principalement par quatre étapes : (i) diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ; (ii) diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ; (iii) transfert intragranulaire, souvent dit intraparticulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) et ; (iv) adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. [50]

La (figure 5), illustre les différents compartiments dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques susceptibles d'interagir avec un matériau solide (adsorbant).

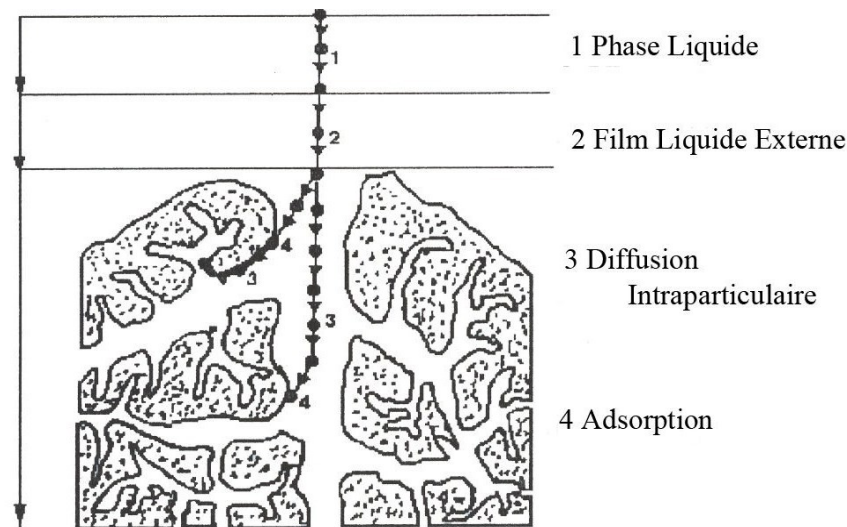


Figure 5. Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [51]

II.4.2. Processus d'adsorption

Le processus d'adsorption est généralement dû à plusieurs forces physico-chimiques qui se produisent à l'interface solide-liquide tels que : [52,53]

1. **Les forces de London Van der Waals** : forces attractives dipôle-dipôle, des interactions dipolaires entre le solvant, les solutés, et les surfaces solides. Il s'agit de forces électrostatiques dues aux mouvements des électrons qui changent d'orbitales atomiques. Ce type d'attraction a une grande importance pour l'adsorption des espèces organiques.
2. **Les forces coulombiennes** : forces électrostatiques qui se produisent entre une surface chargée et une espèce de charge opposée. La charge de surface peut être le résultat d'une substitution isomorphique ou d'une protonation ou déprotonation des groupes fonctionnels de surface sous l'effet du pH. Ce genre de forces se manifeste essentiellement, dans le cas de l'adsorption des ions inorganiques et des molécules organiques ionisées.

3. **Les liaisons hydrogène** : liaisons électrostatiques intermoléculaires qui s'établissent entre les atomes possédant un ou plusieurs doublets électroniques libres (essentiellement l'oxygène, l'azote ou le soufre) et un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (tel que N ou O). Les polluants possédant des fonctions oxygénées (carboxylique, hydroxylique ou cétonique) ou des groupements fonctionnels azotés sont concernés par ce type de liaison, les énergies de liaison mises en jeu sont comprises entre 2 et 63 kJ.mol⁻¹.
4. **Les interactions hydrophobes** : ce type d'effet concerne les molécules non polaires. La nature exacte de l'adsorption par ce type d'interaction reste incertaine. Il y a des chercheurs qui proposent que les molécules apolaires occupent les sites hydrophobes de la surface sans aucune compétition avec les molécules d'eau. D'autres pensent qu'il s'agit d'une simple partition. Les composés apolaires ont tendance à diffuser de la phase aqueuse vers les sites hydrophobes de la surface des adsorbants.

II.4.3. Nature de l'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [50]. Le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide n'est autre que la transition de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides.

L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, accompagnées avec des énergies très variables selon la nature de ces interactions.

Par rapport à la grandeur des énergies mises en jeu, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés en deux catégories, selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [54].

1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique est un processus qui conduit à la formation d'une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant du même type de celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. [55]

Cette adsorption se caractérise par une chaleur importante, généralement comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [56,57]. La valeur de la chaleur d'adsorption peut être considérée comme une mesure quantitative de la « force d'adsorption » c'est-à-dire de la stabilité des liaisons qui se forment entre la surface du solide et les molécules adsorbées. Dans l'adsorption chimique les atomes des agents actifs (solide) superficiels adsorbent une molécule susceptible de donner lieu, en surface, à une réaction complète conduisant à la formation d'une monocouche. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption. Contrairement à l'adsorption physique, la chimisorption est irréversible puisque les énergies mises en jeu sont importantes.

La chimisorption implique un réarrangement d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide qui interagissent avec pour conséquence la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électrons. Elle requiert, comme beaucoup de processus chimiques, une énergie d'activation qui ralentit le processus.

2. Adsorption physique (ou physisorption)

À l'opposé de la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des énergies d'adsorption faibles inférieures à 20 Kcal/mole [56,57]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [58,59]. La physisorption est rapide, réversible [60] et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. Il est à noter aussi, lors de l'adsorption physique, que la capacité d'échange cationique "CEC" [méq/100g] indique l'aptitude d'un matériau à un pH donné, à retenir les cations dissous et à raisonner leur mobilité [61].

La physisorption est causée par des forces d'interaction moléculaire, qui ont pour origine les attractions (les forces polaires) se manifestant entre les dipôles instantanés et induits, lors du rapprochement des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide. Pour cette raison l'adsorption physique est appelée adsorption de Van der Waals. L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation.

II.4.4. Facteurs influençant l'équilibre du processus d'adsorption

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière à savoir, le solvant et le soluté affiche une tendance à l'adsorption au niveau de la surface du solide. Cette situation engendre une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. L'effet solvant a été mis en évidence par plusieurs travaux [62,63].

L'équilibre d'adsorption est un système constitué de trois composants : l'adsorbant, l'adsorbat et le solvant approprié. Cet équilibre est fonction de nombreux paramètres qui peuvent affecter la capacité d'adsorption d'un matériau [64,65] tels que :

- Les paramètres liés à l'adsorbat à savoir la solubilité, la polarité, poids et taille des molécules ;
- Les paramètres liés à l'adsorbant : la concentration en solution, la nature du précurseur, type d'activation (porosité, fonction de surface), etc ;
- Les paramètres liés aux caractéristiques de la phase liquide, y compris le pH de la solution, concentration initiale du soluté dans la solution, présence d'autres cations, force ionique, température et vitesse d'agitation [66,67].

II.4.5. Représentation de l'adsorption

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption ;
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique ;
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution, donc désorbées.

II.5. Modèles cinétiques

La cinétique d'adsorption est l'étude de la vitesse, décrivant la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. L'étude cinétique de l'adsorption permet de fournir une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et établir la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

Pour l'analyse des données expérimentales, les deux modèles qui suivent sont considérablement, utilisés pour simuler les cinétiques d'adsorption, [68,69].

II.5.1. Modèle cinétique du premier ordre

Ce modèle cinétique a été formulé par l'équation de Lagergren [70] et suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à l'instant t et que l'adsorption est réversible [71]. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

L'intégration de l'équation (1) sous les conditions limites telles que (à $t=0$; $q_t=0$) donne la forme (2) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (2)$$

Où " q_e " et " q_t " sont les quantités du soluté adsorbé à l'équilibre [mg /g] et au temps t [min] et K_1 la constante de vitesse du pseudo premier ordre [mn^{-1}] [72,73].

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse K_1 sont obtenues graphiquement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

II.5.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Ce modèle est généralement accordé à la chimisorption [74], du moment où on admet que l'adsorption est rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible [75], impliquant par exemple, un échange d'électrons d'une molécule de l'adsorbat à l'interface solide-liquide [76,77]. Le modèle du second ordre de Blanchard suit l'équation (3) [78] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Après intégration de (3) suivi de linéarisation, on obtient l'expression (4) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t \quad (4)$$

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$].

Remarque : Les modèles cinétiques du pseudo premier ordre de Lagergren et celui du second ordre de Blanchard sont souvent les plus utilisés pour prévoir le mécanisme décrivant le phénomène de sorption [69].

II.6. Classification et type des isothermes

Les phénomènes d'adsorption sont gouvernés par des isothermes d'adsorption. Ce sont des applications reliant la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant, q_e [mol.g^{-1}] ou [mg.g^{-1}] en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre C_e [mol.L^{-1} ou mg.L^{-1}]. La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante [79].

Expérimentalement, le profil de ces isothermes peut préconiser le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. On distingue quatre types d'isothermes, classées par Giles et Col basées sur leur forme et sur leur pente initiale [80] : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition constante). D'autres isothermes plus complexes résultent de la combinaison des quatre types précédents [81,82]. La (figure 6), illustre l'allure de chaque type d'isothermes.

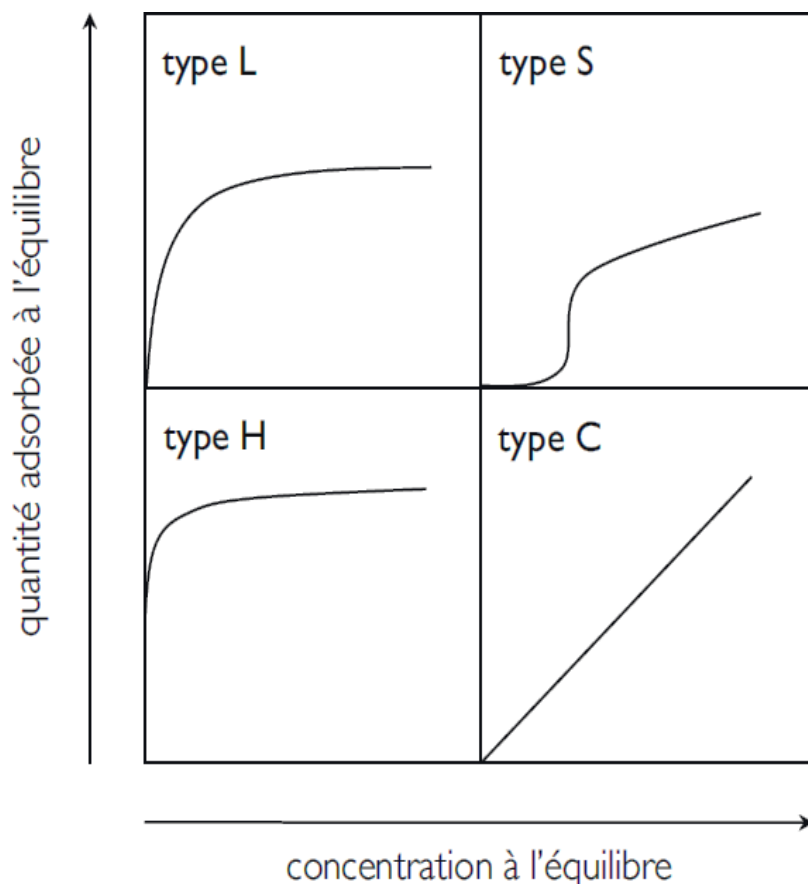


Figure 6. Les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et Coll [81, 82]

II.6.1. Modélisation des isothermes

Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption des gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse. En effet, plusieurs modèles mathématiques, ont permis de fournir une relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. Comme l'équilibre est généralement représenté sous forme graphique, de nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus répandus dans la littérature sont les isothermes de Freundlich et de Langmuir.

La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre q_e est donnée par la relation(5) suivante [83] :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (5)$$

V : Volume de solution [L] ; m : Masse de solide adsorbant[g] ; C_0 : Concentration initiale en soluté (polluant) en phase liquide[mg/L] ; C_e : Concentration à l'équilibre (finale) du soluté dans la phase liquide[mg/L] .

1. Modèle de Freundlich

Dans ce cas, l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie. Dans ce modèle, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche : les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite. Ce type d'isotherme est observé dans le cas des adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important.

Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Freundlich sous la forme linéaire suivante (6) :

$$\ln q_e = \frac{1}{n_F} \ln C_e + \ln K_F \quad (6) .$$

Où K_F et n_F sont des constantes à une température donnée, associées respectivement à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption.

2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est largement utilisé. Il décrit la plupart des réactions d'adsorption et surtout caractérisé par le fait que l'adsorption se produit en une seule couche, c'est un modèle supposé pour les hypothèses suivantes [84,85] : i) la surface du solide est uniforme ; ii) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité et énergétiquement équivalents ; iii) chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule ; iv) absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacentes sur la surface ; v) réaction d'adsorption réversible.

Dans le cas de l'adsorption en solution, l'équation de Langmuir a pour expression (7) : [86, 87]

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (7)$$

K_L : Constante d'isotherme de Langmuir (L/mg) ; C_e : Concentration de l'ion métallique à l'équilibre (mg/L) ; q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ; q_{max} : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Les caractéristiques importantes de l'équation de Langmuir peuvent être exprimées en termes d'un facteur de séparation ou d'un paramètre d'équilibre constant sans dimension, R_L qui est défini par l'équation (8) suivante [88] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

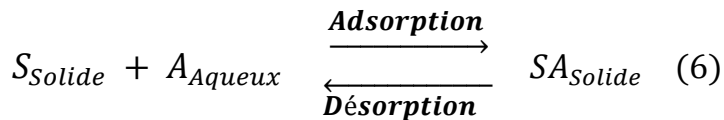
Le facteur de séparation décrit ci-dessus est calculé à partir des constantes du modèle de Langmuir. Ce facteur indique le type d'adsorption comme affiché dans le (tableau 8).

Tableau 8. Facteurs de séparation R_L [89]

Valeurs de R_L	Type d'adsorption
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

II.7. Étude thermodynamique de l'adsorption

L'adsorption d'un composé chimique à la surface d'un solide est basée sur un équilibre entre une réaction d'adsorption et la réaction de désorption, l'évolution de cet équilibre peut être schématisée par la réaction (6) :



Avec S : site libre sur le solide, A : adsorbat et SA : complexe adsorbant-adsorbat.

Comme toute réaction chimique, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final.

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface en phase solide. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère permettant, de distinguer la chimisorption de la physisorption.

Après une étude expérimentale, les paramètres thermodynamiques peuvent mettre en évidence l'influence de la température sur le processus de sorption. La variation de l'enthalpie libre (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS), peut être évaluée en utilisant l'équation (9) ci-après : [90]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9),$$

associée à la relation d'isobare de Van't Hoff $\left(\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}\right)$ donne ;

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (10),$$

après substitution, nous permet d'aboutir à l'équation (11) ; [91]

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11) \quad (\text{Équation d'Eyring}).$$

Où :

ΔH : Enthalpie [J/mole] ; ΔS : Entropie [J/mole] ; ΔG : Energie libre [J/mole] ; R : Constante des gaz parfaits [J/mole.K] ; T : Température en Kelvin [K] ;

K : Constante d'équilibre, définie comme étant le rapport entre la concentration adsorbée et la concentration en solution à l'équilibre [92,93] :

$$K = \frac{C_a}{C_e} \quad (12)$$

La seconde mention (13), de cette constante est exprimée à partir des résultats expérimentaux par l'expression suivante [93, 94] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} = \frac{(C_0 - C_e) V}{C_e m} \quad [\text{L. g}^{-1}] \quad (13)$$

Ce paramètre (K_d) appelé communément coefficient de distribution [95,96], caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ; C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L) ; V : Volume de l'adsorbant (L) ; m : Masse de l'adsorbant (g).

II.8. Applications et importance de l'adsorption

L'adsorption est mise à profit pour les procédés de séparation et la purification des gaz et des liquides (le traitement des eaux : élimination des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique), elle intervient également, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie et la pharmacie.

Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbant. De plus, il est réversible, ce qui permet d'intercepter la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant. Les phénomènes d'adsorption sont présents en catalyse, en électrochimie et énormément dans d'autres sciences.

II.9. Conclusion

Ce chapitre rappelle les principales propriétés physico-chimiques ainsi que, les différentes données concernant la pollution par le chrome et cadmium. Afin de parvenir à contrer la contamination des milieux naturels, l'accent a été largement mis sur les techniques de dépollution.

À la marge de ce chapitre, nous avons fait le point bibliographique sur l'adsorption qui est un outil de base de ce travail, de par son application comme technique de rétention des métaux lourds.

Références bibliographiques

- [1]N-K.Srivastava, C.Balomajumder. «Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater» *Journal of Hazardous Materials* (2008):1-8.
- [2]A.Corami, S.Mignardi, V.Ferrini. «Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd, Pb, Zn and Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite» *Journal of Colloid and Interface Science* (2008): 402-408.
- [3]A.Chena, G.Zenga, G.Chena, X.Hua, M.Yana, S.Guana, C.Shanga, L.Lua, Z.Zoua, G.Xiea. «Novel thiourea-modified magnetic ion-imprinted chitosan/TiO₂ composite for simultaneous removal of cadmium and 2,4-dichlorophenol» *Chemical Engineering Journal* (2012) 85- 94.
- [4]A. Zeid, I.Al Othman, A. Hashem, M-A. Habila «Kinetic, Equilibrium and thermodynamic Studies of Cadmium (II) Adsorption by Modified Agricultural Wastes » *Molecules* (2011): 10443-10456.
- [5]S-R.Chowdhury, E-K.Yanful. «Kinetics of cadmium (II) uptake by mixed maghemite-magnetite nanoparticles» *Journal of Environmental Management* (2013): 642-651.
- [6]H- K. Boparai, M.Joseph, D-M.O'Carroll. «Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles» *Journal of Hazardous Materials* (2011): 458-465.
- [7]R-A. Zerhouni, D. Bouya, C. Ronneau, J. Cara. « Phosphate, nitrogen, chromium and cadmium uptake by three green algae species isolated from an urban wastew » *Journal of Water Science* (2004): 317-328.
- [8]B.Kiran, A.Kaushik. «Cyanobacterial biosorption of Cr (VI): Application of two parameter and Bohart Adams models for batch and column studies» *Chemical Engineering Journal* (2008): 391-399.
- [9]A.Viala, D.Bourbon, J-M.Sauvé, M. Seguy, E.Schreiber, J.Vandaele. « Deux ans de mesure du plomb, du zinc, et du cadmium dans les poussières atmosphériques à Marseille» *Pollution Atmosphérique* (1979) :159-163.
- [10]D-A.Vignati, J.Dominik, M-L. Beye, M. Pettine, B-J-D. Ferrari. «Chromium(VI) is more toxic than chromium(III) to freshwater algae»*Ecotoxicology and Environmental Safety* (2010) :743-749.

- [11]J-L. Gonzalez. « Comportement du Cadmium et du Mercure lors de la diagenèse précoce et flux à l'interface eau sédiments »Thèse de Doctorat. Bordeaux: Université de Bordeaux I, 1992.
- [12]S-I.Shupak. « The Chemistry of Chromium and Some Resulting Analytical Problems» *Environmental Health Perspectives* (1991) : 7-11.
- [13]N.Noureddine. « Contribution à la réduction du Cr(VI) par voie biologique. Effet de l'azote et du carbone»Thèse de Doctorat.Oran : UST d'Oran Mohamed Boudiaf, 2016.
- [14]B-J. Alloway. « Heavy Metals in Soils» London: Chapman & Hall, 1995.
- [15]A.Logeswari, S.Mano, A.Merly-Xavier, M.Thirumarimurugan, T.Kannadasan. «Removal of Chromium from Synthetic Tannery Effluent by Using Bioadsorbents» *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology* (2013): 72-76.
- [16]M-M.Sena, L-S.Scarminio, K-E.Collins, C-H. Collins. «Spéciation de solutions aqueuses de chrome(VI) à l'aide d'une analyse factorielle en mode Q suivie d'une projection oblique» *Talanta* (2000) : 453-461.
- [17]A-K. Shanker, C. Cervantès, H. L-Tavera, S. Avudainayagam. « Chromium toxicity in plants» *Environment International* (2005): 739-753.
- [18]J.Barnhart. « Occurrences, utilisations et propriétés du chrome» *Science Direct* (1997) :53-57.
- [19]A.Shitza, R.Swennen, A.Tashko. «Chromium and nickel distribution in soils, active river, overbank sediments and dust around the Burrel chromium smelter »*Journal of Geochemical Exploration* (2005): 92-108.
- [20]P-A. Kumar, M. Ray, S. Chakraborty. « Élimination du chrome hexavalent des eaux usées à l'aide de gel de silice enduit de condensat d'aniline formaldéhyde » *Journal of Hazardous Materials* (2007) : 24-32.
- [21]M-E.Losi, C. Amrhein, W-T. Frankenberger. « Environmental biochemistry of chromium» *Reviews Environmental Contamination Toxicology* (1994): 91-121.
- [22]N. Unceta, F. Séby, J. Malherbe, O-F-X. Donard, « Chromium speciation in solid matrices and regulation» *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2010):1097-1111.
- [23]Y-S.Yun, D.Park, J-M. Park, B. Volesky. « Biosorption du chrome trivalent sur la biomasse d'algues brunes » *Environmental Science and Technology* (2001) : 4353-4358.
- [24]B-J. Alloway, D-C.Ayres. «Principes chimiques de la pollution de l'environnement» Londres : Blackie Academic and Professional, 1997.

- [25]OMS «Guidelines for drinking-water quality» Genève: 4rd edition. Organisation mondiale de la santé, 2011.
- [26]Réglementation des rejets d'effluents liquides industriels. Algérie : Journal officiel.Dcret exécutif N°93-160V, 1993.
- [27] Environnement Canada. «National inventory of sources and emissions of cadmium». Direction générale de lutte contre la pollution de l'air. Ottawa: Rapport APCD 76 -2, 1976.
- [28]D-B.Lymburner. «Environmental contaminants inventory study N°2.The production, use and distribution of cadmium in Canada». Report series N°39, centre Canadien des eaux intérieures. Ottawa : direction des eaux intérieures, 1974.
- [29]P. Bauda. « Accumulation et toxicité du cadmium chez les bactéries gram négatives rôle des enveloppes bactériennes»Thèse de Doctorat. Metz : université Paul Verlaine, 1986.
- [30]C.Juste. «Les micropolluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaines» Guides et Cahiers Techniques, INRA, France ,1995.
- [31]F.Le Goff, V.Bonnomet. « Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLM »Paris : INERIS ,2004.
- [32]A.Özer, F.Tümen. «Cd(II) Adsorption from aqueous solution by activated carbon from sugar beet pulp impregnated with phosphoric acid» Fresenius Environmental Bulletin (2003) : 1050-1058.
- [33]B-E.Reed, M-R.Matsumoto. «Modeling cadmium adsorption by activated carbon using Langmuir and Freundlich expressions» Separation Science and Technology (2006):2179-2195.
- [34]V.Hiatt, J-E. Huff. «The environmental minerals yearbook».Direction des Ressources Minérales, Energie, Mines et Ressources, Canada : Ottawa, 1986.
- [35]G-F.Nordberg. « Health hazards of environmental cadmium pollution»: Ambio (1974): 55-56.
- [36]C.Bliefert, R.Perraud. « Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets» Bruxelles : De Boeck.2ème édition, 2008.
- [37]B.George, V-N-R.Pillai, B.Mathew. « Effet de la nature de l'agent de réticulation sur les caractéristiques de complexation des ions métalliques de glycines supportées par des polyacrylamides réticulés à 4 moles% DVB et NNMBA » Journal de la science appliquée des polymères (1999) : 3432-3444.
- [38]Institut Français de l'environnement-indicateurs de performance environnementale : [www. ifen.fr](http://www.ifen.fr), décembre, 2006.

- [39]O. Atteia. «Chimie et pollution des eaux» Paris : Tec & Doc Lavoisier, 2005.
- [40] Recherches google. Effets du cadmium. <http://www.lenntech.com/francais/feedback.fr.htm>, 2008.
- [41] U.S.Environmental Protection Agency. «Manual of treatment techniques for meeting the interim primary drinking water regulations». Municipal Environmental Protection Research Laboratory, Cincinnati: water supply research division, office of research and development, 1977.
- [42]J-C.Boelin. « Mesures de la pollution» Les techniques de l'ingénieur- analyse des eaux résiduaires, 1997.
- [43] Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire. Conventions et accords internationaux- lois et décrets- arrêtes, décisions, avis, communication et annonces, 1993.
- [44]M-E.Losi, C.Amrhein, W-T.Frankenberger. «Biodegradation and Bioremediation of chromate- contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils». Journal of Environmental Quality, (1994): 1141-1150.
- [45]R-W.Puls, D-A.Clark, C-J.Paul, J.Vardy. « Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water» Journal of Soil Contamination, (1994): 203-224.
- [46]B-M.Weckhuysen, C-P.Wachs, R-A.Schoonheydt. «Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides» Chemical Reviews, (1996):3327-3349.
- [47]H.Sadki, K.Ziat, M.Saidi. «Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée» Journal of Materials and Environmental Science, (2014) : 2060-2065.
- [48]A-D.McNaught, A. Wilkinson. «Adsorption IUPAC. Compendium of Chemical Terminology 2nd ed » Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [49]T-A. Kurniawant, G-Y-S. Chan, W-H. LO, S. Babel. « Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals» Science of the Total Environment (2006): 409-426.
- [50]N.Barka. « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté» thèse Doctorat.Agadir : Université Ibn Zohr Agadir, 2008.

- [51]W-J.Weber, B-M.Vanvliet. « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase» Journal AWWA Research and Technology (1980):16-41.
- [52]C.Billault. « Le rôle Epurateur du Sol : Le sol, l'eau et les polluants.» Paris : AFEE, 1989.
- [53]C-T.Chiou, L-J. Peters, V-H.Freed. « A physical concept of soil-water equilibria for anionic organic compounds» Science (1979):831-832.
- [54]C. Bliefert. R. Perraud. «Chimie de l'environnement : Air, Eau, Sols, Déchets» Paris : Deboeck Université, 2001.
- [55]F.Rouquerol, J. Rouquerol, K- S-W. Sing. «Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications» Marseille: Academic Press 2nd edition, 2014.
- [56]Y-J-M. Montgomery. « Water traitement principales and designs» New York: Ed. J. Wiley and Sons, 1985.
- [57]R.Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu. « Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants : conséquences des phénomènes d'adsorption» Annales agronomiques (1980) : 385-411.
- [58]S-U. Khan. « Fundamental aspects of pollution control and environmental science», New York: Elsevier Scientific Publishing, 1980.
- [59]N. Senesi, Y. Chen. «Interaction of toxic organic chemicals with humic substances» Springer-Verlag (1989): 37-90.
- [60]A. Manceau, M- A. Marcus, N. Tamura. « Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low Temperature » Mineralogical Society of America (2002): 341-428.
- [61]A. Bruand, D.Zimmer. « Relation entre la capacité d'échange cationique et le volume poral dans les sols argileux : incidences sur la morphologie de la phase argileuse à l'échelle des assemblages élémentaires». Paris : Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (1992) :223-229.
- [62]A.Dabrowski, P. Podkoscielny, Z.Hubicki, M.Barczak. «Adsorption of phenolic compounds by activated carbon» a critical review. Chemosphere (2005): 1049-1070.
- [63]A-P.Terzyk. «Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption» Journal of Colloid and Interface Science (2003): 301-329.
- [64]L-M.Sun, F.Meunier, N.Brodu, M-H.Manero. « Adsorption - Aspects théoriques» Techniques de l'Ingenieur, 2016.

- [65]S. Malamis, E.Katsou, « A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms»*Journal of Hazardous Materials* (2013):428-461.
- [66]E-L.Slejko, M.Dekker. « Adsorption Technology; A step by step approach to process evaluation and application» New York: Ed M. Dekker, 1985.
- [67]A.Abouzaid. « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile» Thèse de Doctorat.El djadida : Université Chouaib Doukkali, 2001.
- [68]M.Badredine, A.Legrouri, A.Barroug, A.Roy, J-P.Bess. «Ion exchange of different phosphate into the Zinc-Aluminium-chlorid layered double hydroxide» *Materials Letters* (1999):391-395.
- [69]F.Kooli, W.Jones. «Direct synthesis of polyoxovanadate-pillared layered hydroxide» *Inorganic Chemistry* (1995): 6237-6238.
- [70]S.Lagergren. « Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe» *Handlingar* (1898):24-39.
- [71]R.Calvet. «Le sol propriétés et fonction» Paris : Edition France Agricole Dunod, 2003.
- [72]A-K. Jain, V-K.Gupta, A.Bhatnagar, Suhas. «Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes» *Journal of Hazardous Materials* (2003):31-42.
- [73]A.Ozcan, E.Mine -Oncu, A.Safa-Ozcan. «Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite » *Journal of Colloids and Surfaces* (2006): 90-97.
- [74]C-C.Travis, E-L.Etnier. «A survey of sorption relationships for reactive solutes» *Journal of Environmental Quality* (1981):3-17.
- [75]B.Yacine. « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse» Thèse de Doctorat. Tétouan : Université Abdelmalek Essaad, 2016.
- [76]D.Mohan, K-P.Singh, V-K.Singh « Élimination du chrome trivalent des eaux usées à l'aide de charbon actif à faible coût dérivé de déchets agricoles et de tissu en tissu de charbon actif» *Journal of Hazardous Materials* (2006) : 280-295.
- [77]P-J.Suhas, M-M.Carrott, C.Ribeiro. « Lignine de l'adsorbant naturel au charbon actif : un bilan » *A review Bioresource Technology* (2007) : 2301-2312.
- [78]Y-S.Ho, G.Mckay. «Pseudo-second order model for sorption processes»*Process biochemistry* (1999): 451-465.

- [79]M-A.Slasli. «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale » thèse doctorat. Neuchâtel: Université de Neuchâtel, 2002.
- [80]C-H.Giles, D.Smith, A.Huitson. « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical» *Journal of Colloid and Interface Science* (1974):755-765.
- [81]P. Ribereau –Gavon. « Les composés phénoliques des végétaux » Paris : édition Dunod, 1968.
- [82]C.Cavalier, M. Gibert, L. Vivien, P.Lamblin, «Détermination des phénols dans les effluents aqueux» *Revue des Sciences de l'Eau* (1984) :19-28.
- [83]A. Ozer. «Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by sulfuric acid-treated wheat bran» *Journal of Hazardous Materials* (2007):753-761.
- [84]I.Langmuir. «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum»*Journal of the American Chemical Society* (1918):1361-1403.
- [85]B.Yu, Y.Zhang, A. Shukla, S.Shyam, L. Kenneth, M. Dorris. «The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper» *Journal of Hazardous Materials* (2000): 33-42.
- [86]W-J. Weber, P- M. Mc-Ginley, L- E. Katz. « Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport» *Water Research* (1991):499- 528.
- [87]A- A. Attia, S- A. Khedr, S- A. Elkholy. « Adsorption of chromium ion (VI) by acid activated carbon». *Brazilian Journal of Chemical Engineering* (2010): 183-193.
- [88]S- H.Abbas, I-M.Ismail, T-M.Mostafa, A-H.Sulaymon. «Biosorption of Heavy Metals» A Review. *Journal of Chemical Science and Technology* (2014): 74-102.
- [89]K-R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen. « Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant patterns conditions» *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* (1966): 212-223.
- [90]A.Mittal, L-K.Krishnan, V-K.Gupta. « Use of waste materials—Bottom Ash and De-Oiled Soya, as potential adsorbents for the removal of Amaranth from aqueous solutions» *Journal of Hazardous Materials* (2005): 171-178.
- [91]A.Chakir, J. Bessiere, K.El Kacemi, B. Marouf. « A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite» *Journal of Hazardous Materials* (2002):29-46.

- [92]Y. Önal, C. Akmil-Başar, Ç.Sarıcı-Özdemir. « Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization»*Journal of Hazardous Materials* (2007):727-734.
- [93]S.Jodeh, F. Abdelwahab, N. Jaradat, I. Warad, W. Jodeh. «Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC) » *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* (2015):32-38.
- [94]Y.Önal, C-A.Başar, C.Sarıcı-Özdemir. « Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization» *Journal of Hazardous Materials* (2007):727-734.
- [95]D-G.Krishna, G. Bhattacharyya. «Adsorption of methylene blue on kaolinite» *Applied Clay Science* (2002): 259-303.
- [96]T.Vengris, R.Binkiene, A.Sveikauskaite. «Nickel, Copper and Zinc removal from waste water by a modified clay sorbent» *Applied Clay Science* (2001):183-190.

CHAPITRE III

NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES ALGUES

Les algues marines sont des organismes d'une grande diversité peuplant de nos jours la quasi-totalité des étendues d'eau de la planète. Les algues sont parmi les premiers êtres vivants de la terre, elles sont apparues il y a environ 5 milliards d'années, ces végétaux sont classés selon des critères de pigments. Les trois grandes familles d'algues sont les algues brunes, les algues rouges et les algues vertes. [1]

Leur importance dans la nature et leur rôle majeur contribuent à l'équilibre de l'écologie de notre planète bien qu'elles soient reconnues comme étant un véritable fléau dans certaines régions du monde (le phénomène de marées vertes), à l'opposé elles peuvent être considérées comme une bénédiction pour les technologies actuelles permettant néanmoins d'exploiter leurs différentes propriétés bénéfiques, jusqu'alors susciter l'intérêt dans des domaines industriels aussi variés tels que la diététique, la cosmétique, la pharmaceutique mais aussi l'énergie. Toutefois, parmi les vingt-cinq mille variétés d'algues répertoriées à ce jour, seule une vingtaine d'espèces est couramment utilisée. [2,3]

Les algues ou phycophytes (du grec phukos = algue ; phuton = plantes) sont des organismes aquatiques, regroupant un ensemble de végétaux photosynthétiques très divers. Elles sont appelées par les biologistes des thallophytes ne possédant ni racines, ni tiges, ni véritables feuilles dont l'appareil végétatif relativement simple est appelé « thalle ». Elles ont des formes et des dimensions très variables. Certaines sont microscopiques et d'autres mesurent plusieurs mètres de longueur, mais elles ont toutes des caractères communs. Elles sont essentiellement aquatiques dans les eaux douces ou marines, et certaines vivent sur la neige ou la glace des régions polaires et des hautes montagnes. D'autres, au contraire, supportent dans les eaux des sources thermales, des températures élevées (algues thermophiles). Elles comprennent 20 000 à 30 000 espèces dans le monde, soit 18% du règne végétal [4,5].

Les populations algales sont divisées en deux grandes classes. La première est constituée d'espèces qui flottent ou nagent en pleine eau ; elles sont en général microscopiques et souvent unicellulaires. Elles forment la partie végétale et productrice du plancton et phytoplancton (du grec plankton = errant). La seconde est un ensemble appelé phytobenthos (du grec benthos = fond), est constituée par des espèces fixées au fond.

III.1. Écologie des algues

Les algues constituent, avec les bactéries et le zooplancton, une part essentielle importante de l'écologie aquatique et de l'environnement marin notamment. Elles ont adopté des modes de vie très divers, certaines vivant même hors de l'eau. [6]

Grâce à des spores résistantes, nombre d'entre elles ont une capacité exceptionnelle de résistance. Le vent, les embruns et les oiseaux migrateurs [7] contribuent à leur dispersion.

Les algues jouent un rôle fondamental dans le cycle du carbone [8]. En effet, elles fixent le carbone atmosphérique via la photosynthèse et contribuent ainsi à limiter l'effet de serre.

Bien qu'elles soient toutes pourvues de chlorophylle, elles peuvent être autonomes (autotrophes ou saprophytes), parasites, ou vivre en symbiose.

Les algues sont liées à l'eau et peuvent dès lors s'installer dans tous les types d'habitat suffisamment humides et éclairés. On peut les retrouver en eau douce, en mer, sur sol humide et même sur la neige. Les algues étant photosynthétiques, elles sont dépendantes de la présence de la lumière. Aussi, les algues nécessitent d'être fixées à un substrat, par conséquent, la texture, le degré de cohésion et la nature chimique du substrat ont une importance sur la répartition spatiale des espèces [9].

III.2. Caractères morphologiques des algues

Les algues dont la taille moyenne n'excède pas quelques dizaines de microns sont appelées microalgues. Elles peuvent être unicellulaires, filamenteuses, ou parenchymateuses et sont parfois mobiles. Ces microalgues composent le phytoplancton ou plancton végétal.

Les algues pluricellulaires de grande taille environ 60 m, appelées également macroalgues, prennent des formes diverses selon les espèces : filament, lame, lanière...[2]

Certaines ont une architecture plus complexe avec des parties distinctes mais on n'observe pas de tissus nettement individualisés comme chez les plantes à fleurs terrestres.

Chez les algues, l'ensemble des tissus appelé thalle est composé de 3 parties (figure 7) :

- Un système de fixation sous forme de disque ou de crampon
- Un pédoncule plus ou moins long appelé stipe
- Une lame ou fronde plus ou moins découpée formant des filaments, lanières.[2]

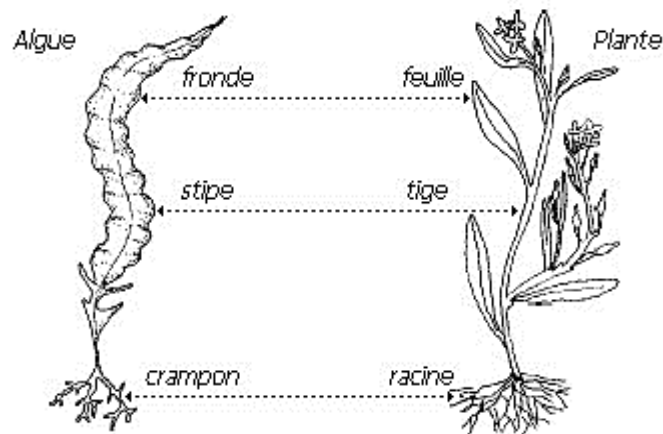


Figure 7. Comparaison morphologique entre une algue et une plante terrestre [10]

III.3. Les grands groupes des algues marines

Les algues sont des végétaux dont le cycle de vie se déroule le plus souvent en milieu aquatique, ces êtres vivants ne sont pas encore capables de se libérer de l'eau pour vivre, mais sont capables de fabriquer leur matière vivante grâce à la photosynthèse.

Les algues forment un ensemble d'organismes très variés. Selon leur pigmentation on définit trois grands types de macroalgues : les algues vertes, les algues brunes et les algues rouges. Les critères distinctifs des divers groupes d'algues sont nombreux et souvent délicats à appréhender par les néophytes rendant ainsi, la classification sensiblement complexe. Néanmoins on peut la simplifier en considérant trois groupes, qui sont distincts par rapport à la couleur. Chaque groupe contient des classes, et chaque classe contient des centaines d'espèces. [11]

III.3.1. Les Chlorophytes

Les Chlorophytes, uni-ou pluricellulaires sont des algues vertes, de formes très variées leurs thalles sont colorés en vert en raison des chlorophylles a et b dominant dans les chloroplastes. La photosynthèse permet la formation d'amidon, comme pour les plantes supérieures toutefois, l'exposition prolongée aux fortes intensités lumineuses provoque la synthèse de pigments photoprotectants (caroténoïdes), qui confèrent aux thalles leurs couleurs orangées à jaunâtres.

Les algues vertes sont présentes dans tous les systèmes aquatiques depuis les milieux marins jusqu'aux eaux douces [9], par contre certaines espèces peuvent également se développer sur terre. Elles jouent un rôle important dans l'oxygénation des eaux, favorisant ainsi la vie animale [12,13]. Environ 1200 espèces de macroalgues vertes ont été cataloguées [14].

III.3.2. Les Chromophytes

Au sein des chromophytes, les algues brunes sont regroupées dans la classe des fucophycées appelées autre fois les phéophycées. Ce sont les algues marines les plus abondantes. Elles ont toutes une structure pluricellulaire et leur couleur résulte de la dominance des pigments xanthophylles et surtout la fucoxanthine, qui masque les autres pigments (chlorophylle a et c, ainsi que le β -carotène). On dénombre plus de 1500 espèces différentes d'algues brunes [15].

On les retrouve surtout au niveau des côtes rocheuses à faible profondeur. Elles sont riches en alginates et en phlorotannins à propriétés antioxydantes [12,16].

III.3.3. Les Rhodophytes

On répertorie environ 6000 espèces de macroalgues rouges [15], ces algues doivent leur couleur à la présence particulière de leur pigments surnuméraires rouges (phycoérythrine) et bleus (phycocyanine) qui viennent masquer la chlorophylle. Les proportions relatives entre les différents pigments, conjuguées avec la forme du thalle, donnent à la lumière du jour toutes les couleurs imaginables depuis le brun noirâtre jusqu'au rose très clair en passant par les rouges pourpres et les orangés. De plus, la plupart de ces algues rouges sont pluricellulaires et marines et quelques-unes vivent également en eau douce. Les algues rouges sont divisées en deux groupes : celui des bangiophycées (qualifiées de primitives) et celui des floridéophycées (plus complexes). Elles se distinguent généralement par leur cycle de reproduction particulièrement complexe [12].

III.4. La paroi cellulaire des algues

La paroi cellulaire des algues possède une architecture semblable à celle des végétaux terrestres. Elle est constituée de deux phases : une phase cristalline, qui correspond à un squelette de microfibrilles, enveloppée d'une phase amorphe, appelée également matrice prédominante. Elle se distingue cependant de celle des plantes par l'importance de la matrice sur le squelette, et par l'abondance des polysaccharides anioniques sur les polysaccharides neutres [17].

Par exemple, les rhodophycées (algues rouges) ont une phase amorphe importante, qui est en fait un réseau de polysaccharides sulfatés. Ainsi, on trouve généralement des galactanes (polymères de galactose), qui permettent entre autres de résister à l'immersion [17].

En ce qui concerne la phase cristalline des algues, essentiellement fibrillaire et neutre, elle est composée de molécules tels que la cellulose, les xylanes et les mannanes, avec, selon les espèces d'algues, un polymère dominant. Contrairement à la phase cristalline, la composition de la phase amorphe est caractéristique de la nature de l'algue étudiée.

Enfin, les parois cellulaires comportent également des protéines. Celles-ci sont peu abondantes chez les algues rouges, contrairement aux végétaux supérieurs (jusqu'à 10% du poids sec de la paroi), et aux algues vertes [18]. Les rôles de ces protéines sont généralement limités à des rôles de transport des ions, d'adhésion cellulaire ou encore de détoxification. Les biopolymères composant la paroi cellulaire des algues possèdent donc un rôle spécifique, aussi bien structural que protecteur [17], ces polymères comprennent différents facteurs influençant les mécanismes de biosorption. En effet, ces composés interviennent dans la morphologie des thalles, notamment grâce à la flexibilité de leurs propriétés colloïdales. Ils participent en outre aux échanges ioniques de l'algue avec son milieu. [19]

III.5. Utilisation des algues

L'usage des algues remonte aux environs de 2800 av. J.-C. [20]. Au début, dans l'alimentation des populations des rivages asiatiques, ou comme engrais en Europe ou encore pour le bétail. Depuis le XVIII^{ème} siècle l'iode est extrait industriellement des algues au Japon. À l'égard de l'opinion publique, les algues ont été fustigées ces dernières décennies, manifestement, par l'effet désastreux des marées vertes. En revanche, leur retour en grâce est amorcé avec la valorisation de nombreux produits à base d'algues [21] notamment pour les industries chimiques [22], agricoles, agroalimentaires [23], pharmaceutiques [24], dans le domaine médical (traitement de certaines maladies) [25] et dentisterie (préparation des pâtes pour les empreintes dentaires), dans le textile et dans bien d'autres domaines [26].

III.6. Application des macroalgues

La production mondiale de macroalgues ((algues brunes, rouges et vertes)) explose au XXI^e siècle, près de 15 millions de tonnes en 2009 [27], elle est passée à 25 millions de tonnes en 2016 (24 millions étant issues de l'algoculture).

Les producteurs principaux sont la Chine, l'Indonésie et les Philippines qui, à eux seuls, totalisent 80% de la production [28], l'Europe avec 1 % dont la France à peine 0,3 % [29]. En raison des propriétés de plusieurs de leurs éléments, les macroalgues présentent un intérêt commercial pour de nombreuses applications, en fonction de la diversification de leurs espèces considérées : [23,25,30,31]

- Agro-alimentaire : Gélose et alginates utilisées comme agents émulsifiants, épaississants, stabilisants, gélifiants (additifs d'E400 à E408) et excipients,
- Agriculture : Utilisées comme engrais (goémon) ou amendement (maërl),
- Dentisterie : Pâtes pour les empreintes dentaires,
- Industries chimiques : Les frustules (enveloppes externes des diatomées) siliceux, sont utilisés comme abrasifs, ou isolants phoniques ou thermiques. Les colles, peintures, résines, caoutchoucs, savons,
- Médecine : En thalassothérapie (algotérapie) pour traiter les rhumatismes ou certaines affections de l'appareil locomoteur, en chirurgie ou en gynécologie on utilise des stipes de laminaires (pour leurs propriétés à retenir l'eau tout en se dilatant) pour débrider une plaie ou dilater une voie naturelle,
- Pharmacie : On utilise les propriétés laxatives ou vermifuges (*Hypnea carragheen*), anticoagulantes (*Phyllophora*),
- Intérêt écologique : elles sont très efficaces dans l'absorption d'ions de l'eau environnante. Cette caractéristique peut être utile pour le nettoyage de zones polluées par des métaux lourds, où les algues peuvent être utilisées comme des organismes de contrôle et/ou de surveillance des conditions environnementales.

III.6.1. Algue en tant que bioadsorbant

Une grande variété d'algues (algues rouges, brunes, vertes), ont été mises à profit. Elles sont disponibles en grandes quantités et disposent des avantages pour la biosorption car leurs structures macroscopiques offrent une base pratique pour la production de particules de bioadsorbant adaptées aux applications de processus d'adsorption. L'action dépolluante et détoxifiante est rendue possible grâce à la capacité élevée des biopolymères de la paroi cellulaire, porteurs de nombreuses fonctions chimiques très réactives à capter les cations des métaux. De plus, elles ne requièrent quasiment aucun traitement et sont bon marché. [32]

La liaison des ions métalliques sur la surface des algues dépend des conditions différentes [33] : charge ionique de l'ion métallique à adsorber, espèces algales, composition chimique de la solution de l'ion métallique.

Selon une étude statistique sur la bioadsorption, les algues ont été utilisées comme matériau bioadsorbant 15,3% de plus que d'autres types de biomasse et 84,6% de plus que des champignons et bactéries. Les algues ne produisent généralement pas de substances toxiques. [34]

En conséquence, les algues sont alors vues comme un moyen de réduire la pollution, elles sont considérées comme l'un des types de bioadsorbants les plus prometteurs qui s'intéressent à la recherche et au développement en tant que nouveaux matériaux bioadsorbants, en raison de leur forte capacité d'adsorption et leur disponibilité en grande quantité, pratiquement illimitée dans les mers et les océans produisant ainsi, une biomasse importante. [35,36]

Cette approche scientifique et pragmatique a suscité les chercheurs à étudier les propriétés adsorptives des algues et se pencher vers l'application de ce type d'adsorbant qui se profile à l'horizon.

III.7. Les bioadsorbants

Les bioadsorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides. De formule brute générale " $C_x(H_2O)_y$ ", les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone. Les bioadsorbants se sont développés grâce à leur simple préparation, leur production provient généralement de la fraction biodégradable des produits, ce sont des matières premières renouvelables d'origines biologique, végétale ou animale, issues de la terre et de la mer. On trouve un grand nombre de bioadsorbants différents, cependant, seuls les bioadsorbants possédant une grande capacité et sélectivité d'adsorption peuvent être considérés et utilisés dans un grand processus industriel. Or, la plupart des matériaux biologiques ont une affinité pour les polluants inorganiques et organiques sans transformation préalable [37], ce qui signifie qu'il y a un grand potentiel de biosorption avec de nombreux types de biomatériaux.

L'utilisation peu coûteuse ou sans valeur commerciale des bioadsorbants est pressentie, pour jouer le rôle de substitut à celle des adsorbants classiques afin d'ôter les polluants en solution aqueuse. [38]

Les matériaux biologiques utilisés sont des algues, des bactéries, des moisissures, des levures, des plantes et des adsorbants bon marché tels que, la tourbe, la sciure de bois, la noix de coco, le charbon, le bois, l'épis de palmier, les noyaux d'olives, etc.[39,40]

Il existe deux types de bioadsorbants :

III.7.1. Bioadsorbants d'origine aquatique

Ces adsorbants des milieux marins, représentent la biomasse faite d'espèces animales et végétales. Cette biomasse a une grande capacité d'adsorption qui a été prouvée par le biais de ses caractéristiques physico-chimiques [41].

III.7.2. Bioadsorbants d'origine végétale

Ce sont des matériaux émanant de l'agroindustriel, riches en matières organiques dont les polyphénols qui, grâce à leurs groupements hydroxyles, leur accorde un grand rendement dans la rétention des polluants. D'un point de vue chimique, ils contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives. [42,43]

III.8. La biosorption

La biosorption repose sur l'utilisation des matériaux biologiques tels que les biomasses mortes ou inertes ayant un grand potentiel de fixer, par adsorption, différents polluants (métaux lourds, pesticides, micropolluants) présents dans des effluents liquides, par le biais, de la composition chimique du biosorbant où les groupements fonctionnels chimiques comme les groupements carboxyliques, aminés, les composés phénoliques ou les chaînes macromoléculaires greffées, sont désignées comme les principaux sites d'adsorption. Elle est considérée comme une alternative aux méthodes conventionnelles relativement coûteuses. [44,45]

III.8.1. Mécanisme de biosorption des algues

La paroi cellulaire des algues marines joue un rôle déterminant dans la fixation des protons et des ions métalliques, en raison notamment de sa forte teneur en polysaccharides, constitués de groupements carboxyliques, aminés et protéinés. L'algine, l'un des principaux constituants des algues brunes, se transforme en alginate, suite à la substitution des protons des fonctions carboxyliques par un ion métallique. Les alginates donnent ainsi lieu à des réactions d'échange d'ions entre les cations préalablement fixés sur les algues et les métaux lourds en solution aqueuse.

La caractérisation d'une espèce d'algue marine « *Turbinaria turbinata* », par Alténor (2008) [46], a mis en évidence une teneur en lignine de 12,59%, ce qui suggère que les groupements fonctionnels de types phénoliques de la lignine contribuent aux mécanismes d'adsorption de ce biosorbant. Par ailleurs, Lodeiro et al. [47], ont mis l'accent sur le rôle de certains groupements fonctionnels chargés négativement, qui contribuent à la complexation des ions métalliques à la surface des algues. Salman et al. [48], ont souligné que le mécanisme de biosorption, n'inclut pas les forces de Van der Waals sur le réseau de cellulose des parois cellulaires, de sorte que la charge ionique et la liaison covalente sont impliquées dans le procédé de biosorption métallique. Les protéines et les polysaccharides sont probablement les principaux composants responsables de la biosorption.

III.9. Filières et enjeux économiques des algues en Algérie

Le littoral nord algérien, avec sa façade méditerranéenne longue sur une côte, s'étalant de plus de 1200 Km. Cette position géostratégique place l'Algérie parmi les pays riches en ressources halieutiques et aquacoles ce qui lui confère, un potentiel économique considérable, caractérisé par une réserve importante en espèces à très haute valeur marchande (poissons, crustacés, coquillages etc.), des ressources très importantes de corail rouge et d'éponge très convoitées par les consommateurs étrangers [49]. Même si les courants marins, la salinité et les conditions hydroclimatiques particulières favorisent la croissance des algues marines, celles-ci constituent une autre forme de biomasse malheureusement peu développée et non exploitable, qui doit être à la quête d'une reconnaissance à sa juste valeur. Cependant, le secteur des algues marines en Algérie repose en grande majorité sur l'exportation de la matière brute. Les algues marines de l'Algérie comptent plus de 400 espèces, selon le comité des algues, attaché au ministère de la pêche et des ressources halieutiques (MPRH) [50].

Dans la perspective du programme national de recherche sectorielle, une équipe de recherche sur les algues au sein du centre national de recherche et de développement des activités de la pêche et de l'aquaculture (CNRDPA) de Bou Ismaïl (wilaya de Tipaza), a été agencée. Ce groupe de chercheurs est sensé œuvrer à viser essentiellement, la mise en valeur des ressources en algues.

Parmi leurs objectifs recherchés, figure la création d'unités de production et de transformation des algues alors que, l'algoculture demeure une filière encore inconnue chez nous, mais qui mérite d'être prise en charge, car les activités de production et de transformation des algues sont génératrices de richesses économiques et de création d'emplois sans détruire l'environnement. [50]

Les algues s'avéreraient d'une grande importance socio-économique pour l'Algérie en cas de leur valorisation, malheureusement le gisement d'algues n'est pas assez jaugé, une richesse encore déprisée.

III.10. Recensement de population algale de la côte Mostaganémoise

L'établissement de l'état d'inventaire des espèces algales qui prolifèrent le long de la côte Mostaganémoise a été effectué à l'Université de Mostaganem. La liste des principales espèces est répertoriée dans le (tableau 9) [51].

Tableau 9. Types d'algues de la côte Mostaganémoise [51]

Algues	<i>Salamandre</i>	<i>Sablette</i>	<i>Ourhea</i>	<i>Stidia</i>
Brunes	<i>Padina pavonica</i> <i>Eudesme virescens</i> <i>Dilophus fasciolla</i> <i>Cystoseira stricta</i>	<i>Fucus virsoides</i> <i>Scinia furcellate</i> <i>Padina pavonica</i> <i>Cystoseria humilis</i>	<i>Cystoseria coespitosa</i> <i>Cutleria multiphida</i> <i>Cystoseria foeniculacea</i>	<i>Padina pavonica</i> <i>Colpomenia sinuosa</i> <i>Taonia atomaria</i> <i>Cystoseria foeniculacea</i>
Rouges	<i>Laurenciapinnatifida</i> <i>Polysiphonia lanosa</i> <i>Plumaria elegans</i> <i>Jania longifurca</i>	<i>Wrangelia penicillata</i> <i>Rhodothameniella floridula</i> <i>Laurencia obtusa</i> <i>Plumaria elegans</i>	<i>Plumaria elegans</i> <i>Rhodothameniella floridula</i> <i>Wrangelia penicillata</i>	<i>Plumaria elegans</i> <i>Callithamnion tetricum</i> <i>Liagora viscida</i> <i>Wrangelia penicillata</i> <i>Laurencia obtusa</i>
Vertes	<i>Ulva lactuca</i> <i>Caulerpa prolifera</i> <i>Codium fragile</i>	<i>Enteromorpha sp</i> <i>Codium fragile</i> <i>Caulerpa prolifera</i> <i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Codium fraile</i> <i>Ulva lactuca</i> <i>Blidingia minima</i> <i>Enteromorpha sp</i>

III.11. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons, entre autres, défini de façon succincte, les bioadsorbants, qui sont de plus en plus utilisés dans le domaine de la dépollution en l'occurrence, les algues marines sollicitées comme, support d'adsorption. Dans cette étude, nous avons suscité, les algues pour mieux comprendre le fonctionnement d'un tel matériau pour la fixation des polluants synthétiques en phase aqueuse.

Références bibliographiques

- [1] B. De Reviers. «Biologie et phylogénie des algues» Paris : Belin, 2002.
- [2] S. Garon-Lardiere. «Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsis armata* (Bonnemaisoniales)» Thèse de Doctorat. Brest : Université De Bretagne Occidentale, 2004.
- [3] J. Feldmann, M-T. Hardy-Halos. «La multiplication végétative chez les Algues : ses principaux aspects morphologiques» Bulletin de la Société Botanique de France, (1977) : 13-41.
- [4] J-L. Morère, R. Pujol. «Dictionnaire raisonné de biologie» Paris : Editions Frison-Roche, 2002.
- [5] P. Claude, L. Lagourgue, L. Mattio, J. Gaubert, C. Vieira. « Histoire d'algues» Marseille : Nouméa, IRD, Solaris, (2018) : 71-84.
- [6] H. Faller. «Les applications et la toxicité des algues marines». Thèse de Doctorat. Limoges: université de Limoges, France, 2011.
- [7] H-E-J. Schlichting. «The role of waterfowl in the dispersal of algae» Transactions of the American Microscopical Society, (1960):160-166.
- [8] C-M. Duarte, J-J. Middelburg, N. Caraco. «Major role of marine vegetation on the oceanic carbon cycle» Biogeosciences (2005):1-8.
- [9] T. Ainane. «Valorisation de la biomasse algale du Maroc : Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*». Thèse de Doctorat. Casablanca : Université d'Hassan II, Maroc, 2011.
- [10] V. Leclerc, J-Y. Floc'h. «Les secrets des algues, Collection "Carnets de sciences"» Versailles : Edition Quae, 2010.
- [11] B. De Reviers. « Biologie et phylogénie des algues» Paris : Edition Belin, 2002.
- [12] S. G-Lardiere 2004. « Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsis armata* *Bonnemaisoniales*». Thèse de Doctorat. Brest : Université de Bretagne occidentale école doctorale des sciences de la matière, 2004.
- [13] C.L-Treuture, M-C. Peltre, E. Lambert, S. Rodriguez, J-P. Vergon. « Guide pratique de détermination des algues macroscopiques d'eau douce et de quelques organismes hétérotrophes» Bordeaux : Les Éditions d'Irstea, Cestas, 2015.

- [14]H.Oucif. « Valorisation des algues de la côte Ouest algérienne : potentiel antioxydant et hormonal» Thèse de Doctorat en Sciences. Oran : Université d'Oran, 2018.
- [15]J.Person. «Algues, filière du future» Livre turquoise .Romainville: ÉditionAdebiotech, 2010.
- [16]W-A-J-P.Wijesinghe, J-Y.Jeon. «Biological activities and potential cosmeceutical applications of bioactive components from brown seaweeds»Phytochemistry Reviews (2011): 431-443.
- [17]R.Quatrano. « Structure of the cellxalls of marine algae and ecophysiological functions of the matrix polyscharides»Oceanography and Marine Biology-An Annual Review (1988):259-315.
- [18]G-I.Cassab. « Plant cell wall proteins» Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology (1990): 281-309.
- [19]S.G-Lardièrè. «Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsisarmata* (Bonnemaisoniales) » Thèse de Doctorat. Brest: Université de Bretagne Occidentale, 2004.
- [20]J. Fleurence, I. Levine. «Seaweed in health and disease prevention» Californie: Academic Press, 2016.
- [21]S.Marrec. «Algues. Les champs du possible» la Bretagne : revue ArMen, 2015.
- [22]J.M.Kornprobst. «Substances naturelles d'origine marine : chimio-diversité, pharmacodiversité, biotechnologie» Paris : Lavoisier, 2005.
- [23]K. Hillier, M. Rakkar. « XPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference» Journals and Books (2008):1-3.
- [24]R. Falshaw, R-H. Furneaux, E-D.Stevenson. «Structural analysis of carrageenans from the red alga, *Callophyllis hombroniana* » Carbohydrate Research (2005):1149-1158.
- [25]A-A.El Gamal. «Biological importance of marine algae» Saudi Pharmaceutical Journal, (2010): 1–25.
- [26]T.Chopin1997. «Marine biodiversity monitoring.Protocol for monitoring of seaweeds» Ottawa: Environment Canada, Ecological monitoring and Assessment Network, 1997.
- [27]L.Mesnildrey, C.Jacob, K. Frangoudes, M.Reunavot, M.Lesueur. « La filière des macroalgues en France» Rapport d'étude, 2012.

- [28]A.Chouikhi. «Les applications potentielles des macroalgues marines et les activités pharmacologiques de leurs métabolites» Bechar : Revue. USTHB-FBS-4th International Congress of the Populations & Animal Communities -Dynamics & Biodiversity of the terrestrial & aquatic Ecosystems, 2013.
- [29]S.Thanigaivel, Natarajan, Chandrasekaran, Amitava Mukherjee, John Thomas, « Seaweeds as an alternative therapeutic source for aquatic disease management », *Aquaculture*, (2016): 529-536.
- [30]J-M.Kornprobst. «Substances naturelles d'origine marine : chimio-diversité, pharmacodiversité, biotechnologie» Paris : Lavoisier, 2005.
- [31]W.Schramm. «Factors influencing seaweed responses to eutrophication: some results from EU-project EUMAC» *Journal of Applied Phycology* (1999): 69-78.
- [32]M-M.Areco, M.Cecilia-Rodríguez, M.dos Santos- Afonso. « Asterococcus superbus as a biosorbent of copper, zinc, cadmium and lead: adsorption isotherm and kinetic modelling» *International Journal of Environment and Health* (2014): 83-99.
- [33]R-H.Crist, K.Oberholser, K.Shank, M.Nguyen. «Nature of bondingbetweenmetallic ions and algal cell walls» *Environ. Sci. Technol.* (1981): 1212-1217.
- [34]S.Kanchana, J.Jeyanthi, R.Kathiravan, K.Suganya. «Biosorption of heavy metals using algae» *International Journal of Pharma Medicine and Biological Sciences* (2014): 2278-5221.
- [35]M-H.Khani. «Uranium biosorption by Padinasp. Algae biomass: kinetics and thermodynamics» *Environmental Science and Pollution Research* (2011): 1593-1605.
- [36]L.Brinza, M-J.Dring, M.Gavrilescu. «Marine micro-and macro-algal species as biosorbents for heavy metals» *Environmental Engineering and Management Journal* (2007): 237-51.
- [37]V.Rocher. «Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique» Thèse PhD. Paris : Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- [38]J. Rincon, F.Gonzalez, A.Ballester, M-L.Blazquez, J-A. Munoz. « Biosorption of heavy metals by chemically-activated alga *Fucusvesiculosus*» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2005): 403-1407.
- [39]E.Romera, F.Gonzalez, A.Ballester, M-L. Blazquez, J-A. Munoz. « Étude comparative de la biosorption des métaux lourds utilisant différents types d'algues» *Bioresource Technology* (2007) :3344-3353.

- [40] M. Khotimchenko, V. Kovalev, Y. Khotimchenko. «Equilibrium studies of sorption of lead (II) ions by different pectin compound» *Journal of Hazardous Materials* (2007): 693-699.
- [41] F.R-Reinoso, J-M. M-Martinez, C. P-Burguete, B-A. McEnaney. « A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons» *Journal of Physical Chemistry* (1987):515-516.
- [42] G. Tondi, C-W. Oo A. Pizzi, A. Trosa, M-F. Thevenon. « Metal adsorption of tannin based rigid foams» *Industrial Crops and Products* (2009): 336-340.
- [43] M.Fomina, G-M.Gadd. «Biosorption: current perspectives on concept, definition and application» *Bioresource Technology* (2014):3-14.
- [44] N.Ahalya, T-V. Ramachandra, R-D. Kanamadi. « Biosorption of heavy metals» *Research Journal of Chemistry and Environment* (2003): 71-79.
- [45] G-M.Gadd. «Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2009): 13-28.
- [46] S.Alténor. «Etude physico-chimiques d'algues et de charbons actifs issus de déchets lignocellulosiques de la caraïbe et faisabilité de leur application pour le traitement des eaux» thèse de doctorat. Antilles: Université Antilles-Guyane, 2008.
- [47] P.Lodeiro, M.Sillanpää. «Gold reduction in batch and column experiments using silica gel derivatives and seaweed biomass» *Chemical Engineering Journal*, (2013): 372-379.
- [48] S-H.Abbas, I-M.Ismail, T-M.Mostafa, A-H.Sulaymon. «Biosorption of Heavy Metals» *Journal of Chemical Science and Technology* (2014): 74-102.
- [49] Le secteur de la pêche et de l'aquaculture en Algérie, Ministère de la pêche et des ressources halieutiques. Programme de développement, 2011.
- [50] H.M'hamed. « Des potentialités en quête de valorisation» Alger : Publié dans le quotidien d'El Watan du 18 - 02 - 2009.
- [51] A.Iddou. « Contribution à l'étude de la biosorption de certains polluants par des matériaux d'origine biologique » Thèse de Doctorat. Oran : Université des sciences et de la technologie d'Oran, 2007.

CHAPITRE IV

PROTOCOLES ET OUTILS OPÉRATOIRES

Le présent chapitre a pour objectif de décrire les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude peuvent être classées en deux groupes :

- Les techniques permettant de caractériser une phase solide,
- Celles qui permettent de caractériser la phase liquide et les propriétés des particules présentes en suspension.

En premier lieu, nous décrirons et détaillerons les protocoles expérimentaux de caractérisation permettant de connaître les propriétés physicochimiques des bioadsorbants préparés à partir des algues. L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par la détermination de l'indice d'iode et du bleu de méthylène, la mesure de surface spécifique, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), quant à la morphologie, celle-ci a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB).

En deuxième lieu, nous présenterons un aperçu sur la préparation des solutions aqueuses des polluants testés à savoir le chrome et le cadmium. Nous évoquerons également, les méthodes de dosage adoptées et ce, pour quantifier les deux métaux choisis en l'occurrence, la spectrophotométrie Ultraviolet/Visible et la spectroscopie d'absorption atomique. Cette partie sera aussi suivie, par le protocole opératoire des essais d'adsorption des métaux sur les supports adsorbants d'origine marine.

Les expériences ont été réalisées au niveau du laboratoire de recherche « valorisation des matériaux (LVM) » à l'université de Mostaganem.

IV.1. Les adsorbants

IV.1.1. Identification des algues étudiées

L'identification des algues choisies pour notre travail s'est effectuée d'une manière très simple, vu qu'elles se basent sur le caractère macroscopique de l'espèce. La caractérisation botanique a défini que l'algue verte correspond à l'espèce *Ulva lactuca* que l'on note U, communément appelée «laitue de mer», elle est collectée dans son milieu naturel à 0,5m de profondeur (photo 1). L'algue brune correspond à l'espèce *Cystoseira stricta* consignée comme CS, communément appelée «Balai de la mer», elle est collectée dans son milieu naturel en surface (photo 2).

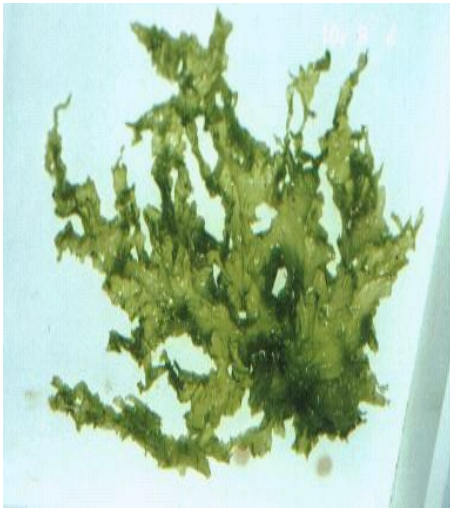


Photo 1. Algue verte *Ulva lactuca*



Photo 2. Algue brune *Cystoseira stricta*

IV.1.2. Préparation des adsorbants

Les deux algues méditerranéennes (*Ulva Lactuca* et *Cystoseira Stricta*) ont été collectées et lavées in situ, puis transportées directement au laboratoire dans des sacs en plastique. Une fois au laboratoire, les algues sont triées manuellement, débarrassées de leurs impuretés par lavage plusieurs fois à l'eau distillée et séchées à l'air libre durant 48 à 72 heures. Le séchage des deux espèces est complété dans une étuve à 105°C pendant 48 heures jusqu'à un poids constant.

Après séchage, les espèces sont broyées et calibrées uniformément à travers un tamis de 250µm. Les matériaux obtenus sont notés : U105 (pour *Ulva* séchée à 105°C) et CS105 (pour *Cystoseira* séchée à 105°C).

IV.1.3. Traitement des adsorbants

Les deux matériaux ont été activés thermiquement et chimiquement, ce qui peut changer d'une manière irréversible l'état de surface du matériau brut de manière à retenir par adsorption, les substances polluantes.

1. Modification par traitement thermique

Les matériaux sont placés dans un four à moufle, avec une montée de température de 2°C/heure. Les matériaux sont traités thermiquement à une température de 300°C pendant 2 heures. Les matériaux carbonisés obtenus sont notés : UC (pour *Ulva*) et CSC (pour *Cystoseira*).

2. Modification par activation chimique

Une suspension, contenant 25g de chaque échantillon (UC et CSC) et 100mL de solution activante acide (H_3PO_4 (3N)), est chauffée sous reflux pendant une heure. Après refroidissement, les suspensions sont séparées par filtration ensuite lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès d'agent activant jusqu'à neutralisation du pH de la solution et enfin, séchées dans une étuve à 105°C. Les matériaux obtenus sont notés respectivement UCP et CSCP, et sont conservés dans un dessiccateur pour une utilisation ultérieure.

IV.2. Les adsorbats

IV.2.1. Préparation des solutions

Pour simuler une eau polluée, nous avons procédé à la préparation des solutions suivantes :

- Les solutions (mères) métalliques de concentration 1g/L du chrome VI et du cadmium (II) sont préparées à partir de la dissolution du bichromate de Potassium ($K_2Cr_2O_7$) (*Fluka*) et le sel hydraté de nitrates de cadmium ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) (*Panreac*),
- Les solutions (filles) synthétisées par dilutions successives dans de l'eau bidistillée, à partir des solutions mères jusqu'à l'obtention des concentrations désirées.

Le pH des solutions est ajusté avec de l'acide nitrique (HNO_3 0,1N) ou avec la soude caustique ($NaOH$ 0,1N). Toutes les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre (model *HANNA*).

La préparation des solutions étalons de l'ensemble des polluants, à partir des solutions mères commerciales, a servi à l'établissement des courbes de calibration permettant ainsi la lecture des concentrations. [1]

Toutes les solutions utilisées dans ces expériences ont été préparées dans de l'eau bidistillée. L'examen de l'analyse quantitatif de la teneur en cadmium a été réalisé à l'aide du spectromètre (*Pye Unicam modèle SP9*), utilisant le mélange (air/acétylène) pour alimenter la flamme, tandis que la concentration en chrome (VI) et celle du bleu de méthylène (*Sigma-Aldrich*), ont été dosées à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible (*HACH DR4000U*). Toutes les expériences ont été répétées en triplicata et les valeurs moyennes ont été utilisées pour notifier les résultats.

IV.3. Techniques d'analyse

Les différentes méthodes d'analyses abordées au cours de cette étude ne sont pas exhaustives mais, on a choisi les mieux adaptées que nous décrivons dans cette partie du chapitre.

IV.3.1. Méthodes spectroscopiques

En somme, l'objectif de la spectroscopie est de suggérer les informations que l'on peut déduire des spectres obtenus. Ces derniers fournissent des informations sur la structure, d'autres sur la présence de groupes fonctionnels... de plus, certaines méthodes, permettent un suivi quantitatif des interactions réactionnelles étudiées. Les méthodes spectroscopiques ont connu des améliorations considérables grâce au développement d'instruments technologiques parmi lesquelles, on cite celles utilisées en laboratoires de chimie : la spectroscopie infrarouge(IR), spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV-Visible) spectroscopie d'absorption atomique (SAA), spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) ou encore spectroscopie de masse(SM).

1. Spectroscopie infra rouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Le rayonnement transmis par la cellule qui le contient est dispersé par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Elle permet via un détecteur, de convertir le rayonnement en signal électrique ainsi que, le décèlement des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. [2]

La spectroscopie IR est une méthode spectrale qui permet l'identification des groupements fonctionnels présents dans le matériau, le résultat de l'analyse est donné sous forme d'un spectre composé de bandes caractéristiques définies par une longueur d'onde appropriée aux groupements fonctionnels. Ce spectre s'étend généralement sur une longueur d'onde variant de 4000-400 cm^{-1} . [2]

Ce spectre se divise en deux grandes parties : (i) la première présente des groupements fonctionnels communs à tous les matériaux, elle s'étale entre 4000-1500 cm^{-1} [3] ; (ii) la deuxième partie qui s'étend de 1500 à 400 cm^{-1} , présente des groupements propres au matériau ; cette partie s'appelle l'empreinte digitale de la substance à analyser. [4]

Les spectres obtenus présentent de nombreuses bandes d'absorption, les nombres d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

Des tables permettent d'attribuer les absorptions spécifiques aux différents groupes chimiques présents.

Tous les adsorbants ont été mélangés en utilisant du bromure de potassium KBr comme matériau de fond à une quantité de 10 à 100 fois plus élevée dans un mortier en agate. Le mélange est homogénéisé à l'aide d'un pilon, puis comprimé dans une presse hydraulique ainsi, le matériau se transforme en une tablette transparente. Les échantillons de biomasse ont été examinés à l'aide du spectromètre IR de type Spectroscopy Software (*Perkin Elmer*).

2. Spectrophotométrie UV-Visible

La Spectrophotométrie Ultraviolet-Visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde appartiennent au domaine de l'ultraviolet (100 nm-400 nm) et du visible (400 nm-750 nm).

Lorsque les molécules, les ions ou les complexes absorbent un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, ces entités sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques, ce qui permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon. [5,6]

Les longueurs d'onde des pics d'absorption peuvent être corrélées avec les types de liaisons dans une molécule donnée et sont valides pour déterminer les groupes fonctionnels dans une molécule, cependant, la nature du solvant, le pH de la solution, la température, les hautes concentrations électrolytiques et la présence de substances interférentes peuvent affecter les spectres d'absorption des composés. Les substrats analysés dans un domaine spectral donné, sont le plus souvent en solution, la détermination quantitative de leurs concentrations est régie par, l'application de la loi de Beer Lambert, moyennant certaines conditions [7,8].

3. Spectroscopie atomique d'absorption

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique datant du *XIXe* siècle. Sa forme moderne fut développée dans les années 1950 par une équipe de chimistes australiens, menée par Alan Walsh. C'est une technique servant à quantifier les éléments métalliques en solution (métaux alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) ainsi que les métalloïdes dans un échantillon. Elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques. [9]

Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'analyte dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée, dans la mesure où, la fraction du rayonnement absorbée est liée à la concentration de l'élément considéré par la loi de Beer-Lambert. En d'autres termes, les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann. [10]

La spectrométrie d'absorption atomique en mode flamme est une méthode qui permet essentiellement, le dosage mono-élémentaire des cations majeurs dans des échantillons liquides, chaque élément à doser nécessite une source de lumière caractéristique. L'échantillon à analyser est aspiré par l'appareil et transformé en aérosol. La flamme (C_2H_2 -Air) atomise ensuite les éléments contenus dans l'aérosol qui passent à travers le faisceau de la lampe à cathode creuse qui à son tour, émet le spectre lumineux spécifique à l'élément analysé.

IV.4. Méthodes chimiques de caractérisation des matériaux

IV.4.1. Identification et dosage des fonctions de surface

La composition élémentaire d'un adsorbant influe sensiblement sa chimie de surface ainsi, la forte teneur en oxygène des biosorbants suggère une forte présence de groupements fonctionnels oxygénés. Ces groupements fonctionnels de surface, peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres [11]. L'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromènes induit un caractère basique [12]. Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption. Le phénomène de rétention est jaugé par la teneur et la nature des sites comme attesté et rapporté dans la littérature [13] puisque, la présence de groupements comme les acides carboxyliques ou phénoliques à la surface des matériaux explique leur capacité à fixer les ions, et l'observation de propriétés acido-basiques faibles.

1. La méthode de Boehm

Le dosage des fonctions de surface a été procédé selon la méthode de Boehm, une telle technique a été retenue, compte tenu de sa large utilisation pour les charbons actifs [14,15].

Une base d'une certaine force neutralise seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base [15]. Ainsi, l'utilisation des bases à force croissante telles que l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 (pKa = 6,37), le carbonate de sodium Na_2CO_3 (pKa = 10,25), l'éthanolate de sodium NaOC_2H_5 (pKa = 20,58) et la soude NaOH (pKa = 15,74) permet le dosage des fonctions acides oxygénées présentes à la surface du matériau. La neutralisation de 0,1g de matériau est réalisée par ajout de 50 mL d'une solution de base de normalité environ 0,01 N, le tout soumis à l'agitation pendant au moins 16 heures. Les suspensions sont décantées et filtrées [16,17]. Les dosages sont effectués en présence d'hélianthine pour NaHCO_3 et Na_2CO_3 , du bleu de bromothymol pour NaOC_2H_5 et de phénophtaléine pour NaOH . Le dosage de l'excès de la base est réalisé par un acide fort (HCl 0,1 N) [18], en présence de deux gouttes de phénophtaléine comme indicateur. Les teneurs des groupes acides correspondent à :

- La réaction de salification avec l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3), ce sont les groupements d'acides carboxyliques forts,
- La différence de salification (entre Na_2CO_3 et NaHCO_3), c'est la fonction lactone,
- La différence de salification (entre NaOH et Na_2CO_3), c'est la fonction phénol,
- La concentration de la fonction quinone donnée par la différence de salification entre NaOH et NaOC_2H_5 .

Le dosage permet de calculer la quantité de chaque type de fonction à travers les calculs suivants :

$$N_0V_0 - NV_{\text{eq}} = n_{\text{eqg}}\hat{f}, \text{ avec ;}$$

N_0V_0 : le nombre d'équivalent-gramme avant le dosage ; NV_{eq} : le nombre d'équivalent-gramme restant (après dosage) ; $n_{\text{eqg}}\hat{f}$: le nombre d'équivalent-gramme ayant réagi.

IV.4.2. pH de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} est défini comme étant le pH d'une solution aqueuse, pour lequel il y a neutralité des charges à la surface de l'adsorbant. Cela permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique d'un solide et de connaître quelle charge de surface va se présenter par rapport au pH de la solution. Ce facteur est très important dans les phénomènes d'adsorption intrinsèquement, dans l'interprétation du mécanisme quand les forces électrostatiques y sont impliquées [19].

- Si $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ alors la charge nette est positive ;
- Si $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ alors la charge nette est négative.

Le pH_{pzc} a été évalué, pour les différents matériaux par la mesure dite de dérivée du pH rapporté par Lopez-Ramon [20]. Dans une série de neuf flacons, on place 20 mL de solution de NaCl (0,01 mol/L) (pH ajusté à 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 11 et 12 avec NaOH ou HCl 0,1 mol/L), et 50mg de support solide. Les suspensions ont été maintenues en agitation constante à température ambiante pendant 48 h, puis on mesure le pH final.

IV.4.3. Mesure du Potentiel zêta

La compréhension de l'adsorption des ions sur une surface chargée implique la connaissance du nombre, de la nature et de la distribution de charges électriques à l'interface solide / liquide.

Avant la détermination du potentiel zêta, rappelons que lorsqu'une surface est constituée de particules négatives attire une population des cations pour assurer l'électroneutralité au voisinage de celle-ci ; ce rétablissement électrique peut être séparé en deux couches. La première couche, appelée couche de Stern où les cations sont immobiles et fortement liés à la surface de la particule. La couche extérieure, appelée couche diffuse, contient des cations mobiles et moins fortement liés à la particule. Le plan qui sépare ces deux types de couche est le plan de cisaillement. L'ensemble de ces deux couches constitue la double couche électrique de la particule en suspension [21,22]. La concentration en ions positifs est donc importante au voisinage de la surface et décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la particule. Au voisinage de la surface, il y a également un déficit en anions, repoussés de la surface par les forces électrostatiques. Cette différence de concentration entre anions et cations crée un potentiel électrique. La différence de potentiel entre la solution électriquement neutre (le milieu de dispersion) et le potentiel au plan de cisaillement est le pontetiel Zêta [23] (figure 8). Il représente donc, la charge électrique qu'une particule acquiert grâce au nuage d'ions qui l'entourent quand elle est en suspension ou en solution. Ce potentiel représente également, la mesure de l'intensité de répulsion ou d'attraction électrostatique entre particules.

Plus le potentiel zêta des particules est élevé, plus les particules n'ont tendance qu'à se repousser mutuellement, ce qui favorise la stabilisation de la dispersion [24].

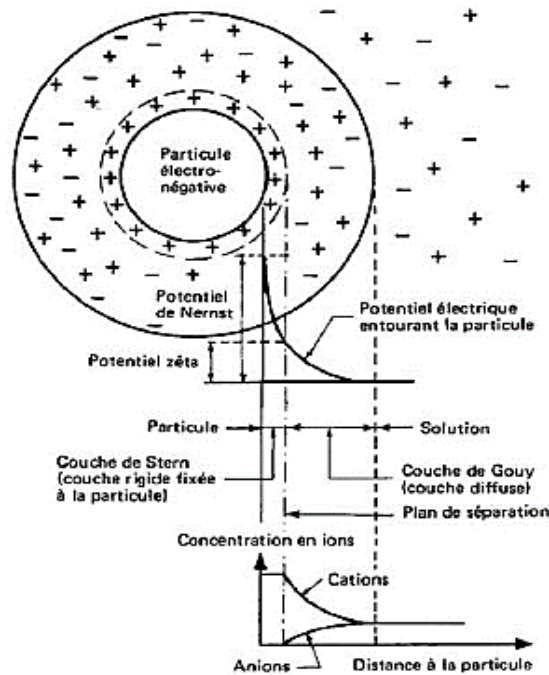


Figure 8. Schéma de la double couche électrique et du potentiel zêta [25]

Le potentiel zêta est mesuré grâce à plusieurs techniques exploitant les phénomènes électrocinétiques des particules en suspension. La technique de l'électrophorèse est la plus utilisée, elle consiste à mesurer la vitesse de déplacement des particules en suspension dans le milieu sous l'effet d'un champ électrique.

Le potentiel zêta (mV) a été évalué dans la plage de pH allant de 2 jusqu'à 12. Les mesures ont été effectuées dans de l'eau déminéralisée en absence de tout électrolyte. Les échantillons des poudres ont été broyés préalablement pour être parfaitement dispersés avec un diamètre de grain moyen minimal entre 150-200nm. Un volume de 10 mL prélevé de chaque suspension contenant 2% de poudre en poids est transféré dans un tube en plastique avec un petit agitateur. Les pH compris entre 2 et 12 sont alors ajustés par des solutions de NaOH 0,025 M ou HCl 0,025 M servant à la titration et la sonde de pH est insérée dans le tube pour les mesures du potentiel zêta en fonction du pH.

La mesure du potentiel zêta des échantillons a été déterminée à l'aide d'un (*Malvern Zetasizer Nano ZS*).

IV.5. Analyse de la texture

IV.5.1. Texture poreuse

La porosité est la propriété d'un matériau qui contient des pores ou cavités de petite taille et pouvant contenir des fluides (liquide ou gaz). Pour une dépollution efficace par l'application des matériaux considérés, il est indispensable de connaître la nature du polluant (macromolécule, micromolécule, teneur, ...), afin de lui affecter le type approprié du support de porosité adaptée [26,27].

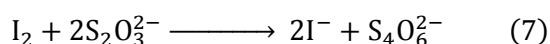
La caractérisation par adsorption d'iode ou de bleu de méthylène est utilisée pour la détermination de la capacité d'adsorption de surface. Cette méthode, basée sur le dosage volumétrique est surtout appliquée lorsque l'échantillon risque d'être détérioré par un dégazage ou par un traitement à basse température (azote liquide), du fait de sa commodité, elle est utilisée dans un grand nombre d'expériences [28,29].

1. Microporosité approchée par le test de l'indice d'iode

L'indice d'iode peut être utilisé pour la détermination du volume poreux présent pour une plage de diamètre de 10 à 28 Å.

Des supports solides ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface de 4,4 Å², ce qui correspond avec la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 Å. Cet indice est très important pour la caractérisation de nombreux adsorbants parce qu'il transmet une notion essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores).

L'indice d'iode est donc, la quantité d'iode en mg adsorbée par 1g d'adsorbant quand la concentration d'iode dans la solution résiduelle (filtrat) est de 0,02 N. Les techniques de mesure les plus utilisées sont l'iodométrie, l'acidimétrie et la colorimétrie. La méthode analytique d'iodométrie adoptée, repose sur le phénomène d'oxydoréduction du couple (I₂/I⁻ et S₄O₆²⁻/S₂O₃²⁻) suivant la réaction (7) :



Tout d'abord, une pesée d'une quantité de 0,05g d'adsorbant est mise dans un flacon. On y ajoute 5 mL de HCl à 5% en agitant et chauffant jusqu'à ébullition pendant une minute, puis on laisse refroidir. Ce traitement augmente la mouillabilité de l'adsorbant.

Ensuite, 20 mL d'une solution d'iode 0,2 N transposée dans l'erlenmeyer est dosée par une solution de thiosulfate de sodium 0,2N (étalonnée préalablement par KIO_3), en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur, ce qui conduit au volume V_t de thiosulfate.

En fin, 0,05g de chaque adsorbant est placé dans un erlenmeyer qui contient 20 mL d'une solution d'iode 0,1N avec agitation pendant 4 minutes. Après, on filtre immédiatement et on dose l'iode dans le filtrat par titrage au thiosulfate de sodium en présence de quelques mL d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'au virage de la coloration bleue à l'incolore, noter le volume V_{eq} .

$$\text{L'indice d'iode}[mg/g] = \frac{0,0127(V_t - V_{eq}) \cdot 10^{-3}}{m_{ads}} \quad (14)$$

Ce test a été réalisé suivant les travaux de Wolfgang Fritz et al. [30].

V_t : Volume témoin du titrage du thiosulfate de l'essai à blanc [mL] ; V_{eq} : Volume du titrage du thiosulfate à l'équivalence [mL] ; m_{ads} : Masse de l'adsorbant [g] ; $CS_2O_3^{2-}$: Concentration molaire du thiosulfate [0,1M] ; M_{I_2} : Masse molaire de l'iode [254g/mole].

2. Macroporosité approchée par le test du bleu de méthylène (BM)

La mesure de l'indice de bleu de méthylène sert à quantifier les mésopores et les macropores. Il est équivalent à une capacité d'adsorption forte pour des molécules de taille moyenne. Le bleu de méthylène (BM) est souvent utilisé comme référence pour évaluer si le matériau adsorbant possède des mésopores et des macropores. Une majeure partie d'auteurs le considèrent comme un indicateur de la capacité d'un matériau à adsorber les molécules de moyennes et de grandes tailles [31]. Ce dernier est défini comme étant le nombre de milligrammes de bleu de méthylène adsorbé par gramme de matériau activé lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [32], sachant que, la surface occupée par une molécule de bleu de méthylène est de 130\AA^2 [33].

L'indice du bleu de méthylène a été déterminé, suivant la procédure utilisée de la méthode du Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique [34], dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du bleu de méthylène après un contact de 30 minutes.

Une masse de 100 mg de chaque échantillon des quatre adsorbants, ajouté à 100 mL de solution du bleu de méthylène à une concentration initiale de 1,2 g/L, le tout est agité pendant 30 minutes. Une fois la suspension filtrée, le filtrat est dosé à l'aide d'un spectrophotomètre, la concentration résiduaire est mesurée à la longueur d'onde $\lambda = 664\text{nm}$.

L'indice de bleu de méthylène " I_{BM} " est calculé à l'aide de la relation(15) ci-après [35] :

$$I_{BM} = \frac{(C_i - C_e) \cdot V \cdot M_{BM}}{m_{Solide}} \quad (15)$$

C_i : Concentration initiale de la solution de bleu de méthylène (BM)[mg/L] ; C_e : Concentration résiduelle de la solution de BM)[mg/L] ; V : Volume de la solution de BM)[mL] ; m_{Solide} : Masse du solide utilisé)[g] ; M_{BM} : Masse molaire du bleu de méthylène)[g/mol] .

IV.5.2. La surface spécifique approchée S_{BM}

La surface spécifique, appelée aussi « Aire Massique », est d'une grande importance, surtout dans la caractérisation des matériaux divisés d'une poudre ou d'un solide. Ce type de caractérisation est utilisé pour déterminer la capacité d'adsorption de surface pour sa simplicité [36,37].

L'essai consiste à mesurer par dosage la quantité de bleu de méthylène pouvant être adsorbée par le matériau étudié mis en suspension [38,39]. Une série de béchers contenant successivement 0,1 g d'échantillon solide, auxquels on rajoute 25 mL de bleu de méthylène de concentration allant de 100 à 1000 mg/L, le mélange est agité pendant un temps de 2 heures, puis filtré et analysé par spectrophotométrie à la longueur d'onde $\lambda = 664\text{nm}$. On calcule ensuite la concentration « C_e » du bleu de méthylène à l'équilibre par l'équation obtenue préalablement de la courbe d'étalonnage.

À cet effet, on détermine l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir, en portant la quantité adsorbée en fonction de la concentration. Le tracé de la variation ($1/Q_e$) en fonction de ($1/C_e$), nous permet de déduire la quantité adsorbée relative " q_{max} ", celle-ci est obtenue lorsque la saturation maximale de la monocouche est atteinte et la quantité finale adsorbée ne varie plus avec la concentration. La connaissance de la capacité maximale q_{max} conduit à la détermination de la surface S_{BM} par la relation(16) suivante :

$$S_{BM} = \frac{q_{max} \cdot \mathcal{N} \cdot S}{M_m} \quad (16)$$

S_{BM} : Surface spécifique (m^2/g) ; q_{max} : Capacité maximale d'adsorption (mg/g) ; N : Nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$) ; S : Surface moyenne occupée par une molécule de bleu de méthylène de l'ordre de 120 \AA^2 ; M_m : Masse molaire du bleu de méthylène ($319,86g/mol$). Si on admet que les molécules de BM sont disposées parallèlement aux couches de l'adsorbant et la formation d'une couche monomoléculaire, chaque molécule occupe donc, une surface avoisinant les $130 \cdot 10^{-20} m^2$.

IV.5.3. Examen morphologique par (MEB)

Un microscope électronique à balayage est une technique capable de fournir des images à haute résolution de la surface d'un échantillon étudié, résultant des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Dans la pratique, au *XXIe* siècle, un grand nombre de constructeurs proposent des microscopes à balayage de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 1nm et 20 nm. Par ce moyen, on peut disposer de l'état de surface de l'adsorbant, sa morphologie : relief, apparence, forme de porosité, etc. Ces propriétés sont très importantes pour étudier le mécanisme d'adsorption et les interactions adsorbant-adsorbant. De nombreux auteurs ont utilisé cette technique de caractérisation, pour analyser le matériau original, modifié et après adsorption [40].

Dans cette étude, les analyses de la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées au moyen d'un appareil type (*Philips SEM 505*) équipé d'un analyseur EDX.

VI.6. Dosage des métaux lourds (adsorbats)

V.6.1. Dosage de chrome (VI)

La méthode spectrophotométrique d'adsorption moléculaire à la diphénylcarbazine demeure la technique la plus utilisée afin de déterminer la concentration du chrome dans différentes matrices. Il est à noter que cette technique n'est applicable qu'en milieu fortement acide [40]. En milieu acide, le chrome hexavalent réagit totalement avec la diphénylcarbazine $[(NH)_4O(C_6H_6)_2]$ selon des ratios optimaux (métal/ligand), pour former un complexe fortement coloré en roux-violet de carbazine ; la concentration de ce complexe est mesurée à 540 nm.

VI.6.2. Dosage du cadmium (II)

Pour le dosage de l'ion métallique cadmium (II), nous avons utilisé la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) en mode flamme. L'analyse passe les étapes suivantes :

- ✓ Choisir la lampe appropriée au cadmium et la faire chauffer ;
- ✓ Sélectionner la longueur d'onde du monochromateur à 228,8 nm et la largeur de fente requise pour isoler le pic de résonance ;
- ✓ Régler le zéro du détecteur en l'absence de radiation ;
- ✓ Ajuster à 100% la réponse du détecteur (concentration nulle) en passant dans la flamme le solvant ou la solution à blanc ;
- ✓ Mesurer l'absorbance de standards préparés à partir des solutions étalons de cadmium ;
- ✓ Tracer la courbe d'étalonnage en portant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration ;
- ✓ Passer l'échantillon à doser et déduire sa concentration par comparaison de l'absorbance avec celle obtenue des différentes solutions étalons à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

VI.7 Adsorption des métaux

VI.7.1. Adsorption en mode batch

L'adsorption des métaux a été étudiée en fonction du temps, du pH et de la concentration initiale des solutions métalliques ainsi que celle des adsorbants. Les expériences ont été réalisées en mode batch à température ambiante. Le pH des suspensions a été ajusté soit par l'acide nitrique ou par l'hydroxyde de sodium à 0,1N. À la fin de l'adsorption, les suspensions ont été centrifugées à une vitesse de 5000 rpm pendant 20 min puis filtrées.

VI.7.2. Cinétique d'adsorption

Une quantité donnée de chaque solide a été mise en contact avec 50 mL de solution à 20 et 10 mg/L de chrome et cadmium respectivement. Les rapports solides-liquide utilisés sont 10 et 1 g/L pour tous les adsorbants. Cette masse a été estimée après quelques tests d'adsorption. Le pH des solutions a été ajusté à 3 et 7 par ajouts d'acide nitrique (HNO_3 0,1M) ou de soude (NaOH 0,1M). Les échantillons ont été agités pendant 2 heures à l'aide d'un agitateur secoueur avec une vitesse de 350 rpm. À chaque temps fixé, la suspension a été centrifugée et filtrée puis analysée.

VI.7.3. Effet du pH

L'influence du pH sur l'adsorption des métaux par les supports solides a été étudiée en utilisant les mêmes rapports solide-liquide et les mêmes conditions expérimentales. Les concentrations initiales utilisées sont de 20 et 10 mg.L⁻¹, respectivement pour le chrome et le cadmium. Les valeurs du pH explorées varient de 2 à 10. Les suspensions ont été agitées pour une durée de temps qui correspond au temps d'équilibre déterminé par l'étude cinétique d'adsorption.

VI.7.4. Effet de la température

Pour étudier l'influence de la température, une série d'expériences a été menée à différentes températures comprises entre 25 et 45°C. Un mélange de 100 mg du support solide, et de 100 mL d'une solution de concentration 50 mg/L de chaque ion métallique, sous une valeur initiale de pH préalablement arrangée, est plongé dans un bain thermostaté pour maintenir la température constante. On agite le mélange à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 60 min avec une vitesse de 350 rpm.

VI.7.5. Isothermes d'adsorption

La construction des isothermes d'adsorption consiste à suivre l'influence de la concentration initiale du soluté sur la quantité adsorbée par l'adsorbant. C'est un outil simple et puissant pour caractériser l'affinité adsorbant-adsorbat. Les résultats peuvent être modélisés par des modèles empiriques, ce qui permet la compréhension du mécanisme d'adsorption.

Dans ce travail, on a étudié l'influence de la concentration initiale des métaux sur les biomasses étudiées en faisant varier la concentration initiale de chaque métal de 2 à 40 mg/L. Les rapports solide-liquide utilisés sont les mêmes indiqués précédemment. Le pH a été fixé à 3 et 7 pour l'ion du chrome et cadmium, respectivement. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé par la cinétique d'adsorption.

VI.8. Conclusion

Du point de vue de la caractérisation des bioadsorbants préparés au laboratoire, différentes méthodes ont été utilisées pour établir la chimie de surface et la texture. Nous avons essayé d'exposer les appareils utilisés ainsi que les méthodes analytiques suivies au cours de la réalisation des essais d'adsorption. Les protocoles étant maintenant établis, nous présenterons et discuterons les résultats dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] J. Rodier. L'analyse de l'eau : eau naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, sixième édition, 1978.
- [2] A. Lecloux. «Catalysis science and technology» Berlin: Edition Springer-Verlag, 1981.
- [3] K. Nakamoto. « Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry» New York: John Wiley & Sons, 2009.
- [4] N-B. Colthup, L-H. Daly, S-E. Wiberley. « Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy» New York: Édition, Academic Press, (1990):147-230.
- [5] F. Dergal, A. Mansri, L. Billon. «Characterization by TGA and Uv-visible of new pigment materials containing mica, P4VP and D&C red 6 dye » Chemical Engineering Transactions (2013): 2131-2136.
- [6] G. Schwedt. « Méthodes d'analyse» Paris : Medecine-Sciences, Edition Flammarion, 1993.
- [7] F. Roussac, A. Roussac. « Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes» Paris : Edition Masson, 1981.
- [8] N. Allinger. « Chimie organique» Paris : Ediscience ,1992 : 668-987.
- [9] B-V. L'vov. « Fifty years of atomic absorption spectrometry» Journal of Analytical Chemistry (2005): 382-392.
- [10] J. Rodier. «L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer» Paris : huitième édition, Dunod, 2005.
- [11] K-C. Kang, S-S. Kim, J-W. Choi, S-H. Kwon. «Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples» Journal of Industrial and Engineering Chemistry (2007): 131-135.
- [12] M-V. L-Ramon, F. Stoeckli, C. M-Castilla, F. C-Marin. «On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques» carbon (1999): 1215-1221.
- [13] R.I- Masel. « Principes d'adsorption et de réaction sur les surfaces solides» New York : Wiley, 1996.
- [14] H-P. Boehm. « Identification chimique des groupes de surface» Advanced in catalysis (1966) :179-274.

- [15]H-P. Boehm. « Oxydes basiques sur la surface du charbon»Voll M, II. Charbon (1970): 8741-8752.
- [16]H-P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok. « Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons» Angewandte Chemie International Edition (1966): 669-677.
- [17]H-P. Boehm. « Surface oxides on carbon and their analysis» a critical assessment, Carbon 40 (2002): 145-149.
- [18]N.Wibowo, L.Setyadi, D.Wibowo, J.Setiawan, S. Ismadj. «Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption» Journal of Hazardous Materials (2007):237-242.
- [19]P.Luo, Y. Zhao, B.Zhang, J.Liu, Y.Yang, J. Liu. «Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes» water research (2010):1489-1497.
- [20]M-V.Lopez-Ramon, F.Stoeckli, C. M-Castilla, F. C-Marin. «On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques» Carbon 37 (1999):1215-1221.
- [21]W.Sturm, J-J.Morgan. «Chemical equilibria and rates in natural waters»Aquatic chemistry.New York: John Wiley and Sons, 1996.
- [22]M.Rosen, J-T. Kunjappu. « Surfactants and interfacial phenomena» NewYork: John Wiley and Sons, 2012.
- [23]N. Gherbi. «Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels» Thèse de doctorat. Constantine : Université de Constantine, 2008.
- [24]F.Wang, J. Chen, W.Forsling. « Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model» Environmental science and technology (1997) : 448-453.
- [25] Zetasizer nano series technical note, Zeta Potential: An introduction in 30 minutes, Malvern Instruments.
- [26]L.Khezami. «Production et caractérisation des charbons actifs à partir du bois et autres déchets végétaux : Application en traitement des eaux.» Thèse de Doctorat. Compiègne : Université de Technologie de Compiègne, 2005.
- [27]Z.Yang, R.Gleisner, D.H- Mann, J.Xu, J-J. Jiang, J-Y. Zhu. «Lignin Based Activated Carbon Using H₃PO₄ Activation» Polymers (2020): 2829-2845.

- [28]T.Allen. « Particule size measurement» États Unis: Chapman and Hall, 1977.
- [29]P-C.Carman. «L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux» Paris : P.U.F, 1961.
- [30]W.Fritz, E-U.Schluender. «Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon» Chemical Engineering Science (1974):1279-1282.
- [31]B.Bestani, N.Benderdouche, B.Benstaali, M.Belhakem, A.Addou. « Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant» Bioresource Technology (2008):8441-8444.
- [32]Ecologic Environmental Systems « Glossary of termes commonly used with activated carbon» Géorgie, États Unis.
- [33]M.Goyal, S.Singh, C.Roop, D.Bansal. «Equilibrium and dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons» journal of Carbon Science (2004): 170-179.
- [34]CEFIC (Conseil européen de l'industrie chimique), Méthodes de contrôle et d'évaluation des charbons actifs, 1989.
- [35]K-K. Mayeko, M-W. Muanda. « Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales» Revue Congolaise des Sciences nucléaires, 2004.
- [36]S-J.Gregg, K-S-W. Sing. « Adsorption, surface area and porosity» London: Academic Press, 1982.
- [37]H-F.Stoeckli. «Microporous carbons and their characterization: The present state of the art» Carbon. (1990) : 1-6.
- [38]AFNOR. « Détermination de la surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène », 1992.
- [39]A.Chamlal, N.Hubot, H.Michaux, N.Najjar. « Compléments de chimie analytique », ULB, Bruxelles : ULB, Chim-F-317, 2010.
- [40]J.Moreton, J.Bettelley, H.Mathers, A. Nicholls, R- W.Perry, D- B.Ratcliffe, L. Svensson. « Investigation of techniques for the analysis of hexavalent chromium, total chromium and total nickel in welding fume» The Annals of Occupational Hygiene (1983)

CHAPITRE V

CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

Ulva lactuca et la *Cystosiera stricta* ont été utilisées dans l'adsorption de deux polluants le cadmium et le chrome. Elles ont été utilisées à l'état brut puis transformées sous l'effet d'une activation thermique et chimique qui a consisté en la phosphorylation par traitement à l'acide phosphorique. Cela nous permet, le développement d'une large porosité et l'amélioration de l'état de la surface des matériaux et ce, afin d'examiner leur attitude vis-à-vis des substrats choisis en solutions aqueuses.

V.1. Résultats et discussions de la caractérisation des supports préparés

V.1.1. L'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

Les spectres obtenus présentent de nombreuses bandes d'absorption qui sont spécifiques à divers groupements atomiques. Cette technique peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface.

Les spectres infrarouges obtenus des matériaux adsorbant mis en application, sont représentés sur les figures (9,10,11,12,13 et 14) suivantes :



Figure 9. Spectre IFTR de l'*Ulva Lactuca* traitée à 105°C(U105)

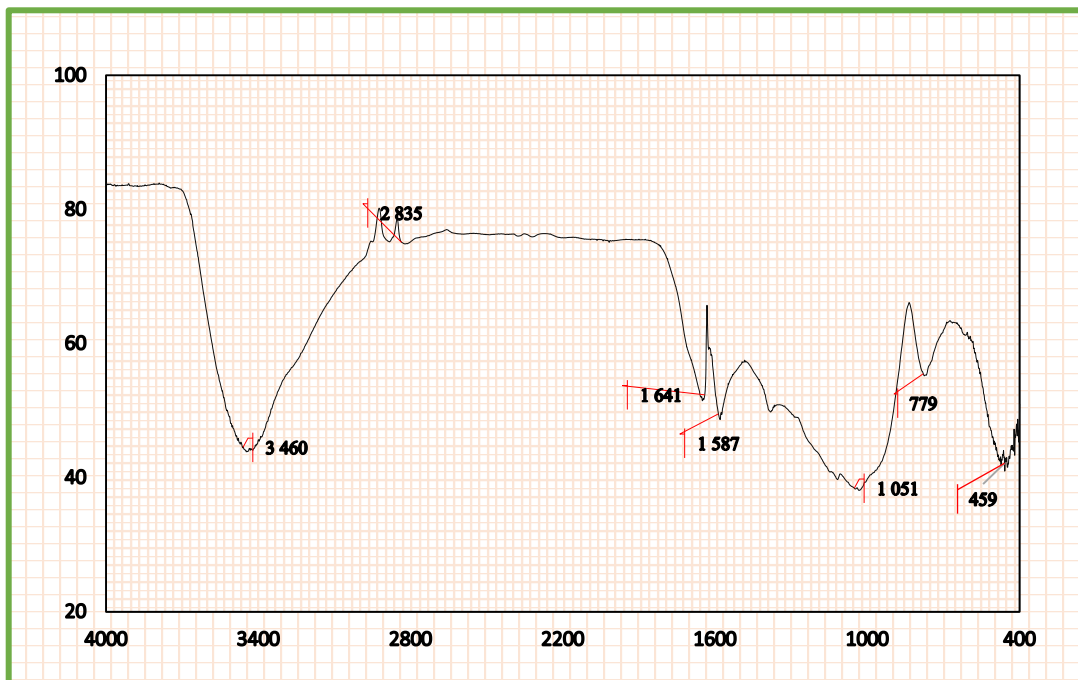


Figure 10. Spectre IFTR de l'*Ulva Lactuca* traitée à 300°C(UC)

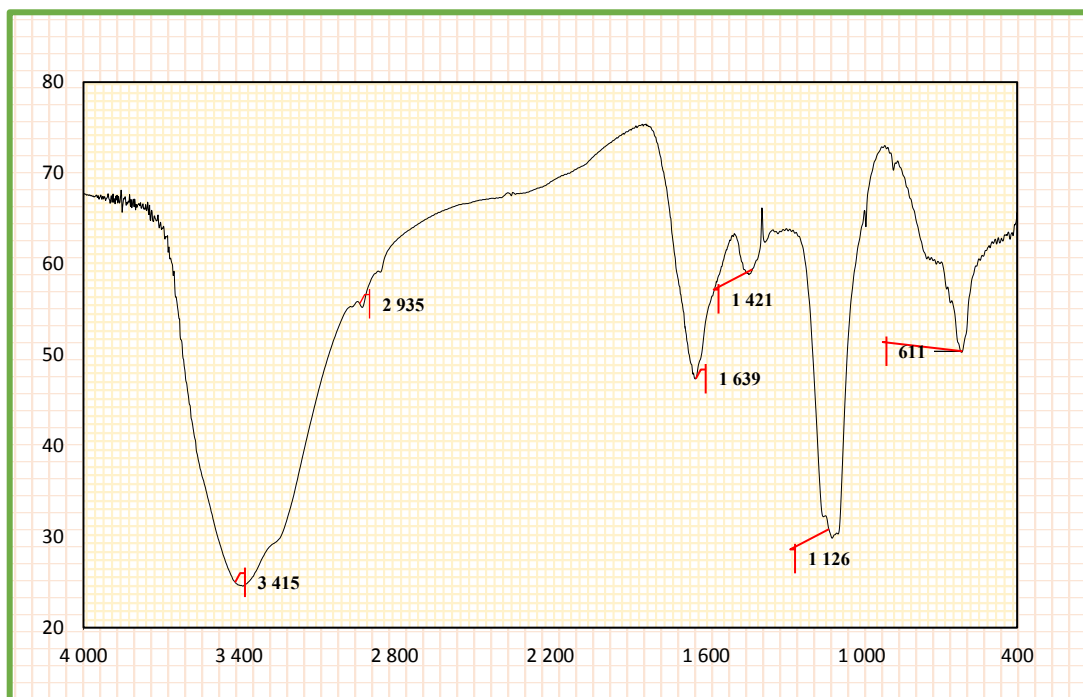


Figure 11. Spectre IFTR de l'*Ulva Lactuca* activée à l'acide phosphorique(UCP)

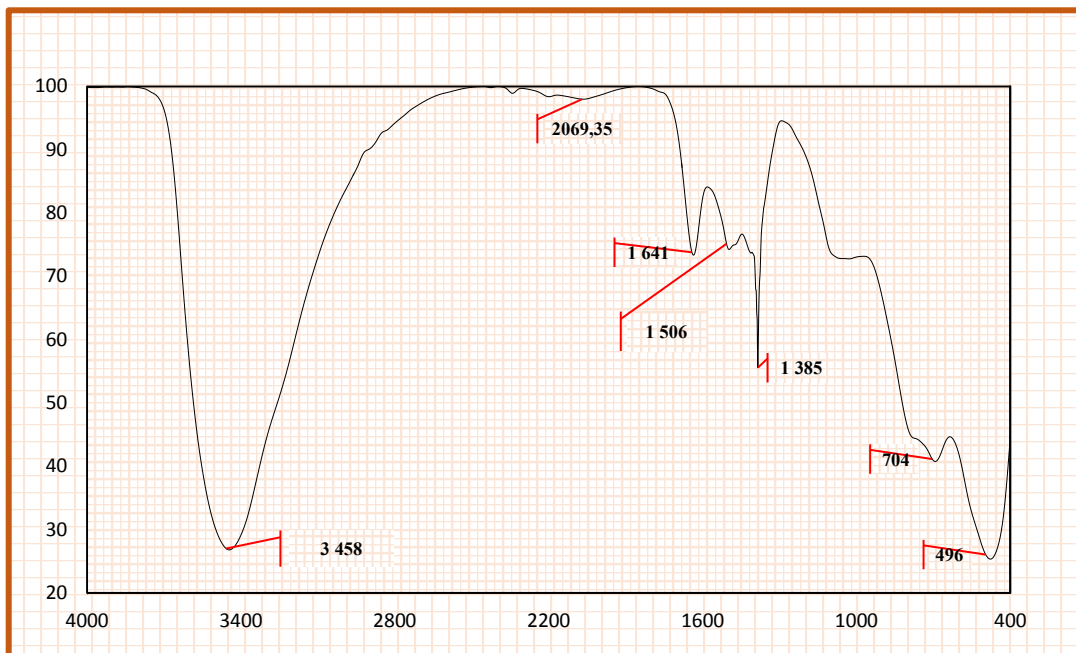


Figure 12. Spectre IFTR de la *Cystoseira stricta* traitée à 105°C (CS105)

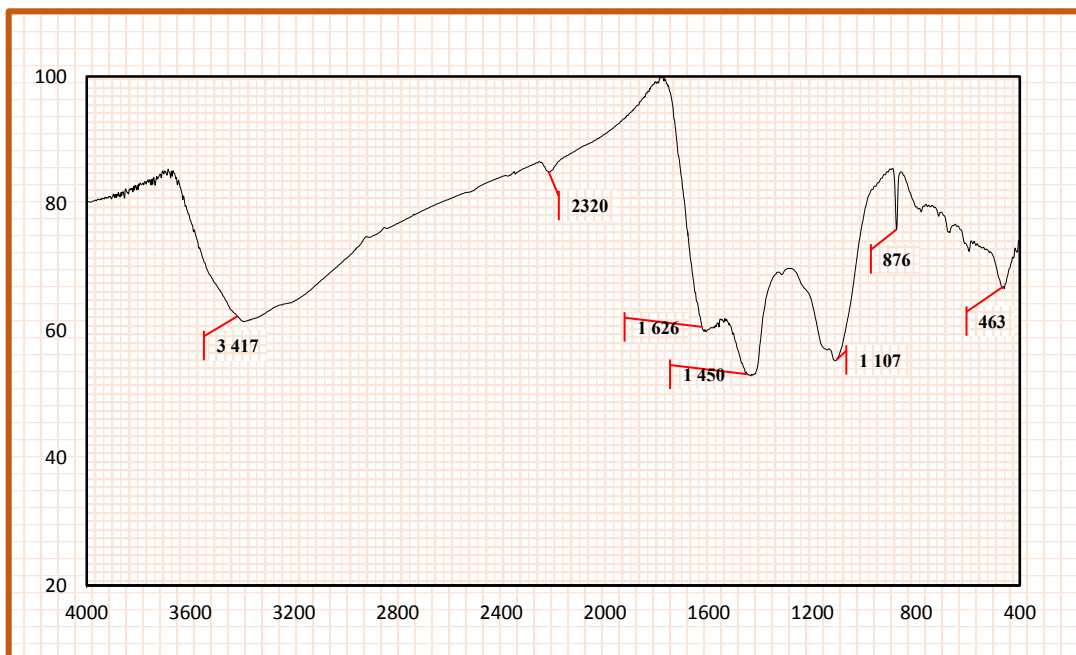


Figure 13. Spectre IFTR de la *Cystoseira stricta* traitée à 300°C (CSC)

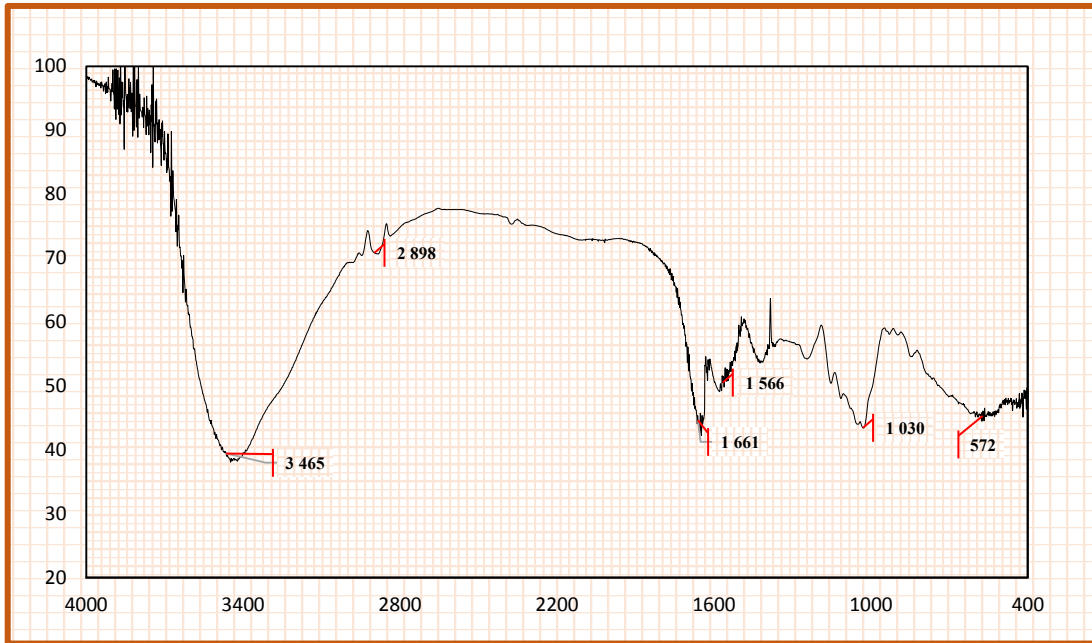


Figure 14. Spectre IFTR de la *Cystoseira Stricta* activée à l'acide phosphorique (CSCP)

L'examen des spectres IR de *Ulva Lactuca* et *Cystoseira Stricta* (figures 9-14) montre une distribution similaire des pics identifiés pour les deux matériaux brutes et modifiés avec un changement marqué dans le domaine d'élongation ($>1000\text{cm}^{-1}$). Les supports traités de l'algue verte postent globalement, des profils similaires dans les domaines d'absorption, tandis que les intensités et les formes des bandes sont différentes. Le constat commun et saillant de cette caractérisation, relève de la bande large localisée entre 3400 et 3460cm^{-1} , cette zone correspond à l'élongation des groupements O-H ou éventuellement celle du groupe amide primaire $-\text{NH}_2$. Les valeurs des principales bandes, d'après la littérature, sont rassemblées dans le (tableau 10).

Notons par conséquent, que certaines bandes décrites des biomasses activées, sont relativement plus intenses par rapport à celles des algues brutes. Celles-ci affirment l'émergence de nouveaux sites actifs qui pourraient accroître la surface spécifique et constitueraient ainsi, un élément clé dans la biosorption des métaux lourds par les supports étudiés à base d'algue verte et brune activée.

Nous étiquetons au même titre, certains motifs spectraux qui ont également été rapportés par d'autres chercheurs pour l'étude de la biosorption d'ions métalliques à l'aide des macroalgues marines *Cystoseira baccata* [1], *Ulva lactuca* [2] et *Sargassum* [3].

Tableau 10. Valeurs des fréquences indexées et celles théoriques [4] des bandes infrarouges des supports bruts et traités

Fréquence Calculée cm^{-1}	Fréquence Théorique cm^{-1}	Attribution Type de vibration	Groupes fonctionnels
3465,3415	3300-3550	Élongation:O-H Lié	Alcools, Phénols ou Amine I
3400	3400-3500	Élongation:N-H	Amine II
2898,2920	2850-2990	Élongation asym ou sym: C-H	Alcanes
1506,1566	1500-1620	Élongation C=C	Alcène, aromatique
1653	1650- 1760	Élongation: C=O	groupement carboxyle et carbonyle des acides carboxyliques
1630,1661	1630-1700	Élongation: C=O	Amide II
1566,1587,1626	1560-1640	Déformation dans le plan: N-H	Amine ou Amide
1450	1430-1470	Déformation asymétrique dans le plan : C-H Déformation:O-H	Alcane
1430	1330-1440	Déformation plane : O-H Déformation : C-O	Alcools,Phénols AcidesCarboxyliques
1385	1385	Déformation C-H (CH ₃)	Bande clé de CH ₃
1118,1030,1107	1037-1110	Élongation:C-O et C-C	Aliphatiques
1060	1020 -1220	Déformation plane Élongation C-N	Amine aliphatique
876	910-835	Déformation hors du plan:=C-H	Aromatique
800	700-800	Déformation:C-H	Aromatiques
630,611,572	540-760	Élongation:C-X	Composés halogènes

V.1.2. Détermination des fonctions de surface

On rappelle que suite, au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface suivant la méthode de Boehm, l'acidité totale que représente les groupes (acides carboxyliques, lactones, phénols et carbonyles) sont neutralisés par une solution de NaOH, dont l'excès est dosé par le HCl, tandis que l'alcalinité des fonctions basiques est neutralisée par une solution de HCl, l'excès d'acide est dosé par le NaOH.

On réaffirme également que, le NaHCO₃ neutralise seulement les groupes carboxyliques, le Na₂CO₃ les groupes carboxyliques et les lactones, quant au NaOH celui-ci, neutralise les groupes carboxyliques, les groupes lactoniques et phénoliques. Enfin, l'éthanolate de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées.

Tableau 11. Fonctions de surface des supports étudiés

[m _{eq} ·g ⁻¹]	HCl par NaOH	NaOH par HCl	NaHCO ₃ par HCl	Na ₂ CO ₃ par HCl	Caractère
UC	0,2	0,48	0,2	0,31	neutre
UCP	0,12	1,3	0,4	0,8	acide
CSC	0,29	0,85	0,1	0,34	neutre
CSCP	0,08	1,6	0,5	0,95	acide

Conformément aux résultats portés sur le (tableau 11), le titrage de Boehm de l'ensemble des supports nous permet de constater que les échantillons présentent des différences en concentration des groupements fonctionnels reflétant que le total des teneurs des fonctions acides est plus important que celles des fonctions alcalines. Une dominance des groupes carboxyliques justifierait les valeurs de pH_{PZC} confirmant ainsi, l'incarnation d'un caractère relativement acide à neutre.

Les supports UCP et CSCP contiennent principalement, des groupes carboxyliques et phénoliques attestant bien, leur caractère acide. En même temps, il y a un faible changement des groupements fonctionnels dans le cas du traitement thermique (300°C) de (UC et CSC), les résultats montrent une réduction des fonctions carboxyles, chose qui fait chuter le caractère acide de la surface si bien que ces matériaux renferment, des teneurs appréciables de fonctions oxygénées.

En fait, le traitement chimique à l'acide phosphorique des supports a contribué vraisemblablement, à l'apparition des groupes oxygénés au niveau notamment, des surfaces de l'UCP et CSCP, une preuve confortée par l'augmentation des bandes d'absorption des deux types de matériaux (UCP et CSCP) traités chimiquement.

L'acide H_3PO_4 , en tant qu'oxydant fort, peut oxyder des atomes de surface et leur fait perdre des électrons devenant ainsi, chargés positivement. L'oxygène au même moment capte à son tour, ces électrons serait chargé négativement et pourrait se fixer sur les oxydes de surface [5].

Donc, on peut remarquer la cohérence des valeurs de pH_{pzc} à l'égard des proportions en fonctions acides ainsi que, la présence des groupes fonctionnels identifiés à l'IRTF.

V.1.3. pH de point de charge zéro (pH_{pzc})

Par effet de la charge portée à la fois, par la molécule et le support adsorbant, des interactions de type électrostatique peuvent avoir lieu et justifier en partie, une adsorption privilégiée ou au contraire défavorisée [6]. Les valeurs de pH final sont tracées en fonction de chaque pH initial correspondant. Ce tracé est représenté dans les (figures 15,16). La valeur du pH_{pzc} est donnée par l'intersection entre la courbe $\{pH_{final} = f(pH_{initial})\}$ et la droite ΔpH nulle : $\{pH_{final} = pH_{initial}\}$ avec l'axe de la bissectrice [7].

Le (tableau 12), ci-après, reporte les valeurs obtenues selon les procédures expérimentales.

Tableau 12. Les valeurs des pH_{pzc} des différents adsorbants

Adsorbant	UC	UCP	CSC	CSCP
pH_{pzc}	6,7	4,3	6,2	3,7

Comme pressenti, d'après leur forte teneur en oxygène, les supports UCP et CSCP présentent un pH_{pzc} acide, alors que les deux autres UC et CSC sont quasiment proches du neutre. Il est cependant important de rappeler que la présence de quantités de groupements de surface selon, leur force (mesurée par leur pK_a ou leur pK_b) conditionne le pH_{pzc} de la matrice activée [8,9].

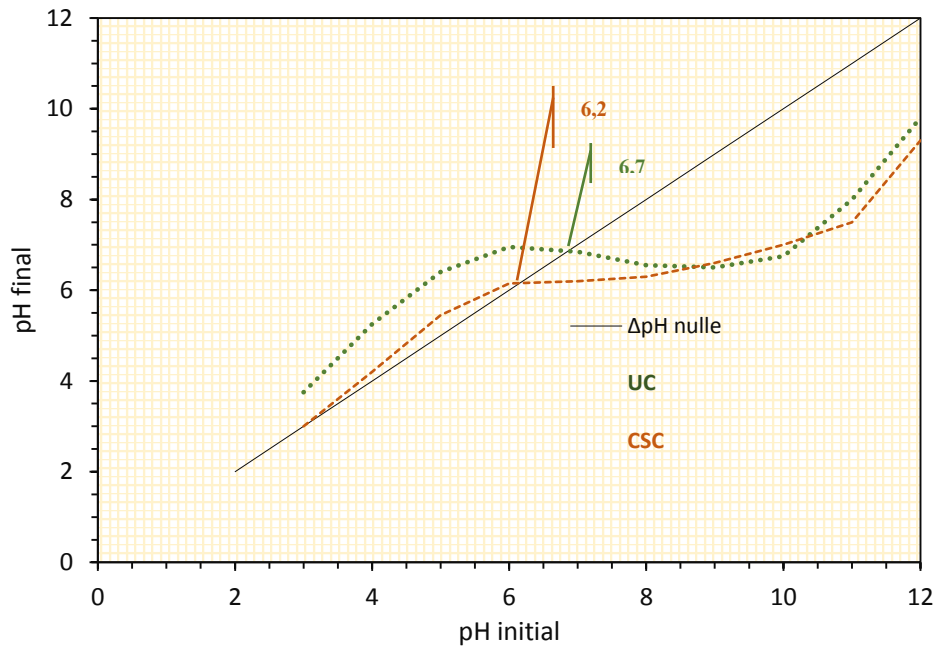


Figure 15. Courbe représentative du pH_{pzc} des adsorbants
(*Ulva* "UC" et *Cystoseira* "CSC" traitées)

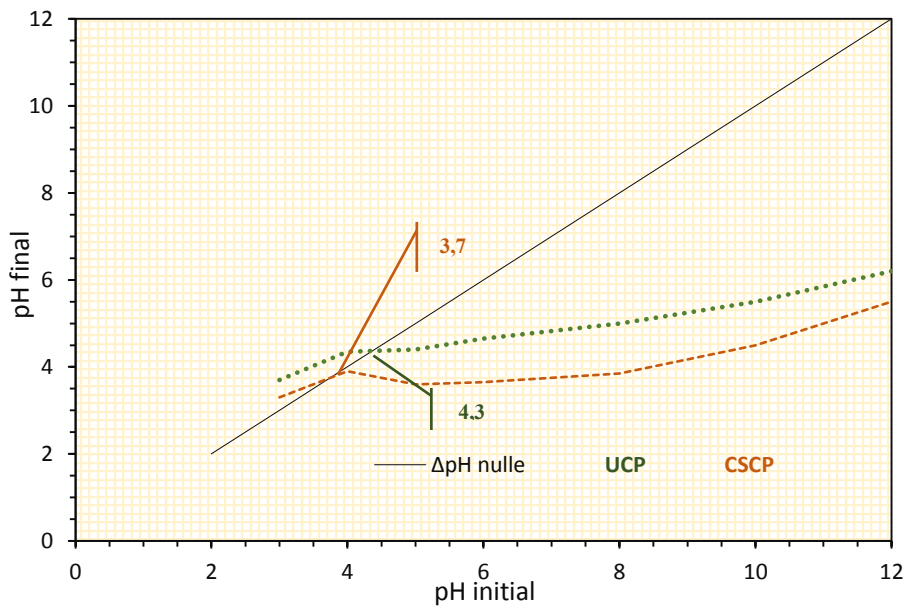


Figure 16. Courbe représentative du pH_{pzc} des adsorbants
(*Ulva* "UCP" et *Cystoseira* "CSCP" activées)

V.1.4. Charge de surface (potentiel zêta)

Nous avons mesuré le potentiel zêta des adsorbants afin de pouvoir déterminer leur charge de surface et par la suite, prédire le type d'interaction entre les particules adsorbantes et les éléments polluants adsorbés [10]. La mesure du potentiel zêta des particules des biomasses étudiées à différents pH a conduit à détecter la nature des groupements ioniques, suivre leur degré d'ionisation selon le pH et permet également, de quantifier et de donner une indication sur la densité des charges en surface et leur signe une fois en suspension.

Tous les biosorbants ont montré un comportement différent à des valeurs de pH initiales variables. Dans la première étape de la modification par traitement thermique, les potentiels zêtas des UC et CSC ont été déterminés afin de mesurer les propriétés électrocinétiques des précurseurs. À partir de cette analyse, on constate qu'à partir de pH 6, les charges négatives apparaissent à la surface convergeant vers une valeur d'environ 6mV (figure 17). Les faibles valeurs du potentiel signifient que la densité des charges négatives à la surface est restreinte, qui ne présente que peu de sites ioniques en surface, nous tenons à signaler que le revêtement de la surface des supports est presque équilibré en sites d'échange puisque, la densité des charges est équivalente de part et d'autre du pH_{pzc} .

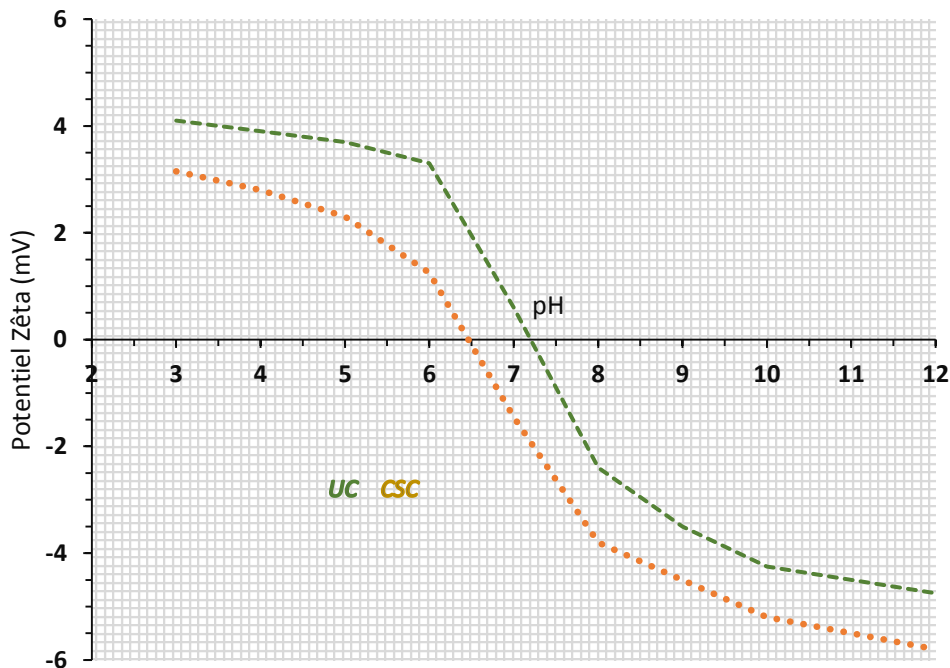


Figure 17. Relation entre le potentiel zêta (ζ) et le pH des biosorbants (*Ulva* UC et *Cystoseira* CSC traitées)

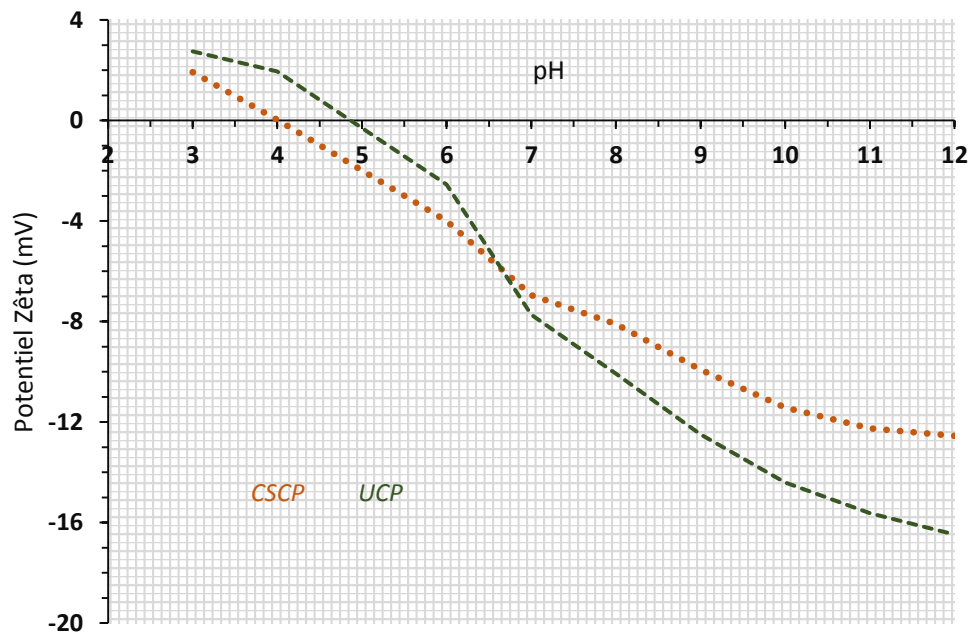


Figure 18. Relation entre le potentiel zêta (ζ) et le pH des biosorbants (*Ulva* "UCP" et *Cystoseira* "CSCP" activées)

Dans la seconde étape, les deux biomasses algales en phase d'activation chimique de l'UCP et CSCP, l'évolution du potentiel zêta (figure 18) indique que la surface des deux types d'adsorbants est dominée par des charges négatives dans un domaine de pH allant de 4 à 12. Le potentiel zêta augmente en valeur absolue assez rapidement quand le pH de la solution augmente pour atteindre un module de 12 et 16 mV pour le CSCP et UCP.

En outre, la valeur relativement faible du pH_{pzc} , indique que les sites ioniques ou ionisables à la surface sont de type acide, en raison de la présence susceptible des groupements carboxyliques, des lactones et phénols. Notons par ailleurs que la mesure négative de la mobilité électrophorétique des particules (potentiel zêta) indique également qu'un traitement d'oxydation avec des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène phosphorique affecte les surfaces des biosorbants [11].

En conséquence, la mesure du potentiel zêta sur l'ensemble de tous les supports étudiés a donné une valeur des points isoélectriques quasiment adaptée à celle des points de charge nulle (pH_{pzc}) déterminée par titration.

V.1.5. Indice d'iode

La détermination de l'indice d'iode nous permet d'une part, l'étude du rôle joué par l'activation sur l'augmentation du diamètre des pores, d'autre part c'est un test de contrôle de l'efficacité des supports activés obtenus dans les applications en phase aqueuse.

Les valeurs de l'indice mesurées sont regroupées dans le (tableau 13), et illustrées graphiquement sous forme de histogrammes sur la (figure 19).

Tableau 13. Valeurs de l'indice d'iode pour les différents adsorbants

Adsorbant	Algue verte [mg/g]	Algue brune [mg/g]
Etat brut	U105 60	CS105 58
Traité thermiquement	UC 95,8	CSC 102,35
Traité chimiquement	UCP 125,5	CSCP 147,2

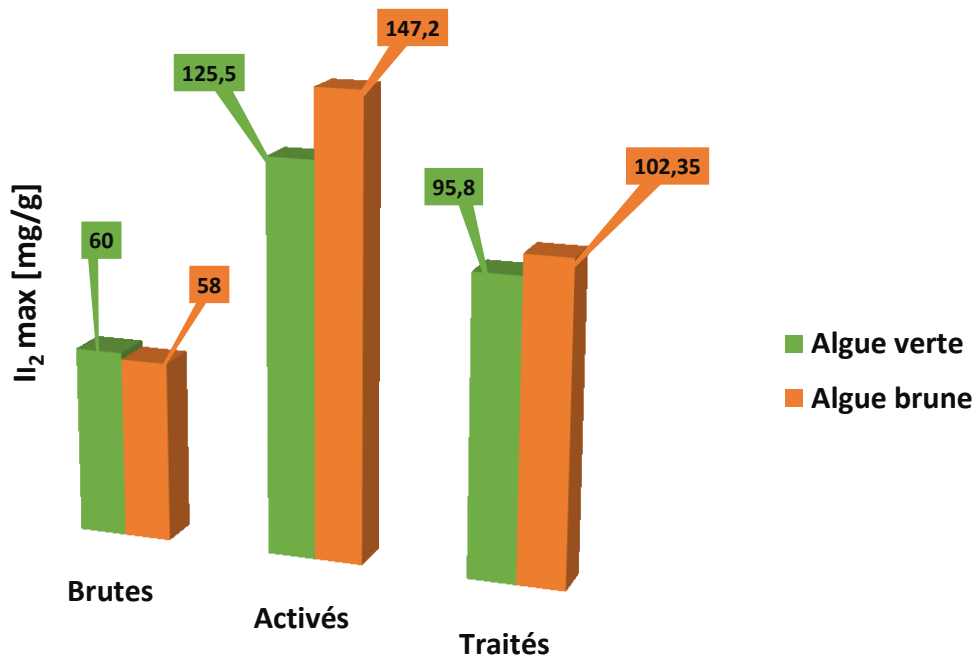


Figure 19. Valeurs de l'indice d'iode des divers adsorbants appliqués

D'après les résultats, manifestement, la modification des algues par traitement thermique et chimique a amélioré la microporosité des adsorbants. Les résultats varient suivant la nature de la biomasse, la méthode de modification chimique semble avoir donné les meilleurs résultats. Les valeurs d'indice d'iode pour les algues brune et verte, traitées chimiquement est de 147 et 125mg/g, tandis que ceux obtenus pour les deux algues traitées thermiquement sont de 102 mg/g et 96 mg/g.

On constate que le caractère microporeux est primant pour tous les précurseurs étudiés ceci est attaché, à la combinaison qu'à basse température de gazéification du procédé d'activation thermique [12] et l'induction de l'acide phosphorique comme agent activant [13], favorisent le développement de la microporosité au détriment de celui de la mésoporosité.

À posteriori, les données expérimentales peuvent assurer que, la forme des dimensions poreuses est de type micro et mésoporeux pour les adsorbants, ces résultats restent analogues avec la littérature [14].

V.1.6. Indice du bleu de méthylène

Le test au bleu de méthylène désigne la quantité adsorbée en mg par g d'adsorbant conçu.

Tableau 14. Valeurs de l'indice de bleu de méthylène pour les différents adsorbants

Type d'adsorbant	UC	CSC	UCP	CSCP
Indice du BM [mg/g]	81	75	87	91,4

Les résultats obtenus regroupés dans le (tableau 14), indiquent que les matériaux préparés présentent proportionnellement une mésoporosité moyenne. La capacité d'adsorption la plus élevée était pour les algues traitées chimiquement à l'acide phosphorique avec des quantités de 91,4 mg/g pour l'algue brune et 87 mg/g pour l'algue verte suivies par celles traitées thermiquement avec une valeur de 81mg/g pour l'algue verte et 75 mg/g pour l'algue brune. L'UCP et le CSCP possèdent une teneur assez élevée en mésopores, et ils pourraient être d'excellents adsorbants pour les polluants organiques de taille moléculaire moyenne (>2nm). En effet, les matériaux préparés par activation chimique deviennent principalement mésoporeux grâce à l'action de l'acide phosphorique sur le développement de la porosité puisque, ce dernier réagit à l'intérieur de la structure d'un biomatériau donné, conduisant ainsi, à une augmentation du volume de pore et donc à une expansion du volume global [15,16].

En se référant aux résultats rassemblés dans les (tableaux 13,14), nous constatons par rapport aux données relatives à la taille des pores, que l'ensemble des matériaux présente en partie une microporosité avec une contribution de la mésoporosité.

Selon la classification recommandée par l'IUPAC et reprise par N'gueyen et al [17], il existe trois groupes de pores suivant leur taille :

- ✓ Les micropores : *taille* < 2 nm et les ultramicropores : *taille* < 0,7 nm,
- ✓ Les mésopores : 2 nm < *taille* < 50 nm,
- ✓ Les macropores : *taille* > 50 nm.

V.1.7. Surface spécifique approchée

Le rôle du traitement chimique a eu un effet sur les propriétés texturales des adsorbants, comme le montre clairement les résultats obtenus au (tableau 15), conduisant ainsi, à un accroissement de surface de l'ordre de 30%, étant donné que, les propriétés d'adsorption des solides dépendent essentiellement de leur chimie de surface [18].

Tableau 15. Surface accessible au bleu de méthylène [m²/g] pour les différents adsorbants

Type d'adsorbant	UC	CSC	UCP	CSCP
S_{BM} [m²/g]	102,2	116	134,6	152

En dépit de ces résultats, les surfaces demeurent faibles en comparaison aux valeurs rapportées pour les matériaux adsorbants poreux, notamment les charbons actifs commerciaux, dont la surface spécifique varie entre 400 et 2000 m².g⁻¹ [19], ceci pourrait être attribué au fait que l'activation thermique de nos matériaux s'est déroulée en l'absence d'une atmosphère inerte (azote ou argon) [20,21]. En effet, An et al. [22], ont obtenu des capacités d'adsorption pour la carapace de crabe vis-à-vis du plomb, du cadmium, du cuivre et du chrome respectivement 16, 59, 12 et 26 fois supérieure à celles d'un charbon actif en grain, évaluées dans les mêmes conditions opératoires, et pourtant sa surface spécifique de [1032 m².g⁻¹] vaut 76 fois plus élevée que celle de la carapace de crabe [13,5 m².g⁻¹].

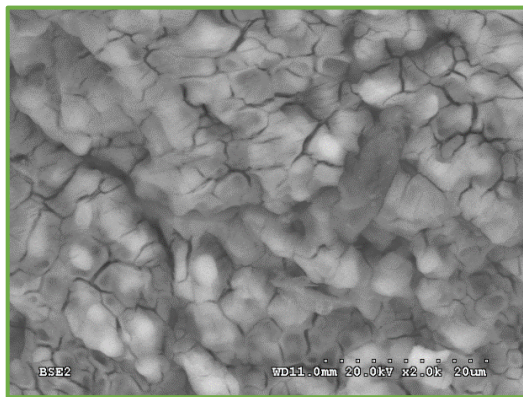
Le faible développement de la surface spécifique des biosorbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse, comme le rapportent les travaux antérieurs [22].

En effet, la répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes rétentionnaires différents [23].

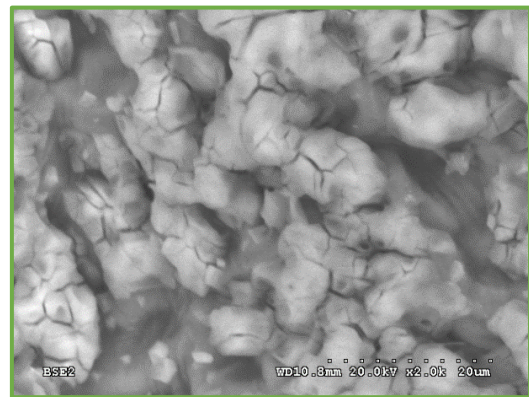
Les mesures de la surface rejoignent le constat opéré lors de l'observation de la structure poreuse des supports par microscopie électronique à balayage.

V.1.8. Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB)

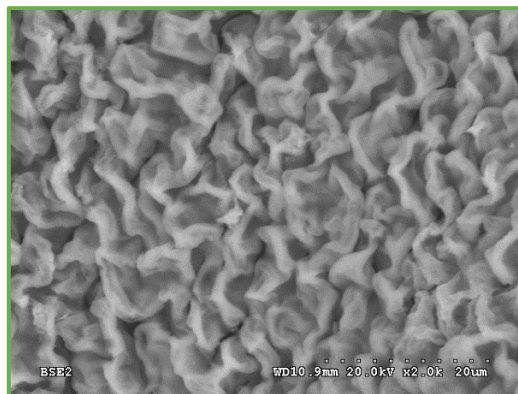
Les micrographies 3 et 4 obtenues, par microscopie électronique à balayage (obtenues par diffusion des électrons secondaires à une échelle d'environ [20-50 μ m]), ne sont pas très distinctes. Cela montre que la morphologie de la matière première (U105) est conservée après traitement à 300 °C (UC). En revanche, la combinaison de traitements thermiques et chimiques en échantillon (UCP) entraîne des changements de surface, surface rugueuse, des agrégats de grains sous forme sphérique et de dimension hétérogène, ce qui est affirmé par les résultats obtenus à partir du spectre infrarouge.



U105

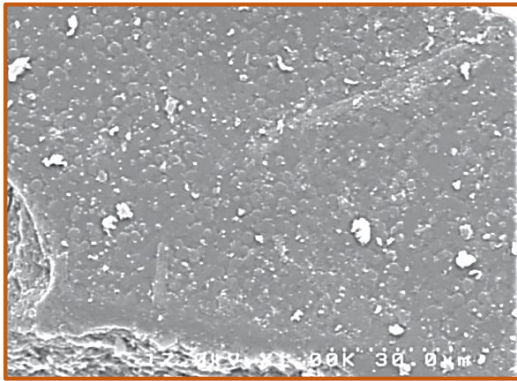


UC

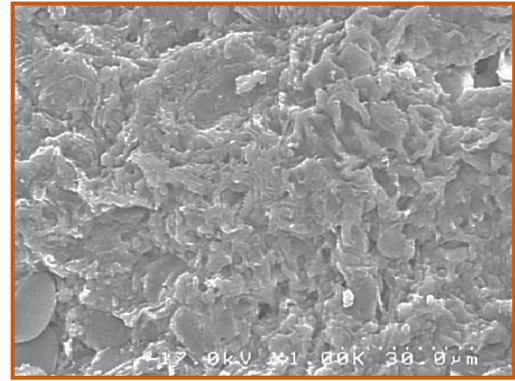


UCP

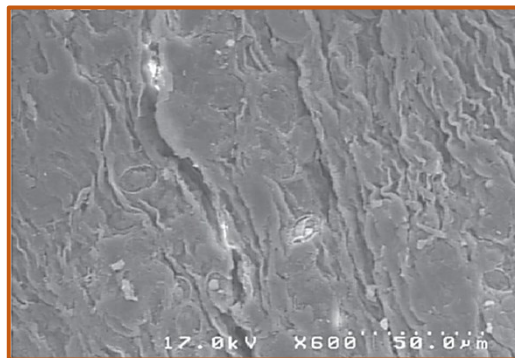
Photo 3. Images de MEB des différents matériaux modifiés de l'*Ulva* ("U105", "UC" et "UCP")



CS105



CSC



CSCP

Photo 4. Images de MEB des différents matériaux modifiés de la *Cystoseira* ("CS105", "CSC" et "CSP")

On remarque, la présence d'une multitude de fines particules attachées au support préparé d'algue brune CS105. Ces particules sont suffisamment visibles, cette imperfection compte parmi les inconvénients peu ordinaires du traitement thermique en occasionnant parfois, l'incorporation des impuretés dans le matériau lors d'un contact ou imprégnation accidentels avec d'autres réactifs, affectant ainsi, les propriétés chimiques [24].

L'examen de l'ensemble des photos, affichent qu'après modification, la surface devient relativement plus hétérogène, on peut observer des cavités de taille asymétrique et une distribution irrégulière de la taille des pores, qui résultent de la réaction de l'agent activant sur la surface, ce qui semble être favorable à une diffusion des substances polluantes.

Les images de "MEB" des matériaux montrent que la surface est toujours hétérogène, irrégulière et poreuse, ces résultats sont apportés à partir de différents travaux qui ont utilisé ces matériaux à l'état brut et modifié [25,26].

V.2.Conclusion

L'objectif global de ce chapitre est consacré à la caractérisation des supports préparés.

La matière première, étant deux types d'algues méditerranéennes, que nous avons préparées au laboratoire par traitement thermique suivi d'une activation chimique, ces produits ont montré des propriétés modérées pour les phénomènes d'adsorption.

Nous avons essayé de caractériser de façon la plus complète possible les propriétés des précurseurs étudiés avant d'en juger l'efficacité. Des différences significatives ont été mises en évidence, tant au niveau textural qu'au niveau de la chimie de surface.

Avant leurs applications pour le traitement d'effluents, les techniques d'investigation ont permis d'apporter des informations nouvelles confirmant ainsi, les résultats obtenus à partir des examens d'analyses entrepris. Ceci permettra par la suite de bien comprendre l'importance de ces propriétés sur l'efficacité des matériaux testés, pour définir les caractéristiques les plus adaptées et de disposer des données sur les algues afin de mieux les utiliser dans des essais d'adsorption d'ions métalliques sur l'algue verte et l'algue brune, en vue d'évaluer le potentiel d'utilisation pour l'épuration des effluents, sont alors envisageables.

Références bibliographiques

- [1] P. Lodeiro, J-L. Barriada, R. Herrero, M-E. Sastre de Vicent «The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal : Kinetic and equilibrium studies» *Environmental Pollution* (2006) : 264-273.
- [2] M. Lupea, L. Bulgariu, M. Macoveanu. « Biosorption of Cd(II) from aqueous solution on marine green algae biomass ». *Environmental Engineering and Management* (2012): 507-516.
- [3] P-X.Sheng, Y-P.Ting, J-P.Chen, L.Hong. « Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms» *Colloid and Interface Science* (2004):131-141.
- [4] <https://www.lachimie.fr/analytique/infrarouge/table-infra-rouge.php>.
- [5] M-V.Lopez-Ramon, F.Stoeckli, C.Moreno-Castilla, F.Carrasco-Marin.1999. «On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques» *Carbon*(1999) : 1215-1221.
- [6] P.Canizares, M.Carmona, O.Baraza, A.Delgado, M-A.Rodrigo. «Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400». *Journal of Hazardous Materials* (2006) : 243-248.
- [7] R.Sips. «La structure d'une surface de catalyseur» *Le Journal of Chemical Physics* (1948) : 490-495.
- [8] P-J-M.Carrott, J-M-W.Nabais, M-M-L-R.Carrott, J-A.Menendez. «Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace» *Microporous and Mesoporous Materials* (2001): 243-252.
- [9] P-J-M.Carrott, R.Carrott, E.Candeias, P.Ramalho. « Numerical simulation of surface ionisation and specific adsorption on a two site model of a carbon surface» *Journal of the Chemical Society* (1995): 2179-2184.
- [10] H-J.Butt, K.Graf, M.Kappl. «Thermodynamics of interfaces. In *Physics and Chemistry of Interfaces*» Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [11] X.Song, H.Liu, L.Cheng, Y.Qu. « Modification de surface du charbon actif à base de noix de coco par oxydation en phase liquide et ses effets sur l'adsorption des ions plomb» *Désalination* (2010) : 78-83.
- [12] D.C-Amoros, C. S-Martinez, J. A-Monge, M.Gardner, A. North, J. Dore. «Characterization of activated carbon fibers by small angle X-ray scattering» *Carbon* 36 (1998):309-312.

- [13]F.K-Sahban, L. Belkbir, A. Zoulalian. «Etude de la pyrolyse lente de l'Eucalyptus marocain par analyse thermique»Thermochimica (1996) :341-349.
- [14]H.Hindarso, S.Ismadji, F. Wicaksana, Mudjijati, N.Indraswati. «Adsorption du benzène et du toluène d'une solution aqueuse sur du charbon actif granulaire» Journal of Chemical engineering (2001) : 788-791.
- [15]F.S-García, A. M-Alonso, J-M-D.Tascón. «Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp» Carbon, 39 (2001):1103-1116.
- [16]M.M-Sabio, F. R-Reinoso. «Role of chemical activation in the development of carbon porosity» Colloids and Surfaces (2004):15-25.
- [17]P. N'guyen. «Optimisation du catalyseur supporté sur β -SiC pour la réaction d'oxydation directe de l' H_2S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie». Thèse de Doctorat. Strasbourg : Université Louis Pasteur Strasbourg I, 2006.
- [18]N.Wibowo, L.Setyadi, D.Wibowo, J.Setiawan, S. Ismadj. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption» Journal of Hazardous and Materials (2007):237-242.
- [19]P-J-M.Carrott, R-M-M.Carrott, R-A.Roberts. « Physical adsorption of gases by microporous carbons» Colloids and Surfaces (1991): 385-400.
- [20]X.Chen, S.Jeyaseelan, N.Graham. «Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge» Waste Manage (2002): 755-760.
- [21]P.Hadi, M. Xu, C. Ning, C. S- K- Lin, G.Mckay. «A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment» Chemical Engineering Journal (2015): 895-906.
- [22]H-K.An, B-Y.Park, D-S.Kim. « Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution». Water Research (2001) : 3551-3556.
- [23]J. Osnick. « Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués» Thèse de Doctorat. Lyon : L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.
- [24]J-K. Brennan, T-J. Badosz, K-T. Thomson, K-E. Gubbins. «Water in porous carbons» Colloids and Surfaces (2001): 539-568.
- [25]S.Attouti. «Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants»Thèse de Doctorat.Mostaganem : Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2013.

[26]F.Nemchi. «Élimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines.» Thèse de Doctorat.Mostaganem : Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2012.

CHAPITRE VI

ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DES IONS CHROME (VI)

Le contrôle des teneurs en métaux lourds en particulier, le chrome en solution, nécessite le recours à des techniques particulières, efficaces et performantes. Rappelons que parmi ces techniques, l'option de séparation par adsorption est la plus employée et aussi très adaptée pour l'élimination de certains métaux lourds. De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'enlèvement des métaux en solution aqueuse, c'est un traitement de choix notamment, dans le domaine des faibles concentrations [1,2].

À cet effet, après affirmation de l'efficacité et l'affinité des supports préparés vis-à-vis des polluants inorganiques, nous avons considérés les anions métalliques du chrome. Une approche est proposée en vue d'une part de comprendre et identifier le mécanisme de rétention de cette espèce métallique.

VI.1. Étude de l'adsorption du chrome

L'adsorption a été réalisée en mode Batch en utilisant les matériaux U105, UC, UCP, CS105, CSC et CSCP comme adsorbants et l'ion chromate CrO_4^{2-} (CrVI) comme adsorbat.

VI.1.1. Optimisation du pH

Dans le but de maximiser le potentiel d'hydrogène du milieu sur l'efficacité de l'élimination, les expériences ont été effectuées sur les matériaux, desquels on prend une quantité de 1g, ajoutée à des volumes de 100 mL de solutions de Cr (VI) d'une concentration de 15 mg/L fixe et identique pour les différents biosorbants. Le pH de l'ensemble des mélanges est ajusté dans l'intervalle de 3 à 10 et maintenu en agitation pendant 24 h.

Les concentrations en Cr(VI) contenues dans leur surnageant ont été mesurées par spectrophotomètre à $\lambda=540\text{nm}$.

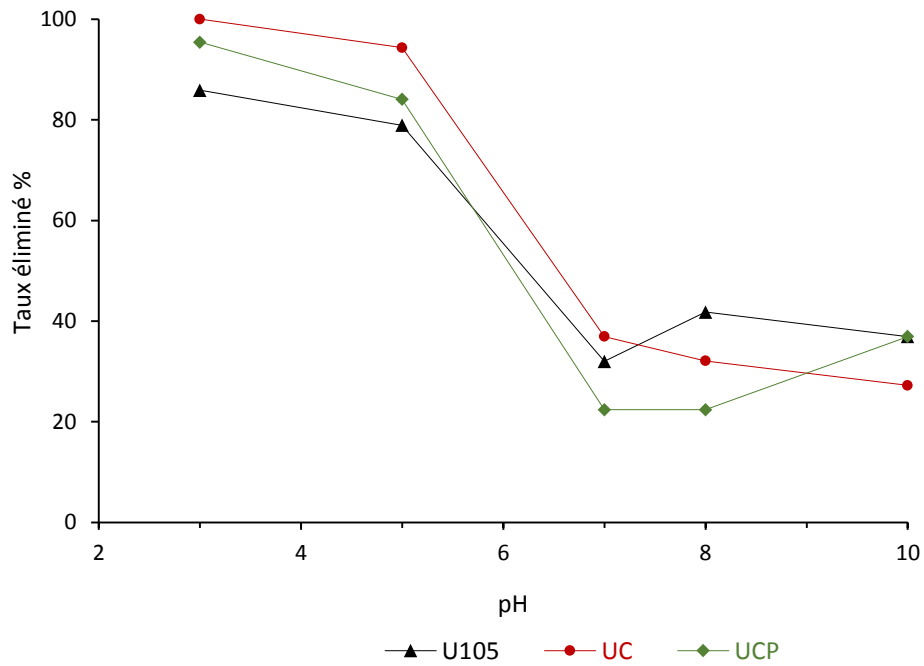


Figure 20. L'effet du pH sur la biosorption du Chrome VI sur *Ulva Lactuca* (U105 : traitée à 105°C, UC : traitée à 300°C et UCP : activée)

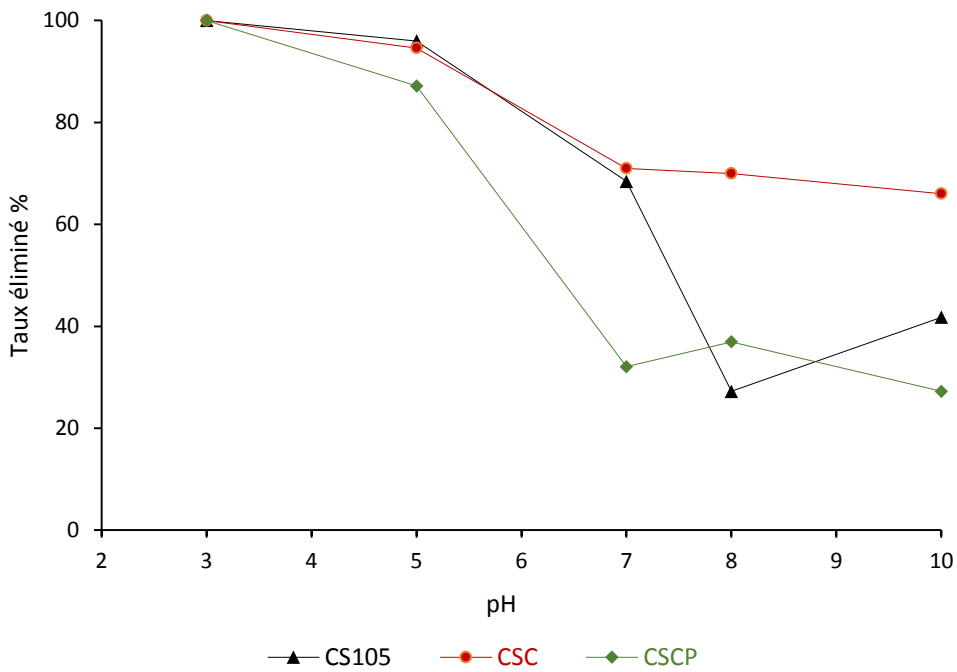


Figure 21. L'effet du pH sur la biosorption du Chrome VI sur *Cystoseira Stricta* (CS105 : traitée à 105°C, CSC: traitée à 300°C et CSCP : activée)

Les tracés des (figures 20,21) montre clairement que la biosorption du chrome (VI) dépend du pH. Dans cette investigation la biosorption est liée principalement, à la spéciation du métal en solution, son degré d'ionisation et au pH_{pzc} de la biomasse. En effet, le taux d'élimination progresse avec le pH jusqu'à atteindre la valeur de 3, puis décline. En conséquence, le taux de réduction du Cr(VI) par les deux algues, augmente moyennement de 86 à 98% puis, il chute au-delà de $pH = 5$ et atteint un taux de 22 % à $pH = 10$. Les pH fortement acides favorisent l'adsorption des ions chrome, ce qui corrobore les travaux menés et expliqués par plusieurs auteurs [3]. L'ajout des protons H^+ provoque une augmentation de charges positives à la surface de l'adsorbant [4]. Pendant ce temps, les ions Cr(VI) peuvent coexister en équilibre sous cinq principales espèces ioniques, dépendant à la fois, de la concentration et du pH [5]: chromate (CrO_4^{2-}), dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$), hydrogénochromate ($HCrO_4^-$) ou acide chromique (H_2CrO_4) [6].

Les espèces $HCrO_4^-$ sont les plus prépondérantes dans la solution par rapport à celles de $Cr_2O_7^{2-}$ à pH compris entre 2 et 6 [7,8]. En plus de la petite taille des ions hydrogénochromate face aux bichromates [9], les ions $HCrO_4^-$ sont plus appropriés à s'adsorber en plus grande quantité sur les sites actifs protonés du biosorbant [10].

Comme il a été déjà mentionné, le point de charge nulle pH_{pzc} des matrices activées correspond au domaine de pH 4–6, ce qui fait que leur charge à la surface est positive pour $pH < pH_{pzc}$. À un pH plus bas, les espèces de chrome chargées négativement se lient par attraction électrostatique suite à l'exposition des groupes fonctionnels chargés positivement en raison de la protonation [11,12,13].

Dans ce même axe de recherches, les travaux d'Ajmal et al. [14], portant sur l'adsorption de Cr(VI) ($C = 40$ mg/L) par les sciures de *Mangia indica* (20 g /L) traitées au phosphate (24h avec 100 mmol/L de (Na_2HPO_4)) ont montré une adsorption maximale de 100 %, après 24 h de contact à $pH < 2$ et ce, pour une gamme de pH s'étalant de 1,5 à 9,0. Cette hausse de la capacité de fixation du Cr(VI) avec la baisse du pH a également été observée par Bryant et al. [15] dans le cas des sciures d'*Abies magnifica* (80 g de sciures /L) testées à des pH se situant entre 4 et 8. À mesure que le pH augmente, la charge positive de surface diminue et tend à devenir négative conduisant à la diminution de la biosorption.

Le même phénomène a été explicitement observé par Mahjoub et al. [16], dans le cas de l'élimination du chrome sur les feuilles brutes de *Posidonia oceanica* (L.), Chakir et al. [17], sur la perlite, Leyva-Ramos et al. et Sanchez-Polo, sur le charbon actif et charbon actif ozonisé [18,19].

Une augmentation supplémentaire du pH (>3) de la solution, entraîne la diminution de l'adsorption des ions du chrome, ce qui pourrait être expliqué par :

- la dissociation des sites actifs sur la surface de l'adsorbant qui deviennent chargés négativement atténuant ainsi, l'élimination du Cr (VI) par répulsion,
- à pH élevé, la solution se concentre en radicaux hydroxyles (OH^-) libres qui sont susceptibles de rivaliser avec les espèces anioniques de Cr(VI) sur les sites actifs d'adsorption disponibles à la surface des matériaux.

La même tendance vis à vis de l'influence du pH sur l'adsorption du Cr(VI) a été également signalée pour d'autres matrices biologiques telles que l'algue *Dunaliella sp.* [20], les cônes de *Pinus sylvestris* [21] et le mycélium *Lentinus sajor-caju* [22].

L'élimination maximale du Cr(VI) sur toutes les matrices, est observée à pH 3 (valeur inférieure au pH_{pzc}). Ce comportement, est argumenté par Budinova et al. [23], qui considèrent que, lorsque le point isoélectrique du support est situé dans la zone des pH_{pzc} , celui-ci correspond à l'augmentation rapide de la capacité d'adsorption.

VI.1.2. Optimisation des doses des adsorbants

Un paramètre essentiel pour l'adsorption des polluants est le rapport "R" (S/L), défini comme la masse de la biomasse par rapport au volume de la solution.

Différentes masses de biomasse : 0,05 ; 0,1 ; 0,25 ; 0,5 et 1g, ont été séparément testées dans un volume constant de 100 mL de solution de chrome (VI). L'effet du rapport S/L sur l'adsorption des métaux est étudié à température ambiante à pH 3, et une concentration initiale du métal de 20 mg/L, le tout est agité à une vitesse de 350 rpm.

Suite aux profils des graphiques des (figures 22 et 23), l'ensemble des biosorbants présente un comportement similaire. Le rapport solide/liquide influe positivement sur le rendement de l'adsorption quand il est important et négativement quand il est infime. En effet, le taux d'élimination augmente au fur et à mesure que le rapport S/L augmente, ceci nous renseigne que l'efficacité d'élimination du chrome croit proportionnellement avec la quantité de la biomasse puis, demeure presque constante à une dose supérieure à 8g/L.

Cette évolution est justifiée par l'augmentation des sites d'échanges au sein du matériau, autrement dit des sites disponibles restent insaturés à la surface des supports ce qui est approuvé selon la littérature, par la majorité des travaux notamment, ceux menés par Ncibi et al. [24], et par Dakyky et al. [25], qui ont œuvré sur la biosorption du Cr(VI) sur plusieurs adsorbants naturels. En outre, on constate que le maximum de rétention est obtenu pour une masse de 1 gramme de chaque biomasse, pour cette quantité, la capacité de biosorption enregistre sa plus haute valeur, ainsi, le rapport S/L optimal est de 10g/L de tous les broyats d'algues. Par conséquent, une dose de 1g par 100 mL de solution a été sélectionnée pour les expériences suivantes. Cette dose d'adsorbant est similaire à celle rapportée, pour l'élimination du Cr(VI) avec de la sciure de bois, par Gupta et al. [26], et de la paille de riz par Gao et al. [27]. En revanche, les (figures 22,23) montre également que la quantité de chrome absorbée (q_e) en [mg/g] diminue à partir de 100 mg de biomatériau ajouté, un plateau apparaît sur les deux études.

Les modules de la quantité fixée q_e et taux d'élimination vont rarement de pair ; cet état d'avancement est visualisé sur les (figures 22,23) par les deux attributs combinés (taux éliminé [%] et q_e [mg/g]). L'abaissement de la capacité d'adsorption à mesure que les doses de biomasse croient peut s'expliquer comme suit :

- La quantité d'adsorbant ajoutée à la solution du chrome étant faible à ce stade, tous les sites actifs des bioadsorbants sont entièrement exposés permettant commodément, dans ce cas, aux ions chromates en excès d'y accéder aux sites d'adsorption saturant ainsi, la surface et donnant une valeur q_e plus élevée [28,30],
- Certains sites restent insaturés pendant le processus d'adsorption d'autant plus, un excès d'adsorbant peut conduire à une augmentation du nombre de sites d'adsorption face à une insuffisance des ions métalliques en solution, ce déficit empêche les ions du chrome à s'approcher des sites de sorption en raison de leur obstruction et le Cr(VI) adsorbé par gramme de matériau diminue [31],
- Une grande quantité d'adsorbant crée une agrégation partielle des particules, ce qui entraîne une diminution de la surface effective totale d'adsorption, et par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant. Pour le cas de la biomasse "CS", le prétraitement n'apporte pas significativement l'amélioration de la biosorption singulièrement dans le cas des algues, alors que l'algue naturelle CS105 donne déjà des résultats satisfaisants [32].

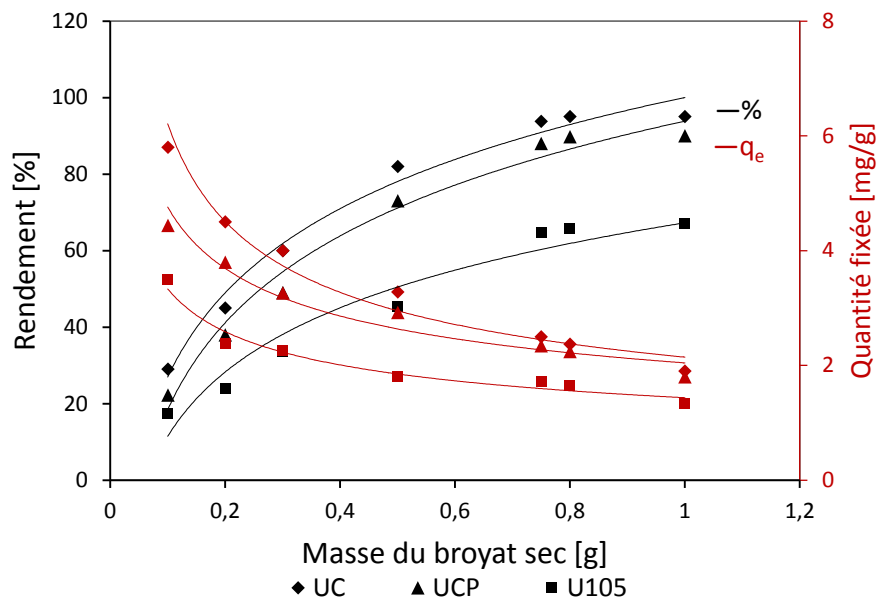


Figure 22.Évolution du taux d'élimination et la quantité adsorbée en fonction de la masse du matériau ; 100 ml de solution de CrVI à 20mg/L ; masses d'adsorbant secs [g] pour *Ulva Lactuca* (U105 :traitée à 105°C,UC: traitée à 300°Cet UCP :activée)

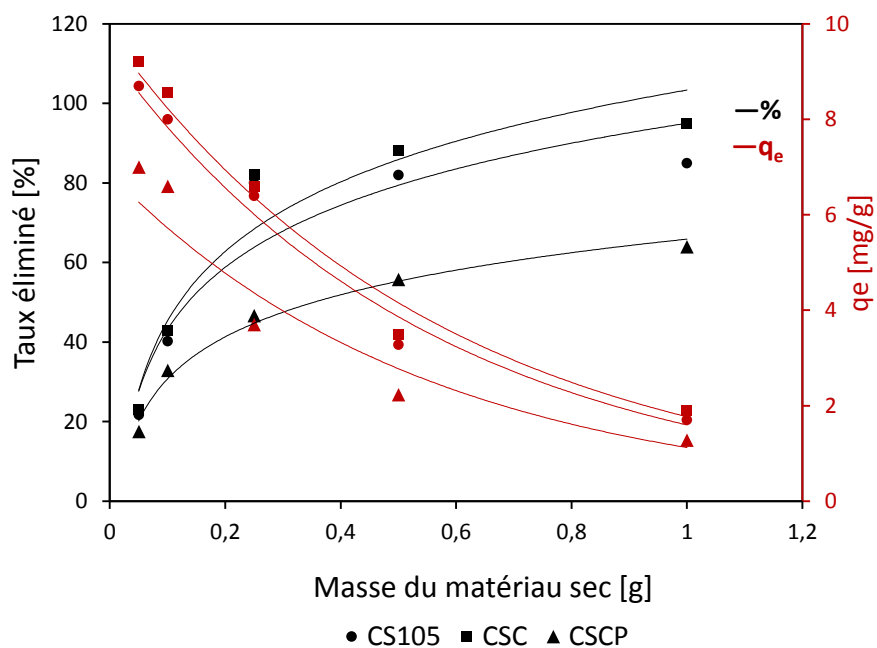


Figure 23.Évolution du taux d'élimination et la quantité adsorbée en fonction de la masse du matériau ; 100 ml de solution de CrVI à 20mg/L ; masses d'adsorbant secs [g] pour *Cystoseira Stricta* (CS105 :traitée à 105°C,CSC: traitée à 300°Cet CSCP :activée)

VI.1.3. Influence de la concentration initiale de l'adsorbat

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale du chrome sur son adsorption, une série d'expériences a été menée avec une concentration initiale des deux algues de 10 g/L et des concentrations initiales en chrome allant de 5 à 60 mg/L à pH 3 et à température ambiante pendant une durée d'interaction de 3 heures.

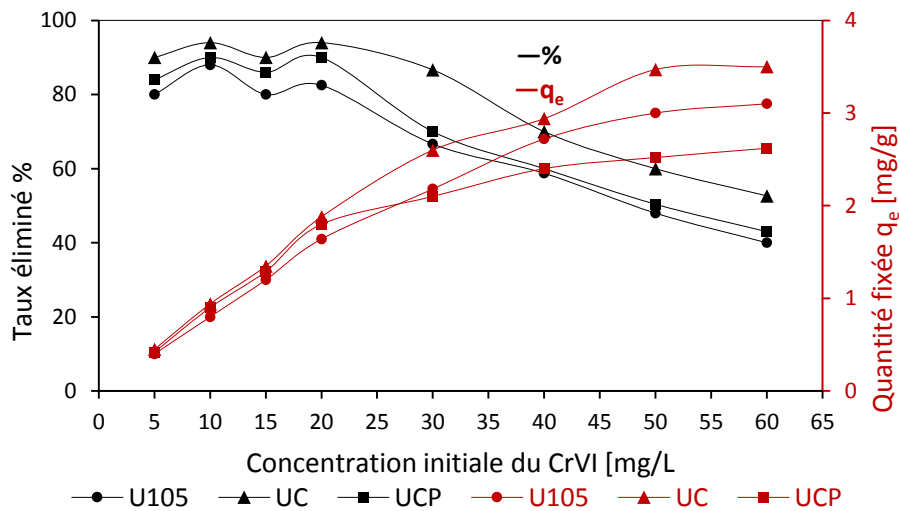


Figure 24. La quantité adsorbée et le taux d'enlèvement du chrome en fonction de la concentration initiale en chrome pour *Ulva Lactuca* (U105 :traitée à 105°C, UC: traitée à 300°C et UCP :activée)

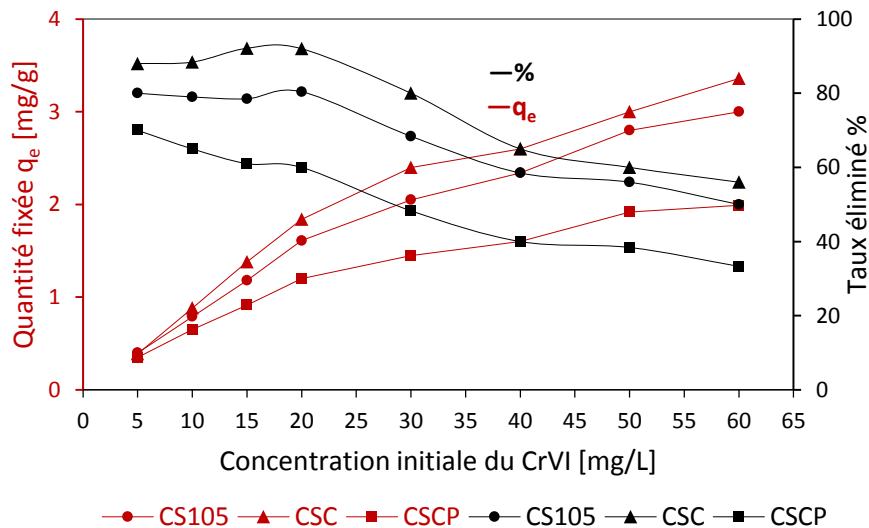


Figure 25. La quantité adsorbée et le taux d'enlèvement du chrome en fonction de la concentration initiale en chrome pour *Cystoseira Stricta* (CS105 :traitée à 105°C, CSC: traitée à 300°C et CSCP :activée)

Il a été observé que le taux d'adsorption du chrome est élevé au début pour les deux biomasses d'algues, puis diminue lentement jusqu'à ce que les niveaux de saturation soient complètement atteints au stade d'équilibre. La phase rapide initiale pourrait impliquer l'adsorption physique ou l'échange d'ions à la surface de la biomasse tandis que la phase subséquente est plus lente, d'autres mécanismes tels que la complexation, ou la saturation des sites de liaison peuvent y être supposés.

D'après l'allure de la courbe des (figures 24 et 25), les courbes combinées exprimant la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination, montrent une augmentation divergente du taux de rétention et la quantité adsorbée. En effet, après un temps d'équilibre de 3 h, la capacité de biosorption enregistre une hausse quasi linéaire avec l'augmentation de la concentration initiale de chrome de 10 à 60 mg/L et une teneur de biomasse de 10g/L. La capacité d'adsorption de Cr (VI) croît de 0,4 à 3,1 mg/g ; 0,45 à 3,5 mg/g ; 0,42 à 2,6 mg/g (figure 24, 25) ; 0,4 à 3 mg/g ; 0,38 à 3,4 mg/g et de 0,35 à 2 mg/g (figure 25) respectivement pour : U105 ; UC ; UCP ; CS105 ; CSC et CSCP.

Conjointement, nous remarquons que le taux d'élimination des ions Cr (VI) a subi une baisse à partir de 20mg/L. Une diminution de 80 à 40 % ; 80 à 50 % respectivement pour l'algue native "U105" ; "CS105" ; 84 à 43 % ; 70 à 33% respectivement pour l'algue traitée à l'acide "UCP" ; "CSCP" et 90 à 52,66 ; 88 à 56% respectivement pour l'algue carbonisée "UC" ; "CSC".

Cet état d'aspect serait assimilé à une plus grande disponibilité des ions Cr(VI) dans la solution, une telle concentration dans la solution fournit une force motrice importante pour surmonter la résistance au transfert massique des ions métalliques de la phase aqueuse vers la phase solide [18], impliquant une capacité d'adsorption plus élevée. Des résultats analogues et même phénomène ont été mis en évidence par Ucun et al. [19] et Park et al. [33].

VI.1.4. Effet du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre qui contrôle l'efficacité du phénomène d'adsorption, puisque il s'agit d'un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide. Le temps de contact entre les deux phases est donc, un facteur limitant, sa détermination nous permet de fixer le temps nécessaire afin de réaliser une analyse correctement crédible de l'adsorption.

Des expériences cinétiques ont été menées afin de déterminer le temps d'équilibre et le taux d'élimination du chrome sur les deux biomasses algales. Les tracés des quantités de Cr (VI) éliminées en fonction du temps de contact (figure 26,27), montrent que le processus d'élimination évolue assez lentement en fonction du temps. Une adsorption maximale est obtenue à 120 min ; à partir de ce point, le palier d'équilibre est atteint et au-delà duquel, le taux d'élimination demeure constant en indiquant une saturation d'adsorption du chrome. Ce résultat coïncide avec l'effet du pH. Notons qu'au bout de ce temps la quantité maximale est de 84, 99, 94, 82, 93 et 53% respectivement pour U105, UCP, UC(figure26) et CSCP, CS105 et CSC(figure27).

Pour consolider le tamponnement d'efficacité du procédé d'élimination, nous avons choisi par précaution d'étaler le temps de contact jusqu'à 3heures durant toutes nos expériences. Plusieurs études expérimentales sur la cinétique d'adsorption du chrome (VI) ont été réalisées sur de nombreux matériaux d'origine naturelle, l'examen temporel a montré une vaste gamme de temps d'équilibre, on peut citer par exemple :

- Krika et al. [34], ont trouvé que la réaction d'adsorption du Cr(VI) sur une biomasse méditerranéenne de *Posidonia oceanica* en présence d'une solution saline suit incontestablement une loi cinétique d'ordre 2 et la majorité d'élimination du métal s'est produite rapidement dans les 60 premières minutes de contact.
- Les travaux menés par Das et ses collaborateurs [35], ont trouvé que la cinétique d'interaction d'un matériau à base de coquilles de noix avec les ions chromate est rapide et suit l'équation de vitesse de sorption réversible de deuxième ordre de Blanchard dont les constantes de vitesse d'adsorption à l'équilibre augmentent en fonction de la température. Une capacité maximale d'adsorption de 24,52 mg/g obtenue pour une concentration initiale Cr (VI) de 20 mg/L et une dose de support de 1 g/L pendant une durée de contact autour de 240 min.
- Muthulakshmi et al. [36], ont évalué l'efficacité d'adsorption du chrome (VI) sur un adsorbant à bas cout (feuilles de *Phyllanthus emblica*). Les résultats indiquent que l'adsorption avait une relation linéaire avec le temps. La capacité d'adsorption de chrome la plus élevée de 58,03 mg/g a été observée à pH 4 après 2 h d'agitation. La concentration initiale des ions métalliques et le rapport S/L sont respectivement, de 1 et 10 g/L.

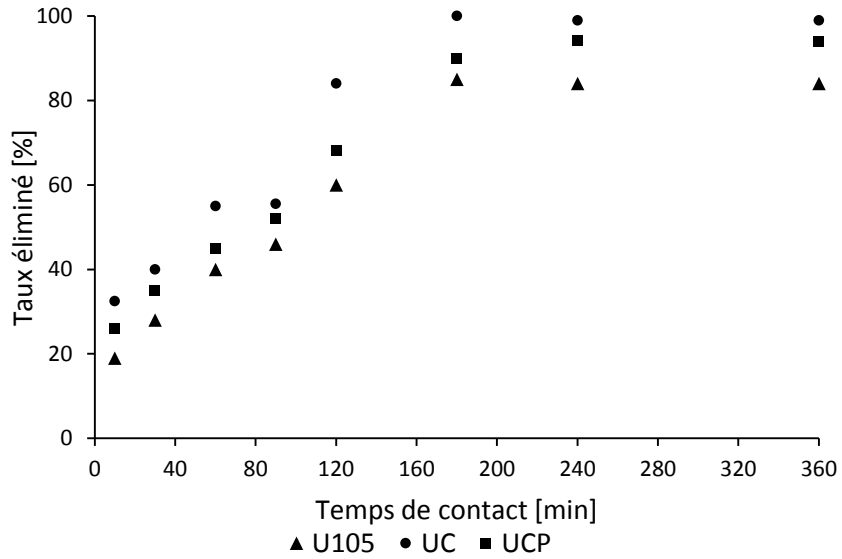


Figure 26. Évolution du taux d'élimination en fonction du temps de contact pour *Ulva* (*U105* : traitée à 105°C, *UC*: traitée à 300°C et *UCP* : activée) : $Co_{Cr} = 20\text{mg/L}$; $pH = 3$ et $R = 10\text{g/L}$

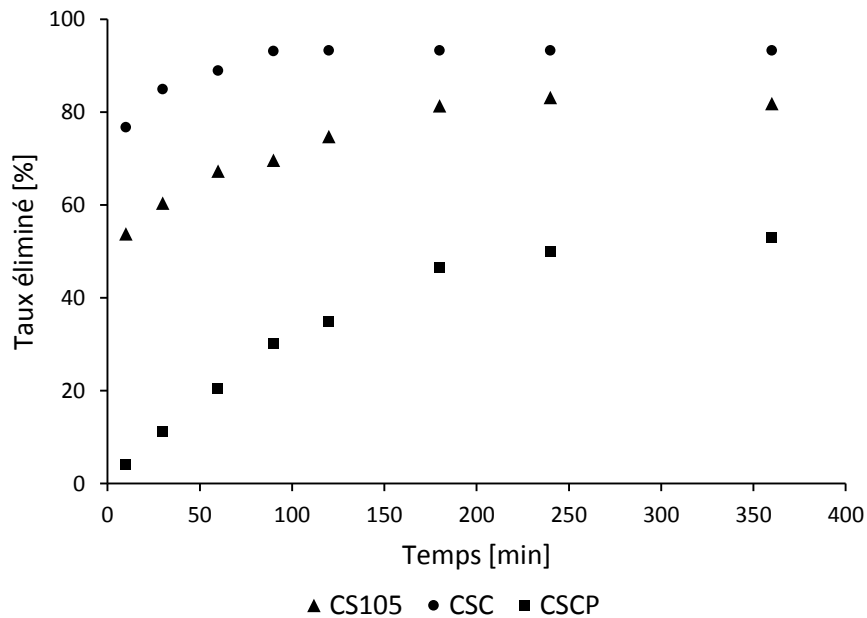


Figure 27. Évolution du taux d'élimination en fonction du temps de contact pour *Cystoseira Stricta* (*CS105* : traitée à 105°C, *CSC*: traitée à 300°C et *CSCP* : activée) : $Co_{Cr} = 20\text{mg/L}$; $pH = 3$; $R = 10\text{g/L}$

- Vusumzi Emmanuel Pakade et al. [37], ont investi une poudre de noix de *macadamia* traitée à l'acide chlorhydrique pour l'adsorption du chrome hexavalent à partir de solutions aqueuses. Un maximum d'adsorption de 44,83 mg/g a été déterminé au bout de 10 heures après équilibre, sous les conditions opératoires optimisées à pH de 2, une concentration initiale du métal de 100mg/L et 8 g de quantité d'adsorbant engagée. Ils ont clairement révélé que l'adsorption dépend fortement des paramètres mentionnés.
- D'un autre côté, il a été montré que l'élimination du Cr (VI) en solution dans différentes conditions en utilisant la sciure de bois (*Fagus orientalis L*) en tant qu'adsorbant a été élucidée par Acar et al [38], leurs études par lots ont indiqué que le pourcentage d'adsorption diminuait avec l'augmentation de la teneur initiale de Cr (VI). Un temps de contact de 80 min s'est avéré optimal pour le quel une élimination maximale du chrome(VI) a été observée auprès d'un pH de 1.

VI.1.5. Effet de la température

L'effet de la température sur l'élimination du Cr (VI) a été étudié sur des suspensions de 1g de chaque matériau (figure 28,29) dans 100mL d'une solution de chrome dont la concentration initiale de 20 mg/L sous trois températures constantes (298, 308 et 318 K) et à un pH maintenu à 3. Ces suspensions sont placées dans un Bain marie thermostaté à la température désirée. Les suspensions sont placées sous agitation constante de 350 rpm, pendant 180 mn. Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation. Il en résulte que pour une concentration initiale du chrome de 20 mg/L, les capacités maximales d'adsorption atteintes à des températures de 25°C, 35°C et 45°C sont respectivement (1,7 - 1,75 et 1,86 mg/g) ; (1,9 - 1,95 et 1,98 mg/g) ; (1,8 - 1,86 et 1,9 mg/g) ; (1,6 - 1,66 et 1,71 mg/g) ; (1,85 - 1,88 et 1,92 mg/g)(figure28) et (1,2 - 1,29 et 1,32 mg/g) (figure29) respectivement pour U105, UC, UCP, CS105, CSC et CSCP .

L'élévation de la température favorise l'accroissement de la rétention du chrome dû à l'augmentation relative de la mobilité des ions chromates en phase aqueuse et essentiellement à la stimulation des sites actifs de liaisons, assurant ainsi le transfert des anions du chrome vers les sites d'adsorption les plus difficilement accessibles, ce qui traduit un processus de biosorption endothermique.

Des résultats similaires ont été décrits par d'autres études [39,40], le même cas a été annoncé par Gupta et al, au cours de l'étude de l'élimination du Cr (VI) par l'algue verte (*Edogonium*) traitée à l'acide chlorhydrique [41], et d'autres constatations semblables ont été également, signalées pour d'autres types de biosorbants [42,43].

Cette étude a révélé, une amélioration de la capacité de biosorption à l'équilibre au fur et à mesure que la température augmente, et ce dans les conditions opératoires optimales utilisées, une étude thermodynamique permettra par la suite, de consolider cette évolution de température.

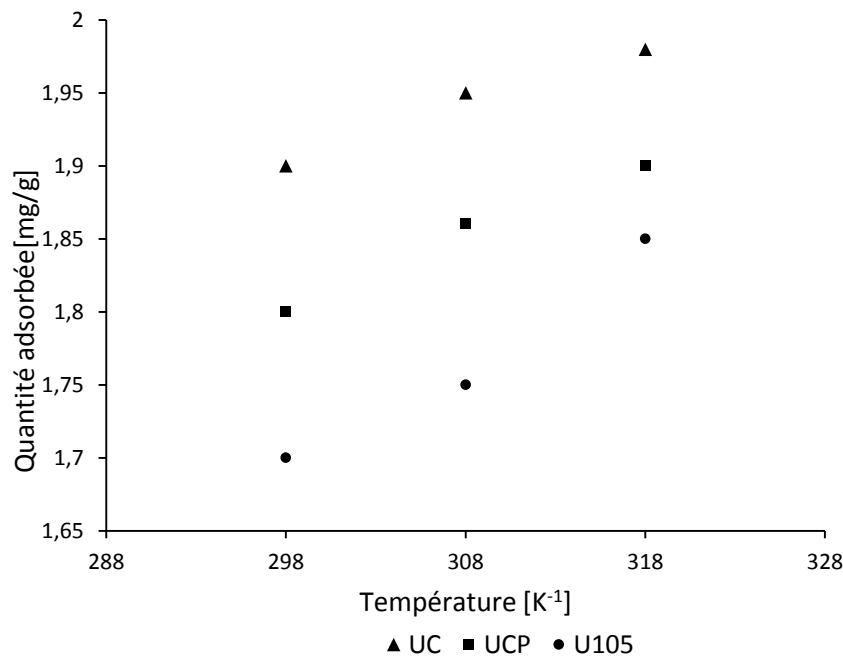


Figure 28. Influence de la température sur l'adsorption du Chrome par *Ulva Lactuca* (U105 :traitée à 105°C,UC: traitée à 300°Cet UCP :activée)

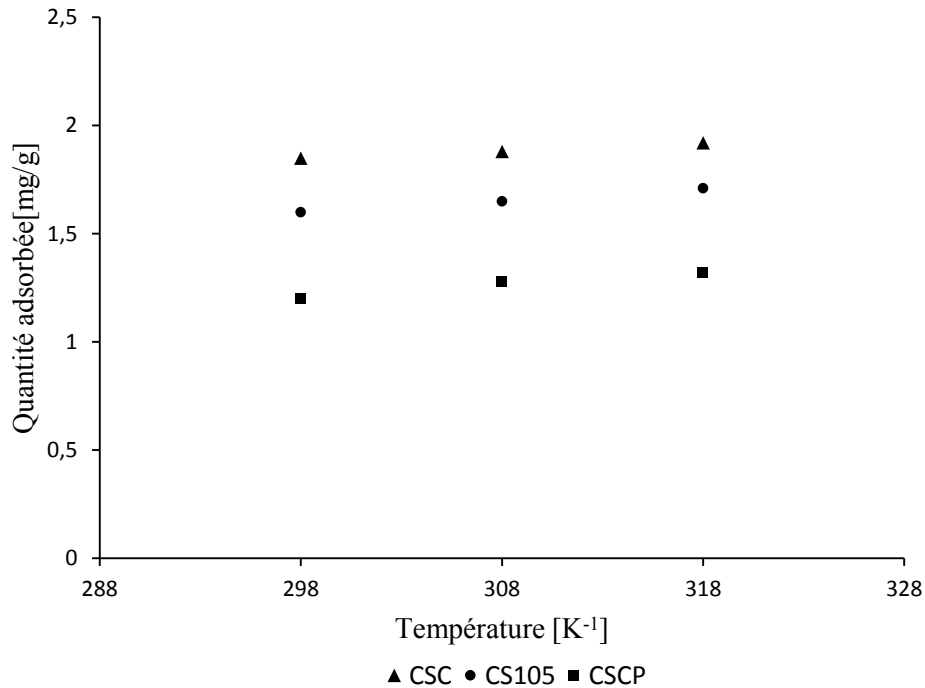


Figure 29. Influence de la température sur l'adsorption du Chrome par *Cystoseira Stricta* (CS105 :traitée à 105°C,CSC: traitée à 300°Cet CSCP :activée)

VI.2. Étude cinétique

La cinétique de sorption est un paramètre important dans le contrôle du procédé d'élimination du polluant, ça nous permet de vérifier le pouvoir d'élimination des matériaux préparés et déterminer l'ordre apparent de la vitesse d'élimination. Selon la littérature, la majorité des travaux [44], considère que l'analyse de la cinétique d'adsorption repose sur la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), cette étude comprend trois étapes principales :

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore «diffusion externe» ;
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intraparticulaire » ;
- La réaction d'adsorption et de désorption proprement dite« réaction de surface ».

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption. Ceux qu'on a testés dans notre étude sont : modèles du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre.

Les expériences d'élimination ont été opérées à pH 3, temps de contact 3 heures et une quantité d'adsorbant suivant le rapport solide/solution de 10g/L.

VI.2.1. Modélisation cinétique

Tous les modèles de la cinétique sont basés sur des équations qui donnent la quantité adsorbée q_t en fonction du temps t , tel que $q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m}$

Avec :

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat ; C_t : Concentration résiduelle à l'instant t de l'adsorbat ; m : Masse de l'adsorbant ; V : Volume de l'adsorbat.

En raison de la bonne modulation avec les résultats empiriques, le modèle du pseudo second ordre est adopté, ce modèle est largement utilisé par de nombreux chercheurs [45].

Le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps t , représenté sur les (figures 30,31), donnera une droite

de pente $\frac{1}{q_e}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_2 q_e^2}$. Ces valeurs permettent de déterminer la

constante de vitesse apparente k_2 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e . Les valeurs calculées de k_2 et de q_e ainsi que les valeurs du coefficient de régression R^2 sont reportées dans le (tableau 16).

La bonne corrélation observée entre les données expérimentales et le modèle cinétique du pseudo second ordre a été appuyée par les valeurs quasi proches de l'unité des coefficients de régression pour tous les mélanges.

Tableau 16. Paramètres cinétiques du pseudo second-ordre pour l'adsorption de Cr (VI) sur Ulva et Cystoseira (traitées et activées)

Adsorbants	Constantes tirées de l'équation linéaire du pseudo second ordre			
	$q_{eThéo}$ [mg/g]	k_2 [g/mg.min]	R^2	q_{eExp} [mg/g]
U105	2	6.10^{-3}	95,37%	1,7
UC	2,3	$7,04.10^{-3}$	95,13%	2
UCP	2,2	$6,2.10^{-3}$	95,88%	1,9
CS105	1,7	$4,5.10^{-2}$	99,8%	1,66
CSC	1,9	$1,6.10^{-2}$	99,99%	1,9
CSCP	1,6	$3,4.10^{-3}$	96,67%	1,1

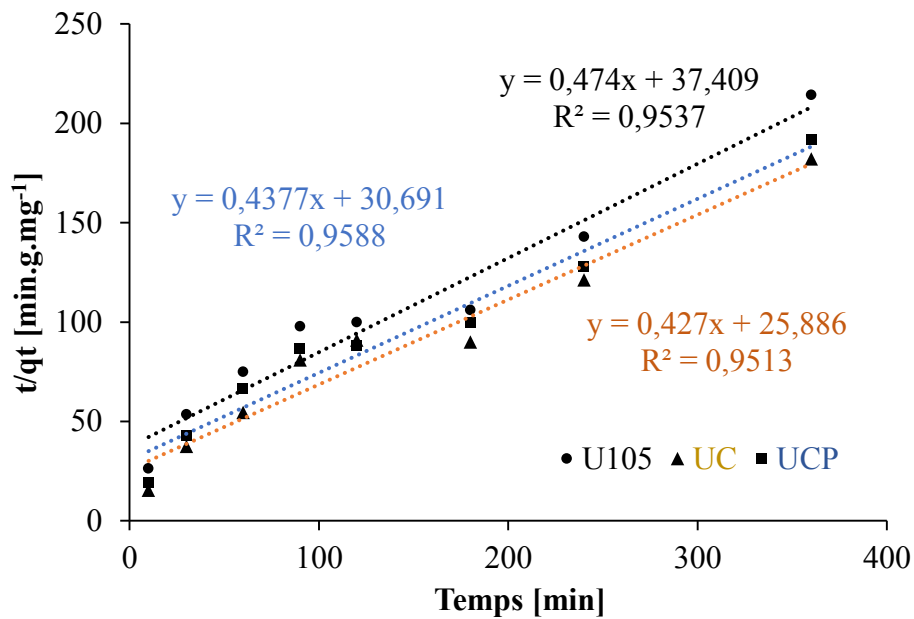


Figure 30. Cinétique d'adsorption du CrVI sur l'algue *Ulva Lactuca* (U105 :traitée à 105°C, UC: traitée à 300°C et UCP :activée) suivant le modèle de pseudo-second ordre (pH=3, T=25°C, R=1g/L, Co=[20mg/l])

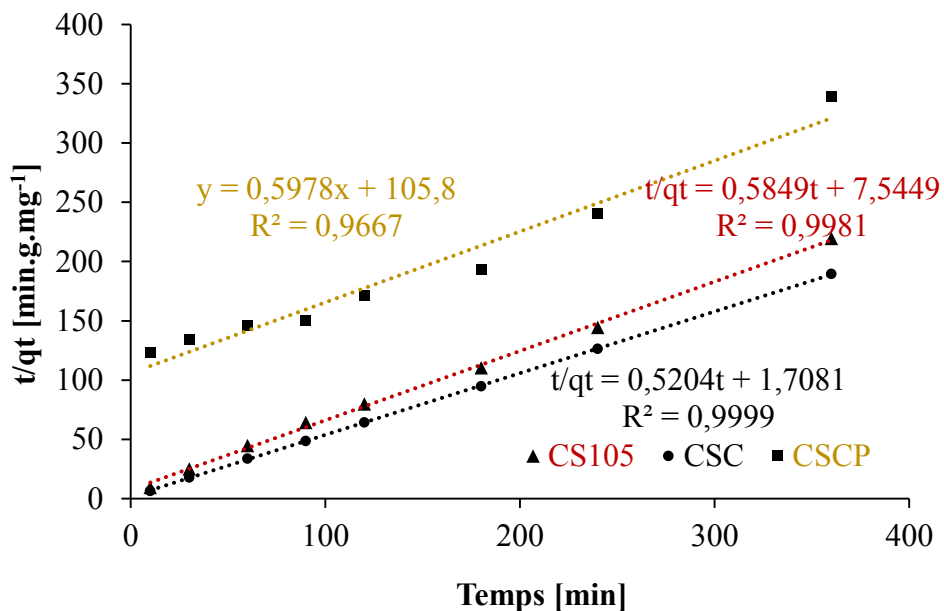


Figure 31. Cinétique d'adsorption du CrVI sur l'algue *Cystoseira Stricta* (CS105 :traitée à 105°C, CSC: traitée à 300°C et CSCP :activée) suivant le modèle de pseudo-second ordre (pH=3, T=25°C, R=1g/L, Co=[20mg/l])

D'après les résultats regroupés dans le (tableau 16), il apparaît clairement que les valeurs calculées de la capacité d'adsorption ($q_{eThéo}$), pour les deux types d'adsorbants, s'approchent de façon cohérente des valeurs déterminées expérimentalement (q_{eExp}). Suivant les valeurs de la constante de vitesse, les matériaux issus des deux algues présentent une cinétique du processus d'adsorption assez lente, ce caractère pourrait être attribué à la nature et les propriétés physico-chimiques et structurales de l'adsorbant.

Les valeurs de la constante cinétique k_2 relatives à l'algue verte, augmente à température ambiante, de (6.10^{-3} ; $6,2.10^{-3}$ et $7,04.10^{-3}$) pour (U105 ; UCP et UC) respectivement, quant à celles correspondant à l'algue brune sont de ($3,4.10^{-3}$; $4,5.10^{-2}$ et $1,6.10^{-2}$) pour (CSCP ; CS105 et CSC) respectivement.

Certains auteurs stipulent qu'une bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-second ordre notamment, les capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e (mg/g), suggère que la fixation des ions chrome en mono couche sur les algues [45]. En effet, Ho et McKay [46,47], indiquent que les cinétiques d'adsorption de la plupart des ions métalliques sur des adsorbants hétérogènes sont conformes aux hypothèses du modèle de pseudo-second ordre, selon lesquelles les ions métalliques interagissent avec les différents groupements fonctionnels de surface de ces matériaux. La fixation de l'ion métallique Cr (VI) sur les deux algues natives et modifiées pourrait être due principalement aux groupements fonctionnels de surface. Les résultats obtenus à l'issue de cette étude peuvent être confirmés par des études similaires (Garg et al[29], Zhanget al[48], Ahmet Sariet al[49], Das et al[35], Belattmania[50] et Moniruzzaman) [51] .Une étude menée par Nagaraj et al [52] convient également, puisque leurs travaux ont rapporté que l'adsorption de l'ion chrome (VI), obéit à un modèle cinétique de pseudo-second ordre.

VI.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies en utilisant des suspensions de 100 mg de chacun des 3 matériaux dans 100 mL de solution de Cr (VI) à des teneurs variant de 10 à 70 mg/L. Les suspensions sont régulées à un pH 3 et agitées pendant 180 minutes à la température ambiante, puis centrifugées. Les concentrations résiduelles en chrome sont mesurées par spectrophotométrie UV/VIS à la longueur d'onde 540 nm.

En fonction de la teneur résiduelle (C_e) du chrome, la capacité d'adsorption (q_e) exprimée en mg de métal par gramme d'adsorbant évolue de la manière suivante (figure 32,33) :

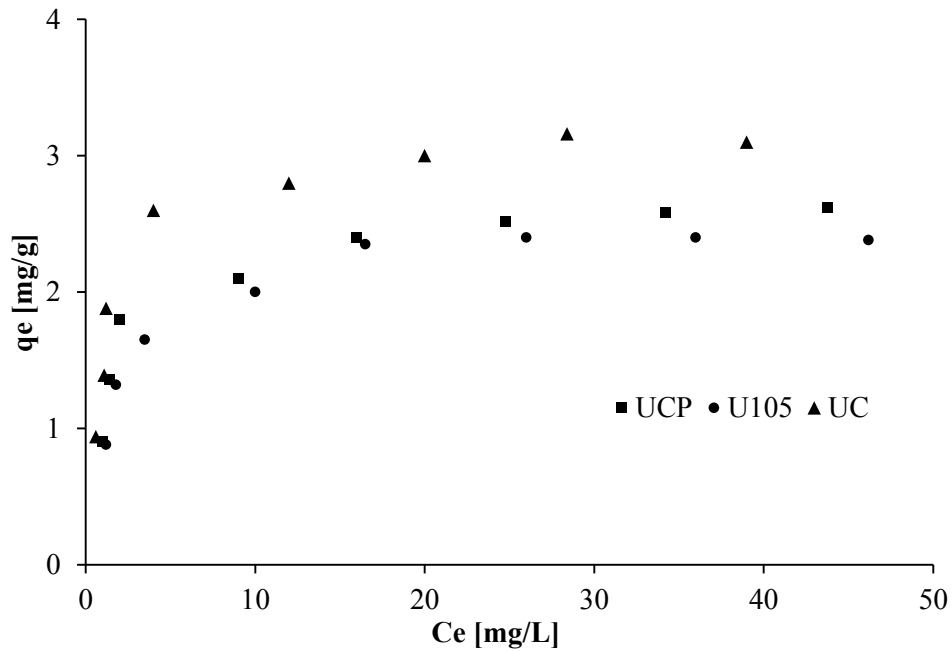


Figure 32. Isothermes de l'adsorption du chrome par l'algue *Ulva Lactuca* (U105 :traitée à 105°C,UC: traitée à 300°Cet UCP :activée) (masse d'adsorbant = 0,1g; volume de la solution = 100 mL ; t = 180 min ; pH = 3 ; température = 298K)

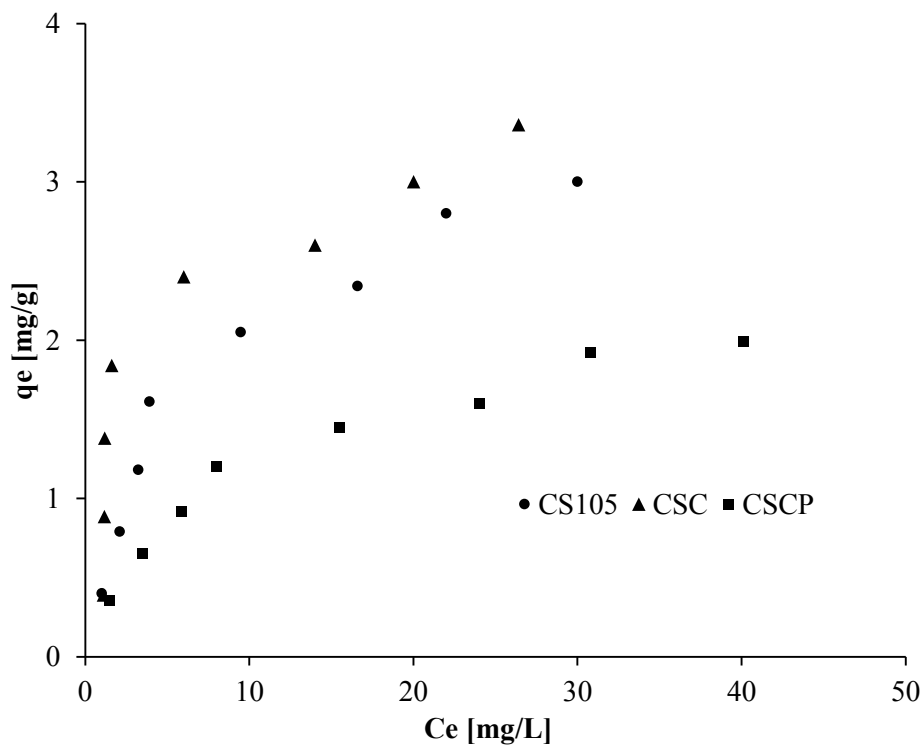


Figure 33. Isothermes de l'adsorption du chrome par l'algue *Cystoseira Stricta* (CS105 :traitée à 105°C,CSC: traitée à 300°Cet CSCP :activée) (masse d'adsorbant = 0,1g; volume de la solution = 100 mL ; t = 180 min ; pH = 3 ; température = 298K)

VI.3.1. Modélisation des isothermes

Pour déterminer la quantité du chrome adsorbée par unité de masse (q_e) des algues, plusieurs auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la quantité adsorbée et la concentration résiduelle à l'équilibre. Les données bibliographiques montrent que les modèles de Freundlich et de Langmuir, sont les plus fréquemment employés et décrivent convenablement ces phénomènes [53,54].

Le tracé du graphe ($\ln q_e$) en fonction de ($\ln C_e$) selon le modèle de Freundlich permet d'obtenir une droite de pente de ($1/n_F$) et d'ordonnée à l'origine égale à ($\ln K_F$). Il est généralement admis que de faibles valeurs de n_F ($0,1 < n_F < 0,5$) sont des caractéristiques d'une bonne adsorption, tandis que des valeurs plus élevées indiquent une adsorption modérée ($0,5 < n_F < 1$) ou faible ($n_F > 1$). La constante «n» est souvent remplacée par «1/n» désignée comme facteur d'hétérogénéité.

L'équation de Langmuir n'est vérifiée que lorsqu'on insère nos points expérimentaux en coordonnée $1/q_e = f(1/C_e)$, une droite de pente égale à $1/q_{max} \cdot K_L$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/q_{max}$, ça permet également, d'évaluer les valeurs des constantes citées ci-dessus. q_{max} , étant la capacité maximale d'adsorption; K_L , constante liée à l'énergie d'adsorption et C_e , concentration à l'équilibre du soluté.

Les études d'équilibre montrent que la biosorption des ions Cr (VI) est bien représentée par les isothermes de Freundlich et de Langmuir, mais l'analyse de nos données montre correctement que les résultats expérimentaux sont mieux décrits et donc en adéquation avec le modèle de Langmuir, grâce aux valeurs proches de l'unité des coefficients de régression (R^2). L'ajustement des données expérimentales à l'équilibre avec les isothermes de Langmuir et de Freundlich est illustré par les (figures 34,35,36 et 37).

Tableau 17. Paramètres des isothermes d'adsorption du chrome sur "U" et "CS"

Asorbants	Paramètres de Langmuir				Coefficients de régression de Freundlich
	$q_{Cal}[mg/g]$	$q_{Exp}[mg/g]$	$K_L[L.mg^{-1}]$	$R^2[\%]$	$R^2[\%]$
U105	2,6	2,4	0,46	97	84
UC	3,4	3,2	0,67	96	83,82
UCP	2,7	2,62	0,56	95	87,7
CS105	4,5	3	0,098	98,83	92,37
CSC	4,47	3,36	0,24	92,86	66,78
CSCP	2,3	2	0,117	99,7	93

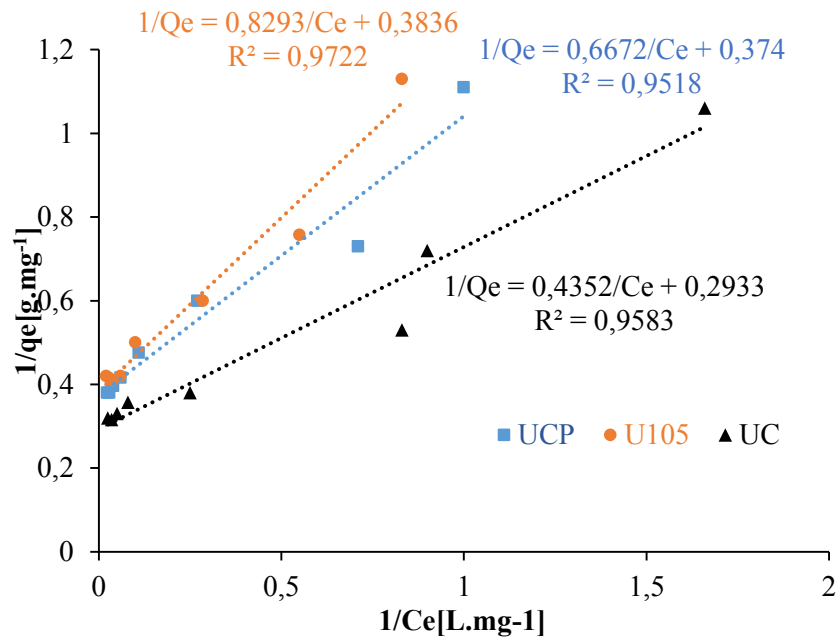


Figure 34. Modélisation de l'isotherme d'adsorption à des concentrations variables en Chrome VI sur les matériaux traités et activés de l'*Ulva Lactuca* (U105 : traitée à 105°C, UC: traitée à 300°C et UCP : activée) à T° ambiante selon Langmuir

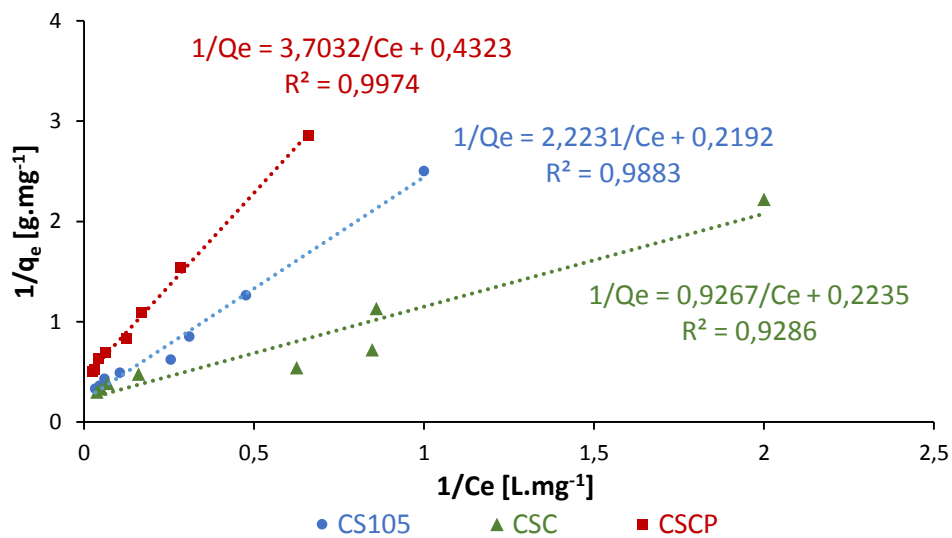


Figure 35. Modélisation de l'isotherme d'adsorption à des concentrations variables en Chrome VI sur les matériaux traités et activés de la *Cystoseira Stricta* (CS105 : traitée à 105°C, CSC: traitée à 300°C et CSCP : activée) à T° ambiante selon Langmuir

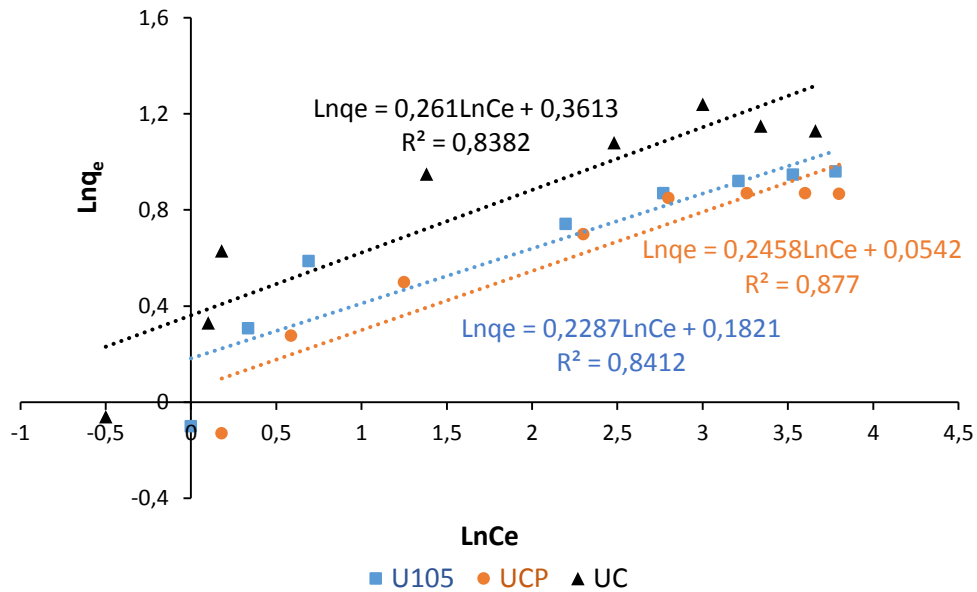


Figure 36. Modélisation de l'isotherme d'adsorption à des concentrations variables en Chrome VI sur les matériaux traités et activés de l'*Ulva Lactuca* (U105 : traitée à 105°C, UC: traitée à 300°C et UCP : activée) à T° ambiante selon Freundlich

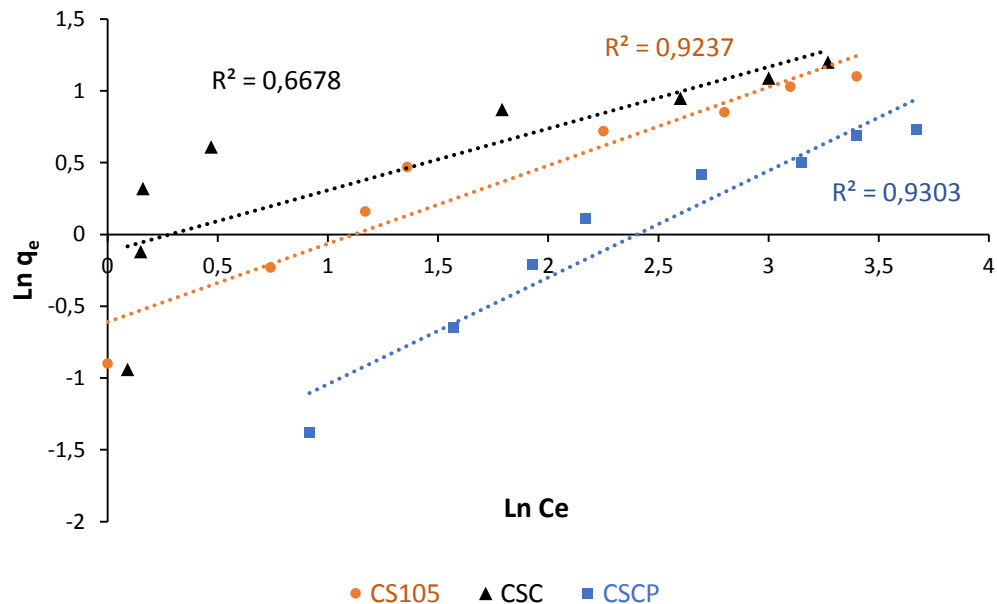


Figure 37. Modélisation de l'isotherme d'adsorption à des concentrations variables en Chrome VI sur les matériaux traités et activés de la *Cystoseira Stricta* (CS105 : traitée à 105°C, CSC: traitée à 300°C et CSCP : activée) à T° ambiante selon Freundlich

La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Langmuir. En effet les coefficients de régression trouvés sont tous supérieurs à 0,9 contrairement à ceux de Freundlich (figure 36,37). Bien évidemment, sur la base des observations faites sur le tracé des courbes, les résultats expérimentaux tirés relèvent, que le modèle de Langmuir convient le mieux pour ce type d'adsorption sur l'ensemble des deux algues traitées.

Les tracés des résultats selon le modèle linéaire de Langmuir sont présentés dans les (figures 34,35) et les paramètres de ce modèle ont été déterminés et regroupés dans (le tableau 17).

Compte tenu des résultats escomptés, l'algue verte sous la forme UC et la brune sous forme CSC ont été plus sensible à la fixation du Cr^{+6} et ont pourvu une amélioration des propriétés d'adsorption. En effet, la valeur la plus élevée de la capacité maximale q_{max} de sorption des deux types d'adsorbants est de 3,2 et 3,6 mg/g respectivement pour UC et CSC, par contre la constante de Langmuir K_L de CSC est inférieure de presque plus d'un tiers par rapport à celle de UC. Les résultats des capacités d'adsorption ultimes tirés par l'équation de Langmuir sont proches de ceux calculés expérimentalement [55,56].

La fiabilité opérationnelle d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L . Les résultats exposent des valeurs comprises entre 0 et 1 pour tous les supports appliqués, on en déduit cependant, que le procédé d'adsorption sur les algues examinées est efficace [57].

Les capacités d'adsorption monocouche démontrent l'affinité des complexes anioniques du chrome à être adsorbés préférentiellement, sur la surface des adsorbants algaux suivant la séquence : CSC > UC > CS105 > UCP > U105 > CSCP. Nos résultats peuvent être comparables avec ceux de la littérature [10, 26, 29,35,49,58] qui attestent que l'isotherme d'adsorption du chrome (VI) sur différents biosorbants, suit l'isotherme de Langmuir.

VI.4. Étude thermodynamique

Le phénomène de biosorption est le plus souvent décrit par les auteurs par le truchement de la capacité maximale de rétention et par l'affinité. Cette dernière traduit l'état d'équilibre d'adsorption et permet de calculer l'énergie mise en jeu lors du processus de biosorption. Cependant, la température est un paramètre souvent étudié dans la littérature affectant le processus d'adsorption dans la mesure où, les paramètres thermodynamiques mettent en évidence l'effet de cette dernière.

Par conséquent, l'effet de la variation de la température en fonction de la sorption du chrome par U et CS nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques ($\Delta G^0, \Delta H^0$ et ΔS^0).

Les tracés des droites $\ln K_d = f(1/T)$, ont permis de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS^0 et ΔH^0 à partir de l'ordonnée ($\Delta S^0/R$) et de la pente ($-\Delta H^0/R$) respectivement (tableau 18).

Tableau 18. Paramètres thermodynamiques de l'élimination du chrome sur *Ulva Lactuca* (U105 traitée à 105°C-UC traitée à 300°C- UCP activée) et *Cystoseira Stricta* (CS105 traitée à 105°C-CSC traitée à 300°C- CSCP activée)

Matériaux	ΔS^0 [J.mol ⁻¹ . K ⁻¹]	ΔH^0 [KJ.mol ⁻¹]	$-\Delta G^0$ [KJ.mol ⁻¹]		
			298K	308K	318K
U105	116,34	30,54	4,3	5	6,63
UC	243	65,24	7,3	9,37	12,15
UCP	116,16	29,15	5,45	6,65	7,76
CS105	60,3	14,53	3,46	3,97	4,67
CSC	108,8	26,29	6,2	7	8,4
CSCP	37,9	10,27	1	1,46	1,74

Le (tableau 18), montre les valeurs calculées des paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr(VI) sur différentes formes d'algue verte et brune. Les valeurs négatives de ΔG^0 à différentes températures indiquent le caractère spontané et la viabilité du processus d'adsorption avec une affinité du chrome sur les deux algues modifiées [59,60]. Notons en contre partie, une légère augmentation des ΔG^0 (en valeur absolue) en fonction de la température montre que dans l'intervalle étudié, l'adsorption est assez favorable à température élevée. Des évaluations équivalentes, ont été rapportées dans la littérature [61]. La valeur positive de ΔS^0 reflète l'augmentation du désordre à caractère aléatoire à l'interface adsorbant-adsorbat pendant le processus [62]. La valeur positive de ΔH^0 implique une adsorption endothermique.

En effet, la capacité d'adsorption croît légèrement à mesure que la température augmente, ce qui est dû au fait qu'aux températures élevées, la solution deviendrait plus fluide [62]. Les faibles valeurs de ΔH° et ΔG° (< 50 KJ/mole) indiquent que le processus est probablement une physisorption. Les valeurs réduites de l'enthalpie montrent également, une adsorption assez restreinte, dans ce domaine de température puisque, les quantités de métal adsorbées varient peu avec la température, ce même cas de constat est rejoint par Demiral, Al-Othman, Shu et Zhu, dans une gamme précise de température [56,63,64].

VI.5. Comparaison des résultats avec la littérature

Les algues ont été moins utilisées comme matières premières biosorbantes que d'autres types de biomasse. Dans la littérature, les espèces les plus utilisées sont les espèces algales brunes, vraisemblablement en raison qu'elles offrent une meilleure élimination des ions métalliques que les algues rouges ou vertes. Afin de situer les résultats obtenus, lors de la biosorption du chrome sur les supports algaux d'*Ulva lactuca* et *Cystosiera stricta*, nous avons pointé au (tableau 19), la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature sur la biosorption du même métal sur diverses algues.

La consultation de ce tableau montre que la capacité d'adsorption de nos algues testées, comparée aux résultats trouvés dans la littérature sont appréciables vu les conditions de travail, ça peut pour autant être affilée puisqu'elle présente des valeurs du même ordre de grandeur à l'égard des autres supports algaux, ce qui permet d'envisager l'utilisation de ces supports comme des matériaux adsorbants.

Les résultats présentés dans le (tableau 19), montrent l'utilisation de quelques différents types d'algues ainsi que certains paramètres d'adsorption.

Les algues macroscopiques comme biosorbants, sont par nature des matériaux hétérogènes qui exigent peu de transformation néanmoins, les différentes modifications recensées dans la littérature affectent des fonctions chimiques ou classes de molécules particulières.

Le (tableau 20) rend compte de quelques modifications de biosorbants en vue d'une amélioration de leurs propriétés vis-à-vis du chrome.

Tableau 19. Paramètres d'adsorption des ions métalliques par les algues brutes

Le Chrome (VI)				
Type d'algue	pH	q _{max} [mg/g]	K _L [L/mg]	Références
<i>Sargassum sp.(B)</i>	4	1,257	2,506	Cossich et al, 2002[65]
<i>Chlorella vulgaris(V)</i>	2	0,534	27,030	Aksu et al, 1999[66]
<i>Chlorella vulgaris, Scenedesmus obliquus and Synechocystis sp.)</i>	2	1,525	0,156	Dönmez et al, 1999 [67]
<i>Sargassum sp.(B)</i>	3,5	19	0,1221	Silva et al, 2008[68]
<i>Sargassum siliquosum (B)</i>	2	0,74	4,67	Cabatingan et al, 2001[69]
<i>Posidonia oceanica</i>	2	11,49	23,49	Krika et al, 2012[34]
<i>Ulothrix zonata (B)</i>	1	0,73	6,60	Malkoc et al, 2004[70]
<i>Polysiphonia urceolata et Chondrus ocellatus</i>	2	1,131	0,260	Li et al, 2015[71]
<i>Ulva lactuca (V)</i>	3	2,4	0,46	Notre étude
<i>Cystosiera stricta (M)</i>	3	3	0,1	Notre étude

D'après les deux (tableaux 19,20), nous remarquons que les capacités d'adsorption maximale des ions de Cr(VI) dépendent du type et le traitement d'adsorbant, du pH du milieu de la solution aqueuse, la gamme de concentration initiale des ions et la dose engagée de l'adsorbant. La comparaison montre que les algues utilisées dans la présente étude détiennent une capacité d'adsorption probatoire par rapport aux autres adsorbants.

Tableau 20. Paramètres d'adsorption des ions métalliques par les algues prétraitées

Type d'algue	Métal	pH	q _{max} [mg/g]	K _L [L/mg]	Traitement	Référence
<i>Dunaliella</i>	Cr(VI)	2	1,525	0,156	Culture Artificielle	Donmez <i>et al</i> , 2002[72]
<i>Ecklonia</i>	Cr(VI)	5,5	0,52	6,15	Traitement thermique	Park <i>et al</i> , 2004[73]
<i>Sargassum fluitans</i>	Cr(VI)	5	0,9519	30,685	Formaldehyde	Leusch <i>et Volesky</i> , 1995[74]
<i>Sargassum fluitans</i>	Cr(VI)	4,5	0,710	5,190	Biomasse Protonnée	Davis <i>et al</i> , 2003[75]
<i>Sargassum vulgare</i>	Cr(VI)	4,5	0,790	5,330	Biomasse Protonnée	Davis <i>et al</i> , 2000[76]
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Cr(VI)	2	1,131	0,260	Culture Artificielle	Donmez <i>et al</i> , 1999[67]
<i>Ulva lactuca</i>	Cr(VI)	7	7,1	2,3	Acide Phosphorique	Notre étude
<i>Cystosiera stricta</i>	Cr(VI)	7	6,3	1,9	Acide Phosphorique	Notre étude
<i>Ulva lactuca</i>	Cr(VI)	3	3,2	0,67	Acide Phosphorique	Notre étude
<i>Cystoseira stricta</i>	Cr(VI)	3	3,4	0,24	Acide Phosphorique	Notre étude

VI.6. Conclusion

Ce travail a montré que les algues marines, telles que *Ulva lactuca* et *Cystosiera stricta*, peuvent être utilisées pour l'élimination efficace du Cr⁺⁶ à partir de solutions aqueuses et sont candidates à être retenues pour résoudre les problèmes de pollution de l'environnement. Le processus de biosorption dépend de paramètres tels que la concentration initiale, le temps de contact, le pH et la dose de biomasse. Le modèle de Langmuir était le modèle le plus approprié, indiquant l'implication de sites de surface monocouches. Le traitement acide des matériaux a amélioré la capacité de biosorption du Cr⁺⁶ sur la biomasse algale. À la lumière de ces résultats, nous pouvons affirmer que les algues marines sont des matériaux prometteurs pour le développement d'une technologie à faible coût pour l'élimination des ions Cr(VI) de l'eau.

Références bibliographiques

- [1] T-A. Kurniawant, G-Y-S. Chan, W-H. LO, S. Babel. « Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals » Science of the Total Environment (2006): 409- 426.
- [2] A. Iddou, M-H. Youcef, A. Aziz, M-S. Ouali. « Biosorptive removal of lead (II) ions from aqueous solutions using *Cystoseira stricta* biomass : Study of the surface modification effect » Journal of Saudi Chemical Society (2011) : 83-88.
- [3] V. Murali, L-A-G. Aylmore. « Competitive adsorption during solute transport in soils » Mathematical models Soil Science (1983): 143-150.
- [4] S-S. Baral, S-N. Dasa, P. Rath. « Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust » Biochemical Engineering Journal (2006): 216-222.
- [5] G. Blázquez, F. Hernáinz, M. Calero, M.A. Martín-Lara, G. Tenorio. « The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone » Chemical Engineering Journal (2009): 473-479.
- [6] G. Arslan, E. Pehlivan. « Batch removal of chromium (VI) from aqueous solution by Turkish brown coals » Bioresource Technology (2007): 2836-2845.
- [7] S-R. Bai, T-E. Abraham. « Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans* ». Bioresource Technology (2001): 73-81.
- [8] S. Mor, R. Khaiwal, N-R. Bishnoi. « Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal ». Bioresource Technology (2006): 954-957.
- [9] F. Brito, J. Ascno, S. Mateo. « Equilibrium of Cr (VI) species in acid medium and adsorption studies of these species » Polyhedron (1997): 3835-3846.
- [10] L. Jianping, L. Qingyu, Z. Xuehong, Y. Yan. « Kinetic parameters and mechanisms of the batch biosorption of Cr(VI) and Cr(III) onto *Leersia hexandra* Swartz biomass » Journal of Colloid and interface Science (2009) : 71-77.
- [11] A. El-Sikaily, A. El Nemr, A. Khaled, O. Abdelwehab. « Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon » Journal of Hazardous Materials (2007): 216-228.
- [12] N. Tewari, P. Vasudevan, B-K. Guha. « Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis* » Biochemical of Engineering Journal (2005) : 185-192.
- [13] N. Talreja, D. Kumar, N. Verma. « Removal of hexavalent chromium from water using Fe-grown carbon nanofibers containing porous carbon microbeads » Journal of Water Process Engineering (2014) : 34-45.

- [14]M.Ajmal, R-A-K.Rao, B-A.Siddiqui. «Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes» Water Research (1996) :1478-1482.
- [15]P-S.Bryant, J-N. Petersen, J-M.Lee, T-M. Brouns. « Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust» Applied biochemistry and biotechnology (1992):777-788.
- [16]B. Mahjoub, I. Fkih, M-C. Ncibi. « Biosorption of chromium (VI) by a mediterranean biomass: Posidonia oceanica (L.) Delile».Journal of Water Science (2008): 441-449.
- [17]A.Chakir, J.Bessière, K.ElKacemi, B.Marouf. «Comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite» Journal of Hazardous Materials (2002): 29-46.
- [18]R. L-Ramos, A. Juarez-Martinez, RM. Guerrero-Coronado. « Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon» Water Science and Technology (1994): 191-197.
- [19]M.Sanchez-Polo, J. Rivera-Ultrilla. «Adsorbent-adsorbate interaction in the adsorption of Cd (II) and Hg (II) on ozonized activated carbon». Environmental Science and Technology(2002) : 3850-3854.
- [20]G.Dönmez, Z. Aksu. «Élimination du chrome (VI) des eaux usées salines par les espèces de *Dunaliella*» Biochimie des procédés (2002) : 751-762.
- [21]H. Uzun, Y- K. Bayhan, Y. Kaya, A. Cakici, O- F. Algur. « Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*» Bioresource Technology (2002) : 155-158.
- [22]G.Bayramoğlu, G.Celik, E.Yalçın, M.Yilmaz, M-Y.Arica. «Modification of surface properties of *Lentinus sajor-caju* mycelia by physical and chemical methods: evaluation of their Cr⁶⁺ removal efficiencies from aqueous medium» Journal of Hazardous Materials (2005): 219-229.
- [23]T-K.Budinova, K-M. Gergova, N-V. Petrova, V-N. Minkova. «Removal of metal ion from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials» Chemical Technology and Biotechnology Journal (1994): 177-182.
- [24]M-C.Ncibi, B. Mahjoub, M.Seffen. «Biosorption of chromium (VI) by a mediterranean biomass: *Posidonia oceanica* (L.) Delile» Revue des Sciences de l'Eau 21 (2008) : 441-449.
- [25]M.Dakiky, M. Khamis, A. Manassra, M. Mereb (2002). « Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents» Advances in Environmental Research (2002): 533-540.

- [26]S.Gupta, B-V.Babu. «Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent : Equilibrium, kinetics and regeneration studies» Chemical Engineering Journal (2009) : 352-365.
- [27]H.Gao, Y. Liu, G. Zeng, W. Xu, T. Li, W. Xia. «Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-rice straw» Hazardous Materials Journal (2008) :446-452.
- [28]A-B.Albadarin, A-H.Al Muhtaseb, N-A.Al-laqtah, G-M.Walker, S-J.Allen, M-N-M.Ahmad. «Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin : mechanism, effect of other metal ions and salts» Chemical Engineering Journal (2011) : 20-30.
- [29]U-K.Garg, M-P.Kaur, V-K.Garg, D.Sud. «Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass» Journal of Hazardous Materials (2007): 60-68.
- [30]V-K.Gupta, A.Rastogi, A.Nayak. «Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material» Colloids and Interfaces Sciences Journal (2010) : 135-141.
- [31]E.Fourest, J-C.Roux. «Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH »Applied Microbiology and Biotechnology (1992):399-403.
- [32]E. Romera, F. Gonzalez, A. Ballester, M- L. Blazquez, J- A. Munoz. « Biosorption with Algae: A Statistical Review» Critical Reviews in Biotechnology (2006): 223-235.
- [33]D.Park, Y-S.Yun, J-M.Park. « Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics»Process Biochemistry Journal (2005): 2559-2565.
- [34]F.Krika, N. Azzouz, M-C.Ncibi. « Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Media using Mediterranean Posidonia oceanica biomass: Adsorption Studies and salt Competition Investigation » International Journal Environmental Research. (2012):719-732.
- [35]A.Das, M.Banerjee, N.Bar, S.Das. «Adsorptive removal of Cr(VI) from aqueous solution : kinetic, isotherm, thermodynamics, toxicity, scale-up design, and GA modeling» Journal of Springer Nature Applied Sciences (2019) 1 :776.
- [36]A. Muthulakshmi, R. Baskaran. « The effect of temperature and thermodynamics studies on the removal of heavy metal by using adsorbent » International Journal of Mechanical and Production (2019): 827-840.

- [37]V-E.Pakade, T-D.Ntuli, A-E.Ofomaja. « Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by Macadamia nutshell powder » Applied Water Science (2017):3015-3030.
- [38]F-N.Acar, E. Malkoc. «The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by Fagus orientalis L» Bioresource Technology (2004) :13-15.
- [39]L.Huidong, L.Zhao, T. Liu, X. Xiao, Z.Peng, L.Deng. «A novel technology for biosorption and recovery hexavalent chromium in wastewater by bio-functional magnetic beads» Bioresource Technology (2008) : 6271-6279.
- [40]M.Barkat, D. Nibou, S. Chegrouche, A. Mellah. « Kinetics and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions» Chemical Engineering and Processing (2007): 38-47.
- [41]V-K. Gupta, A. Rastogi. « Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga Oedogonium hatei from aqueous solutions» Journal of Hazardous Materials (2009):396-402.
- [42]Z. Aksu, U. Acikel, E. Kabasakal, S. Tezer. «Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge»Water Research Journal (2002) :3063-3073.
- [43]R-S. Prakashan, J-S. Merrie, R. Sheela, N. Saswathi, S-V. Ramakrishna. « Biosorption of chromium(VI) by free and immobilized Rhizopus arrhizus» Environmental Pollution (1999):421-427
- [44]L. Liggieri, F. Ravera, A. Passerone. «A diffusion-based approach to mixed adsorption kinetics» Colloids and surfaces (1996): 351-359.
- [45]Y-S.Ho, G.McKay. «Pseudo-second order model for sorption processes» Process Biochemistry (1999): 451-465.
- [46]Y-S.Ho, G.McKay. « Sorption of dye from aqueous solution by peat»Chemical Engineering Journal (1998):115-124
- [47]B-H. Hameed, D-K. Mahmoud, A-L. Ahmad. « Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste». Journal of Hazardous Materials (2008): 65-72.
- [48]F.Zhang, X.Wang, D. Yin, B. Peng, C.Tan, Y.Liu, X.Tan, S.Wu. « Efficiency and mechanisms of Cd removal from aqueous solution by biochar derived from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) » Journal of Environmental Management. (2015): 68-73.

- [49]A.Sarı, M.Tuzen. « Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies » *Journal of hazardous Materials* (2008): 349-355.
- [50]Z.Belattmania, R. Zrid, A. Reani, S. Tahiri, A. Eddaoui, H. Loukili, M. Mokhtari, A. El Gharmali, A. Zarrouk, F. Bentiss, B. Sabour. « Phycoremediation of hexavalent chromium in simulated wastewater by *Halopteris scoparia* (Linnaeus) Sauvageau (*Ochrophyta, Phaeophyceae*) » *Materials and Environmental Science Journal* (2015): 2229-2238.
- [51]M.Moniruzzaman, M-A.Rahman, S.Aktar, M.Khan. « Equilibrium and Kinetic Parameters Determination of Cr(VI) Adsorption by Hogla Leaves (*Typha elephantina* Roxb.) » *International Journal of Waste Resource* (2017):4-7.
- [52]A. Nagaraj, M-A.Munusamy, A-A. Al-Arfaj, M. Rajan. « Functional ionic liquid-capped graphene quantum dots for chromium removal from chromium contaminated water» *Journal of Chemical Engineering* (2019) : 651-667.
- [53]B. Serpaud, R. Al-Shukry, M. Casteignau, G. Matejka. « Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment » *Revue des sciences de l'eau*(1994) : 343-365.
- [54]W-K.Kim, T. Shim, Y-S. Kim, S.Hyun, C.Ryu, Y-K.Park, J.Jung. « Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperatures»*Bioresource Technology* (2013): 266-270.
- [55]E.Mekonnen, M.Yitbarek, T-R.Soreta. « Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Cr(VI) onto Some Selected Local Adsorbents » *South African Journal of Chemistry*(2015) : 45-52
- [56]Y. Shu, C. Tang, X. Hu, L. Jiang, X. Hu, Y. Zhao. «H₃PO₄-activated cattail carbon production and application in chromium removal from aqueous solution : process optimization and removal mechanism» *Water Science Journal* (2018) : 754-771.
- [57]B-V. Babu, S. Gupta. « Adsorption of Cr(VI) using activated neem leaves: kinetic studies» *Adsorption* 14 (2008) :85-92.
- [58]N.Tazerouti, M.Amrani. «Chromium (VI) adsorption in activated lignin» *Journal of Water Science* (2010): 233-245.

- [59]F.Maather, R.Jose, P.Videa. « Thermodynamic and isotherms studies of the biosorption of Cu II, Pb II and Zn II by leaves of saltbush,» Journal of Chemistry and Thermodynamics (2007) : 488-492.
- [60]A-K.Meena, G-K.Mishra, P-K.Rai, C. Rajagopal, P-N.Nagar. « Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aeogel as an adsorbent» Journal of Hazardous Materials (2005): 161-170.
- [61]M-I. Jamshaid, F. Cecil, K. Ahmad, I.Munawar, M. Mushtaq, M-A. Naeem, T-H.Bokhari. « Kinetic Study of Cr(III) and Cr(VI) Biosorption Using Rosa damascena Phytomass: A Rose Waste Biomass» journal of chemistry (2013) : 2099-2103.
- [62]M-E, Argun, D. Sukru, O.Celalettin, M.Karatas. « Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics» Journal of Hazardous Materials (2007):77-85.
- [63]H.Demiral, I. Demiral, F. Tümsek, B. Karabacakoğlu. «Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models» Chemical Engineering Journal (2008) : 188-196.
- [64]Y. Zhu, H. Zhang, H. Zeng, M. Liang, R. Lu. « Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by the iron (III)-impregnated sorbent prepared from sugarcane bagasse» International Journal of Environmental Science and Technology (2012):463-472.
- [65]E-D.Cossich, C-R.Granhen-Tavares, T-M.Kakuta-Ravagnani. «Biosorption of chromium(VI) by sargassum sp. Biomass» Journal of Biotechnology (2002) :133-140.
- [66]Z. Aksu, Ü. Açıkel, T. Kutsal. « Investigation of Simultaneous Biosorption of Copper(II) and Chromium(VI) on Dried *Chlorella Vulgaris* from Binary Metal Mixtures : Application of Multicomponent Adsorption Isotherms» Separation Science and Technology (2006) :501-524.
- [67] G.Donmez, Z.Aksu. «A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae» Process Biochemistry (1999): 885-892.
- [68]M-G-A.Viera, R-M.Oisioviçi, M-L.Gimenes, M-G-C.Silva. «Biosorption of chromium(VI) using a Sargassum sp. packed-bed column » Bioresource Technology (2008) :3094-3099.
- [69]L-K. Cabatingan, R-C. Agapay, J-L- L. Rakels, M. Ottens, L- A- M.Van der Wielen «Potential of Biosorption for the Recovery of Chromate in Industrial Wastewaters» Industrial and Engineering Chemistry Research (2001) : 2302-2309.

- [70] E.Malkoc, Y. Nuhoglu. «The Removal of Chromium (VI) From Synthetic Wastewater by *Ulothrix zonata*» *Fresenius Environmental Bulletin* (2003): 376-381.
- [71]Y-X. Li, Y. Wang, F-J.Zhao. «Kinetic and equilibrium studies of chromium (VI) biosorption by spent macroalgae *Polysiphonia urceolata* and *Chondrus ocellatus*» *Biotechnology and Biotechnological Equipment* (2015): 498-505.
- [72]G.Donmez, Z.Aksu. «Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species» *Process Biochemistry*(2002) : 751-762.
- [73]D.Park, Y-S.Yun, J-M.Park. « Chromium Biosorption by Thermally Treated Biomass of the Brown Seaweed, *Ecklonia* sp» *Engineering Chemical Research* (2004): 8226-8232.
- [74]H.Leusch, B. Volesky. « Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically reinforced biomass of marine algae» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (1995):279-288.
- [75]T.Davis, B. Volesky, A. Nucci. « A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae» *Water Research Journal* (2003): 4311-4330.
- [76]T. Davis, B. Volesky, R-H-S-F.Vieira. «Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals» *Water Research Journal* (2000): 4270-4278.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DES IONS DE CADMIUM (II)

L'élimination des ions métalliques présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents procédés tels que la précipitation, l'échange d'ions...etc...

L'adsorption est de nouveau considérée dans la présente partie de notre travail pour la dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds.

Les résultats intéressants, obtenus en utilisant les algues marines (*Ulva lactuca* et *Cystosiera stricta*) comme agents de décontamination dans le cas du Cr(IV) en tant qu'espèce chimique anionique, nous ont relancés à évaluer leur capacité d'élimination dans le cas d'une espèce chimique cationique, le cadmium (II).

De manière analogue aux ions du chrome, des essais d'adsorption de ceux de cadmium en solution seront également mis en oeuvre par les mêmes matériaux modifiés. Différents paramètres réactionnels (temps de contact, pH de traitement, dose des biosorbants, concentration en polluant) seront testés. De même, plusieurs modèles étudiant la cinétique et l'équilibre d'adsorption seront appliqués afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

VII.1. Étude de l'effet des paramètres opératoires sur l'élimination du cadmium

Les supports solides utilisés dans cette étude, sont testés du point de vue de la capacité rétentionnaire du cation métallique envisagé, dissous dans l'eau bidistillée. Seulement, dans l'intervalle de plusieurs tests d'élimination préalablement opérés sur les supports, nous avons constaté que ceux réalisés sur les algues natives en l'occurrence U105 et CS105, se sont avérés non concluants. Par conséquent, nous nous sommes contentés d'utiliser les algues modifiées UC, UCP, CSC et CSCP.

VII.1.1.Effet du pH

L'élimination des polluants métalliques par biosorption est mentionnée dans la littérature comme dépendant du pH [1,2,3], ce dernier est un paramètre important affectant le processus de biosorption en influant l'aspect de la charge surfacique des supports. La biosorption à pH au-dessus de 8, n'a pas été opérée pour éviter toute ingérence possible de précipitation. Par conséquent, les valeurs de pH choisies garantissent l'effet quasi-négligeable de la précipitation des hydroxydes dans les conditions expérimentales de nos essais.

Notons par ailleurs, la précipitation des ions Cd(II) s’amorce théoriquement à des valeurs de pH de 8,3 pour une concentration de 100 mg/L dès lors, la suite de tous les essais d’élimination est hors d’atteinte sachant que, le $pK_{S_{Cd}} = 14,14$ à 25°C.

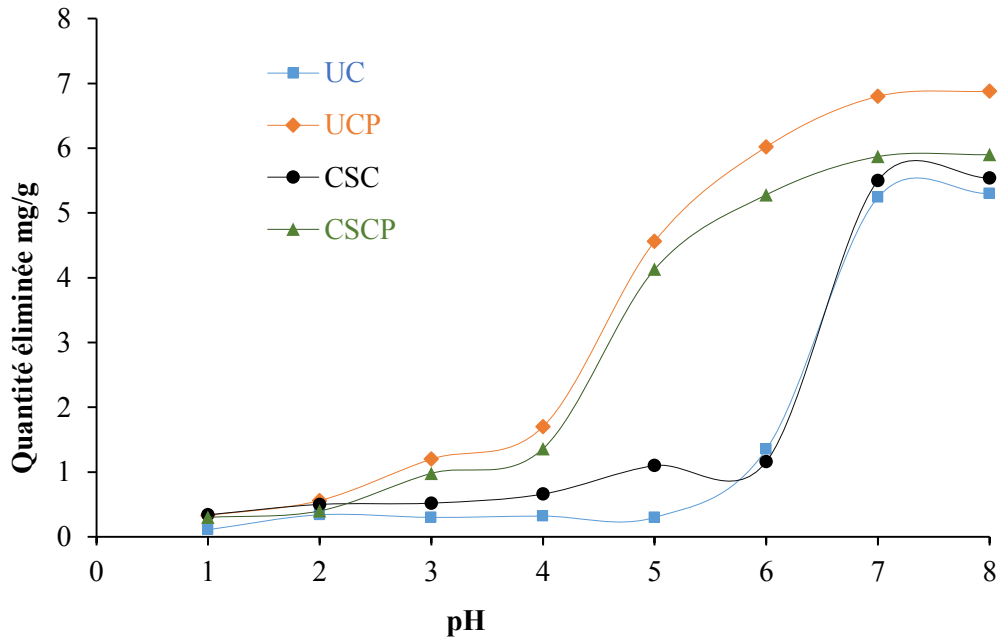


Figure 38. Paramètres de sorption des ions métalliques par l’algue *Ulva Lactuca* (UC: traitée à 300°C et UCP :activée) et *Cystoseira Stricta* (CSC: traitée à 300°C et CSCP :activée)

Les résultats obtenus (figure 38) ont montré qu’aux pH fortement acide, un affaiblissement des capacités de fixation des supports étudiés vis-à-vis du polluant métallique est observé. De toute évidence, à pH faible, la concentration en protons est prépondérante, le cadmium est à l’état Cd^{2+} libre prédominant jusqu’à pH 8 selon la répartition des espèces, présentée par Sun et al [4]. Cependant, c’est la protonation des matériaux qui se produit exclusivement. La teneur des protons libérés provoque, une compétition avec les ions métalliques pour les mêmes sites actifs du biosorbant, un tel constat a été énoncé par de nombreux chercheurs, parmi eux Kaewsarn et Yu .[5], lors de l’étude de la fixation du cadmium sur des algues marines, ils ont argumenté qu’aux faibles valeurs de pH, les protons peuvent occuper la quasi-totalité des sites actifs des matériaux, en laissant les ions métalliques en solution, autre constat identique avec Chaisuksant [6], Fiol et al. [7] et Kumar et Bandyopadhyay [8], pour expliquer la faible performance de plusieurs biosorbants, aux faibles valeurs de pH.

À pH légèrement acide ($< \text{pH}_{\text{pzc}}$ où la charge de surface est positive), on assiste à une faible adsorption, à ce niveau, une répulsion électrostatique a lieu entre l'ion cadmium et les sites d'échange chargés positivement à la surface par contre, lorsque la valeur du pH dépasse celle de pH_{pzc} , la surface nette de l'adsorbant prend une charge négative. Une augmentation supplémentaire du pH de la solution, se situant au-delà de la valeur de pH_{pzc} , conduit à l'accroissement de la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , les ions positifs du cadmium sont attirés électrostatiquement vers la surface chargée négativement. Lorsque le pH atteint 6 à 7, les quantités éliminées par adsorption est relativement stable. On relève une amélioration des quantités éliminées pour l'ensemble des adsorbants, à ce stade, il y'a de moins en moins de protons H^+ dans le milieu, le support y est très efficace pour l'élimination des ions de cadmium. À titre d'exemple, le pH_{pzc} de UCP est de 4,3, les quantités captées obtenues passe de 0,3 à 7 mg/g. Le pH du milieu de dilution affecte non seulement la charge ionique de la surface de l'adsorbant, mais aussi le degré d'ionisation et la spéciation des métaux lourds en solution en particulier, le cadmium.

les travaux de recherches conduits par les membres de l'équipe d'Asnaoui [9] pour l'élimination du cadmium sur les algues marines *Ulva lactuca* a permis de dégager d'analogues résultats, ce même polluant a été éliminé par des biomasses mortes d'algue verte *Ulva lactuca* pour la mise en œuvre de l'adsorption (Areco [10] et Tabrez [11].), en atteignant des taux d'élimination de l'ordre de 90 à 96% vers les pH élevés concernant l'élimination du cadmium sur l'algue verte modifiée chimiquement.

De nombreux autres adsorbants naturels appliqués à la dépollution, présentent le même comportement dans les mêmes conditions opératoires [7,8]. Par conséquent, la création de groupements fonctionnels basiques à la surface de l'algue modifiée (carbonisée ou activée) peut être mise en lien direct avec l'augmentation du pH. Il convient également de préciser la nette amélioration de la performance de l'algue modifiée dans le domaine des faibles concentrations. Par la suite, les solutions des expériences seront réalisées à pH neutre.

VII.1.2. Effet de la dose de l'adsorbant

Afin d'examiner l'influence du rapport solide/liquide, diverses quantités connues de supports secs ont été mises en contact avec une solution métallique de volume 50 mL maintenu constant, sous pH 7 et une concentration initiale de métal à 10 mg /L.

D'après les (figure 39,40) nous remarquons que la capacité d'adsorption du cadmium montre une augmentation du taux de rétention avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant introduite jusqu'à 1g/L puis elle se stabilise même après l'ajout de la quantité d'adsorbant, d'où la valeur optimale de l'ordre de 1g/L est retenue pour la suite des applications d'élimination.

La quantité d'adsorption du métal q_e (mg/g) en fonction de la dose d'algues (g/L), représentée par la (figure 39), montre l'existence d'un même intervalle d'évolution que celui de la (figure 40), telle que, l'augmentation de l'adsorption d'ions métalliques est proportionnelle à la quantité d'adsorbant de 0,02 à 0,1 g. Celle-ci s'accompagne également, d'une augmentation de q_e (mg/g) de 1 et 1,5 à 6 et 6,2 pour les algues chimiquement activées, ce qui correspond au pourcentage d'adsorption de 65 et 80%, respectivement.

Cela peut être dû à une augmentation du nombre de sites vacants disponibles avec une dose croissante se traduisant par une efficacité d'élimination plus élevée. La même tendance a été observée dans le cas des algues carbonisées mais avec un pourcentage d'adsorption plus bas. On note par ailleurs, une adsorption maximale de métal se situant autour d'une dose d'adsorbant de 50mg ce qui correspond à une concentration de (1g/L), ceci peut être dû aux sites actifs plus élevés qui améliorent l'adsorption des ions métalliques [12,13]. À partir de cette dose, l'adsorption devient stagnante en raison de l'agglomération consécutive de l'adsorbant provoquée par les quantités élevées de ce dernier, conduisant ainsi, à la diminution des sites actifs de liaison sur le solide [14]. La dose optimale de tous les adsorbants analysés est de 1g/L. Ceci est conforme à une étude précédemment rapportée par ElAraby [15], qui a utilisé des coquilles d'amande modifiées à l'hydroxyde de sodium suivi par l'acétone à 25% comme adsorbant pour l'élimination du cadmium en solution aqueuse.

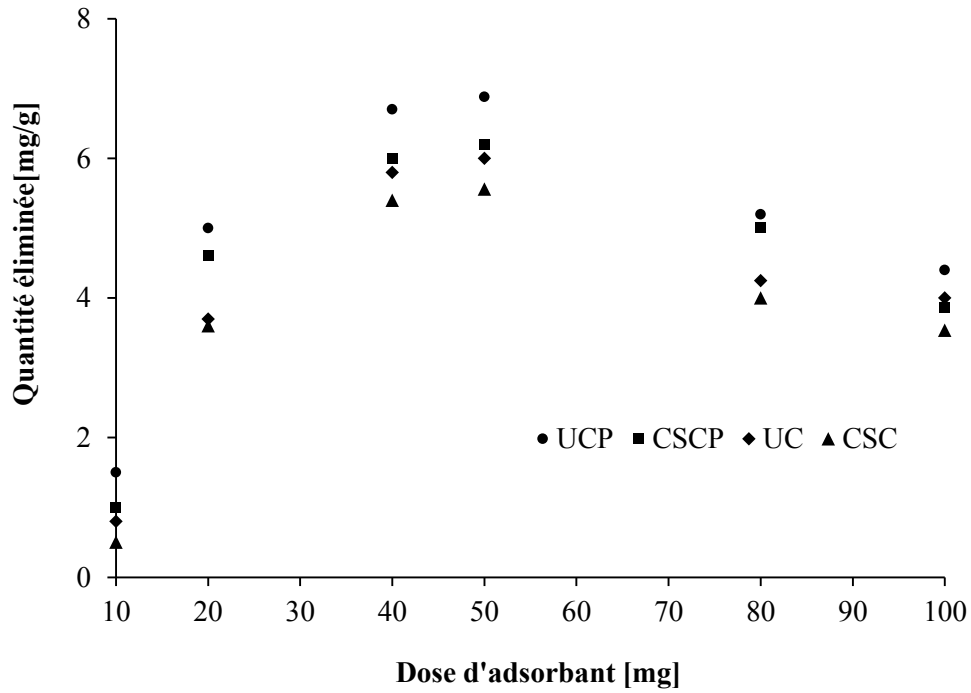


Figure 39. Effet de la masse d'algues modifiées verte (UC: traitée à 300°C- UCP :activée)et brune(CSC: traitée à 300°C- CSCP :activée) sur la quantité adsorbée du cadmium

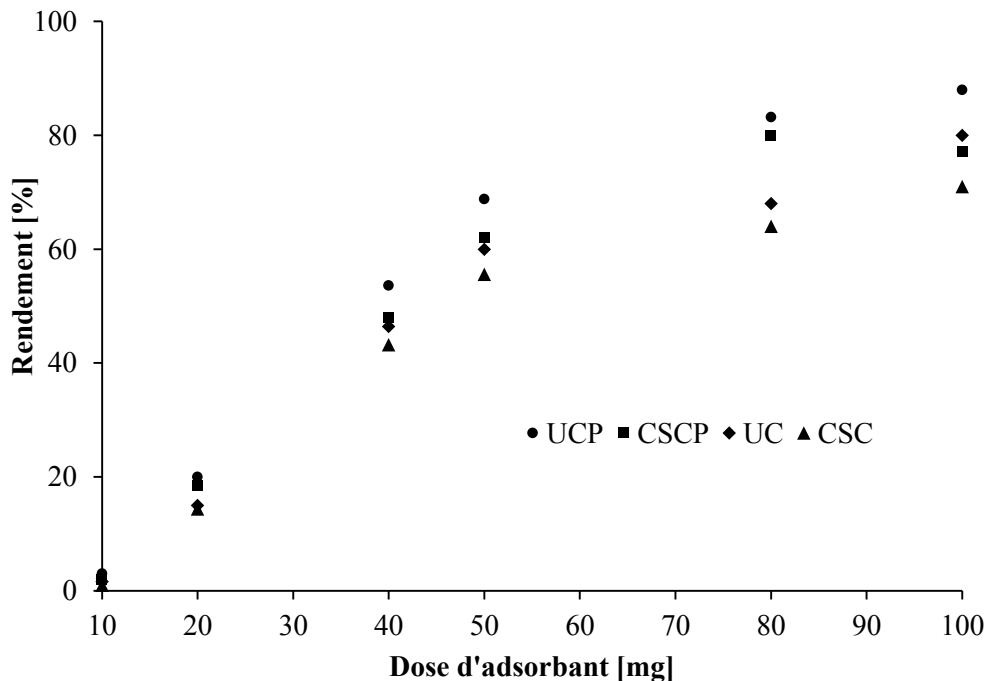


Figure 40. Effet des masses algales "*Ulva Lactuca*" (UC : traitée à 300°C- UCP : activée) et "*Cystoseira Stricta*" (CSC : traitée à 300°C- CSCP : activée) sur l'efficacité de la biosorption du cadmium

VII.1.3. Effet de la concentration initiale du cadmium

Pour atteindre les valeurs maximales de capacité d'adsorption du cadmium et qui représentent la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en ions cadmium. Nous avons considéré une gamme de concentrations initiales du cadmium dans l'intervalle de 2 à 40 mg/L tout en maintenant la dose de l'adsorbant à 1g/L, sous un pH neutre et une température $\approx 20^{\circ}\text{C}$. Les résultats obtenus sont représentés sur la (figure 41).

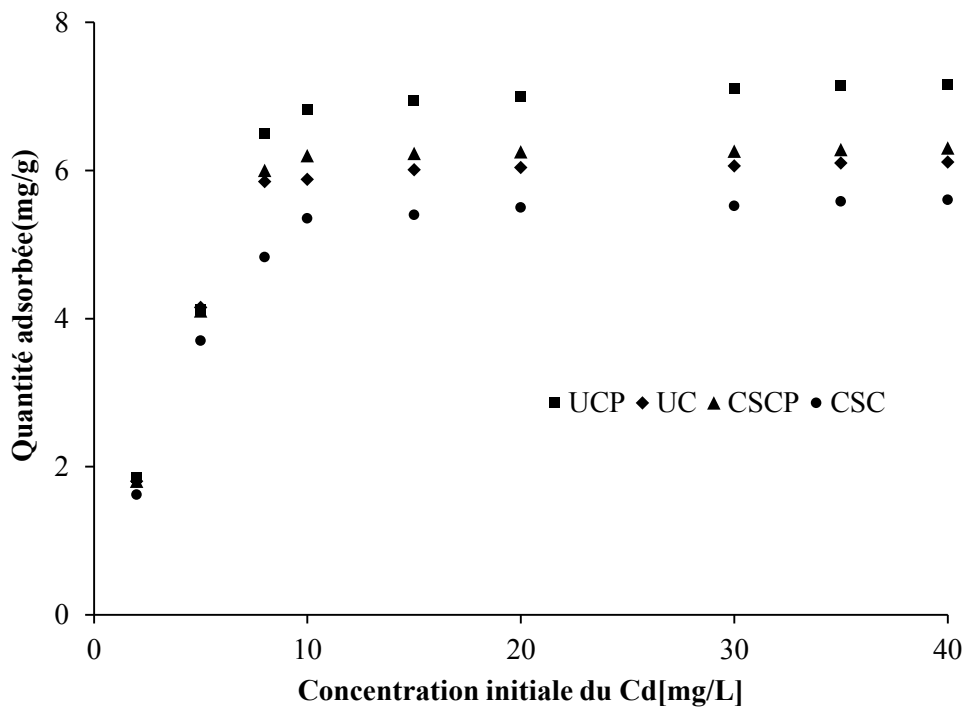


Figure 41. Influence de la concentration initiale du cadmium sur l'élimination sur les sport d'Ulva (UC: traitée à 300°C- UCP :activée) et Cystosiera (CSC: traitée à 300°C- CSCP :activée)

Les courbes de la (figure 41), montrent une ascension assez rapide de la capacité de rétention dans le domaine des faibles concentrations (de 5 à 10mg/L). La capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration initiale sous l'effet des forces d'attractions entre la surface d'échange et les cations métalliques sachant, qu'à une concentration plus faible, le pourcentage d'élimination des ions métalliques est élevé en raison de l'abondance de sites actifs sur la surface de l'adsorbant, puis un plateau d'équilibre est atteint à partir de la concentration initiale d'une valeur de 10mg/L.

À cette étape, le pourcentage d'adsorption est presque constant à une concentration plus élevée cela résulte probablement, d'une saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption d'où la non-disponibilité des sites de surface pour une adsorption ultérieure. Une teneur de 10 mg/L de cadmium est retenue pour la suite de notre travail.

VII.2.4. Influence de la température

L'expérience relative à l'effet de la température sur la capacité d'adsorption des ions de Cd(II) a été étudiée cinétiquement et menée dans un domaine variable de température de [25 à 45 °C] .

Les essais ont été réalisés sur des mélanges de 100 mL de solutions de cadmium à la concentration de 10 mg.L⁻¹, avec une masse de 0,1g de matériau sec. La température a été fixée au moyen d'usage d'un bain thermostaté et au pH initial égal à 7. Ces mélanges ont été maintenus sous agitation constante de 360 rpm, pendant une durée de 120min.

Les courbes des (figures 42,43,44,45) sont continues et conduisent à la saturation. Plus loin, les données montrent que dans les premiers stades de l'adsorption, l'élimination de l'espèce est relativement rapide, devient lent dans les étapes ultérieures et finalement atteint la saturation. La période de saturation est de 80 minutes.

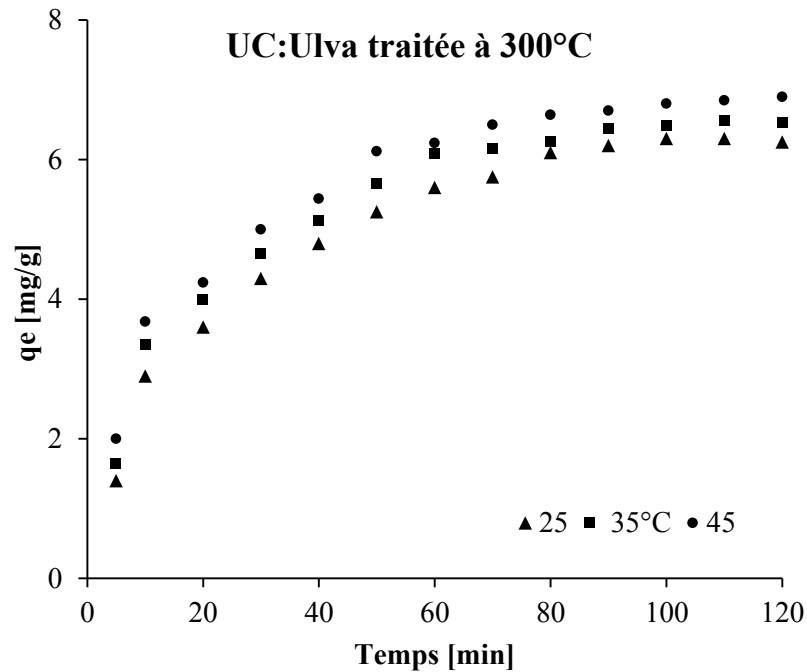


Figure 42. Effet de la température sur l'efficacité de la biosorption des ions de cadmium sur "algue verte" ($C_0 = 10 \text{ mg / L}$ pour R : S/L = 1 g / L)

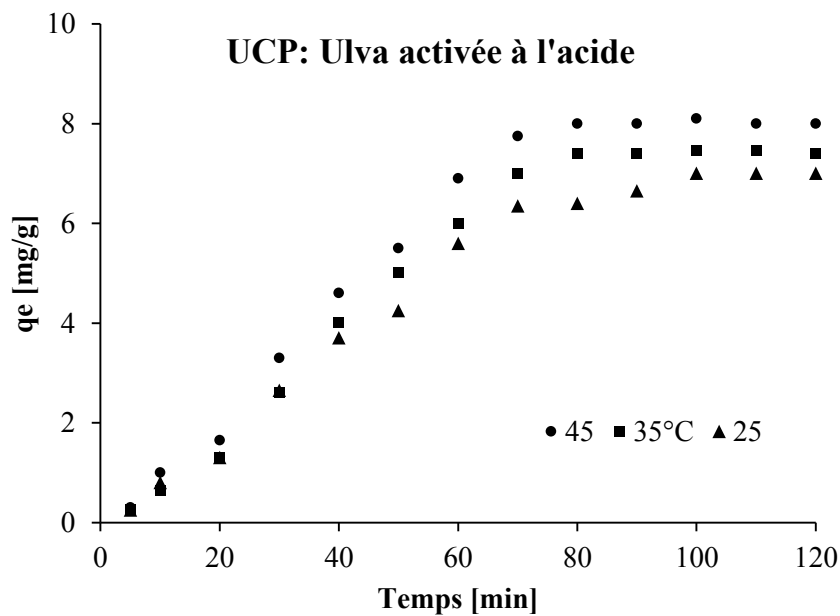


Figure 43. Effet de la température sur l'efficacité de la biosorption des ions de cadmium sur "algue verte" ($C_0 = 10 \text{ mg / L}$ pour R : S/L = 1 g / L)

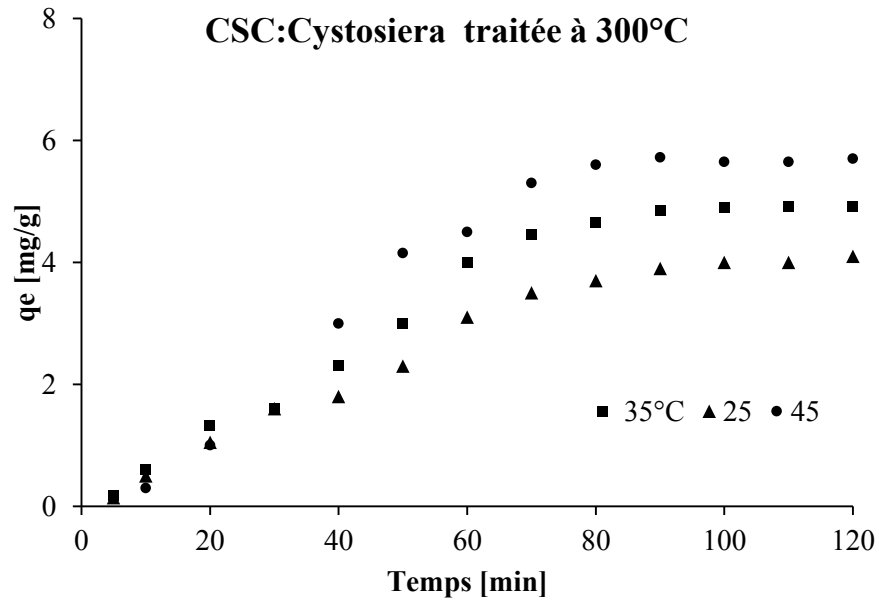


Figure 44. Effet de la température sur l'efficacité de la biosorption des ions de cadmium sur "algue brune" ($C_0 = 10 \text{ mg / L}$ pour $R : S/L = 1 \text{ g / L}$)

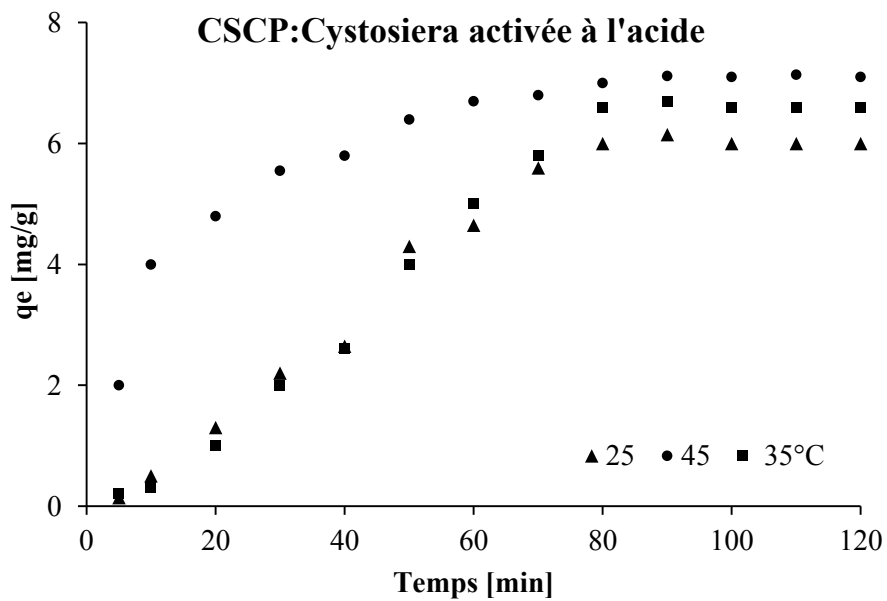


Figure 45. Effet de la température sur l'efficacité de la biosorption des ions de cadmium sur "algue brune" ($C_0 = 10 \text{ mg / L}$ pour $R : S/L = 1 \text{ g / L}$)

Les tracés du graphique des (figures 42,43,44,45), indiquent que la quantité de cadmium fixée par tous les supports en fonction du temps de contact, augmente quand la température de la solution augmente de 298 à 318 K, ce qui reflète la nature endothermique du processus d'adsorption. Les résultats sur l'effet de la température indiquent que le maximum d'adsorption de Cd(II) a été observé à 45°C. L'augmentation de la température occasionne une légère diminution du temps de contact requis pour l'élimination complète de Cd(II). La progression de la capacité de sorption est due probablement à l'augmentation de la fréquence de collision entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui entraîne une meilleure sorption sur la surface de l'adsorbant. L'adsorption du cadmium est donc favorisée à haute température. Les courbes de l'ensemble des biomatrices incarnent quasiment la même allure, on note un taux d'adsorption maximale d'une valeur égale à 80 % correspondant à l'algue brune activée "CSCP"(figure 45) au bout de 80 minutes de contact.

L'effet de la température sur l'adsorption du métal cationique a été étudié dans de nombreux travaux dont la plupart ont noté une influence positive de la température sur la capacité d'adsorption, puisque l'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes des particules adsorbantes.

Certains auteurs ont signalé, une certaine amélioration de la biosorption avec l'augmentation en température, c'est le cas du cuivre, du zinc et du cadmium par les algues séchées, *E. maxima* et *Laminaria pallida*, [16]. Mohammadi et al [17], ont pu observer que le pourcentage d'enlèvement a été légèrement augmenté pour la biosorption du cadmium sur l'algue verte *Ulva compressa*, les résultats ont montré qu'à 25, 45 et 65°C, les taux d'adsorption étaient de 83,6, 85 et 86,1 %, respectivement.

Il serait possible que, le mécanisme de la biosorption de Cd(II) par nos biomasses algales puisse être représenté comme la réaction impliquant l'interaction entre l'ion métallique divalent (Cd^{2+}) de la phase liquide et le biosorbant de la phase solide, avec une seule paire d'électrons c'est une réaction en équilibre considérée comme réversible entre les deux phases [18].

VII.2.5. Effet du temps de contact

Cette étude a été réalisée à température ambiante et à $pH \approx 7$ de la solution, 100 mL d'une solution de cadmium (10 mg/L) est prélevée, à laquelle on ajoute 100 mg de chaque adsorbant. Les suspensions sont soumises à l'agitation durant des intervalles de temps compris entre 5 et 120 minutes puis centrifugées.

Les concentrations en cadmium dans les surnageants ont été mesurées par spectrophotométrie d'absorption atomique à 228 nm en utilisant une flamme air-acétylène. Les (figures 46,47) montrent la relation temporelle avec l'efficacité d'élimination des ions Cd^{2+} et la quantité adsorbée, respectivement. Les résultats suggèrent qu'après un temps de contact de 180 min, un temps d'équilibre s'établit. Des quantités biosorbées croissantes en fonction du temps d'agitation jusqu'à 80min, et par la suite, pas d'augmentation significative. Cependant, l'élimination du cadmium ne montre pas une augmentation marquante vers la fin (une heure et demie), en raison des sites actifs occupés sur la surface des deux algues traitées. En dehors de cela, la quantité d'élimination du Cd^{2+} tend à diminuer lors de l'allongement du temps de contact en raison de l'agrégation possible des ions Cd^{2+} adsorbés sur la surface des matériaux [19]. Cela pourrait conduire à la compétition entre les interactions métal-métal et métal-surface. La capacité d'adsorption atteinte est 8,4 ; 7,7 ; 6,6 et 5,8 mg/g respectivement pour UCP, UC, CSCP et CSC, ce qui correspond à un taux d'élimination de 84, 77, 66 et 58 % pour un temps de contact de 80 min.

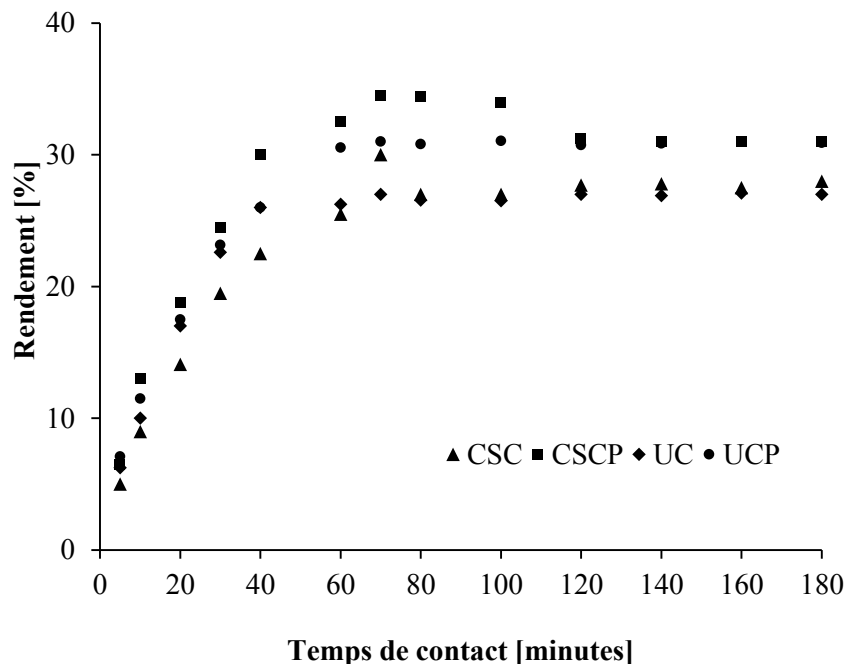


Figure 46. Effet du temps de contact sur le taux de captage du cadmium par les deux supports modifiés *Ulva Lactuca* (UC: traitée à 300°C- UCP :activée)et *Cystoseira Stricta* (CSC: traitée à 300°C- CSCP :activée)

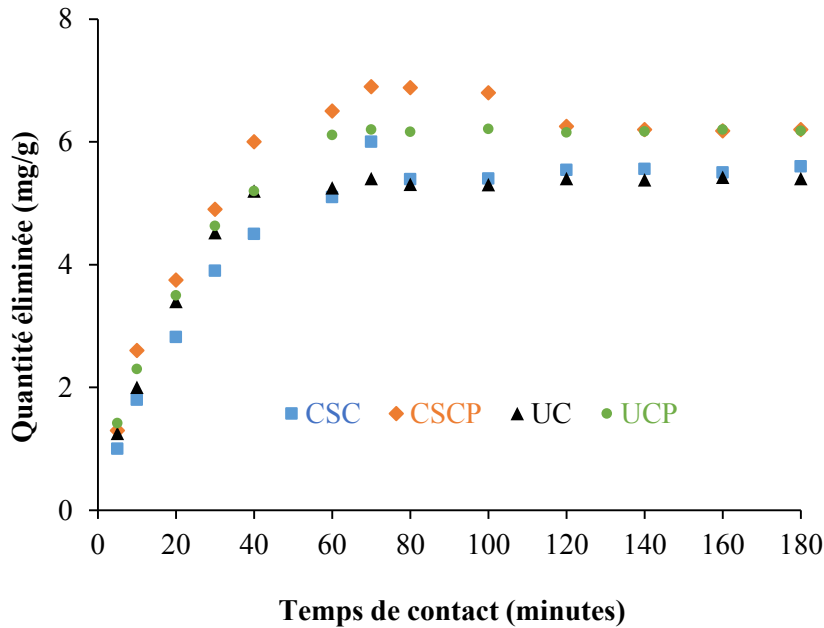


Figure 47. Effet du temps de contact sur la quantité retenue du cadmium par les supports modifiés *Ulva Lactuca* (UC : traitée à 300°C- UCP : activée) et *Cystoseira Stricta* (CSC: traitée à 300°C- CSCP : activée)

La capacité d'adsorption au cours de la première étape est assez rapide ceci, pourrait être due à la disponibilité abondante des sites actifs sur la surface du bioadsorbant préparé et à l'occupation progressive de ces sites, l'adsorption devient moins efficace (lente) dans la deuxième étape.

De ces résultats, on peut dire que le temps de contact de 80 min a été considéré comme un temps optimal pour procéder à la suite de l'étude d'adsorption du cadmium. Il apparaît, par ailleurs, que l'algue verte modifiée, adsorbe mieux le cadmium par rapport à l'algue brune. Donc, on peut avancer que l'affinité du métal pour le support est dans l'ordre suivant, UCP>UC>CSCP>CSC.

Etant donné le grand nombre de conditions expérimentales différentes et ce, d'un chercheur à l'autre, des temps de contact des solutions de métaux avec divers adsorbants sont très variables allant de 5 min à 10 jours. En ce qui concerne le cadmium, le temps de contact nécessaire est déterminé par les résultats de plusieurs travaux déployés par les scientifiques :

- Selon Özer et Tümen [20], l'équilibre est atteint après 60 min d'exposition pour une concentration initiale de 100 mg/L à pH de 6,3 utilisant un charbon actif,
- Sarada et al. [21], ont montré que l'adsorption maximale de Cd(II) sur une biomasse d'*Araucaria heterophylla* est atteinte au bout de 120 min pour. Ils ont observé qu'à pH de 5.5, un maximum de 88,57% du métal a été retiré de la solution pour 30,039 mg/L de concentration de départ. Le même auteur et al. [22], ont étudié l'élimination du cadmium par biosorption sur *Caulerpa fastigiata* et ont observé que l'abattement maximal s'est avéré être de 92,01 % à 25°C, à un pH initial de 5,5 en 60 min et à une concentration initiale d'ions cadmium (II) de 30,29 mg/ L,
- Murithi et al. [23], sur la biomasse (*Eichhornia crassipes*) ont trouvé un temps de contact de 150 minutes avec une quantité maximale adsorbée de 5,319mg/g (mesures prises entre 5 min et 200min, $C_0=100\text{mg/L}$ et pH 6),
- Silas Verwiyeh Tatah et al. [24], lors de l'adsorption de deux métaux (Pb et Cd) sur du *sorgo* (à l'état brut), ont permis de déduire que 5,3mg/g de cations métalliques de cadmium se fixent après une heure de contact (concentration de 200mg/L, pH égale à 5 et une dose d'adsorbant de 5g par litre).

VII.2. Étude cinétique

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de migration des solutés de la phase liquide à la phase solide dans la mesure où la prédiction du taux de biosorption donne des informations importantes pour la conception de systèmes de biosorption par lots. Ces informations sur la cinétique d'adsorption des polluants sont nécessaires pour sélectionner les conditions optimales de fonctionnement en vue d'exécuter un procédé à grande échelle.

Cette étude a été réalisée sur des suspensions de chacun des adsorbants (100mg) dans 100 mL de solution à 10 mg/L de cadmium dans l'eau bidistillée.

VII.2.1. Modélisation de la cinétique

La détermination de l'ordre apparent de la réaction a été réalisée à différentes concentrations initiales pour un pH du milieu d'environ 7, à température ambiante et un rapport $S/L=1\text{g/L}$.

En appliquant l'équation linéarisé du pseudo second ordre à nos données expérimentales, nous avons obtenu suite à la (figure35), une droite de pente $\frac{1}{q_e}$ et d'ordonnée à l'origine

égale à $\frac{1}{k_2 q_e^2}$.

Afin de décrire la cinétique de biosorption des ions Cd(II) sur les biomasses modifiées (figure 48), le modèle pseudo-second ordre de Blanchard a été appliqué pour corroborer avec les données expérimentales, ce qui permet la détermination des paramètres de ces modèles cinétiques.

D'après les résultats, la vitesse d'adsorption de Cd²⁺ sur les matrices algales semble bien du second ordre, en raison des valeurs élevées de coefficient de régression et des résultats calculés théoriquement qui sont proches des résultats expérimentaux. Nous pouvons confirmer donc, que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le mieux attributif pour l'adsorption de ce métal.

Le (tableau 21), récapitule les valeurs des différents paramètres cinétiques reliés à ce modèle.

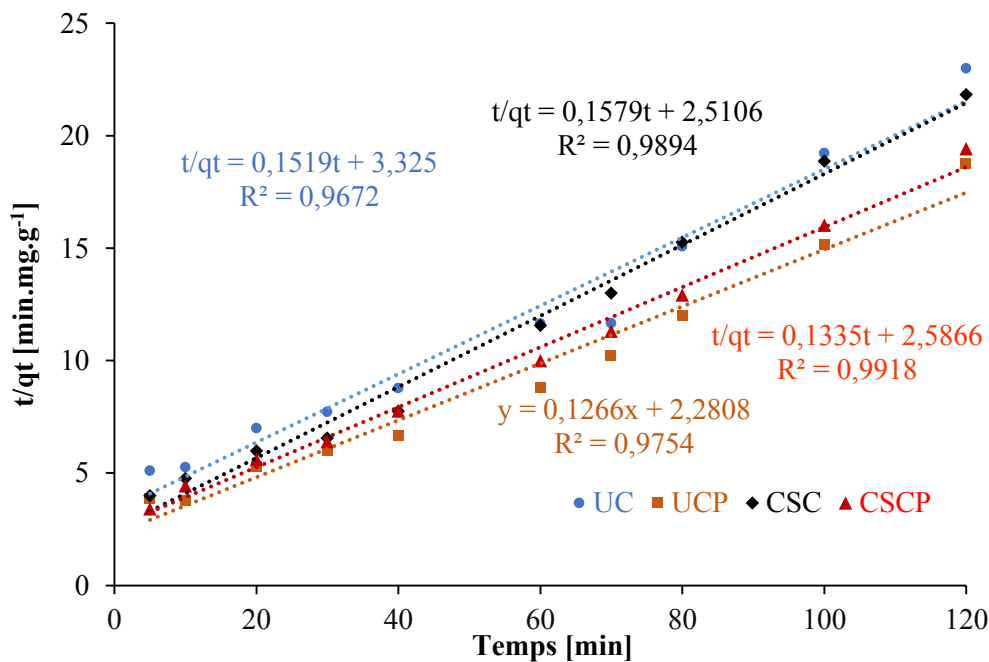


Figure 48. Cinétique du pseudo second ordre de l'élimination du cadmium sur les biosorbants traités *Ulva Lactuca* (UC: traitée à 300°C- UCP :activée)et *Cystoseira Stricta* (CSC: traitée à 300°C- CSCP :activée)

Tableau 21. Paramètres cinétiques relatifs au modèle pseudo seconde ordre pour l'adsorption du Cd(II) sur l'algue verte et brune (traitées)

Adsorbants	Constantes tirées de l'équation linéaire du pseudo second ordre			
	$q_{eThé}$ [mg/g]	k_2 [g/mg.min]	R^2	q_{eExp} [mg/g]
UC	6,5	$7,12 \cdot 10^{-3}$	97%	6
UCP	8	$6,85 \cdot 10^{-3}$	98,7%	7
CSC	6,3	10^{-2}	98,9%	5,5
CSCP	7,4	$7,06 \cdot 10^{-3}$	99%	6,2

VII.3. Étude des isothermes d'adsorption

Afin de déterminer le type et la nature de l'isotherme d'adsorption du cadmium sur les supports, nous avons introduit 100 mg de masse de chaque biosorbant dans des solutions de 100 mL ayant pour concentrations initiales variables de Cd (II) (2, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 35 et 40 mg.L⁻¹).

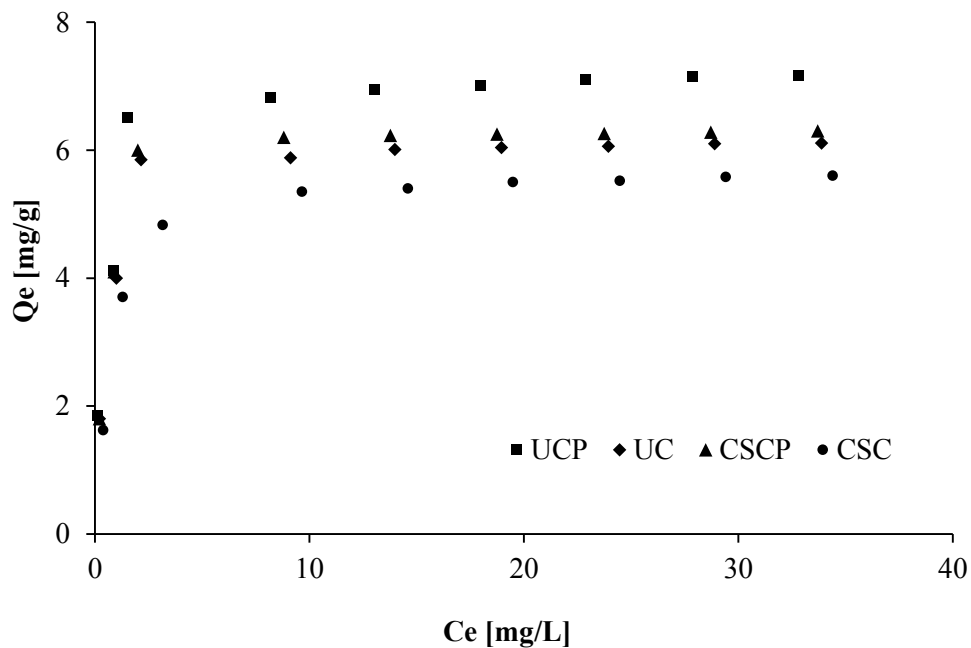


Figure 49. Isotherme d'adsorption de Cd²⁺ sur les supports traitées : *Ulva Lactuca* (UC traitée à 300°C- UCP activée) et *Cystoseira Stricta* (CSC traitée à 300°C- CSCP activée)

Cette plage de concentration est basée sur des expériences préliminaires. Les solutions ont été agitées à température ambiante régnant au laboratoire, pendant 2 h pour garantir à atteindre l'équilibre ; par la suite, la concentration du métal à l'équilibre dans la solution (C_e) a été dosée. Les isothermes d'équilibre de la biosorption du cadmium sur les supports UC, UCP, CS et CSCP, de la (figure 49), représentent l'évolution de la capacité de rétention à l'équilibre q_{max} (mg/g), pour chaque concentration initiale considérée, de nos quatre matériaux, en fonction des concentrations d'équilibre C_e (mg/L).

Les courbes expérimentales représentant l'adsorption du métal cadmium sur les différents substrats modifiés de la (figure 49) ont une allure sigmoïde de type L : forme attribuée à l'isotherme de Langmuir.

Ce type d'isotherme est caractérisé par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles concentrations suivi par un palier approximativement horizontal correspondant ainsi, à la quantité du métal adsorbée nécessaire pour former une monocouche sur la surface du solide.

VII.3.1. Modélisation des équilibres des isothermes d'adsorption

Les résultats expérimentaux des isothermes de sorption du cadmium obtenus pour différentes concentrations initiales par le biosorbant sont modélisés à l'aide de la forme linéaire de l'équation de Langmuir et celle de Freundlich (figures 50,51).

Les valeurs des coefficients de détermination obtenues montrent clairement que la fixation du cadmium bivalent obéit au modèle de Langmuir, ce qui implique que l'adsorption des ions de Cd(II) sur la surface du matériau modifié est une adsorption en monocouche.

Une tendance analogue a été observée par Leusch et al. [25], lors de l'étude de la fixation des métaux sur deux algues marines (*Sargassum fluitans* ; *Ascophyllum nodosum*), par Ahmady-Asbchin et al. [26], sur *Fucus serratus* et par Yin et al. [27], sur *Laminaria japonica*.

Dans le (tableau 22), sont consignés les capacités d'adsorption (q_{max}) déterminées à partir de l'équation de Langmuir. Notons que l'ordre de fixation des ions métalliques varie d'un matériau à l'autre. En effet, la forme UCP présente la capacité d'adsorption la plus élevée (7,1mg/g) suivie de celle de CSCP (6,3 mg/g), d'UC (6,1mg/g) et de CSC (5,6 mg/g). Ces capacités sont comparables à certaines capacités rapportées dans la littérature (tableau 24).

Les résultats expérimentaux montrent que les capacités d'adsorption des supports UC et UCP envers l'ion métallique, sont légèrement supérieures à celles des supports CSC et CSCP. Il s'avère par la même occasion que la fixation de cet ion sur ces supports est majoritairement influencée par les fonctions de surface.

Les valeurs de K_L relatives à la fixation de l'ion métallique sur les matériaux activés sont supérieures à celles des matériaux carbonisés, ce qui suggère une meilleure affinité du matériau activé à l'acide vis-à-vis de l'ion métallique.

D'après le paramètre d'équilibre R_L , défini précédemment, les valeurs trouvées sont comprises entre 0 et 1 donc, il apparaît que l'isotherme de Langmuir est adéquate à la modélisation des résultats obtenus.

Tableau 22. Les paramètres des isothermes d'adsorption du Cadmium sur les matériaux modifiés : *Ulva Lactuca* (UC traitée à 300°C- UCP activée) et *Cystoseira Stricta* (CSC traitée à 300°C- CSCP activée) selon le modèle de Langmuir

Adsorbants	Paramètres de Langmuir				Coefficient de régression de Freundlich
	q_{maxCal} [mg/g]	q_{Exp} [mg/g]	K_L [L.mg ⁻¹]	R ²	R ²
UC	6,27	6,11	2,04	99,39%	74,32%
UCP	7,17	7,1	2,3	98,68%	79%
CSC	5,96	5,6	1	99,31%	31%
CSCP	6,58	6,3	1,9	99,44%	75%

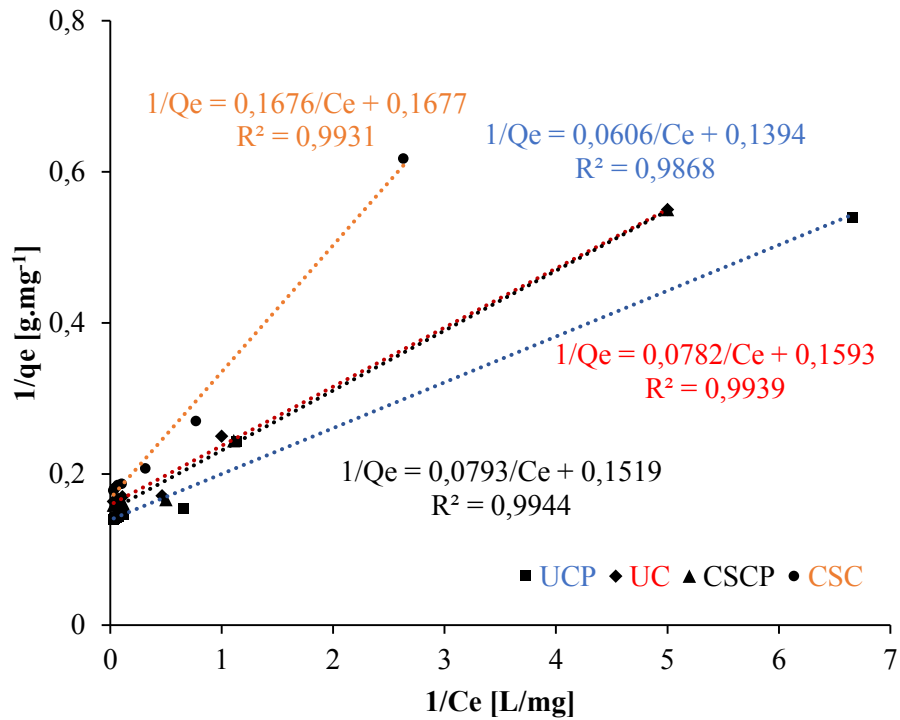


Figure 50. Modélisation selon Langmuir de l'adsorption du Cd²⁺ sur les bioadsorbants traités: *Ulva Lactuca* (UC traitée à 300°C- UCP activée) et *Cystoseira Stricta* (CSC traitée à 300°C- CSCP activée)

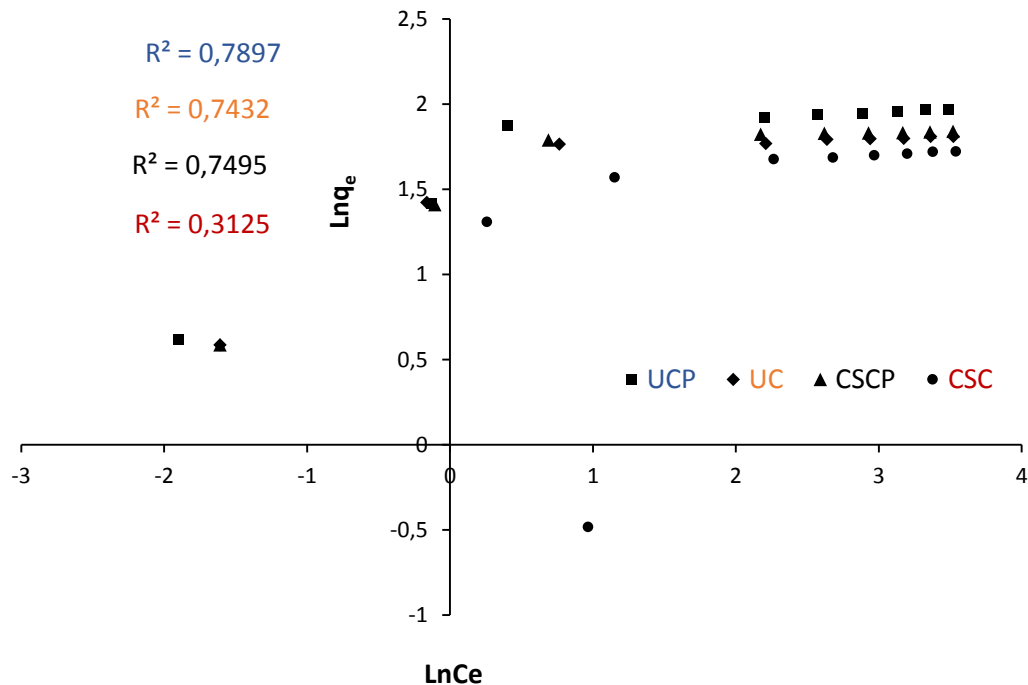


Figure 51. Modélisation selon Freundlich de l'adsorption du Cd²⁺ sur les bioadsorbants traités: *Ulva Lactuca* (UC traitée à 300°C- UCP activée) et *Cystoseira Stricta* (CSC traitée à 300°C- CSCP activée)

VII.4. Paramètres thermodynamiques

Afin de décrire le comportement thermodynamique de la biosorption des ions Cd (II) sur l'algue verte et brune modifiées, les paramètres thermodynamiques dont le changement d'énergie libre (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0) ont été calculés.

Le tracé des droites de la variable d'ordonnée $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$ ont permis de donner les valeurs de ΔH (pentes des droites) et de ΔS (ordonnées à l'origine). Les valeurs des paramètres thermodynamiques des différents supports algaux sont présentées dans le (tableau 23).

Les valeurs positives des deux paramètres à savoir ΔH^0 et ΔS^0 stipulent que le processus de la biosorption est thermodynamiquement possible.

Les valeurs négatives de ΔG^0 , à différentes températures indiquent que la nature de la réaction de la biosorption du Cd est spontanée. De plus, les amplitudes de la variation d'énergie libre ΔG^0 croient avec l'élévation de la température ce qui traduit, une augmentation de la faisabilité de la biosorption à des températures plus élevées.

La valeur nulle de ΔG^0 à 25°C pour le cas de CSC indique qu'un équilibre d'adsorption du cadmium s'est établi entre la phase solide et la phase aqueuse.

ΔH^0 positif indique la nature endothermique des processus de biosorption, soutenu par l'augmentation de la valeur de la capacité d'adsorption de tous les sorbants avec élévation de température jusqu'à 45°C. Par ailleurs, la valeur élevée de l'enthalpie standard (32,13 KJ/mole) montre qu'il s'agit bien évidemment d'une physisorption pour le cas de UCP, impliquant une interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant menée par la mise en jeu de polarisation attractive de longues portées [28].

L'entropie ΔS^0 s'est avérée être de 122,7 J/mol.K, la valeur positive reflète l'affinité de Cd(II) pour les sorbants utilisés et révèle également, une augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide/solution pendant la fixation du métal générant donc, une distribution moins ordonnée.

Dans cette même option de comportement, la biosorption de Cd^{2+} par *Araucaria heterophylla* a permis d'obtenir une capacité maximale (q_e) de 9,2506 mg/g à pH 5,5 [21]. Munagapati [29], a exploré l'élimination d'une multitude de métaux sur la poudre d'écorce d'*Acacia leucocephala*, une adsorption optimale de Cd(II) a eu lieu à une valeur de pH de 5,0. En outre, la biosorption s'adaptait bien au modèle de Langmuir.

Les valeurs calculées des paramètres thermodynamiques : énergie libre de Gibbs (ΔG°), enthalpie (ΔH°) et entropie (ΔS°), ont indiqué que le processus de biosorption était exothermique et spontané.

Tableau 23. Paramètres thermodynamiques de l'élimination du cadmium sur les bioadsorbants traités: *Ulva Lactuca* (UC traitée à 300°C- UCP activée) et *Cystoseira Stricta* (CSC traitée à 300°C- CSCP activée)

Matériaux	+ ΔS° [J.mol ⁻¹ . K ⁻¹]	+ ΔH° [KJ.mol ⁻¹]	- ΔG° [KJ.mol ⁻¹]		
			298K	308K	318K
UC	34,15	9,12	1,11	1,3	1,8
UCP	112,7	32,13	1,41	2,67	3,66
CSC	21	6,26	0	0,1	0,42
CSCP	61,77	17,4	1	1,7	2,23

VII.5. Comparaison de la capacité d'adsorption des deux algues étudiées

Plusieurs travaux ont été réalisés dans le domaine de l'adsorption des métaux lourds sur des matériaux d'origine naturels, parmi lesquels, on peut citer qu'une dizaine de recherche moyennant divers matériaux d'origine marine, ont tous évalué la sorption d'un seul métal : le cadmium.

Cette partie de synthèse présente les résultats de plusieurs chercheurs, exprimés en quantité de métal adsorbé par unité d'adsorbant. Il ressort de cette analyse que le principal paramètre de comparaison retenu est q_{max} , qui désigne la capacité maximale d'adsorption. En conséquence, la comparaison des données, du point de vue des capacités d'adsorption, nos biosorbants font globalement preuve d'une efficacité comparable, voire supérieure dans certains cas.

Le (tableau 24), présente un résumé de données disponibles dans la littérature concernant la performance des biosorbants vis-à-vis du polluant métallique "Cd".

Tableau 24. Paramètres d'adsorption des ions cadmium par les algues brutes

Type d'algue	pH	q _{max} [mg/g]	K _L [L/mg]	Référence
<i>Ascophyllum nodosum</i> (B)	2	37,86	0,056	Holan <i>et al</i> , 1993[30]
<i>Ascophyllum nodosum</i> (B)	3,5	132,5	0,28	Holan <i>et al</i> , 1993
<i>Ascophyllum nodosum</i> (B)	4,9	214,26	0,186	Holan <i>et al</i> , 1993
<i>Chaetomorpha linum</i> (V)	5	53,76	0,012	Hashim et Chu, 2004[31]
<i>Codium fragile</i> (V)	5.8	8,9	0,01	Basso <i>et al</i> , 2002 [32]
<i>Corallina officinalis</i> (R)	5.8	29,6	0,19	Basso <i>et al</i> , 2002
<i>Fucus vesiculosus</i> (B)	3.5	72,7	0,02	Holan <i>et al</i> , 1993[30]
<i>Gracilaria changüi</i> (R)	5	25,7	0,086	Hashim et Chu, 2004[31]
<i>Gracilaria edulis</i> (R)	5	47	0,043	Hashim et Chu, 2004
<i>Gracilaria Salicornia</i> (R)	5	17,9	0,08	Hashim et Chu, 2004
<i>Padina sp</i> (B)	5	59,36	0,05	Kaewsarn et Yu, 2001[5]
<i>Padina tetrastomatica</i>	5	56,36	0,041	Hashim et Chu, 2004[31]

B : Bleu ; **V** : Vert ; **R** : Rouge

L'adsorption du cadmium sur les divers supports, montre une différence d'efficacité. Celle-ci, peut être attribuée aux distinctes conditions expérimentales telles que la nature et le traitement de l'adsorbant, le pH, la température, la quantité initiale des ions et la dose de l'adsorbant.

La confrontation des données concernant la capacité de fixation des métaux de cadmium sur les biomasses traitées est présentée dans le (tableau 25), ce qui permet de faire susciter l'intérêt des biosorbants pour la dépollution des eaux.

Tableau 25. Paramètres d'adsorption des ions métalliques par les algues prétraitées

Type d'algue	Métal	pH	q _{max} [mg/g]	K _L [L/mg]	Traitement	Référence
<i>Ascophyllum nodosum(B)</i>	Cd	5	0,930	4,200	CaCl ₂	Yu <i>et al</i> , 1999[33]
<i>Durvillaea potatorum</i>	Cd	3,1	1,130	0,850	CaCl ₂	Matheickal <i>et al</i> , 1999[34]
<i>Lessonia flavicans (B)</i>	Cd	5	1,160	5,900	CaCl ₂	Yu <i>et al</i> , 1999[33]
<i>cyanophyceae</i>	Cd	4,7	4.14	6	Non modifiée	Klimmek <i>et al</i> , 2001[35]
<i>cladophora</i>	Cd	7	5,4	4	Non modifiée	Rumman <i>et al</i> , 1998[36]
<i>Mixture d'Algue verte</i>	Cd	6	7,2	12,62	CaCl ₂	Kipigroch <i>et al</i> , 2015[37]
<i>Pediastrum boryanum</i>	Cd	5,2	2,16	6	Non modifiée	Okapes <i>et al</i> , 2017[38]
<i>fucus vesiculosus</i>	Cd	5	7,5	5,8	Non modifiée	Asbchin <i>et al</i> , 2013[39]
<i>Ulva lactuca(V)</i>	Cd	7	7,2	2,3	Acide phosphorique	Notre étude
<i>Cystosiera stricta (B)</i>	Cd	7	6,6	1,9	Acide phosphorique	Notre étude
<i>Ascophyllum nodosum</i>	Cd	5	0,4626	15,736	Glutaraldéhyde	Leusch et Volesky, 1995[40]

B : Brune ; **V** : Verte

VII.6. Conclusion

Dans les solutions synthétiques de l'eau bidistillée, la quantité de cadmium adsorbée à l'équilibre est de 6,3 mg/g et 7,2 mg/g pour l'algue verte UC et activée UCP respectivement. Pour l'algue brune, la quantité maximale adsorbée était de 6 et 6,6 mg/g obtenue pour la CSC et la CSCP respectivement. Le modèle cinétique pseudo-second ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire l'adsorption du Cd(II). Les paramètres réactionnels comme le pH du milieu, la dose introduite des biomasses et la teneur initiale en polluant affectent le processus de biosorption d'une manière significative.

Les meilleures isothermes qui représentent les données expérimentales de l'adsorption sont celles données par Langmuir.

Nos résultats ont montré aussi que l'activation chimique par l'acide phosphorique a amélioré leur capacité à éliminer le cadmium ainsi, nous pouvons affirmer que nos supports préparés présentent un pouvoir adsorbant pour l'ion cadmium.

Références bibliographiques

- [1]S. Tunali, A-C.abuk, T. Akar. « Removal of lead and copper ions from soil» Chemical Engineering Journal (2006): 203-211.
- [2]Y-S.ahin, A-O.Zturk. «Biosorption of chromium (VI) ions from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*» Process Biochemical (2005):1895-1901.
- [3]E. Fourest, J-C.Roux. «Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanism and influence of pH» Environmental Biotechnology (1992): 399-403.
- [4]J. Sun, L. Yin, K. Huang, X. Li, X. Ai, Y. Huang, Y. Yin, J. Liu. « Removal of cadmium from a citrate-bearing solution by floatable micro-sized garlic peel»Royal Society of Chemistry Advances Journal (2018) : 28284-28292.
- [5]P. Kaewsarn, Q. Yu. «Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina sp*» Pollution environnementale (2001) : 209-213.
- [6]Y. Chaisuksant. «Biosorption of cadmium (II) and copper (II) by pretreated biomass of marine alga *Gracilaria fisheri*» Technologie environnementale (2003) : 1501-1508.
- [7]N.Fiol, I.Villaescusa, M.Martinez, N. Miralles, J.Poch, J. Serarols. « Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste Separation and Purification» Technology (2006) : 132-140.
- [8]U.Kumar, M.Bandyopadhyay. «Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk» Bioresource Technology (2006):104-109.
- [9]H. Asnaoui, M. Sakout, M. Khalis, O. Elbougrrani. « Study of the equilibrium of uptake and biosorption of cadmium (II) by algae marine *ulva lactuca* » Journal of Materials and Environmental Science (2015):1907-1913.
- [10]M-M. Areco, S. Hanela, J. Duran, M. dos Santos Afonso. « Biosorption de Cu (II), Zn (II), Cd (II) et Pb (II) par des biomasses mortes d'algue verte *Ulva lactuca* et le développement d'une matrice durable pour la mise en œuvre de l'adsorption »Journal des matières dangereuses (2012) : 123-132.
- [11]A-K.Tabrez, A-A.Mukhlif, E-A. Khan, K-S.Durlubh. «Isotherm and kinetics modeling of Pb(II) and Cd(II) adsorptive uptake from aqueous solution by chemically modified green algal biomass» Modeling Earth Systems and Environment (2016)1-13.
- [12]P-X. Sheng, Y-P. Ting, J- P. Chen, L. Hong. «Sorption du plomb, du cuivre, du cadmium, du zinc et du nickel par la biomasse d'algues marines : caractérisation de la capacité de biosorption et étude des mécanismes» Journal of Colloids Interface Science (2004) :131-141.

- [13]S.Ayuba, A-A. Mohammadib, M.Yousefic, F.Changani. « Performance evaluation of agro-based adsorbents for the removal of cadmium from wastewater» *Desalination and Water Treatment* (2019) :293-299.
- [14]W- M. Ibrahim, A- F. Hassan, A-A. Yahia. «Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon» *Journal égyptien des sciences fondamentales et appliquées* (2016) :241-249.
- [15]A.El-Sikaily, A. El Nemer, A. Khaled. «Copper sorption onto dried red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon». *Chemical Engineering Journal* (2011):707-714.
- [16]H-A.El-Araby, A-M-M.A-Ibrahim, A-H.Mangood. « Removal of Copper (II) and cadmium (II) Ions from Aqueous Solution by Adsorption on Modified Almond Shells» *International Journal of Engineering and Technology* (2019) :1-39.
- [17]S-A.Nigro, W-A. Stirk, J. Van Staden 2002. «Optimising heavy metal adsorbance by dried seaweeds». *South African Journal of Botany* (2002): 333-341.
- [18]M. Mohammadi, E.Izadbakhsh, E. Ehsandoost. « Biosorption of Cadmium as Toxic Metal from Aqueous Solutions by Marine Green Algae *Ulva compressa* » *Research Journal of Environmental Toxicology* (2017): 28-34.
- [19]J. Babalola, J. Oyebamiji, L-C.Overah, A. Babarinde, O-O.Vincent, A. Olatunde. « Kinetic, Equilibrium and thermodynamic studies on the biosorption of Cd(II) from aqueous solutions by the leaf biomass of *Calotropis procera* » *Journal of Applied Sciences and Environmental Management* (2011) : 607- 615.
- [20]I.Shtepliuk, N-M. Caffrey, T. Iakimov, V. Khranovskyy, I-. Abrikosov, R. Yakimova. « L'interaction des métaux lourds toxiques (Cd, Hg, Pb) avec des points quantiques de graphène et un graphène infini» *Scientific Reports* (2017) : 1-17.
- [21]A.Özer, F.Tümen. « Cd(II) adsorption from aqueous solution by activated carbon from sugar beet pulp with phosphoric acid » *Fresenius Environmental Bulletin* (2004) : 1050-1058.
- [22]B. Sarada, M. K- Prasad, K. K-Kumar, C-V-R.Murthy. « Biosorption of Cd⁺² by green plant biomass, *Araucaria heterophylla*: characterization, kinetic, isotherm and thermodynamic studies » *Applied Water Science Journal* (2017):3483-3496.
- [23]B-V.Sarada, M.K- Prasad, K.K-Kumar, Ch-V.R-Murthy. « Cadmium removal by macro algae *Caulerpa fastigiata*: Characterization, kinetic, isotherm and thermodynamic studies » *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2014): 1533-1542.

- [24]G.Murithi, C-O.Onindo, E-W.Wambu, G-K.Muthakia. « Removal of Cadmium(II) Ions from Water by Adsorption using Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) Biomass » BioResources (2014) :3613-3631.
- [25]V-S.Tatah, O. Otitoju, C-S.Ezeonu, I-N-E.Onwurah, K-L-C.Ibrahim. «Characterization and Adsorption Isotherm Studies of Cd (II) and Pb (II) Ions Bioremediation from Aqueous Solution Using Unmodified Sorghum Husk» Applied Biotechnology and Bioengineering (2017):113-120.
- [26]A.Leusch, Z-R.Holan, B. Volesky. « Biosorption of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of Marine Algae»Journal of Chemical Technology and Biotechnology (1995): 279-288.
- [27]S.Ahmady-Asbchin, Y.Andres, C.Gerente, P. Le Cloirec. « Natural seaweed waste as sorbent for heavy metal removal from solution» Environmental Technology (2009):755-762.
- [28]P. Yin, Q.Y, Z.Lin, P.Kaewsarn. «Biosorption et désorption du cadmium (II) par la biomasse de Laminaria japonica» Technologie de l'environnement (2001) :509-514.
- [29]K-W. Kolasinski. «Surface Science» Chichester: John Wiley and Sons, 2002.
- [30]V-S. Munagapati, V.Yarramuthi, S- K.Nadavala, S-R.Alla, K.Abburi. «Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by Acacia leucocephala bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics» Chemical Engineering Journal (2010) : 357-365.
- [31]Z-R.Holan, B.Volesky, I.Prasetyo. « Biosorption of cadmium by biomass of marine algae» Biotechnology and Bioengineering (1993): 819-825.
- [32]M-A.Hashim, K-H.Chu. «Biosorption of cadmium by brown, green and red seaweeds» Chemical Engineering Journal (2004): 249-255.
- [33]M-C.Basso, E-G.Cerrella, A.Cukierman. «Empleo de algas marinas para la biosorcion de metales pesados de aguas contaminadas»Avances en Energias Renovables y Medio Ambiente (2002) :69-74.
- [34] J-T.Matheickal, Q.Yu, G-M.Woodburn. «Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea potatorum*» Water Research Journal (1999): 335-342.
- [35]S. Klimmek, H-J. Stan, A. Wilke, G. Bunke, R. Buchholz. «Comparative Analysis of the Biosorption of Cadmium, Lead, Nickel, and Zinc by Algae» *Environmental Science and Technology*. (2001) :4283-4288.
- [36]S.Rumman, S-P.K-Sternberg. «Cadmium removal using *cladophora*»Journal of environmental Science and health (1998) : 53-72.

- [37]K. Kipigroch, M.Janosz-Rajczyk,B.Skowron-Grabowska« The use of algae in the removal of Cd and Cu in the process of wastewater recovery» Desalination and Water Treatment (2015) :1508-1514.
- [38]J-J. Okapes, I-S. Mwangi, S. Swaleh, R-N. Wanjau, R.Manohar, J-C. Ngila«A Comparative Study of Modified and Unmodified Algae (*Pediastrum boryanum*) for Removal of Lead, Cadmium and Copper in Contaminated Water» Witwatersrand, South Africa : IntechOpen- reviewed chapter, 2017.
- [39]S.A-Asbchin, N.Jafari (2013). «Cadmium biosorption from aqueous solutions by *fucus vesiculosus L* : sorption mechanisms» International Journal of Algae (2013) :91-102.
- [40]H.Leusch, B.Volesky. «Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically reinforced biomass of marine algae» Chemical Technology and Biotechnology Journal (1995): 279-288.

Conclusion générale

Notre travail a ciblé en tout premier lieu, la caractérisation physicochimique de deux algues macroscopiques naturelles provenant du littoral ouest algérien et de leur valorisation. En deuxième lieu, ces biomasses sont utilisées comme bioadsorbants pour l'élimination des polluants inorganiques à partir des solutions aqueuses synthétiques.

Les broyats de deux algues natives à savoir, *Ulva lactuca* et *Cystosiera stricta*, ont été carbonisées, puis suivis par une activation chimique à l'acide phosphorique. Ces poudres ont été caractérisées par différentes techniques d'analyses physico-chimiques telles que le pH de charge nulle, le potentiel zêta, l'indice d'iode, la détermination de la surface spécifique, la visualisation de la morphologie des poudres à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB), et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les résultats obtenus montrent une structure hétérogène présentant des micropores sur l'ensemble des fragments, ce qui confirme la valeur modérée de l'aire spécifique. Nous avons trouvé aussi que ces supports contiennent des fonctions superficielles comprenant de l'oxygène.

Les études théoriques et expérimentales conjointes, nous ont conduits à tirer des conclusions sur les propriétés physico-chimiques et sur la nature des interactions qui s'établissent entre un polluant inorganique et la surface de ces matériaux, en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux. En effet, l'adsorption des métaux étudiés sur les supports traités et activés est régie par la charge portée à leur surface et par la spéciation de l'espèce métallique prédominante en solution. Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres a été réalisée afin de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment. Les résultats de l'étude paramétrique ont montré que la rétention des ions métalliques en dépend fortement.

Les essais d'adsorption des ions de Cr(VI) en système discontinu à partir des solutions aqueuses ont été effectués. Les paramètres expérimentaux optimisés pour l'adsorption des ions de Cr(VI) étaient comme suit : pH (3), dose d'adsorbant (10 g. L^{-1}), temps de contact (120 min), dans ces conditions, on atteint les 95% d'élimination du chrome pour une concentration initiale en chrome de 20 g. L^{-1} .

Les résultats expérimentaux des données isothermes à l'équilibre, ont été confrontés aux modèles de Freundlich et Langmuir, on a remarqué que le modèle Langmuir décrit mieux l'adsorption du Cr(VI) que le modèle de Freundlich.

Les valeurs des coefficients de régression, sont proches de l'unité, et la forme de la courbe $q_e = f(C_e)$ présente un palier stable pour les concentrations considérées.

La capacité d'adsorption maximale « q_{\max} » sélectionnée de Cr(VI), était de $3,4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ sur CSC à 20°C . L'étude de la cinétique d'adsorption du chrome a permis de préciser l'ordre de la réaction en effet, les résultats de l'étude ont révélé que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit mieux les données d'adsorption.

Les paramètres thermodynamiques ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 ont montré que le processus d'adsorption est favorable, spontané, endothermique. Les valeurs de ΔH^0 sont inférieures à 40 kJ/mol indiquent que l'adsorption des ions du chrome hexavalent sur les biosorbants est de type physique sauf, pour le cas de l'UC, cependant, la valeur élevée de ΔH^0 ($65,24 \text{ KJ/mol}$), révèle que le procédé d'adsorption du Cr(VI) est probablement une chimisorption, incluant une forte liaison électrostatique entre le chrome et la surface adsorbante.

Les résultats obtenus suite à l'adsorption des ions de Cd(II) à partir des solutions aqueuses par les mêmes supports, ont montré que le processus d'adsorption était principalement influencé par les facteurs des conditions opératoires étudiés en l'occurrence, le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination est situé dans le domaine du neutre. L'étude de l'effet de la masse a permis de fixer la masse optimale à 1 g d'adsorbant activé par litre de suspension. Dans ces conditions, on obtient un taux optimal de 70% d'abattement du cadmium pour des concentrations initiales en cadmium de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pendant 80 min de temps de contact. Dans cette configuration paramétrée, l'étude cinétique de la rétention du cadmium montre que cette dernière est réellement conforme à une cinétique du second ordre. Cela est clairement confirmé par les proportions des facteurs de corrélation correspondant à chaque adsorbant. La modélisation des isothermes a montré que le modèle de Langmuir est mieux simulé pour l'adsorption du cadmium cationique sur la poudre des adsorbants. La capacité maximale d'adsorption déterminée à pH 7 et à $\approx 20^\circ\text{C}$ est égale à $7,1 \text{ mg/g}$ sur UCP. Les valeurs du coefficient R_L de l'isotherme de Langmuir sont comprises entre 0 et 1 indiquant que l'adsorption du cadmium bivalent sur les adsorbants est favorable.

Le processus d'adsorption du Cd(II) sur les différents adsorbants est de nature endothermique. Les valeurs positives de (ΔS^0) indiquent la bonne affinité des biosorbants vis-à-vis des ions de cadmium et montrent aussi que le désordre est élevé au niveau de l'interface adsorbant/adsorbat lors de la fixation des ions Cd(II) sur les sites actifs.

Le régime d'interception du Cd(II) sur les différents biosorbants dans le domaine des températures étudiées est spontané et favorable. Les valeurs de l'énergie mise en jeu sont inférieures à 40 KJ/mol, celles-ci invoquent, la nature physique du processus d'adsorption du Cd(II) sur les adsorbants étudiés.

Les résultats d'études ont montré que l'affinité des biomasses préparées pour les ions de Cd(II) est assez prononcée à celle des ions de Cr(VI).

À travers le rapport du bilan susmentionné, l'étude de réduction de la pollution des deux métaux, par les deux types de matériaux après un traitement simple, présentent des mécanismes d'adsorption différents vis-à-vis des deux ions métalliques étudiés. Par conséquent, d'autres facteurs pourraient jouer un rôle déterminant dans les mécanismes de fixation des polluants métalliques sur les algues modifiées examinées.

Ainsi, sur la base des résultats expérimentaux obtenus, nous pouvons accomplir que les adsorbants préparés à partir des algues marines par activation chimique avec l'acide phosphorique (H_3PO_4) sont des précurseurs potentiels et rentables pour l'élimination des ions de chrome(VI) et de cadmium (II) à partir des solutions aqueuses.

Il est important de souligner à la fin de cette étude que l'exploitation de ce genre de matériaux est très intéressante du point de vue économique dans la dépollution des eaux métallifères sans doute, l'avenir conduira au développement de nouveaux adsorbants, encore plus sélectifs, plus facilement régénérables et à moindre coût.

L'importance de la recherche sur l'élimination des métaux lourds que ce soit par les méthodes physico-chimiques ou biologiques, doit être une réflexion menée pour mieux définir les effets et cibler les risques réels de la pollution métallique.

Par ailleurs, les perspectives seront abordés par la poursuite de ce modeste travail en dégageant la voie pour une éventuelle amélioration et continuation de cette étude qui porte sur la nécessité de :

- Faire une étude sur la régénération de l'adsorbant composite en réacteur continu ce qui apparaît importante pour optimiser le cycle de vie des matériaux.
- Vérifier l'effet d'un mélange binaire de Cr^{6+} et de Cd^{2+} en solution aqueuse.
- Étaler la sorption d'autres cations métalliques ainsi que d'autres polluants organiques.

- Étudier la possibilité de réaliser des traitements chimiques afin d'améliorer la capacité d'adsorption de ces matériaux.
- Tester l'efficacité de ces matériaux dans des milieux réels.
- En fin, associer en complément au couplage d'autres procédés pour un meilleur potentiel effectif d'élimination.