

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la
Technologie Département : Génie des
Procédés

Mémoire du Projet de fin d'étude

2^{ème} Année Master

=====

**Etude de l'adsorption du cuivre et cadmium
sur une algue marine et sur le charbon actif**

=====

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par :

BROUK Alaa eddine

Sous la Direction de :

Dr. BENGOURNA Nadjette

Juillet 2021

Remerciement

Avant tout, je remercie Allah pour la santé, la patience, le courage et la force qu'il m'a donné durant toutes mes années d'études.

Je tiens particulièrement à remercier madame **BENGOURNA. N** Docteur à l'Université de Guelma, pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet, d'avoir dirigé ce mémoire et le temps qu'elle a consacré, Je lui exprime ma profonde gratitude pour ses conseils, son aide pour avoir dirigé la réalisation des expériences avec patience et efficacité, tant pour l'esprit critique et la disponibilité.

Je remercie les membres de jury d'avoir bien voulu accepter d'évaluer ce travail, je vous en suis très reconnaissant et en espérant être à la hauteur de votre confiance.

Mes remerciements vont également au **Pr BENHAMZA M.H** pour nous avoir donné l'autorisation d'accès au laboratoire de recherche d'analyse industrielle et génie des matériaux (L.A.I.G.M) afin de compléter nos analyses.

Je voudrais adresser un remerciement particulier à **Dr NACEF.M** du laboratoire L.A.I.G.M pour son aide et ces conseils précieux concernant l'absorption atomique.

Un immense merci à **Dr KOUADRI. I et Dr BELBAH. H** pour leurs précieux conseils et soutiens moraux.

Je tiens à exprimer ma gratitude aux ingénieurs des laboratoires pédagogiques de Guelma et surtout à **Mme LAMAADI. N, Mme BOUYEDA. M et Dr DERABLA. T** pour leurs aides et leur constante disponibilité.

Je tiens également à remercier tous mes enseignants du département de Génie des Procédés de l'université 08 MAI 1945 de Guelma pour les connaissances acquises et les conseils prodigués au cours de ces années.

Un énorme merci à tous mes amis et mes collègues d'étude sans exception, et toute personne qui m'a aidée de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail. Enfin, je souhaite finir par une pensée pour les proches qui m'ont encouragé, soutenu, voire supporté toutes ces années : mes parents, ma sœur et mon grand-père.

Dédicaces

Avec l'aide et la protection d'ALLAH S'est réalisé ce travail. Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie, Je dédie ce travail à :

A la plus belle chose dans ma vie « Ma Mère »

Au symbole de bonne volonté, de force et d'affection « Mon Père »

A ma très chère sœur

Et sans oublier mon grand-père.

Que dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

A toute la famille « BROUK » et « ABDAOUI ».

A mon encadreur madame BENGOURNA NADJETTE, qui a guidé mes travaux avec patience tout le long de la préparation de ce mémoire

A tous mes amies.

A mes camarades de la promotion de Master 2021 " génie des procédés des matériaux ", pour tout ce que nous avons partagé, échangé ensemble durant ces années.

Tout simplement, a tous ceux que j'aime et qui m'aiment. et a tous les gens qui ont contribué à ma réussite de près ou de loin.

Table des matières

Table des matières

Liste des figures	i
Liste des tables	iii
Liste des abréviations.....	iv
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I : Pollution par les métaux lourds

I.1. Introduction.....	3
I.2. Définitions.....	3
I.3. Sources d'émission des métaux lourds.....	4
I.3.1. Sources d'origine naturelle.....	4
I.3.2. Sources d'origines anthropiques.....	4
I.4. Toxicité des métaux lourds.....	5
I.5. Effet des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme.....	6
I.5.1. Effet sur l'environnement.....	7
I.5.2. Effet sur l'homme.....	7
I.5.3. Effet sur le milieu aquatique.....	8
I.6. Les normes en vigueur	10
I.7. Aspects théoriques sur le cuivre.....	11
I.7.1. Généralités.....	11
I.7.2. Utilisations du cuivre.....	12
I.7.3. La toxicité du cuivre.....	12
I.8. Aspects théoriques du cadmium.....	13
I.8.1. Généralités.....	13
I.8.2. Utilisations du cadmium.....	14
I.8.3. La toxicité du cadmium.....	15
I.9. Techniques d'élimination des métaux lourds.....	15
I.9.1. Procédés de transfert liquide-solide.....	15
I.9.1.1. La précipitation.....	15
I.9.1.2. Electrolyse.....	16
I.9.1.3. Adsorption.....	16
I.9.2. Procédés de transfert membranaire.....	16
I.9.2.1. Osmose inverse.....	16
I.9.2.2. Electrodialyse.....	16
I.9.3. Procédés biologiques.....	17

I.10. Conclusion.....	17
CHAPITRE II : Généralités sur l'adsorption	
II.1. Introduction.....	18
II.2. Historique.....	18
II.3. Définition de l'adsorption.....	18
II.4. Différents types d'adsorption.....	19
II.4.1. Adsorption physique ou Physisorption.....	19
II.4.2. Adsorption chimique ou Chimisorption.....	19
II.5. Mécanismes d'adsorption.....	20
II.6. Facteurs influençant l'adsorption.....	21
II.6.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	21
II.6.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat	21
II.6.3. Facteurs liés aux conditions opératoires.....	22
II.7. Capacité d'adsorption.....	22
II.8. Isothermes d'adsorption.....	23
II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	23
II.8.2. Modélisation des isothermes.....	25
II.9. Cinétique d'adsorption.....	27
II.9.1. Modèle du pseudo premier ordre.....	28
II.9.2. Modèle du pseudo second ordre.....	28
II.10. Thermodynamique d'adsorption.....	29
II.11. Principaux types d'adsorbants.....	29
II.11.1. Charbon actif.....	30
II.12. La bio-sorption.....	31
II.12.1. Définition et origines des bio-sorbant.....	31
II.12.2. Classification des bio-sorbants.....	31
II.13. Conclusion.....	32
CHAPITRE III : Matériels et méthodes	
III.1. Introduction.....	33
III.2. Matériaux utilisés comme adsorbants.....	33
III.2.1. Les Algues marines.....	33
III.2.1.1. Présentation du genre <i>Cystoseira</i>	33
III.2.1.2. Récolte et préparation des algues.....	35
III.2.2. Charbon actif.....	36
III.3. Réactifs et matériels utilisés.....	37

Table des matières

III.3.1. Produits utilisés.....	37
III.3.2. Matériels utilisés.....	37
III.4. Préparation des solutions métalliques.....	38
III.4.1. Calcul des concentrations massiques.....	39
III.5. Protocole expérimental pour l'étude d'adsorption en Batch.....	40
III.5.1. Optimisation des conditions d'adsorption des ions métalliques sur les algues marines et charbon actif.....	2
III.5.1.1. Effet du pH de la solution initiale	42
III.5.1.2. Effet de la masse des supports.....	42
III.5.1.3. Effet de La concentration.....	43
III.5.1.4. Effet du temps de contact.....	43
III.5.1.5. Effet de La température.....	43
III.6. Méthodes des Analyse.....	44
III.6.1. Spectrométrie d'absorption atomique (Analyse du filtrat).....	44
III.6.2. Spectroscopie Infra-Rouge (Analyse du support).....	46
III.7. Conclusion.....	47

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction.....	48
IV.2. Etude des paramètres de la bio-sorption et de l'adsorption du Cadmium et du Cuivre par la <i>Cystoseira</i> et par le charbon actif.....	48
IV.2.1. Analyse du filtrat par adsorption atomique à la flamme.....	48
IV.2.1.1. Effet du pH.....	48
IV.2.1.2. Effet de la masse optimale des supports.....	50
IV.2.1.3. Effet de la concentration.....	52
IV.2.1.4. Effet du temps de contact.....	54
IV.2.1.5. Effet de la température.....	55
IV.2.1.6. Influence de l'agitation.....	57
IV.2.2. Analyse du support par spectroscopie infrarouge.....	57
IV.2.2.1. Analyse des broyats de <i>cystoseira</i>	57
IV.2.2.1. Analyse des broyats de Charbon actif.....	58
IV.3. Conclusion.....	59
Conclusion générale.....	60
Références bibliographiques.....	61
Annexes.....	65
Résumé	

Liste des figures

Figure I.1 : Cycle simplifié des éléments métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine.....	7
Figure I.2 : Aspect du cuivre.....	12
Figure I.3 : Aspect du cadmium.....	14
Figure II.1 : Termes de base pour l'adsorption.....	19
Figure II.2 : Etapes du processus d'adsorption sur un matériau poreux.....	21
Figure II.3 : Classification des isothermes.	25
Figure II.4 : Modèle d'adsorption de Langmuir.	26
Figure II.5 : Modèle d'adsorption de multicouche.	27
Figure II.6 : Charbon actif granulaire.	30
Figure III.1 : <i>Cystoseira sedoides</i>	34
Figure III.2 : Algue récoltée.	35
Figure III.3 : L'algue après séchage.	35
Figure III.4 : Le broyage d'algue.	36
Figure III.5 : Tamisage du broyat d'algue.	36
Figure III.6 : Charbon actif granulés.	37
Figure III.7 : Les solutions mères préparées.	39
Figure III.8 : Procédé expérimental de l'adsorption (batch).....	41
Figure III.9 : Schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à la flamme.	45
Figure III.10 : Spectrophotomètre d'absorption atomique AAnalyst 400 Perkin Elmer...	46
Figure III.11 : Spectroscopie Infra-Rouge Cary-630.....	47
Figure IV.1 : Effet du pH de la solution sumageante sur la bio-sorption et l'adsorption du Cadmium par la <i>Cystoseira</i> et par le charbon actif.	49
Figure IV.2 : Effet du pH de la solution sumageante sur la bio-sorption et l'adsorption du Cuivre par la <i>Cystoseira</i> et par le charbon actif.	50
Figure IV.3 : Effet de la masse d'algue et de charbon actif sur le taux d'élimination du cadmium (II).	51
Figure IV.4 : Effet de la masse d'algue et de charbon actif sur le taux d'élimination du cuivre (II).	52
Figure IV.5 : Effet de la concentration initiale sur le taux d'élimination du cadmium.....	53
Figure IV.6 : Effet de la concentration initiale sur le taux d'élimination du cuivre.....	53
Figure IV.7 : Effet du temps de contact sur le taux d'élimination du cadmium.....	54
Figure IV.8 : Effet du temps de contact sur le taux d'élimination du cuivre.....	55

Figure IV.9 : Effet de la température sur le taux d'élimination du Cd^{2+} , sur le charbon actif et sur <i>cystoseira</i> ,.....	56
Figure IV.10 : Effet de la température sur le taux d'élimination du Cu^{2+} , sur le charbon actif et sur <i>cystoseira</i>	56
Figure IV.11 : Influence de l'agitation sur le taux d'élimination du Cu^{2+} et Cd^{2+} sur le charbon actif et sur la <i>cystoseira</i>	57
Figure IV.12 : Spectre infrarouge du broyat de la <i>Cystoseira</i> avant et après mise en contact avec la solution de cadmium et du cuivre.	58
Figure IV.13 : Spectre infrarouge du charbon actif.	59

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments.....	4
Tableau I.2 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.....	5
Tableau I.3 : Les limites selon l'OMS et Les effets nocifs de quelques métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux.....	9
Tableau I.4 : Normes de rejet d'effluents en Algérie.....	10
Tableau I.5 : Normes adoptées en 1985 pour quelques pays industriels.....	10
Tableau I.6 : Principales propriétés physico-chimiques du cuivre.....	11
Tableau I.7 : Principales propriétés physico-chimiques du cadmium.....	14
Tableau II.1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.....	20
Tableau II.2 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	30
Tableau III.1 : Classification taxonomique.	33
Tableau III.2 : Autres paramètres de la Cystoseira sedoides.....	34

Liste des abréviations

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

Co : Concentration initiale du substrat (mg/L) à $t = 0$.

Ct : Concentration du substrat (mg /L) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (L).

m : Masse du support (g).

R% : Taux d'élimination.

qe : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

qm : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Ce : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

K_L : Constante de Langmuir (L/mg).

K_F : Capacité d'adsorption (L/g).

K₁ : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹).

K₂ : Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième-ordre (g/mg.min).

t : Le temps de contact (min).

T : Température (°C).

R : Constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole. K).

ΔH : L'enthalpie (joule/mole).

ΔG : l'enthalpie libre (joule/mole).

ΔS : L'entropie (joule/mole.K).

Cd : Cadmium.

Cu : Cuivre.

Hg : Mercure.

As : Arsenic.

OMS : Organisation mondiale de la santé.

SAA : Spectrophotomètre d'absorption atomique.

IRTF : infra rouge de transformé à Fourier.

C.A : charbon actif.

A : Absorbance.

k : Coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser.

l : Trajet optique (cm).

λ : Longueur d'onde (nm).

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'environnement par des métaux lourds est un problème écologique majeur qui prend une dimension de plus en plus alarmante suite à l'industrialisation et au développement des activités anthropiques diverses (*Ahmed et al, 2006*). Ces métaux sont des polluants toxiques et non biodégradables ce qui fait de leur élimination des eaux de rejets un vrai enjeu socio-économiques (*Benhima et al, 2008*). Si leur identification reste relativement facile en raison d'utilisation des moyens d'analyses performants, l'élimination de ces polluants reste une tâche difficile, compliquée et coûteuse.

En effet, plusieurs procédés ont été développés pour l'élimination de ces métaux contenus dans les eaux usées. A savoir l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, l'évaporation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire, etc (*Li et al, 2005*). Parmi toutes ces techniques, le procédé d'adsorption a été trouvé comme le plus efficace et le plus économique, en raison de la disponibilité des adsorbants, la possibilité de régénération, faible coût d'exploitation, la capacité d'élimination de très faibles concentrations, l'absence de risque de contamination secondaire, ainsi qu'une grande souplesse dans la conception et l'exploitation.

Les résultats encourageants obtenus par les algues marines vertes (*Ulva lactuca*) comme agents de décontamination du Cr(IV) (*Asnaoui et al, 2014*) et du cadmium (II) (*Asnaoui et al, 2015*), nous ont incités à évaluer la capacité d'élimination du cadmium (II) du cuivre (II) par une algue brune (*Cystoseira sedoide*) des côtes Algériennes.

Pour mieux valoriser la capacité d'adsorption de l'algue nous avons utilisé à titre comparative un deuxième adsorbant le charbon actif, connu pendant longtemps et jusqu'à ce jour comme la méthode la plus utilisée et la plus efficace.

L'objectif de ce mémoire est l'utilisation d'un adsorbant (le charbon actif) et d'un bio-adsorbant, la *Cystoseira sedoide* naturel abondante, pour l'adsorption des ions de cuivre(II) et du cadmium (II) en milieux aqueux. Ce travail est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre porte sur des généralités sur la pollution par les métaux lourds et puis, nous avons présenté les caractéristiques générales du cuivre et du cadmium et leurs impacts sur l'environnement. Un rappel sur les techniques d'éliminations de ces métaux est donné.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur l'adsorption, le mécanisme, les facteurs et les isothermes de cette dernière.

Le troisième chapitre présente dans une première partie les protocoles expérimentaux utilisés pour l'adsorption. Dans la deuxième partie de ce chapitre, L'ensemble des analyses du support et du surnageant sont exposées.

Le quatrième chapitre est consacré à une étude détaillée sur les différents paramètres influençant la réaction d'adsorption. La caractérisation des supports est également présentée dans ce chapitre.

Enfin une conclusion qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I : Pollution par les métaux lourds

I.1. Introduction

La consommation d'énergie et les productions industrielles, qui n'ont cessé de s'intensifier tout au long du XXe siècle, ont conduit à de sérieux problèmes de pollution de l'environnement (*Benadda, 2002*), notamment la pollution par les métaux lourds (Mercure, Plomb, Cadmium etc.) dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une grande toxicité, constitue un problème majeur pour l'environnement et l'être humain. L'histoire des métaux lourds est étroitement liée à la civilisation. L'or, l'argent et le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie, la distribution de l'eau potable par les canalisations en plomb etc. l'homme a utilisé les métaux lourds et continue à les utiliser parfois avec excès, souvent avec inconscience, ou pire, en toute conscience. Les métaux lourds sont rejetés dans les eaux et les méthodes d'épuration employées à ce jour restent coûteuses et pas toujours efficaces (*Achour, 2012*).

I.2. Définitions

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme tout métal ayant une densité supérieure à 5, et tout métal ayant un numéro atomique élevé.

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux (*Henriette zangué, 2012*).

En définitive, d'un point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

➤ Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil c'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn) et du fer (Fe).

➤ Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets néfastes pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg) et du cadmium (Cd)

Le terme métaux lourds, implique aussi une notion de toxicité. Le terme éléments traces métalliques est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement. Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et l'environnement (*Dung, 2009*).

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments (*Dellache et al., 2019*).

Bloc s												Bloc p						
H		<div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; border: 1px solid black; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Bloc f															
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

I.3. Sources d'émission des métaux lourds

Les ions métalliques présents dans l'environnement peuvent provenir de deux sources principales :

I.3.1. Sources d'origine naturelle

Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement. Les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Les gisements naturels ; deviennent des sources de contaminations des eaux dans les situations suivantes :

- L'exploitation des mines.
- L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments.
- Des éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines.

Il y a donc des sources de contamination naturelles ; une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de notre environnement, l'air, l'eau et les sols.

I.3.2. Sources d'origine anthropiques

Les métaux sont énormément utilisés dans l'économie mondiale. Ainsi, l'extraction et l'utilisation de matières premières, comme les combustibles fossiles par exemple, sont des sources de contamination communes. De nos jours, plusieurs activités humaines ont conduit à une augmentation de la pollution par les métaux lourds. Ainsi les domaines les plus polluants sont :

- **L'agriculture** et de l'utilisation massive des engrais (avec leur impuretés), des pesticides, de l'épandage de boues d'épuration, des lisiers
- **L'industrie** et ses rejets de poussières contenues dans les fumées émises, ou ses rejets d'effluents gazeux ou liquides, ...
- **L'urbanisation** et ses décharges de déchets urbains, l'augmentation de la circulation automobile et de la combustion de sources d'énergie fossile, ... (*Doillon, 2010*).

Le tableau I.2 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

Tableau I.2 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement (*Brignon et al, 2005*).

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, Sn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Zn, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu
Matières plastiques Cd, Sn, Pb	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Raffinerie	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn

I.4. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge. La contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au

cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Représente 25% ces émissions dans la nature (*Chinoune, 2014*).

Tout élément est toxique quand il est absorbé en excès par rapport aux capacités d'assimilations de l'organisme (*Gadras, 2000*).

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non-dégradabilité.
- Leur toxicité à faible concentration.
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques. (*Crine, 1993*).

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. On peut citer comme exemple, le cas du Mn (VII) et de l'As (III) qui sont plus toxiques que le Mn (II) et l'As (V). L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des complexes. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal (*Bensaha, 2010*).

I.5. Effet des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme

Après la libération de ces métaux lourds dans l'environnement suite à leur emploi direct ou comme sous-produits ces éléments peuvent se retrouver : dans l'air, dans les eaux, dans les sols et les sédiments et dans les organismes végétaux et animaux.

De plus, chacune de ces « boîtes » de l'environnement peut à son tour entraîner la contamination d'une autre boîte. La figure (I.1) illustre ainsi de façon très simplifiée le cycle des éléments traces métalliques depuis leurs émissions jusqu'à l'exposition humaine. En effet une des particularités de ces éléments est d'entraîner des effets majeurs sur la santé humaine (caractère toxique des substances) et/ou sur les écosystèmes (caractère écotoxique des substances) en cas d'exposition

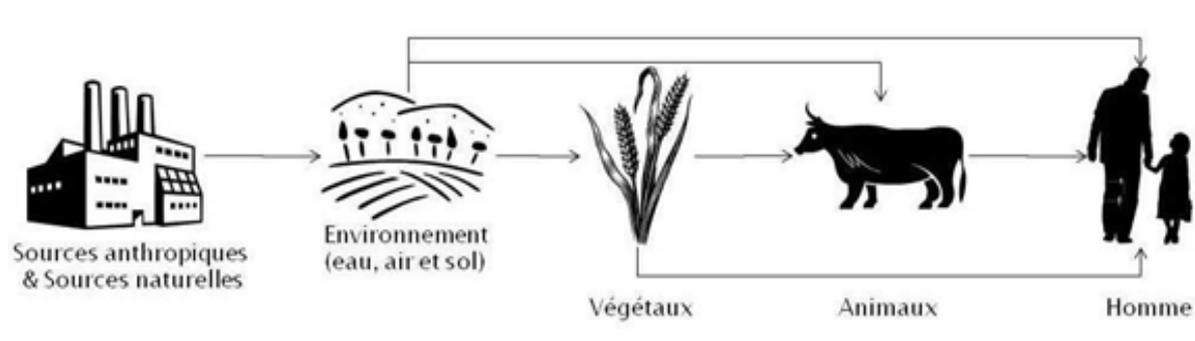


Figure I.1 : Cycle simplifié des éléments métalliques depuis les émissions jusqu'à l'exposition humaine (*Gouzy et al, 2008*).

I.5.1. Effet sur l'environnement

Il est difficile d'analyser et d'anticiper les effets sur l'environnement résultant de l'augmentation de la présence des métaux lourds. Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement ces éléments métalliques présents dans l'eau et l'environnement terrestre sont des éléments nécessaires au fonctionnement normal des plantes et des animaux. Ils jouent un rôle important dans la transformation de la matière, principalement dans les mécanismes enzymatiques. Une faible concentration de ces éléments dans l'environnement a généralement un effet positif et stimule l'activité des organismes vivants. Au-delà d'un seuil maximum, ils inhibent la croissance et le développement et peuvent même être toxiques. Des quantités de plus en plus importantes de métaux lourds se retrouvent dans la chaîne alimentaire, dont les plantes sont l'un des maillons. Les quantités excessives de métaux lourds dans les plantes (*Bekaert, 2004*) car l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS (*Sedira, 2013*).

I.5.2. Effet sur l'homme

Le corps humain est comparable à un grand laboratoire chimique. Chaque seconde, il y a des milliers de processus chimiques dans nos organes et cellules. Les métaux ou minéraux essentiels jouent un rôle primordial dans ces processus biochimiques (l'électrolyte et le processus enzymatique) la présence des métaux lourds dérange profondément l'équilibre biochimique de nos cellules. L'organisation mondiale de la santé, (OMS) déclarait qu'environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale.

Au niveau de la toxicité, nous pouvons résumer les principaux dangers des métaux lourds

- Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels.
- Ils changent notre code génétique.
- Ils produisent des radicaux libres.
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification.
- Ils causent des allergies.
- Ils endommagent les cellules nerveuses. (*Bekaert, 2004*).

Ces polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion ou par inhalation (*Ainane, 2011*).

I.5.3. Effet sur le milieu aquatique

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité du cours d'eau ont rejeté leurs effluents dans ceux-ci, cette eau transporte les métaux lourds et ces éléments métalliques peuvent rester dans l'environnement pendant de longues périodes. Ils sont très résistants et non biodégradables. De ce fait la concentration de ce type de composé ne cesse d'augmenter dans les étendues d'eau. Ils sont connus pour provoquer beaucoup de mal à l'écosystème aquatique.

A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton (un lien très important dans l'écosystème aquatique car il fournit l'oxygène aux autres organismes de l'eau).

Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité (*Sedira, 2013 ; Bekaert, 2004 ; Bouchakour, 2013*).

Tableau I.3 : Les limites selon l’OMS et Les effets nocifs de quelques métaux lourds sur l’homme, les animaux et les végétaux (*Khelifi, 2018 ; Temmar, 2016*).

Métal	Limites OMS (mg/L)	Effets sur les plantes	Effets sur l’homme et les animaux
Cadmium (Cd)	0,005	Réduction de la photosynthèse et des activités enzymatiques, Chlorose, Nécrose.	Cancérogène, troubles rénaux, Dysfonctionnement du poumon, maladie d’Itai Itai (fragilisation des os et problème rénaux), déficience en protéines.
Chrome (Cr)	0,05	Inhibition de la croissance des plantes.	Adsorption par la peau provoque diarrhée saignement de l’estomac, trouble de poumon, du foie, crampe.
Cuivre (Cu)	1,3	Toxique pour les bactéries et pour les champignons, parfois affecte-la croissance des plantes.	Toxique (> 0.1 ppm) pour les poissons. Effets aigus comme nausées. Vomissement.
Plomb (Pb)	0,05	Inhibition totale de la croissance des plantes entre 3 et 10 ppm dans le sol.	Effets sur le système Nerveux et cardiovasculaire, fatigue, risque pour les enfants, Cancérogène.

Dans ce qui suit, nous donnerons des informations sommaires sur le cuivre, et le cadmium objets de l’application de nos procédés développés dans cette étude.

I.6. Les normes en vigueur

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement a multiplié les unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels.

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 2003 a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux lourds comme suit :

Tableau I.4 : Normes de rejet d'effluents en Algérie (*Décret exécutif n°93-160, juillet 2003*).

Métal	Al	Cd	Cr (III)	Cr (VI)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
C (mg/l)	5	0,2	0,3	0,1	5	1	0,01	5	1	3	5

Voici aussi les normes adoptées en 1985 pour quelques pays industriels présentés dans le Tableau I.5.

Tableau I.5 : Normes adoptées en 1985 pour quelques pays industriels.

Métal	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr	Hg	Normes
C (mg/l)	5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,5	5	2	0,5	0,05	France
	2	2	3	5	1	1	2	-	2	0,5	Belgique
	3	0,5	0,5	1	0,2	0,5	3	1	0,5	-	Allemagne
	1	1	2	2	1	1	10	-	2	0,1	Suisse

En conclusion, la pollution doit être traitée à sa source, si possible par des mesures préventives : prédire, prévenir, traiter, contrôler et développer sont des actions nécessaires à une lutte efficace contre la pollution, surtout qu'elles permettent parfois des gains sensibles de productivité (*Tizaoui, 2013*).

I.7. Aspects théoriques sur le cuivre

I.7.1. Généralités

Le cuivre est un élément métallique de symbole Cu, et de numéro atomique 29, sa masse atomique est de 63,546 g/mole. Appartient au groupe 11 et de période 4 du tableau périodique. Il est naturellement présent en quantités variables sous forme de traces mélangées à d'autres minerais en majeure partie sous forme de pyrite de cuivre ou chalcopryrite (S_2FeCu), de cuprite (Cu_2O), et de malachite ($Cu_2(OH)_2CO_3$). Le cuivre existe dans la croûte terrestre avec une concentration d'environ 50mg/Kg, dont le plus abondant est la pyrite cuivreuse (S_2FeCu). Il est le deuxième en importance parmi les métaux non ferreux à être consommé.

Le cuivre est un métal malléable et ductile, brillant, noble et peu oxydable. Il cristallise dans un système cubique à faces centrées et fait partie des éléments du bloc "d" appelés couramment les éléments de transition. C'est, après l'argent, le meilleur conducteur de la chaleur et d'électricité car sa résistivité électrique est très faible. Il est représenté sur notre planète par 34 isotopes et est constitué de 2 isotopes stables : ^{63}Cu (69,17%), ^{65}Cu (30,83 %) et existe sous 3 états d'oxydations, Cu(0), Cu(I), Cu(II) et leur stabilité relative est très sensible à l'environnement (*Belkhouche, 2006*). Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau I.6 (*Bounatiro et al., 2020*).

Tableau I.6 : Principales propriétés physico-chimiques du cuivre.

Numéro atomique	29
Masse volumique	8,9 g/cm ³ à 20°C
Masse atomique	63,546 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,9
Température de fusion	1083°C
Température d'ébullition	2595°C
Conductivité électrique	59,6.105 S.m ⁻¹
Conductivité thermique	401 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Configuration électronique	1s ² , 2s ² , 2p ⁶ , 3s ² , 3p ⁶ , 3d ¹⁰ , 4s ¹
Rayon atomique	1,54 Å

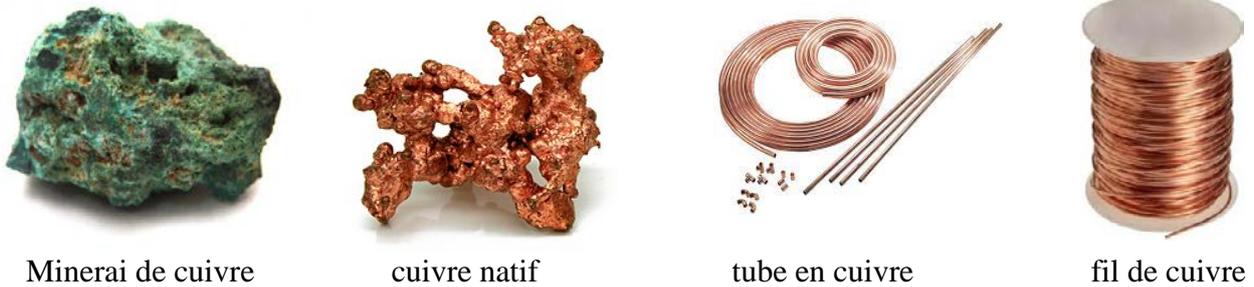


Figure I.2 : Aspect du cuivre.

I.7.2. Utilisations du cuivre

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et de sa conductibilité électrique et thermique.

A l'état métal le cuivre est très largement employé en électricité (fils, enroulements de moteurs, transformateurs) en métallurgie pour la fabrication des alliages comme le laiton et le bronze, ou de bijouterie (avec or et argent), dans les tuyaux et d'appareillages de plomberie, dans les équipements industriels en raison de leur dureté et de leur résistance à la corrosion, ainsi que le cuivre sert à fabriquer des ustensiles de cuisine, des chaudières et des échangeurs de chaleur.

Sous forme de sels cuivreux ou cuivriques on l'utilise dans l'industrie comme catalyseur, stabilisant chimique notamment dans la fabrication de caoutchouc ou en électrolyse, il peut entrer dans la composition de pigments (comme pigments pour les céramiques par exemple), sert en photographie, enfin, il peut être un agent antirouille ou de préservation du bois et utilisé aussi dans le raffinage du pétrole. En agriculture, le cuivre entre dans la composition de produits tel que les fongicides ou insecticides avec par exemple la bouillie bordelaise utilisée pour le traitement des vignes. Enfin il peut être utilisé comme antiseptique externe (*Nakib, 2010 ; Louragini, 2016*).

I.7.3. La toxicité du cuivre

Le cuivre est un oligo-élément essentiel pour le fonctionnement des plantes, des microorganismes et des animaux en raison de son exigence pour de nombreux processus métaboliques particulières. En particulier, il est essentiel pour de nombreuses fonctions biochimiques, comme par exemple la catalyse de réactions d'oxydo-réduction dans le cytoplasme.

Dans le sol, le Cuivre existe sous plusieurs espèces chimiques, mais il est principalement absorbé

comme un élément nutritif par les plantes sous forme de Cu^{2+} . L'accumulation du Cu^{2+} peut atteindre des concentrations de 20 et 30 ($\mu\text{g/g}$) de poids sec. La caractérisation primaire de toxicité est l'inhibition de l'élongation des racines et la croissance de la plante. Les effets du Cuivre provoquent d'autres symptômes comme la nécrose, la chlorose et la décoloration des feuilles. Le changement Rédox du Cu^+ en Cu^{2+} induit la formation d'espèces oxygénées radicalaires comme l'oxygène singulet ($\text{O}^2\cdot$) et le radical hydroxyle ($\text{HO}\cdot$), et ces espèces oxydatives provoquent des dommages aux macromolécules biologiques, comme l'ADN, l'ARN, les protéines, les lipides et les glucides. La toxicité du Cu^{2+} induit une réduction de l'activité photosynthétique par une baisse du rendement quantique du photosystème II.

Également, les êtres humains sont exposés au cuivre par l'inhalation de particules, l'ingestion d'eau ou de nourriture contaminée par le cuivre. Cependant, la toxicité du cuivre pour l'être humain est relativement faible par rapport aux autres métaux tels que le cadmium, le mercure, le plomb et le chrome. Les effets toxicologiques qui peuvent être induites par les ions du cuivre peuvent provoquer des dépôts dans le cerveau, le foie, la peau, le pancréas et le myocarde (*Venus, 2018*).

I.8. Aspects théoriques du le cadmium

I.8.1. Généralités

Le cadmium est un métal blanc argent, légèrement bleuté ayant des propriétés physiques proches de celle du zinc. Cet élément, appartenant à la famille des métaux de transition, découvert en 1817 par le pharmacien Friedrich Stromeyer.

Le cadmium n'existe pas à l'état natif c'est un élément relativement rare présent dans l'écorce terrestre à des concentrations faibles (0,15g/t), c'est donc un sous-produit de la métallurgie du zinc, mais il est aussi présent dans des minerais de cuivre, de plomb et dans certains phosphates naturels. Ces principaux minerais cadmifères sont les sulfures de zinc ou greenockite (CdS), l'otavite (CdCO_3), le montéponite (CdO) et la cadmoséelite (CdSe).

Anciennement appelé Carbonate de Zinc, le cadmium élémentaire de symbole Cd a un numéro atomique de 48, une masse atomique de 112,4 g/mol, appartient au groupe 12 et de période 5 du tableau périodique. Il possède 8 isotopes stables ^{106}Cd (1.22%), ^{108}Cd (0.88%), ^{110}Cd (12.39%), ^{111}Cd (12.75%), ^{112}Cd (24.07%), ^{113}Cd (12.26%), ^{114}Cd (28.86%) et ^{116}Cd (7.58%). Dans la nature le cadmium se trouve sous la forme oxydée (Cd^{+2}) de manière stable. Est un métal mou et malléable, plus volatil que le zinc, il est stable à température ordinaire et à sec, mais s'oxyde lentement à l'air en présence d'humidité. (*Benadda, 2002 ; Martin-garin et al, 2004*).

Tableau I.7 : Principales propriétés physico-chimiques du cadmium (*Michel, 2012*).

Numéro atomique	48
Masse volumique	8,7 g.cm ⁻³ à 20°C
Masse atomique	112,4 g/mol
Electronégativité de Pauling*	1,7
Température de fusion	321°C
Température d'ébullition	767°C
Conductivité électrique	13,8×10 ⁶ S.m ⁻¹
Conductivité thermique	96,8 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Configuration électronique	[Ar] 4p ⁶ , 5s ² , 4d ¹⁰
Rayon atomique	1,71 Å



Pierre de cadmium

pile de Ni-Cd

Figure I.3 : Aspect du cadmium.**I.8.2. Utilisations du cadmium**

Le cadmium est majoritairement utilisé pour le revêtement électrolytique des métaux (cadmiage), il entre dans la composition de nombreux alliages à bas point de fusion (soudures, brasures), dans les peintures et dans l'industrie nucléaire (barres pour réacteurs nucléaires). Il est également ajouté comme stabilisants (anti-UV) dans les plastiques, le PVC. Mais son utilisation essentielle, à plus de 70%, concerne la fabrication des accumulateurs, les piles rechargeables Ni-Cd (*Oussalah, 2012*). On utilise aussi le cadmium mais dans des proportions minimales dans les substances luminescentes pour téléviseurs, dans les cellules photoconductives des appareils photos et les systèmes photo-électrographiques des photocopieurs, dans les instruments à rayons X et l'imagerie infrarouge. (*Benadda, 2002*).

I.8.3. La toxicité du cadmium

Contrairement à de nombreux métaux (Cu, Zn, Fe...), À de faibles concentrations, c'est l'un des plus toxiques métal affectant l'activité physiologique des organismes, et sa propriété d'être bioaccumulée facilite la contamination du Cadmium dans la chaîne alimentaire Les effets toxiques du cadmium sur la croissance et le métabolisme des plantes ont été investigués dans plusieurs études, et les résultats ont montré qu'il inhibe la croissance des plantes et perturbe le fonctionnement de la photosynthèse, le métabolisme du sucre, plusieurs activités enzymatiques et l'assimilation des sulfates Malheureusement. Une étude récente a montré que le Cd²⁺ est disponible dans presque tous les aliments, mais les concentrations peuvent varier selon le type de nourriture et le niveau de contamination de l'environnement (*Venus, 2018*).

Les études de toxicité du cadmium sur la santé humaine ont montré que le cadmium est un produit irritant il peut provoquer une réaction inflammatoire par contact immédiat, prolongé ou répété avec la peau.

L'inhalation, l'ingestion ou la pénétration cutanée peut nuire à la santé de manière aiguë ou chronique, entraîner des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter leurs fréquence (mutagène), peut induire des cancers ou en augmenter leurs fréquences. Chez l'homme, le cadmium est principalement stocké dans le foie et les reins.

Le cadmium a été désigné comme cancérogène par l'Organisation Mondiale de la Santé, il peut produire ou augmenter la fréquence d'effets nocifs non héréditaires dans la progéniture (substances tératogènes) ou porter atteinte aux fonctions et/ou capacités reproductives mâles ou femelles. Peut aussi par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, même en très petites quantités, provoquer des irritations dans l'estomac conduisant à des vomissements et des diarrhées, des insuffisances rénales et, à fortes doses, des bronchites chroniques, des fibroses, des emphysèmes, des atteintes au système osseux, des calculs rénaux et des augmentations dans la pression artérielle (*Mouedden, 2014*).

I.9. Techniques d'élimination des métaux lourds

I.9.1. Procédés de transfert liquide-solide

I.9.1.1. La précipitation

C'est l'une des techniques d'épuration la plus couramment utilisée. Elle représente, en effet, 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds dissous.

La précipitation consiste à transformer les composés métalliques, fortement dissociés sous forme de sels, en composés très peu solubles pouvant être récupérés par des techniques classiques de

séparation telles que la filtration, la sédimentation ou la flottation. L'adjuvant de floculation est souvent nécessaire pour récupérer les particules précipitées sous forme d'agrégats d'une capacité et d'une densité les plus élevées possible; ce procédé ne peut cependant s'appliquer qu'à des eaux à des grandes ou fortes teneurs en métaux puisque les valeurs des produits de solubilité des espèces en solution sont peu favorables à la précipitation. La précipitation des cations métalliques par des hydroxydes se fait en présence de soude ou de la chaux. Elle se fait en fonction de pH et d'autres facteurs physico-chimiques (*Zue mve, 2016*).

I.9.1.2. Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre). L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydoréduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes (*Diard, 1996*).

I.9.1.3. Adsorption

L'adsorption, en traitement des eaux, est basée sur la propriété de certains matériaux (adsorbants) à fixer sur leur surface des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice (*Khaldi et al, 2020*).

I.9.2. Procédés de transfert membranaire

I.9.2.1. Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression (*Diard, 1996*). C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires (*Azzoug, 1995*).

I.9.2.2. Electro dialyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (Gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse (*Eckenfelder, 1982*), l'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface (*Goudeau, 1985*).

I.9.3. Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays. Parmi ceci, le processus de la biosorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption (*Debiche, 2014*).

I.10. Conclusion

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. 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.

Aujourd'hui, elle est reconnue comme un phénomène significatif dans la majorité des processus physique, biologique et chimique. L'adsorption, particulièrement par le charbon actif est devenu une opération très utilisée pour la purification des eaux, eaux usées et dans une gamme variée de problèmes environnementaux.

Enfin, les plantes présentent une grande capacité à récupérer les métaux toxiques et peuvent être une bonne source de matériaux naturels susceptibles d'être utilisés dans la décontamination des eaux. A ce jour, la demande croissante des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche pour la fabrication des biosorbants à partir d'une biomasse végétale, ou de déchets végétaux moins coûteux et disponibles (*Smaili, 2020*).

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction

Parmi les procédés de traitement qui ont été utilisés pour la purification des eaux chargées en métaux lourds, l'adsorption a été considérée comme la technique la plus efficace et la plus économique pour le traitement des eaux usées.

Le procédé d'adsorption offre une grande souplesse dans la conception et la mise en œuvre. Les principales avantages de cette technique est la possibilité d'utilisation des adsorbants très abondants.

II.2. Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés au début dans les liquides par Lowitz en 1785 (**Bhatnagar et al**), La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux, le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour décrire un phénomène de condensation de gaz sur une surface solide (**Hachemi et al, 2019**). Au début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques. Pendant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications.

II.3. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matières d'un fluide vers la surface d'un solide. Les molécules qui se fixent sont nommée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est appelé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (liquide/solide) ou (gaz/solide). Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption (**Bounaas, 2020**).

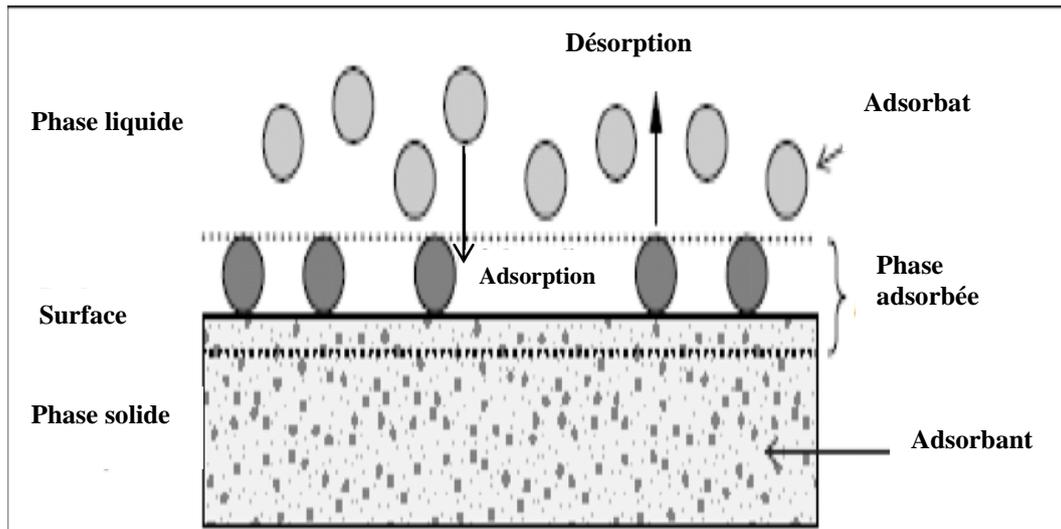


Figure II.1 : Termes de base pour l'adsorption (Worch, 2012).

II.4. Différents types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui relient l'adsorbant à la surface de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption :

II.4.1. Adsorption physique ou Physisorption :

L'adsorption physique (ou Physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals ces forces attractives sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. La physisorption est favorisée par un abaissement de la température et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée).

II.4.2. Adsorption chimique ou Chimisorption

L'adsorption chimique (ou Chimisorption) met en jeu des forces de nature chimique (créations de liaisons chimiques de type covalentes ou ioniques) le processus résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ce phénomène produit de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées et les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Dans ce type d'adsorption la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption. Dans le Tableau II.1 sont résumés les principales différences entre ces deux types d'adsorption (Bounafi, 2020).

Tableau II.1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption (*Chitour, 2004*).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	Faible (5 à 20 kcal/mol)	Plus élevée (20 à 200 kcal/mol)
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
La désorption	Facile	Difficile
Mobilité d'adsorbat	Très grande	Limitée
La cinétique	Très rapide, réversible	Très lente, irréversible
La spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Type de saturation	Formation de multicouche	Formation de monocouche

II.5. Mécanismes d'adsorption

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant se déroule suivant des étapes successives (*Koller, 2005*)

- 1^{ère} étape : Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2^{ème} étape : Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant).
- 3^{ème} étape : Diffusion intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs)
- 4^{ème} étape : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

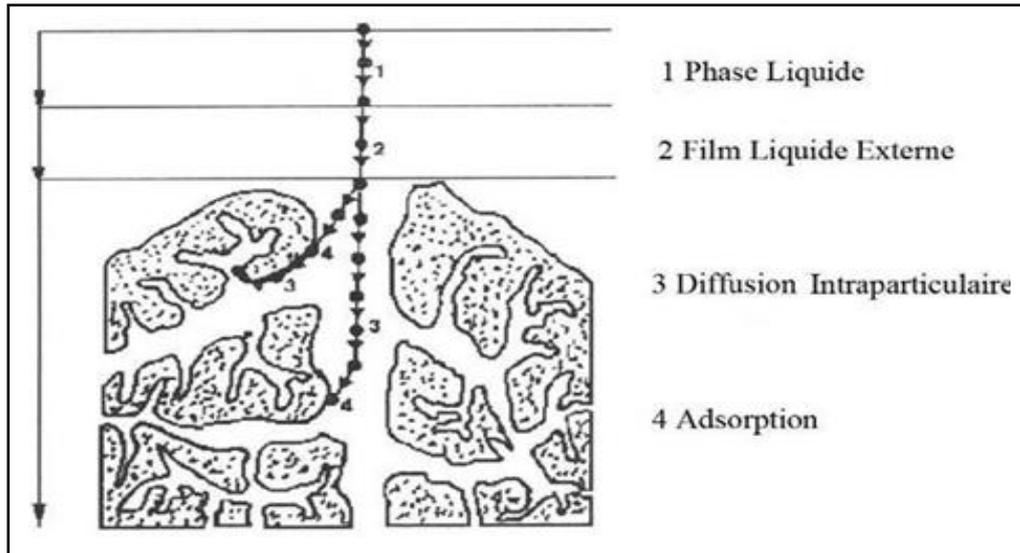


Figure II.2 : Etapes du processus d'adsorption sur un matériau poreux (Nordine, 2018).

II.6. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé, dépend de nombreux facteurs, les principaux facteurs influençant l'adsorption sont :

II.6.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant

- **La surface spécifique** : La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption si l'adsorbant est plus divisé. Une surface spécifique est d'autant plus grande (Zen, 2016).
- **Porosité** : La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.
- **Polarité** : On peut classer les adsorbants en : Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (charbon, graphite, talc, etc.). Adsorbants polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Parmi ces adsorbants polaires, on cite les gels de silice et les différentes argiles.

II.6.2. Facteurs caractérisant l'adsorbé

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous. L'effet de la nature de l'adsorbé sur le processus d'adsorption est décrit par les règles suivantes :

- « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption (Zen, 2016).

- Un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire.
- De façon générale, un adsorbat non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé (*Zen, 2016*).

II.6.3. Facteurs liés aux conditions opératoires

- **PH** : le pH est un paramètre qui a un effet important sur les caractéristiques de l'adsorption. Ce facteur détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption (*Khelifi, 2018*).
- **Température** : La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, ce processus libère une chaleur comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures (*Schweitzer, 1996*).
- **Concentration** : L'adsorption de telles substances ou ions s'accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution, toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnelle à cette concentration, il se produit plus lentement.
- **La durée du contact** : détermine le taux d'élément adsorbé, La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court (*Bounafi, 2020*).

II.7. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante (*Fardjaoui, 2018*) :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (1)$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C₀ : Concentration initiale du substrat (mg/L) à t = 0.

C_t : Concentration du substrat (mg /L) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g).

L'efficacité d'élimination d'un polluant notée R% est calculée du bilan de matière :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

II.8. Isothermes d'adsorption

Les systèmes adsorbant /adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les Phénomènes d'adsorption sont souvent caractérisés par leur comportement isotherme. Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement :

- ✓ de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- ✓ d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- ✓ de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat (*Bounafi, 2020*).

II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé une classification des isothermes de sorption. Au bout de l'équilibre d'adsorption, la quantité de soluté qui reste en solution est en équilibre avec celle adsorbée sur la surface solide. Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être représentée à une température constante.

Il existe différents types d'isothermes classées selon IUPAC, leurs allures sont présentées dans la figure (II.3)

L'isotherme de types I : Ce type d'isotherme est relatif à une formation d'une couche monomoléculaire adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou un solide microporeux de diamètre inférieur à 25 Å.

L'isotherme de type II : C'est le type le plus fréquent et selon Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T), la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux ($d > 500 \text{ \AA}$) à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire (*Fardjaoui, 2018*).

L'isotherme de type III : Cette isotherme est relativement rare elle indique la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.

Les types II et III sont généralement observés dans le cas des adsorbants ayant des distributions larges des tailles des pores.

Généralement, ces trois types d'isotherme sont réversibles. La désorption suit la même courbe que l'adsorption.

L'isotherme de type IV : Ce type d'isotherme résulte de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est presque complète (*Bedjil, 2016*).

L'isotherme de type V : Traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes (forte interaction entre les adsorbats), l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide tant faible (*Bedjil, 2016*).

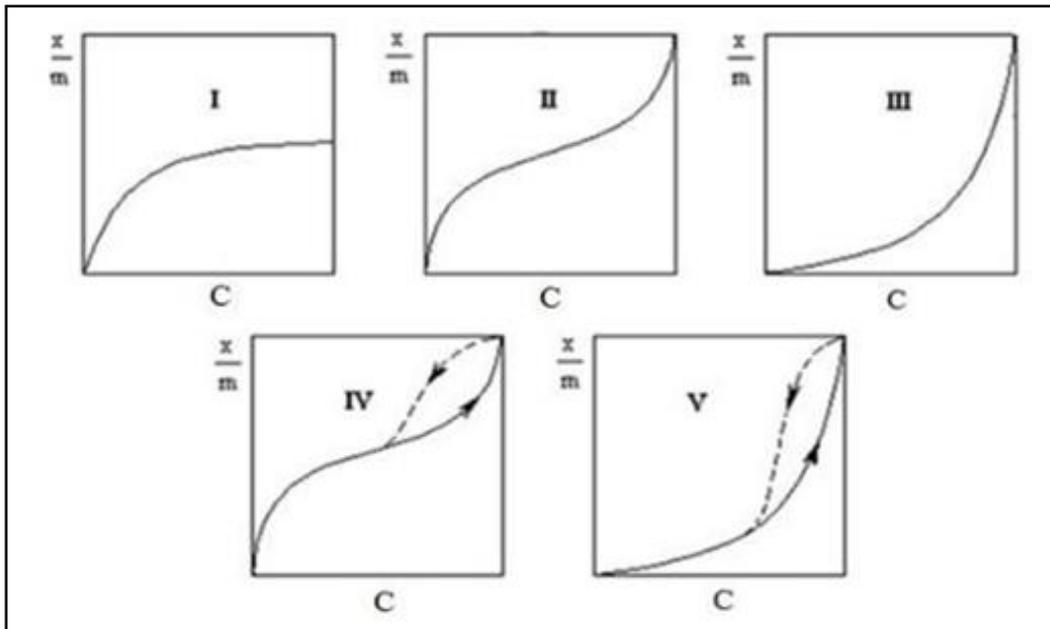


Figure II.3 : Classification des isothermes (Chitour, 2004).

II.8.2. Modélisation des isothermes

Les isothermes d'adsorptions jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Donc les courbes des isothermes d'adsorption décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté donné à une température constante. Elles représentent le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les isothermes d'adsorption. Parmi les modèles les plus répandus, on distingue :

a) Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir a été proposée en 1918, il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m).
- Tous les sites sont identiques.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- Les molécules adsorbées ne peuvent former qu'une couche monomoléculaire (Zen, 2016).

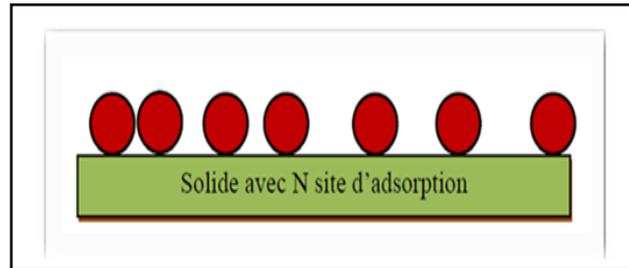


Figure II.4 : Modèle d'adsorption de Langmuir.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (3)

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Avec :

K_L : constante de Langmuir (L/mg).

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbée, le terme ($K_L \cdot C_e$) peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbât en phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (4)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme ($K_L \cdot C_e$) devient largement supérieur à 1. Cela implique que q_e tend vers q_m .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

b) Isotherme de Freundlich :

Le modèle d'adsorption de Freundlich (1906) est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de

fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux de rejet.

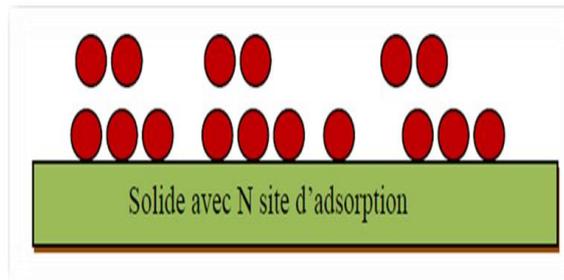


Figure II.5 : Modèle d'adsorption de multicouche.

Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante (6).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).

K_F : Capacité d'adsorption (L/g).

n : Intensité d'adsorption.

Où K_F et $1/n$ sont les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire par l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

Si $1/n > 1$ il y a une forte adsorption (adsorption favorable).

Si $1/n < 1$ on a une faible adsorption (Zen, 2016).

II.9. Cinétique d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont expliqués ci-dessous.

II.9.1. Modèle du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen. La loi de vitesse s'écrit

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Où :

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

t : Temps de contact (min).

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (8) donne (*Zen, 2016*):

$$\text{Log}_{10}(q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (9)$$

II.9.2. Modèle du pseudo second ordre

La vitesse de réaction de pseudo -deuxième -ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Où : K_2 : Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième-ordre (g/mg.min).

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t .

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (10) donne (*Zen, 2016*):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

II.10. Thermodynamique d'adsorption

Un phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique :

- Endothermique si $\Delta H > 0$
- Exothermique si $\Delta H < 0$

Le type d'adsorption étudié peut être connu à partir de la valeur de ΔH , cette dernière est calculée à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz (*Saifi et al, 2019*) :

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_d \quad (12)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (13)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (14)$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (15)$$

Où :

K_d : Constante d'équilibre.

ΔG : l'enthalpie libre (joule/mole).

ΔH : L'enthalpie (joule/mole).

ΔS : L'entropie (joule/mole.K).

T : Température absolue (K).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat.

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

R : constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole. K).

II.11. Principaux types d'adsorbants

Les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse développée, ce qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité (*Wauquier, 1998*). Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau II.2

Tableau II.2 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (*Sun et al, 2007*)

Adsorbant	Surface spécifique m ² /g	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

II.11.1. Charbon actif

Le charbon actif est utilisé pour le traitement des eaux usées en raison de sa grande capacité à adsorber différents types de polluants. La capacité d'adsorption élevée des charbons actifs est principalement due à leur très haut degré de porosité associée à une grande surface développée et leur nature chimique qui peut être facilement modifiée par un traitement chimique afin d'augmenter leurs propriétés.

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone (structure bidimensionnelle) (*Crini et al, 2017*). Ces matériaux sont disponibles sous deux formes : charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG). Le CAG est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau, Ce type d'adsorbant peut être produit à partir de différents matériaux comme le bois, le charbon, les noyaux de fruits (*Saifi et al, 2019*).

**Figure II.6 :** Charbon actif granulaire.

II.12. La bio-sorption

La bio-sorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants qui sont généralement coûteuses. En effet, la bio sorption des métaux lourds, colorants ou autres composés organiques contenus dans des effluents aqueux est un procédé pas très ancien qui a montré une grande efficacité dans l'élimination de ces espèces métalliques ou organiques polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles.

Le terme général « Bio-sorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs (*Khaldi et al, 2020*).

II.12.1. Définition et origines des bio-sorbant

Les bio-sorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x(H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature. Ils sont pour la plupart des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, noix de coco, les noyaux de dattes, les noyaux de tamarin, le sagou, les coquilles des amandes, les cosses de riz, coquilles des Noix... etc (*Benbrahim et al, 2019*).

II.12.2. Classification des bio-sorbants

Il existe deux catégories de bio-sorbants : Les bio-sorbants d'origine aquatique et les bio-sorbants en provenance de l'agro-industriel.

- **Bio-sorbants d'origine aquatique** : Les bio-sorbants d'origine aquatique 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.

- **Bio-sorbants d'origine agro-industrielle** : Ce sont des bio-sorbants d'origine végétale. Ce sont des matériaux riches en matière organiques dont les polyphénols qui, grâce à leurs groupements hydroxyles, leur accorde un grand rendement dans la rétention des polluants.

Ces bio-adsorbants représentent beaucoup d'avantages et des propriétés importantes. Ils sont

abondants, non toxiques, renouvelables, biodégradables et peu coûteux. D'un point de vue chimique, ils contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

II.13. Conclusion

La pollution de l'environnement est un problème qui se pose à l'échelle mondiale, en effet, celle-ci est la conséquence de l'augmentation des rejets industriels dans la nature. Le traitement de ces rejets par les méthodes classiques est souvent inopérant, pour cette raison d'autres méthodes à faible coût sont employées pour leur destruction, parmi les quelle, les procédés d'adsorption. Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus réponsus, on trouve les charbons actifs et les adsorbants naturels comme les algues.

Chapitre III :

Matériels et méthodes

III.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de définir les moyens matériels et méthodes utilisés au niveau du laboratoire, ainsi que les produits chimiques, la verrerie et les appareils employés durant cette étude. De plus une démarche expérimentale adoptée à la préparation du bio-sorbant et un autre volet représente les protocoles d'analyse correspondants aux techniques des expériences en batch pour l'étude de l'adsorption des métaux lourds.

III.2. Matériaux utilisés comme adsorbants

III.2.1. Les Algues marines

Les algues sont des êtres vivants capables de photosynthèse dont le cycle de vie se déroule généralement en milieu aquatique. Elles constituent une part très importante de la biodiversité et la base principale des réseaux trophiques des eaux douces, saumâtres et marines. Diverses espèces sont utilisées pour l'alimentation humaine, l'agriculture ou l'industrie.

Les algues ne constituent pas un groupe évolutif unique, mais désignent toute une série d'organismes pouvant appartenir à des groupes phylogénétiques très différents.

On a choisi pour cette étude les *Cystoseira* (Schmidt, 1999).

III.2.1.1. Présentation du genre *Cystoseira*

Ce sont des algues brunes buissonnantes, photophiles de grande taille, constituées d'un ou plusieurs troncs, portant de nombreuses ramifications, elle colonise les rochers éclairés et battus de l'étage infralittoral de la méditerranée, ce sont des espèces très longévives (plusieurs dizaines d'années). Les plus grandes des *Cystoseires* méditerranéennes peuvent dépasser 1m de hauteur.

L'espèce qui a fait l'objet de notre étude est la *Cystoseira sedoides*, Sur le plan systématique, la *Cystoseira sedoides* occupe une position qui figurent dans le tableau ci-dessous (Schmidt, 1999) :

Tableau III.1 : Classification taxonomique.

Règne	Végétal
Embranchement	Phaeophyta
Classe	Fucophyceae
Ordre	Fucales
Famille	<i>Cystoseiraceae</i>
Genre / Espèce	<i>Cystoseira sedoides</i>

Chapitre III

Matériels et méthodes

Le type de thalle de cette espèce est monopodial cylindrique, à l'aspect d'un sedum, avec rare présence de 2-3 axes dressés. Il mesure jusqu'à 1 m de long et possède des ramifications caractéristiques, Figure (III.1) brunâtres et non irisées, sans vésicules aérées, mais avec des cryptes pilifères. L'axe cylindrique simple a jusqu'à 1 m de long, et un diamètre de 3-10 mm, avec un sommet non saillant et fixé au substrat à travers un disque rond.

D'autres caractéristiques de la *Cystoseira sedoides*, sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.2: Autres paramètres de la *Cystoseira sedoides* (Charlotte, 2018).

Paramètre	Information
Profondeur	0,30-1,5 m dans l'environnement exposé aux vagues
Température	14-20 °C
Salinité	36-37 ‰
Taille	20-100 cm
Durée de vie	Espèces pluriannuelles pérennes
Indicateur de l'environnement spécifique conditions	Il indique la présence d'eaux froides de la branche sud du courant atlantique entrant
Sensibilité à des facteurs de danger particuliers	Pollution des eaux de mer superficielles et cementification du substrat rocheux de la Infralittoral supérieur
Fréquence de reproduction	Annuel, en automne

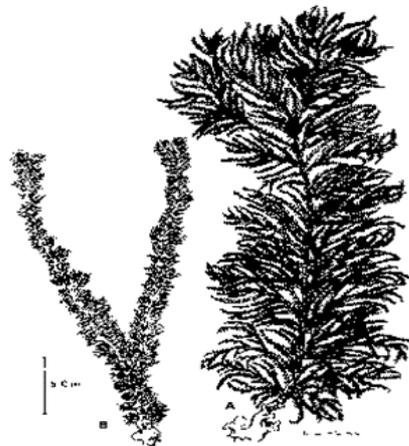


Figure III.1 : *Cystoseira sedoides* (Charlotte, 2018).

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.2.1.2. Récolte et préparation des algues

L'adsorbant utilisé est l'algue brune endémique des côtes d'Algérie, la *Cystoseira sedoides* de la famille des *Cystoseiracées*, cette algue est sur la côte de Tizi Ouzou en mois de décembre, comme elle pourrit très rapidement, elle a été nettoyée sur place, lavée à l'eau de mer et rincée abondamment à l'eau distillée. Elle est ensuite transportée au laboratoire dans une glacière pour être séchée à l'ombre pendant un temps, puis broyées dans un mortier en porcelaine et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains, tamisées pour obtenir des particules dont le diamètre situe entre 0,4 et 0,5 mm, Ensuite on stocke la biomasse dans un récipient en plastique hermétique jusqu'à utilisation pour l'analyse ainsi que pour des expériences d'adsorption.



Figure III.2 : Algue récoltée.



Figure III.3 : L'algue après séchage.

Chapitre III

Matériels et méthodes



Figure III.4 : Le broyage d'algue.



Figure III.5 : Tamisage du broyat d'algue

III.2.2. Charbon actif

Le charbon actif utilisé dans ce travail a été fourni par l'RTE SKIKDA sous forme de granulés.



Figure III.6 : Charbon actif granulés.

III.3. Réactifs et matériels utilisés

III.3.1. Produits utilisés

- Sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $M = 249,69$ g/mol de marque SIGMA-ALDRICH.
- Nitrate du cadmium tetrahydrate $\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $M = 308,47$ g/mol de marque BIOCHEM.
- Hydroxyde de sodium NaOH ; $M=40$ g/mol de marque SIGMA-ALDRICH.
- Acide chlorhydrique HCl concentré ($1,19$ g/cm³, solution à 37 %) de marque MERCK.
- Acide nitrique HNO_3 ; ($M=63,01$ g/mol, solution à 65 %) de marque MERCK.

III.3.2. Matériels utilisés

A /Appareillage

Lors de différentes manipulations on a utilisé les appareils suivants :

- Balance analytique de marque KERN PCB.
- Spectromètre infrarouge AGILENT-CARY-630.
- Spectrophotomètre d'absorption atomique AANALYST 400 PERKIN ELMER.
- Des agitateurs thermiques à vitesse d'agitation réglable de marque P SELECTA.
- Une étuve de marque HERAEUS.
- Un pH mètre de marque NAHITA MODEL 903
- Centrifugeuse.
- Thermomètre électronique.
- Mortier en porcelaine.
- Quatre tamis : de 0,50 mm, 0,45 mm, 0,40 mm et 0,35 mm, de diamètre.

B / Verrerie

- Pipette graduée de 5, 10 et 25 ml.
- Des béchers de 50 ml.
- Des fioles jaugées de 100 ml et 1000 ml.
- Des Erlenmeyers.
- Des Entonnoir borosilicate.
- Verre de montre, Cristallisoir.

C /Autres outils

- Papiers filtres.
- Cotons.
- Des Flacons.
- Spatules.
- Des Barreaux magnétiques.
- L'acétone pour le nettoyage et lavage.

III.4. Préparation des solutions métalliques

Afin d'effectuer les études d'adsorption des métaux lourds nous avons simulé une eau polluée en préparant des solutions mère de cadmium et de cuivre de concentration $C = 10^{-2}$ M cette dernière est préparée en dissolvant une quantité déterminée de nitrate de cadmium ($\text{CdN}_2\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$), et de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau distillée.

Ci-dessous, un exemple de calcul pour la préparation d'une solution de Cd (II) à 10^{-2} M.

$$m = \frac{C.V.M}{\text{pureté}}$$

On souhaite préparer 100 ML de CdN_2O_6 à concentration $C = 10^{-2}$ M.

Masse molaire : $M_{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 308 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, Pureté = 99% , volume $V = 0,1\text{L}$

$$m = \frac{0,01 \times 0,1 \times 308,47}{0,99} = 0,311\text{g}$$

On trouve : $m(\text{CdN}_2\text{O}_6) = 0,311\text{ g}$

Chapitre III

Matériels et méthodes

On pose le verre de montre sur la balance analytique et on effectue la tare. On pèse précisément la masse de sel qui est 0,311 g. On introduit le soluté dans une fiole jaugée de 100 mL à l'aide d'un entonnoir et on remplit la fiole jaugée jusqu'aux trois quarts de la fiole avec de l'eau distillée et on agite pour dissoudre le soluté. On complète le volume en ajoutant de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. A la fin, on ferme la fiole jaugée avec son bouchon et on agite pour homogénéiser la solution.

De la même façon, nous avons pesé 0,2547 g de sulfate de cuivre pour préparer la solution mère à 10^{-2} M Cu(II), respectivement en suivant la même procédure.



Figure III.7 : Les solutions mères préparées.

Afin d'utiliser les mêmes concentrations de chaque cation dans l'étude de l'adsorption. Les solutions filles de cadmium et de cuivre sont préparées par dilution des solutions mères de nitrate de cadmium et de sulfate de cuivre, nous avons suivi la procédure de calcul et de préparation suivante :

III.4.1. Calcul des concentrations massiques

a. Calcul de pourcentage du cadmium dans le sel

$$\%C_d = \frac{\text{masse molaire de Cd}}{\text{masse molaire totale de sel}} \times 100$$

$$\%C_d = \frac{112,411}{308,47} \times 100$$

$$\%Cd = 36,441 \%$$

b. Calcul de la concentration massique du cadmium dans la solution mère

$C_{\text{massique}} = \text{concentration (mol/L)} \times \text{masse molaire (g/mol)}$

$$C_{m(\text{Cd})} = 10^{-2} \text{ mol/L} \times 112,411 \text{ g/mol}$$

$$C_{m(\text{Cd})} = 1,12411 \text{ g/L}$$

c. Calcul du volume à prélever de la solution mère CdN_2O_6

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$1124,11 \text{ mg/L} \times V_1 = 50 \text{ mg/L} \times 1000 \text{ mL}$$

$$V_1 = 44,47 \text{ mL}$$

On prélève à l'aide d'une pipette graduée 44,47 mL de la solution mère CdN_2O_6 à la concentration 10^{-2} M et on ajoute de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 1000 mL.

De la même façon, nous avons prélevé 78,68 mL de la solution mère CuSO_4 à la concentration 10^{-2} M, en suivant la même procédure.

III.5. Protocole expérimental pour l'étude d'adsorption en Batch

Les études de l'adsorption du cadmium et le cuivre sur les algues marines et le charbon actif ont été procédées en batch, Figure (III.8). Cette méthode consiste à réaliser des essais dont le principe est la mise en contact d'une certaine quantité d'un adsorbant avec un volume donné d'une solution de polluant dans un dispositif, sous l'effet d'une agitation pendant un certain temps et aux conditions expérimentales bien déterminées. Ensuite, les deux phases sont séparées par filtration et centrifugation. Les concentrations des éléments d'intérêt dans le filtrat sont quantifiées par la SAA.

Chapitre III
Matériels et méthodes



Figure III.8: Procédé expérimental de l'adsorption (batch).

III.5.1. Optimisation des conditions d'adsorption des ions métalliques sur les algues marines et charbon actif

Pour améliorer le pouvoir d'adsorption de l'algue marine et le charbon actif vis-à-vis des ions métalliques de cuivre (II) et de cadmium (II), nous avons opté à l'optimisation des conditions opératoires suivantes : temps de contact, la dose de l'adsorbant, concentration initiale du métal, pH et température.

Les procédures expérimentales de ces évaluations suivront la même méthodologie qui consiste à mettre en œuvre des expériences en « batch » où 0,5g de support a été introduit en contact avec 25 ml de la solution de polluée (50 mg/L) dans des béchers, pré équilibré à la température ambiante 25 °C pour les solutions des ions puis agités à 300 tr/min pendant le temps indiqué (3 heures, sauf si une autre condition est spécifiée). Ensuite ont été séparé par kit de filtration et centrifugation à la vitesse de 4000 tr/min pendant 10 minutes. Les échantillons de la solution traitée et après avoir effectué la dilution adéquate sont acidifiés (quelques gouttes d'acide nitrique) et on conserve le filtrat au réfrigérateur jusqu'au dosage par absorption atomique et du broyat par Spectroscopie Infra-Rouge.

III.5.1.1. Effet du pH de la solution initiale

Pour l'étude de l'influence du pH sur l'adsorption des cations métalliques, on introduit 0,5g des masses de charbon actif industriel ou l'algues marine broyée (adsorbant) dans 25 mL de la solution artificielle de métal contenant les ions de Cu^{2+} ou Cd^{2+} dont la concentration initiale égale à 50mg/L sur une gamme de valeurs de pH comprise entre 2,20 et 8,18 avec agitation de 300 tr/min pendant un temps d'équilibre 3 heures à une température ambiante (25 ± 1 °C). A la fin les échantillons sont filtrés, centrifugés et conservés pour les analyses par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et Spectroscopie Infra-Rouge. Le pH du milieu est ajusté par addition d'HCl et/ou NaOH.

III.5.1.2. Effet de la masse des supports

Pour l'étude de l'influence de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption des cations métalliques on a introduit différentes masses (0,2 g – 3 g) de ce solide dans 25 mL d'une solution artificielle de métal contenant les ions de Cu^{2+} ou Cd^{2+} à concentration égale à 50 mg/L. L'agitation est assurée durant 180 minutes (temps d'équilibre) à une vitesse de 300 tr/min et à une température de (25 ± 1 °C). Aucun ajustement de pH n'a été fait. A la fin les échantillons sont séparés du solide par filtration (sur papier filtre + coton), centrifuger et conservé jusqu'à l'analyse de la

concentration des cations métalliques résiduelle par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et du broyat par Spectroscopie Infra-Rouge.

III.5.1.3. Effet de La concentration

Pour l'étude de l'effet de la concentration initiale en métal sur l'efficacité d'adsorption on introduit une quantité 0,5 g de l'adsorbant, puis, on ajoute 25 ml de solution de Cd^{2+} ou Cu^{2+} à 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l et 150 mg/l. Le mélange est agité à une vitesse de 300 tr/min pendant 180 minutes à une température ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), L'adsorption est effectuée à pH 5 de la solution. Lorsque l'équilibre est atteint ont filtré et centrifugé les échantillons puis on conserve jusqu'au l'analyse par SAA et IRTF.

III.5.1.4. Effet du temps de contact

Pour l'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption des cations métalliques, on mélange 25 ml de la solution artificielle de métal (cuivre ou cadmium) à concentration initiale égale à 50 mg/L avec 0,5 g du solide (l'algue ou bien le charbon actif). L'ensemble est agité à une vitesse de 300 tr/min pendant différents temps de contact variant de 30 minutes jusqu'à 180 minutes. A la fin, on filtre et on conserve le filtrat jusqu'au dosage par absorption atomique, et du broya par spectroscopie IR L'adsorption est effectuée à un pH initial de solution et à température ambiante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$).

III.5.1.5. Effet de La température

Pour l'étude de l'effet de la température sur l'efficacité d'adsorption des métaux lourds, on mélange 25 ml des solutions artificielle de Cd, Cu de concentration égale à 50 mg/L dans 0.5 g de solide (charbon actif ou l'algue marine) avec agitation de 300 tr/min pendant une heure, et la température a été variée dans chaque opération pour des valeurs de 25, 30, 40, 50 et 60°C , en utilisant un bain-marie pour garder la température constante durant la période de contact. À la fin les échantillons sont séparés du solide et on conserve jusqu'au l'analyse par absorption atomique et Spectroscopie Infra-Rouge. L'adsorption est effectuée à un pH initial de solution.

III.6. Méthodes des Analyse

Dans notre travail, nous avons utilisé la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) pour le dosage du filtrat (surnageant), et la spectroscopie Infra-Rouge (IRTF) pour l'analyse du support.

III.6.1. Spectrométrie d'absorption atomique (Analyse du filtrat)

Le spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé est de type AAnalyst 400 Perkin Elmer au Laboratoire de recherche d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) à l'Université 8 mai 1945 - Guelma, il s'agit de spectrophotomètre avec une atomisation en flamme air-acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments, sa température est de 2300°C environ. C'est une technique d'analyse plus précise et la plus employée. Elle étudie l'absorption de lumière par l'atome libre, c'est-à-dire lorsque celui-ci voit énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'un orbital électronique à un autre.

Principe de fonctionnement

Le principe de cette technique connue depuis un siècle, est basé sur l'adsorption d'un atome libre en vapeur de l'énergie sous forme de lumière de longueur d'onde spécifique pour se mettre un état excité. Des atomes libres sous forme de vapeur monoatomique sont donc susceptibles d'absorber des radiations spécifiques, on utilise pour cela une lampe à cathode creuse de même nature que l'élément à doser. L'absorbance de ce faisceau est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

Par ailleurs, la loi de Beer-Lambert établit une relation directe entre l'absorbance d'un échantillon et sa concentration de l'élément recherché (*Tizaoui, 2019*).

$$A = k.l.C = \log (I_0/I)$$

Avec:

A: Absorbance.

k : Coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser.

l : Trajet optique (cm).

C : Concentration (mol/L).

I_0 : Intensité initiale.

I : Intensité finale.

L'analyse nécessite une courbe d'étalonnage. En effet, avant de passer les échantillons, on

Chapitre III

Matériels et méthodes

mesure l'absorbance des solutions étalons dont on connaît les concentrations en élément(s) recherché(s). Ainsi, avec plusieurs solutions étalons de concentrations connues, il est possible de tracer la courbe donnant l'absorbance en fonction de la concentration de l'élément. Par la suite, lorsque nous analysons un échantillon, l'appareil se réfère à cette courbe d'étalonnage pour déduire et indiquer la concentration de l'élément recherché. Il est nécessaire, pour que les analyses soient efficaces et précises, que la courbe d'étalonnage couvre un intervalle de concentrations qui comprend les concentrations des échantillons. Lorsque la concentration de l'échantillon est supérieure à celle de la plus grande valeur de la courbe d'étalonnage, on procède à la dilution de notre échantillon (*Essalhi et al, 2020*).

En SAA dite en flamme, l'échantillon est aspiré à travers un fin capillaire, cette aspiration s'effectue à l'aide d'un gaz (l'air) ou Comburant. Le capillaire amène la solution dans le nébuliseur dont le rôle est de produire un aérosol solution-gaz dans lequel les gouttes sont les plus fines possible. Le nébulisât est mélangé avec un complément d'air et avec le combustible le plus souvent de l'acétylène dans une chambre de pré mélange. C'est ce mélange qui va arriver à la base du brûleur (très allongé) et pénétrer ensuite dans la flamme laminaire ou s'effectuera l'atomisation. Dans la Flamme se produit l'évaporation du solvant, la fusion puis l'évaporation des composés métalliques, et enfin une dissociation moléculaire libérant les atomes qui peuvent alors absorber (*Péré, 1999*).

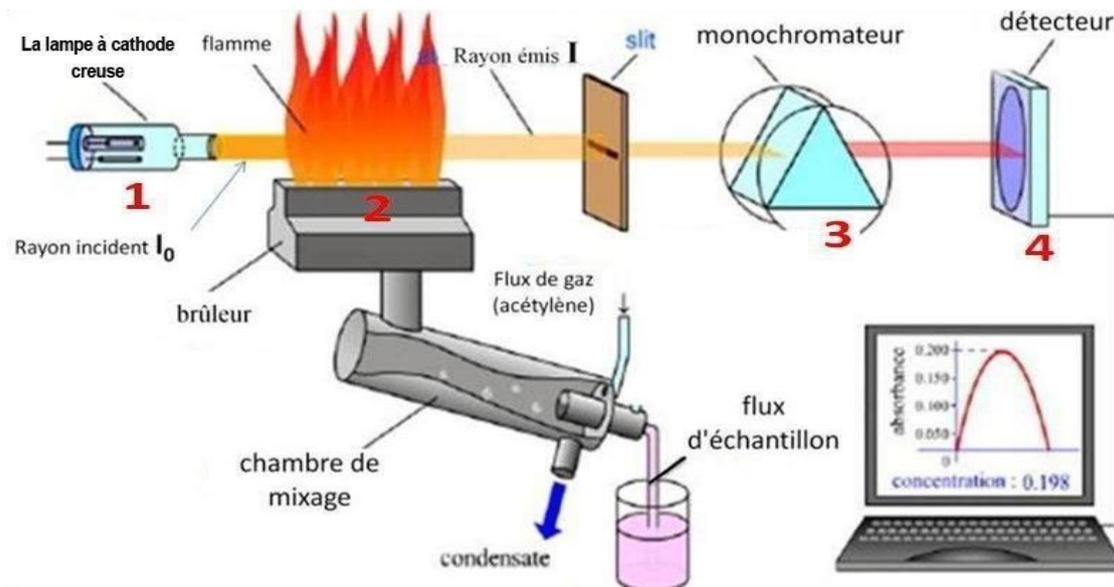


Figure III.9 : Schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à la flamme.



Figure III.10 : Spectrophotomètre d'absorption atomique AAnalyst 400 Perkin Elmer (L.A.I.G.M).

III.6.2. Spectroscopie Infra-Rouge (Analyse du support)

Les techniques de spectroscopie Infra-Rouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires (*Bensaha, 2010*), est divisé en trois zones :

- Proche infrarouge : $\lambda=0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- Moyen infrarouge : $\lambda=2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu=10$ à 400 cm^{-1}).

Chapitre III

Matériels et méthodes

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra-Rouge (ATR) de type Cary-630, au laboratoire pédagogique de génie procédés à l'Université 8 mai 1945 – Guelma.



Figure III.11 : Spectroscopie Infra-Rouge Cary-630.

III.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exposé la méthodologie de l'expérimentale ainsi que le matériel et les méthodes utilisés pour l'étude de l'adsorption du cadmium et du cuivre par les deux supports sélectionnés à savoir la *Cystoseira sedoides* et le charbon actif.

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre l'adsorption du cadmium et du cuivre sur charbon actif et sur algue marine (*Cystoseira sidoide*) a été investiguée en variant les paramètres opératoires, le pH de la solution, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale des cations de cuivre (II) et de cadmium (II), le temps de contact et la température. L'analyse du filtrat (surnageant) a été suivie par spectrométrie d'absorption atomique et celle des deux supports par infrarouge.

IV.2. Etude des paramètres de la bio-sorption et de l'adsorption du Cadmium et du Cuivre par la *Cystoseira* et par le charbon actif.

Dans cette partie nous utiliserons les abréviations suivantes :

Cd/C.A : Adsorption du cadmium sur charbon actif.

Cu/C.A : Adsorption du cuivre sur charbon actif.

Cd/Algue : Adsorption du cadmium sur algue.

Cu/Algue : Adsorption du cadmium sur Algue.

On utilisera aussi le terme de bio-sorption pour l'algue et adsorption pour le charbon actif

IV.2.1. Analyse du filtrat par adsorption atomique à la flamme.

IV.2.1.1. Effet du pH

a) Effet sur le taux d'élimination du cadmium (Cd/C.A et Cd/Algue)

La figure (IV.1) illustre l'effet du pH sur la bio-sorption des ions Cd^{2+} par le broyat de la *Cystoseira* et l'adsorption du même cation par le charbon actif dans un intervalle allant de 2 à 8. La courbe obtenue avec le charbon actif comme support est composée de deux parties bien distinctes

- La première située dans un intervalle de pH variant de 2 à 5 correspond à une augmentation progressive de la capacité de rétention en fonction de l'augmentation du pH.
- La deuxième correspond à une phase de stabilisation du taux d'élimination et qui commence à partir d'un pH=5.

Le taux maximale $R= 98,96\%$ se produit a un $pH = 6$ et la plus faible valeur $79,78\%$ est enregistrée à un $pH=2$.

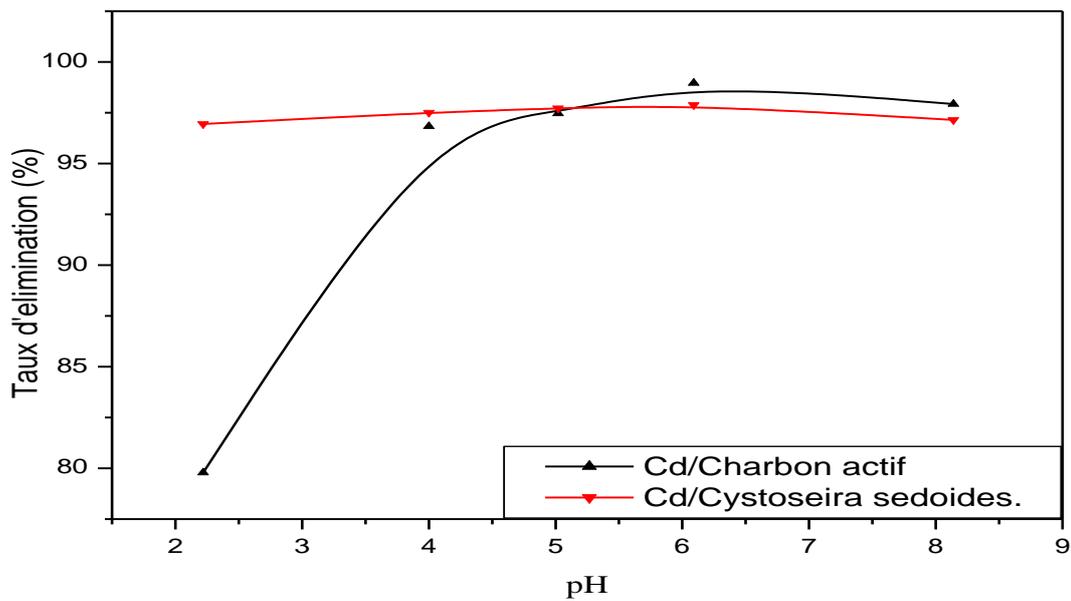


Figure IV.1 : Effet du pH de la solution sumageante sur la bio-sorption et l'adsorption du Cadmium par la *Cystoseira* et par le charbon actif. Conditions opératoires (m : 0,5 g, V : 25 mL, C_0 : 50 mg/L, T : $25 \pm 1^\circ\text{C}$, t : 180 min, pH : Varie de 2 à 8).

➤ La courbe obtenue avec l'algue est quasiment stable dans tout le domaine étudié et se comporte de la même manière que le charbon actif au-delà du pH=5. Le taux d'élimination maximal $R=97,88\%$ ce produit a un pH = 6 et la plus faible valeur 96,74% est enregistrée à un pH=2.

b) Effet sur le taux d'élimination du cuivre (Cu/C.A et Cu/Algue)

La figure (IV.2) illustre l'effet du pH sur la bio-sorption et de l'adsorption de l'ion Cu^{2+} par le broyat de la *Cystoseira* et par le charbon actif dans le même intervalle de pH que le Cd^{2+} soit 2 à 8. Pour les deux supports les courbes évoluent de la même manière que pour le Cd sauf que la phase de stabilisation du taux d'élimination commence à partir d'un pH=4 et non pas 5.

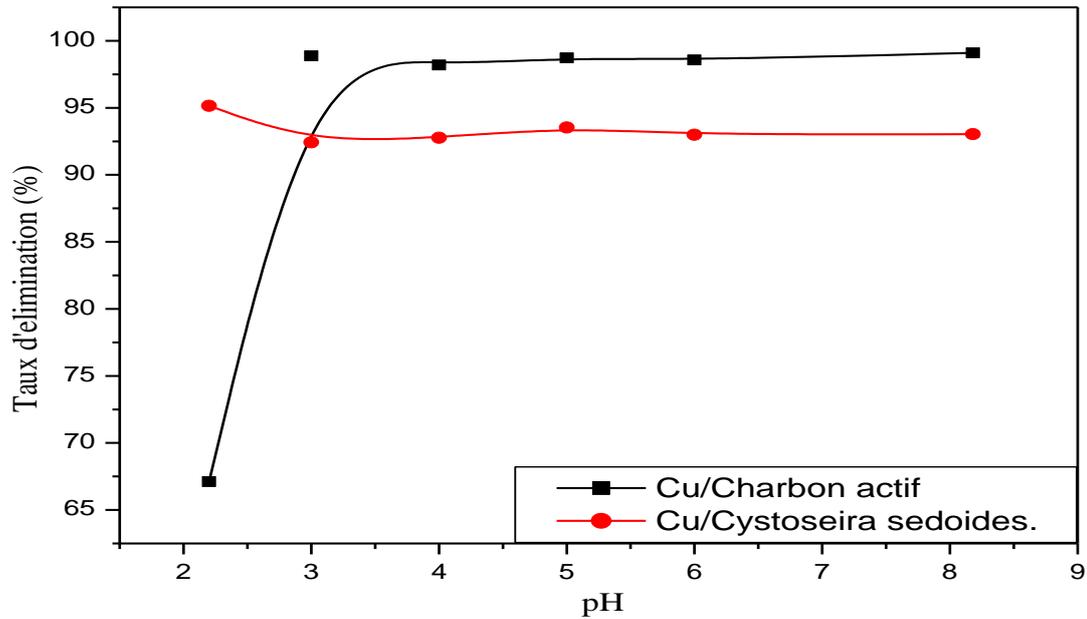


Figure IV.2 : Effet du pH de la solution sumageante sur la bio-sorption et l'adsorption du Cuivre par la *Cystoseira* et par le charbon actif. (m : 0,5 g, V : 25 mL, C_0 : 50 mg/L, T : $25 \pm 1^\circ\text{C}$, t : 180 min, pH : Varie de 2 à 8).

Le taux maximal pour le Cu/C.A, R= 99 % ce produit à un pH = 8 et la plus faible valeur 67 % est enregistrée à un pH=2.

Le taux maximal pour le Cu/Algue, R= 95 % ce produit a un pH = 2 et la plus faible valeur 92 % est enregistrée à un pH=3.

Pour l'algue on remarque que la stabilité du taux de la bio-sorption est presque maintenue tout au long de l'expérience.

Les deux supports présentent donc, le même comportement vis-à-vis de la variation du pH pour le Cu^{2+} et le Cd^{2+} .

Pour les deux supports on peut dire que Le pH peut influencer l'ionisation des groupements chimiques présents au niveau des supports. Ceci explique les différences de fixation selon le pH

IV.2.1.2. Effet de la masse optimale des supports

a) Effet sur l'élimination du cadmium (Cd/C.A et Cd/Algue)

La figure (IV.3) montre que, le meilleur rendement de rétention est obtenu en utilisant une masse de 2 g dans le cas Cd/C.A et 0,2 g pour le broyat de l'algue (Cd/Algue).

Pour le charbon actif le taux d'élimination du cadmium est de l'ordre de 99 %, alors que pour *Cystoseira*, la valeur est de l'ordre de 98 %.

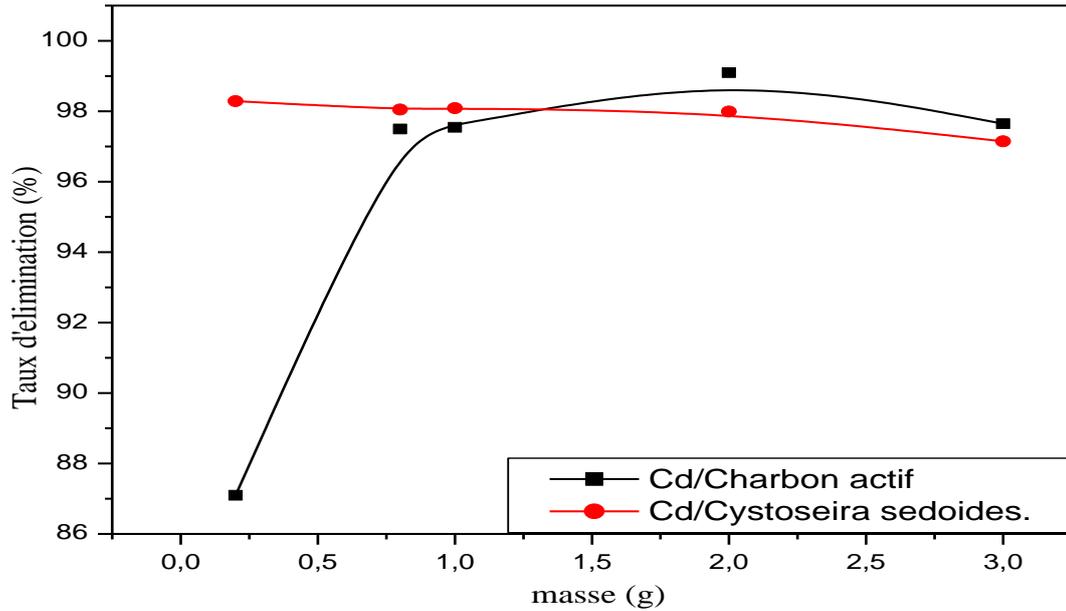


Figure IV.3 : effet de la masse d'algue et de charbon actif sur le taux d'élimination du cadmium (II). (m : Varie de 0,2 à 3 g, V : 25 mL, C₀ : 50 mg/L, T : 25 ± 1°C, t : 180 min, pH : 5,94)

Le pourcentage de l'adsorption augmente parallèlement avec l'augmentation de la masse du charbon actif, alors que pour la bio-sorption on remarque une quasi stabilité avec une légère diminution du taux d'élimination au cours de l'augmentation de la masse algale cela peut être expliqué par une agglomération du broyat remarquée au cours de la manipulation, ce qui se traduit par une diminution de la surface de contact entre les cations et la surface de l'algue (cites actifs)

b) Effet sur l'élimination du cuivre (Cu/C.A et Cu/Algue)

D'après la figure (IV.4) on constate que la concentration en Cuivre (II) adsorbée augmente avec l'augmentation de la masse du support, le maximum de rétention est obtenu pour une masse de 2 grammes de charbon actif par 25 ml de solution, et pour l'algue 3 gramme/25 mL de solution. Pour ces quantités, le pourcentage d'élimination a enregistré sa valeur maximale (R= 98 %, m = 2g pour le Cu/C.A et 97% , m=3g pour Cu/Algue).

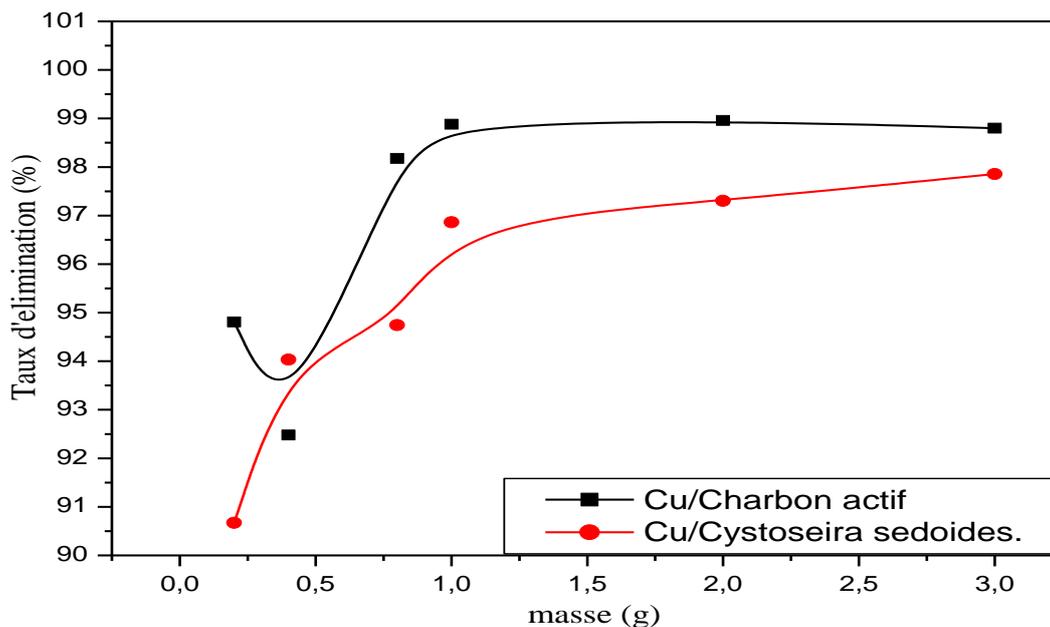


Figure IV.4 : effet de la masse d'algue et de charbon actif sur le taux d'élimination du cuivre (II). (m :Varie de 0,2 à 3 g, V : 25 mL, C_0 : 50 mg/L, T : $25 \pm 1^\circ\text{C}$, t : 180 min, pH :5,72).

Pour les autres quantités, le pourcentage de bio-sorption a augmenté de 90% à 97 % et celui de l'adsorption est passé de 92% à 98%. L'augmentation du taux de rétention du cuivre en fonction de l'augmentation de la masse est principalement due à la présence de groupements fonctionnels capables de fixer les métaux lourds.

IV.2.1.3. Effet de la concentration

a) Effet sur l'élimination du cadmium (Cd/C.A et Cd/Algue)

La figure (IV.5) illustre la variation du taux d'élimination du cadmium en fonction de sa concentration initiale par le charbon actif et la *cystoseira*. Celles-ci montrent que l'adsorption diminue au fur et à mesure que la concentration de cadmium augmente. Le pourcentage de la bio-sorption est passé de 99% à 93 % (Cd/Algue) et de 98% à 83% pour l'adsorption (Cd/C.A). Ceci est probablement dû à la saturation des sites responsables de la rétention.

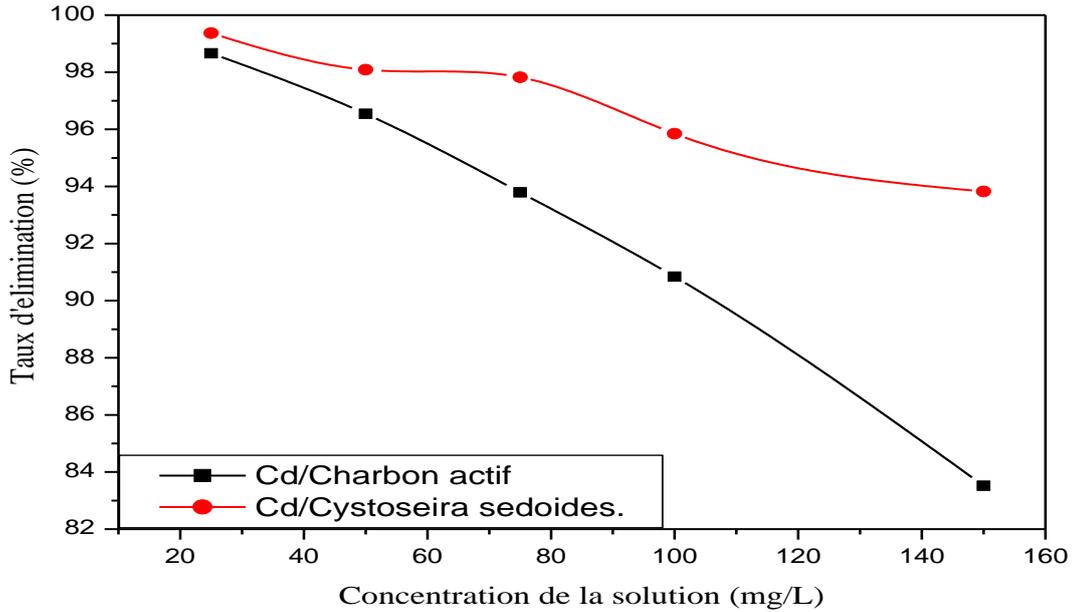


Figure IV.5 : Effet de la concentration initiale sur le taux d'élimination du cadmium (m : 0,5 g, V : 25 mL, C_0 : Varie de 25 à 150 mg/L, T : $25 \pm 1^\circ\text{C}$, t : 180 min, pH : 5).

b) Effet sur l'élimination du cuivre (Cu/C.A et Cu/Algue)

Le processus d'adsorption du cuivre sur charbon actif et sur *Cystoseira* est influencé par la valeur de la concentration initiale de l'espèce métallique figure (IV.6). Celles-ci montrent que l'adsorption diminue au fur et à mesure que la concentration de cuivre augmente.

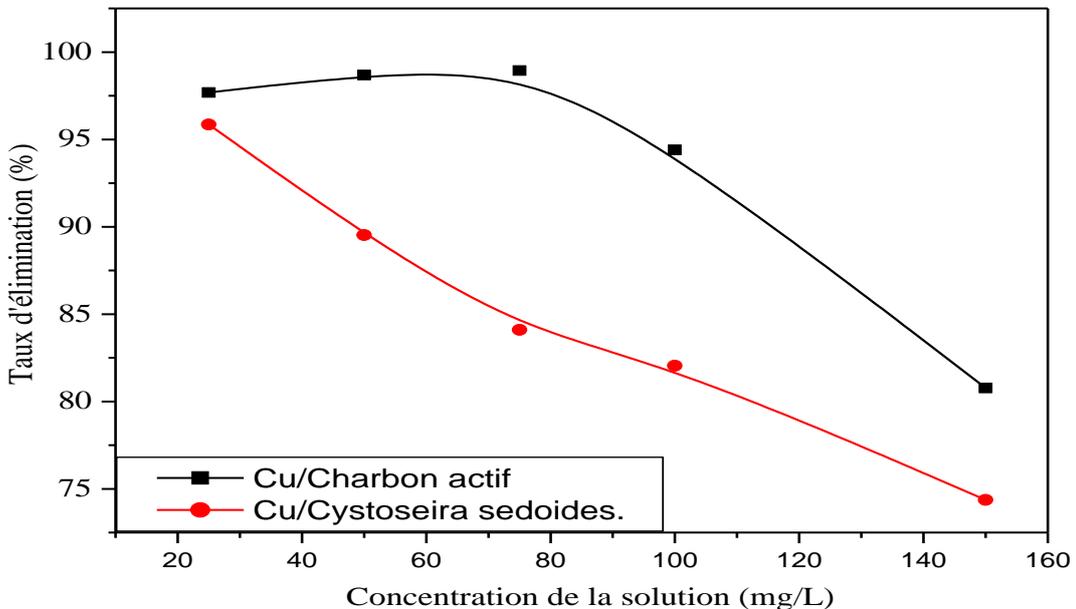


Figure IV.6 : Effet de la concentration initiale sur le taux d'élimination du cuivre (m : 0,5 g, V : 25 mL, C_0 : Varie de 25 à 150 mg/L, T : $25 \pm 1^\circ\text{C}$, t : 180 min, pH : 5).

La capacité d'adsorption augmente pour les premières valeurs de la concentration initiale (Le pourcentage de la bio-sorption est passé de 95% à 74 % (Cu/C.A) et de 99% à 80% pour l'adsorption (Cu/Algue))

La diminution du taux d'élimination par rapport à l'augmentation de la concentration, figure (IV.5) et figure (IV.6) peut être expliquée par la présence d'un nombre important de Cu^{2+} et Cd^{2+} entraînant un écrantage de la charge négative et une saturation des sites actifs.

La figure (IV.5) montre que la *Cystoseira* à une capacité de fixation du cadmium très forte par rapport au charbon actif.

IV.2.1.4. Effet du temps de contact

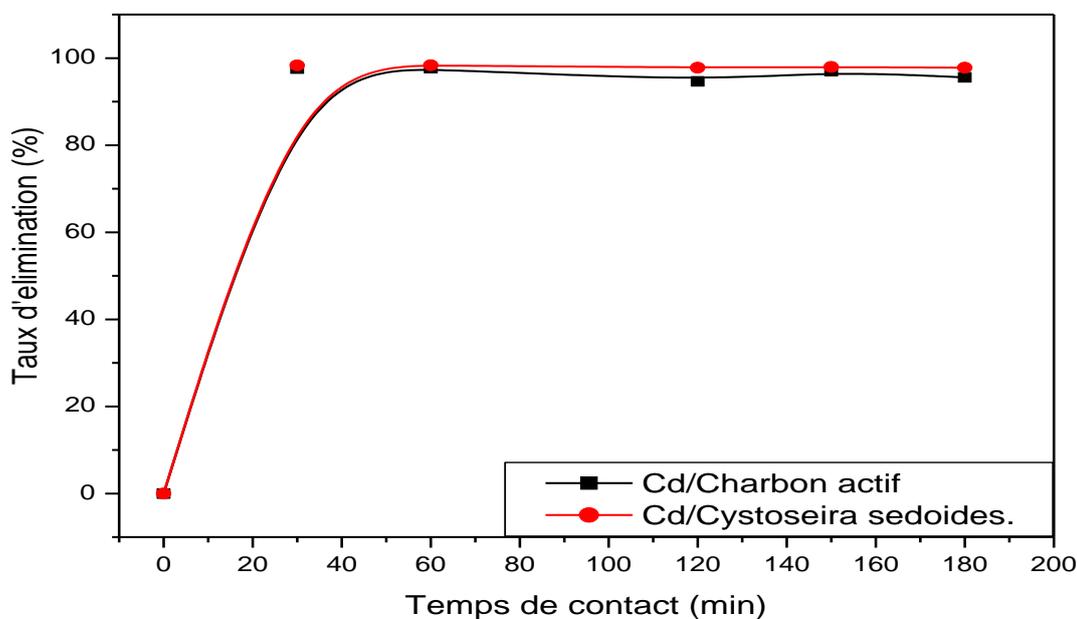


Figure IV.7 : Effet du temps de contact sur le taux d'élimination du cadmium (m : 0,5 g, V : 25 mL, C_0 : 50 mg/L, T : $25 \pm 1^\circ\text{C}$, t : Varie de 30 à 180 min, pH : 5,94).

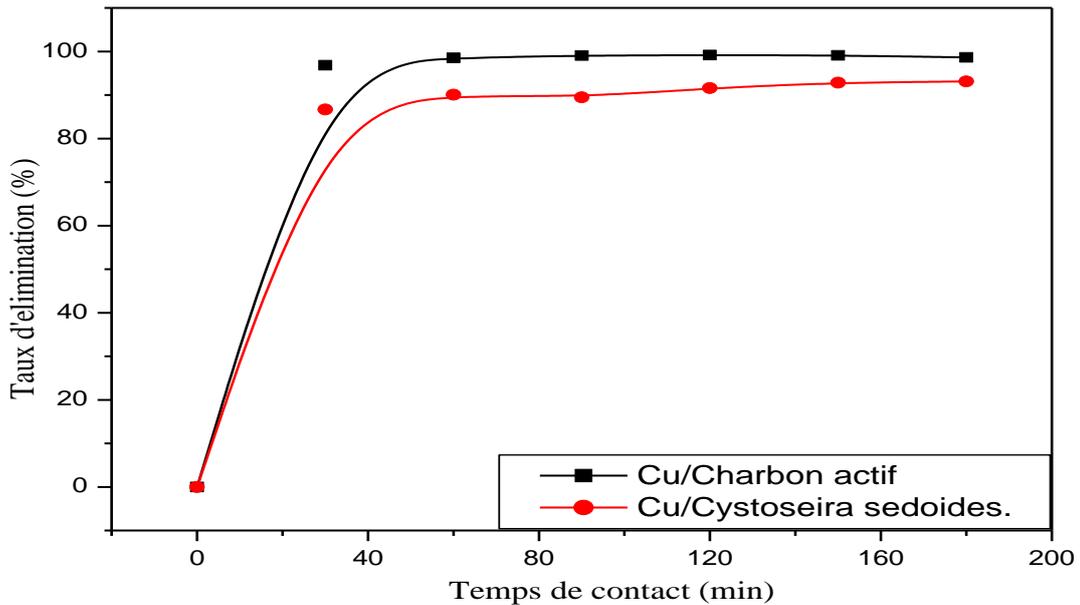


Figure IV.8 : Effet du temps de contact sur le taux d'élimination du cuivre.

(m : 0,5 g, V : 25 mL, C_0 : 50 mg/L, T : $25 \pm 1^\circ\text{C}$, t : Varie de 30 à 180 min, pH : 5,72).

La figure (IV.7) et la figure (IV.8) montrent un accroissement du taux d'élimination avec l'augmentation du temps de réaction (contact) en suivant deux parties distinctes. La première est rapide et se situe dans les 60 premières minutes, tandis que la seconde est lente et pourrait exprimer la phase d'équilibre dans cette zone le taux d'élimination est quasiment stable. La rétention globale est comparable pour les deux cations et sur les deux supports.

Le rendement de l'adsorption et la bio-sorption diminue lorsque le temps de contact augmente, ce qui peut s'expliquer par une saturation des groupes fonctionnels capables de fixer les métaux lourds ; donc les temps supérieurs à 60 minutes sont des temps d'équilibre.

En outre, les figures (IV.7) et (IV.8) montrent que pour les deux espèces étudiées, plus de 90 % de la teneur du métal a été éliminé comme suit :

- Cd/C.A le taux d'élimination maximal atteint est R=97%.
- Cd/ Algue le taux maximal est R=98%.
- Cu/C.A le taux d'élimination maximal atteint est R=99%.
- Cu/C.A le taux d'élimination maximal atteint est R=93%.

IV.2.1.5. Effet de la température

L'étude de l'effet de la température a été menée dans un intervalle allant de 25 à 60°C. Pour ce faire, une masse de 0,5 g d'algues (charbon actif) a été mises en contact avec 25 ml d'une solution métallique contenant du cadmium (du cuivre) à une concentration de 50 mg/L.

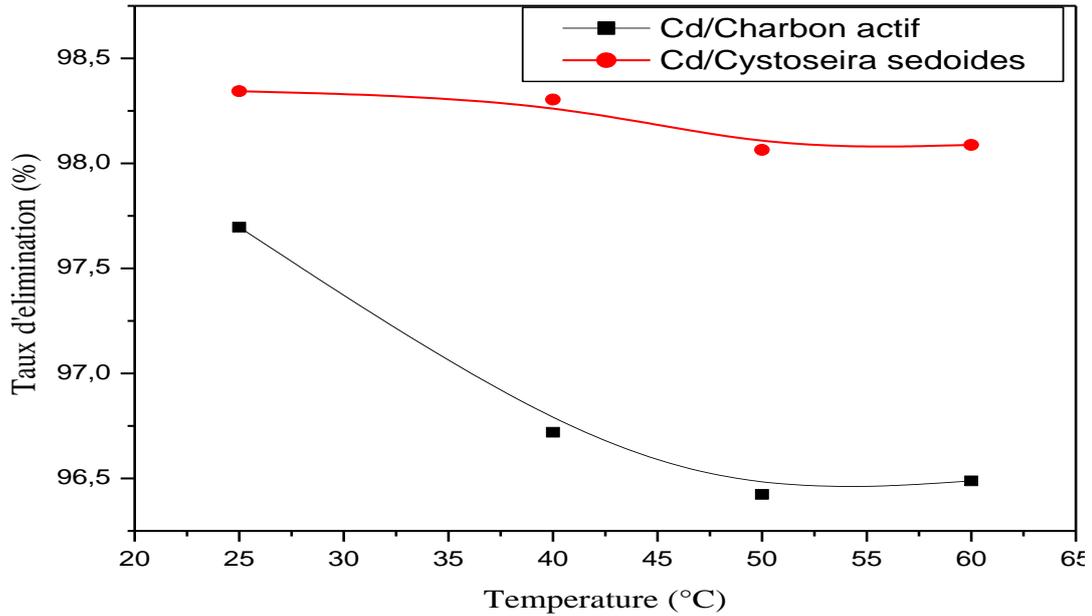


Figure IV.9 : Effet de la température sur le taux d'élimination du Cd^{2+} , sur le charbon actif et sur *cystoseira*. (m : 0,5 g, V : 25 mL, C_0 : 50 mg/L, T : Varie de 25 à 60°C, t : 60 min).

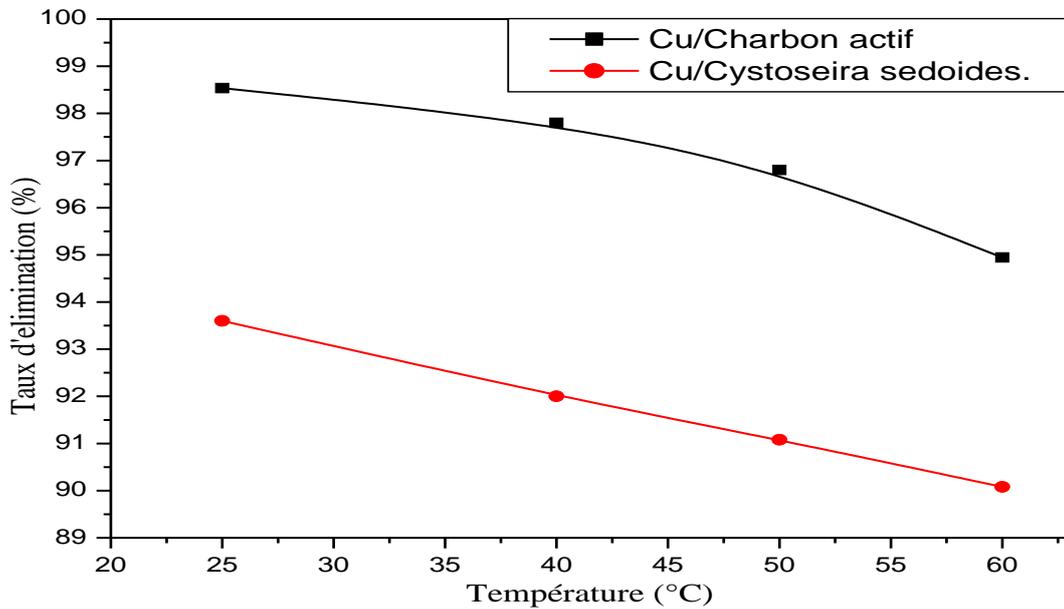


Figure IV.10 : Effet de la température sur le taux d'élimination du Cu^{2+} , sur le charbon actif et sur *cystoseira*. (m : 0,5 g, V : 25mL, C_0 : 50 mg/L, T : Varie de 25 à 60°C, t : 60 min).

La figure (IV.9) et la figure (IV.10) montre une diminution du taux d'élimination des ions Cd^{2+} et Cu^{2+} dans le domaine étudié soit de 25 à 60 °C.

Un maximum d'adsorption est observé à 25 °C. Pour cette température, le taux d'élimination pour :

Cd/C.A est R= 97%

Cd/Algue est R=98%

Cu/C.A est R=98%

Cu/Algue est R=93%

La vitesse de diffusion intra particulaire des ions dans les pores du charbon actif et la *cystoseira* est accélérée à des températures plus élevées..

IV.2.1.6. Influence de l'agitation

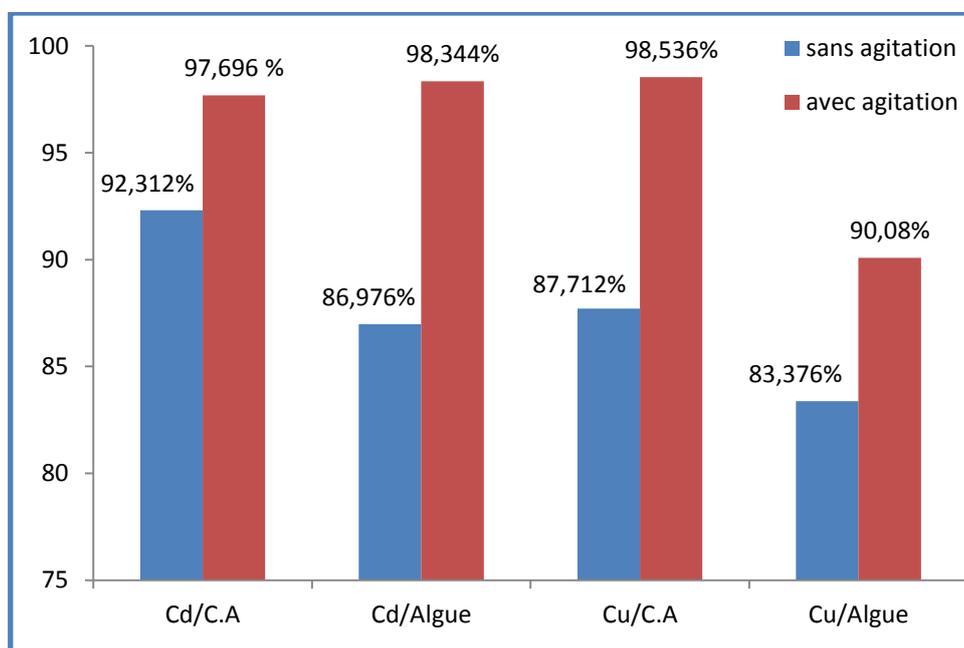


Figure IV.11 : influence de l'agitation sur le taux d'élimination du Cu^{2+} et Cd^{2+} sur le charbon actif et sur *cystoseira*. (m : 0,5 g, V : 25 mL, C_0 : 50 mg/L, t : 60 min).

Il est clair sur l'ensemble des histogrammes que l'agitation augmente la capacité d'adsorption des cations étudiés. Cette amélioration peut être expliquée par le fait que l'agitation augmente la surface de contact et donc les sites actifs.

IV.2.2. Analyse du support par spectroscopie infrarouge

IV.2.2.1. Analyse des broyats de *cystoseira*

L'efficacité du traitement de la solution est liée au nombre des sites présents au niveau du support leur accessibilité et leur affinité vis-à-vis de l'espèce métallique à éliminer. L'analyse

des broyats de *Cystoseira* par Spectroscopie Infrarouge a pour but de révéler la présence des groupements fonctionnels caractéristiques susceptibles de fixer les espèces métalliques.

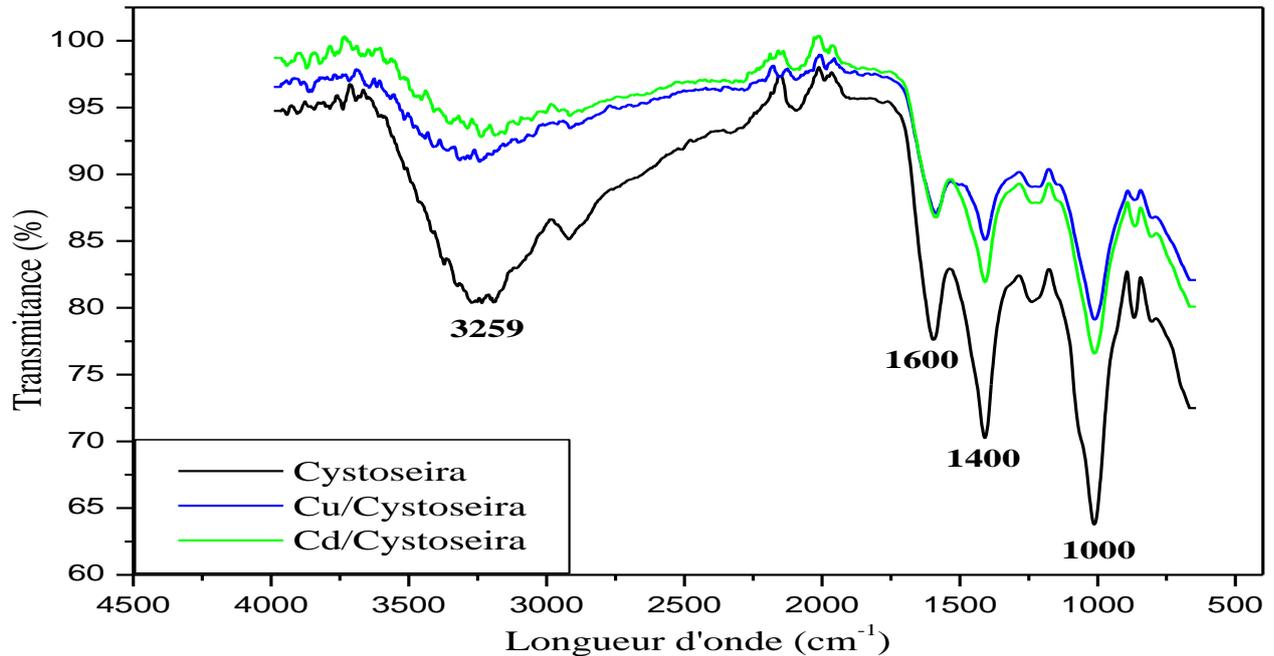


Figure IV.12 : Spectre infrarouge du broyat de la *Cystoseira* avant et après mise en contact avec la solution de cadmium et du cuivre.

La présence des groupements fonctionnels au niveau des broyats d'algues constitue un élément clé dans la bio-sorption des métaux lourds.

Ainsi, l'examen des spectres Infrarouges de la *Cystoseira* figure (IV.12) met en évidence la présence d'une bande large entre 3000 et 3500 cm^{-1} . Cette zone correspond à l'absorbance des groupements carboxyles et alcools capables de fixer les métaux lourds (*Elsikaily et al, 2007*).

L'analyse par spectroscopie infrarouge vient confirmer les résultats de l'absorption atomique. La bande autour de 3000 cm^{-1} a tendance à diminuer au fur et mesure qu'il y a une adsorption, elle montre aussi que le cadmium a plus d'affinité avec la cystoseira que le cuivre (*Asnaoui et al, 2015*).

IV.2.2.2. Analyse des broyats de Charbon actif

Le spectre infrarouge du charbon actif n'indique aucune différence entre le support avant et après mise en contact avec la solution métallique. Cela peut être dû à l'absence de groupements fonctionnels.

L'adsorption des métaux lourds par charbon actif peut être attribuée à la microporosité de ce dernier.

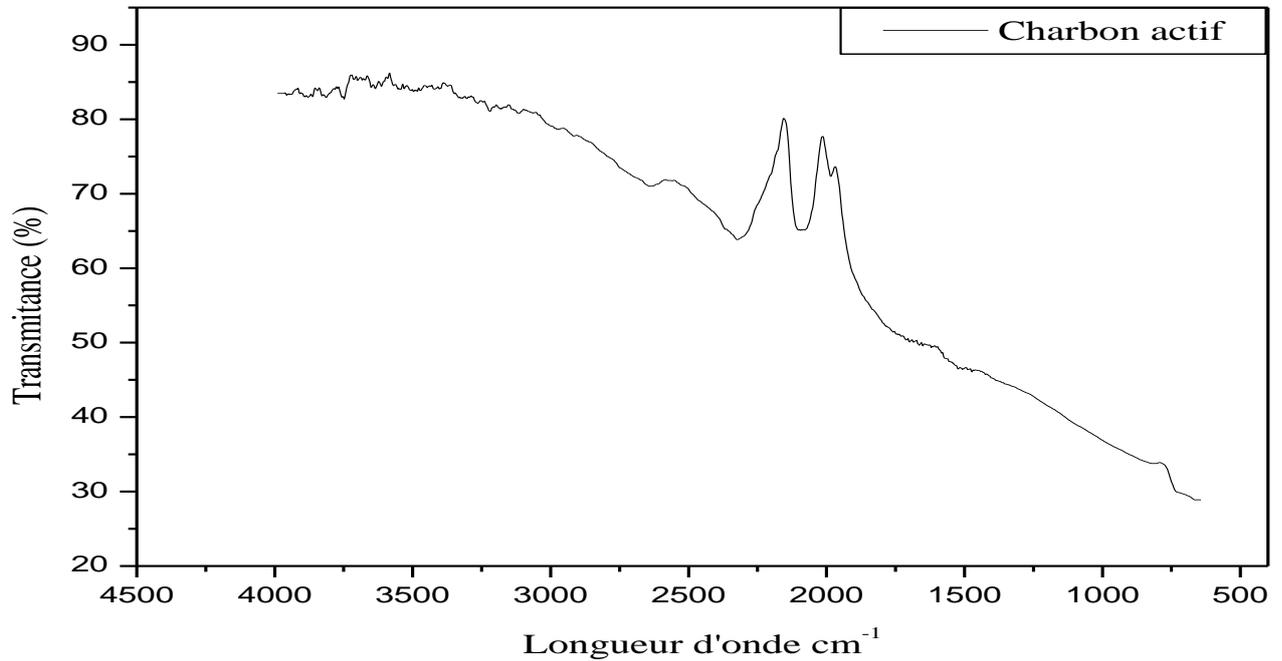


Figure IV.13 : spectre infrarouge du charbon actif.

IV.3. Conclusion

L'étude d'adsorption des ions du Cu^{2+} , Cd^{2+} à partir des solutions aqueuses a été effectuée sur un charbon actif industriel en granulés et sur algue marine (la *cystoseira sedoides*). Les paramètres expérimentaux optimisés pour l'adsorption des ions du Cu^{2+} , Cd^{2+} sont la dose d'adsorbant, le temps de contact, la température, le pH de la solution et l'agitation.

L'analyse du filtrat a été faite par absorption atomique à la flamme et les deux supports par infrarouge.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif, la valorisation de l'algue marines brunes de la côte Algérienne de Tizi-Ouzou la *Cystoseira sedoides* et de comparer son efficacité par rapport à un adsorbant connu jusqu'à aujourd'hui pour son excellent effet adsorbant Notre investigation comporte une application environnementale qui était axée par l'étude des supports préparés à partir d'algue marine.

Cette étude a mis en évidence l'efficacité du charbon actif et de la *cystoseira* pour éliminer le cadmium et le cuivre en milieux aqueux. L'influence des paramètres liés aux conditions opératoires tels que le temps de contact, la quantité de l'adsorbant, le pH, la concentration initiale du cadmium et du cuivre et la température a été examinée.

Les résultats obtenus au cours de ces analyses avec l'adsorbant et le bio-adsorbant, montrent qu'on peut utiliser la *cystoseira* au même titre que le charbon actif dans le traitement des eaux polluées. Il s'agit donc d'une valorisation de la biomasse algale.

Cette étude a été suivie par deux groupes d'analyses (analyses des filtrats et analyses des supports).

L'analyse des filtrats par absorption atomique a la flamme montre que :

- Dans le cas du broyats d'algues, le pourcentage d'élimination du Cd peut atteindre 99,368 % pour un pH=5, m=0,5 g, et la concentration initial $C_0=25$ mg/L et pour le Cu il peut atteindre 97,856 % pour un pH=5,72, m=3 g et $C_0=50$ mg/L.
- Dans le cas du charbon actif, le pourcentage d'élimination du Cd peut atteindre 99,096 % pour un pH=5,94, m=2 g, et la concentration initial $C_0=50$ mg/L et pour le Cu il peut atteindre 99,185 % pour un pH=5,72, m=0,5 g et $C_0=50$ mg/L.

Dans le but de vérifier ces résultats nous avons réalisés des analyses par IR sur les supports en absence et en présence du métal. La bande autour de 3000 cm^{-1} a tendance à diminuer quand il y a une adsorption, elle montre aussi que le cadmium a plus d'affinité avec la *cystoseira* que le cuivre.

Tenant compte des résultats obtenus, nous pouvons confirmé que le charbon actif est un bon adsorbant et on peut dire que la *cystoseira Sedoides* peut constituer un instrument écologique efficace dans la décontamination de l'eau polluée par certains métaux comme le cadmium (II) et le cuivre (II).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Achour S. (2012).** Echange de divers ions métalliques sur des matériaux solides microporeux de type zéolithe, charbon actif et argile naturelle. Thèse de Magister. Université Des Sciences et De la Technologie Houari Boumediene – Alger.
- Ainane T. (2011).** Valorisation de la biomasse algale du Maroc : Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*. Thèse de Doctorat. Faculté des Sciences Ben M'sik Université Hassan II – Casablanca.
- Asnaoui H., Khalis M., Laaziri A., Elbougarrani O. (2014).** Decontamination of a solution of chromium by marine algae (*ulva-lactuca*). IJRAE, 1 : 62 - 67.
- Asnaoui H., Sakout M., Khalis M., Elbougrrani O. (2015).** (Study of the equilibrium of uptake and biosorption of cadmium (II) by algae marine *ulva lactuca*) Etude des équilibres d'absorption et biosorption du cadmium (II) par des algues marines *ulva-lactuca*. J. Mater. Environ. Sci. 6 (7) : 1907-1913.
- Azzoug S. (1995).** Dialyse de Donnan de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG. Thèse de Magister U.S.T.H.B – Alger.
- Barka N. (2008).** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. thèse doctorat. Agadir.
- Bedjil E. (2016).** Contribution à la valorisation des noyaux de dattes et des grignons d'olives comme charbon actif dans l'adsorption des métaux lourds : Essais sur les eaux issues des rejets industriels. Mémoire de Master. Université de Blida1.
- Bekaert E. (2004).** Gestion des chlorures des métaux lourds stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiat silicate. Thèse de Doctorat. Université de Lille- France.
- Belkhouche N.E. (2006).** Extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée des métaux lourds des extractants organophosphorés synthétisés sous irradiation micro-ondes Etude de l'effet synergique. Thèse de Doctorat. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.
- Benadda B. (2002).** Etat de l'art concernant la mesure des émissions et le traitement des métaux dans les fumées cas du cadmium, du mercure et du plomb. LAEPSI Insa de Lyon.
- Benaissa A. (2012).** Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire de Master en chimie. Université Abou Bakr Balkaid – Tlemcen.
- Benbrahim F., Bellil H. (2019).** Adsorption d'un colorant de bleu de méthylène en solution Aqueuse, sur un bio-adsorbant issu de déchet agricole. Mémoire de Master. Université Dr Tahar Moulay-Saida.
- Benhima H., Chiban M., Sinan F., Seta P., Persin M. (2008).** Removal of lead and cadmium ions from aqueous solution by adsorption onto micro-particles of dry plants. colsurfb. 61 : 10 - 6.
- Bensaha S. (2010).** La décontamination des eaux usées sur un support naturel. Thèse de magister. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.
- Bhatnagar A., Sillanpää M. (2010).** Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. Chem. Eng. J. 157: 277–296.
- Bouchakour Moussa A. (2013).** Contribution à l'étude de la biosorption du cuivre sur les grignons d'olives. Mémoire de Master. Université de Saad Dahlab – Blida.
- Bounaas M. (2020).** Rétention de composés organiques toxiques par des biosorbants en batch : Etude expérimentale et modélisation. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas - Setif1.
- Bounafi K. (2020).** Elimination du nickel (II) par un (charbon activé noix de pêche). Mémoire de

Master. Université Mohamed Khider – Biskra.

Bounatiro N., Reguieg A. (2020). Etude du processus d'adsorption du cuivre Cu²⁺ en solution aqueuse sur la poudre de graphite. Mémoire de Master en Génie des Procédés. Université de Saad Dahlab - Blida1.

Brignon J.M., Malherbe L., Soleille S. (2005). Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau – Fiches de données technicoéconomiques. Rapport final, INERIS DRC-MECO-2004

Chinoune K. (2014). Elimination des ions métalliques Cd(II) et Cu(II) en solution aqueuse par une sépiolite naturelle. Thèse de Magister en chimie. Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf – Oran.

Chitour C.E. (2004). Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger.

Crine M. (1993). Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbune de l'eau, N° 561.

Crini G., Morin-Crini N. (2017). Eaux industrielles contaminées - Réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants. Édition PUFC. France.

Debiche Y. (2014). Etude des éléments traces métalliques persistants dans les boues des stations d'épuration à boues activées. Mémoire de Master en Hydraulique. Ecole Nationale Supérieure D'hydraulique Arbaoui Abdellah.

Décret exécutif N°93-160 Du 10 Juillet 2003 règlement les rejets effluent liquides industriels.

Dellache K., Boudjedjou M. (2019). Utilisation des argiles dans la l'élimination des métaux lourds (Plomb). Mémoire de Master. Université Mohamed Seddik Benyahia – Jijel.

Diard P. (1996). Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant. Thèse de Doctorat de l'INSA – Lyon.

Doillon D. (2010). Déterminants moléculaires de la tolérance au zinc des microorganismes eucaryotes. Thèse de Doctorat. Université Henri Poincaré. Nancy-Université.

Dung HuynhT. (2009). Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/ microflore tellurique. Thèse de Doctorat. Université Paris Est – France.

Eckenfelder W.W. (1982). Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles Tec & Doc. Edition 1982.

Elsikaily A., Elnemr A., Khaled A., Abdelwehab O. (2007). Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. Journal of Hazardous Materials. 148.

Essalhi I., Benahcene I. (2020). Adsorption compétitive des métaux. Mémoire de Master. Université 8 Mai 1945 – Guelma.

Fardjaoui N.E. (2018). Synthèse des aluminosilicates de type géopolymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l'adsorption des métaux lourds (Cu(II), Cr(VI)) et des colorants textiles (jaune bezanyl, vert nylomine). Thèse de Doctorat. Université 8 mai 1945 – Guelma.

Gadras C. (2000). Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du Plomb et du Zinc dans le sol et un sédiment en domaine routier. Thèse de Doctorat. Université de Pau et des pays de L'Adour - France.

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

- Gouzy A., Ducos G. (2008).** La connaissance des éléments traces métalliques : un défi pour la gestion de l'environnement. Air Pur N° 75 - Deuxième semestre 2008.
- Hachemi F., Mortad W. (2019).** Elimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot. Mémoire de Master en chimie. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.
- Hamane D. (2005).** Adsorption des ions pb+2 en solutions aqueuses par la bentonite et la sciure de bois d'eucalyptus. Thèse de Magister. Université Des Sciences Et De La Technologie Houari Boumediene – Alger.
- Hamdoudi N.E., Smaili F. (2017).** Etude expérimentale de l'élimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur des déchets naturels (déchets de palmiers dattier). Mémoire de Master en Génie chimique. Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi.
- Henriette Zangué A. (2012).** Adsorption des métaux lourds des eaux usées par les argiles alluviales de l'Extrême-Nord Cameroun. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine – France.
- Jacquot C. (2018).** Vieillesse des bio polymères : étude structurale et fonctionnelle Biopolymers aging : structural and functional study. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- Khaldi C., Boudjelil S. (2020).** Elimination du chrome en milieu aqueux par adsorption sur des matériaux naturels. Mémoire de Master. Université Abderrahmane Mira – Bejaia.
- Khelifi O. (2018).** Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés. Université 8 mai 1945 – Guelma.
- Koller E. (2005).** Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD.
- Li N., Bai R. (2005).** Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. Sep. Purif. Technol. 42 : 237-247.
- Louragini D. (2016).** Élimination du cuivre en solution par la sciure de bois. Mémoire de maîtrise En Génie de L'environnement. École de technologie supérieure – Montréal.
- Martin-Garin A. Simon O. (2004).** Fiche radionucléide : Cadmium 109 et environnement. Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire. Direction de l'environnement et de l'intervention - Service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes.
- Michel E.C. (2012).** Leçons de chimie appliquée à la teinture : 1re à 15e leçon, Volume 1.
- Mouedden K. (2014).** Extraction liquide-solide de l'ion cadmium par la résine Lewatit TP 208. Mémoire de Master. Université Aboubekr Belkaid – Tlemcen.
- Nakib L. (2010).** Mise au point d'une technique d'extraction des éléments traces métalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique. Thèse de Magister. Université Mentouri – Constantine.
- Nordine N. (2018).** Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique. Thèse de Doctorat. Université Djillali Liabes - Sidi Bel Abbès.
- Oussalah C. (2012).** Adsorption du cadmium sur un tensioactif anionique. Thèse de Magister. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene – Alger.
- Péré J.P. (1999).** Techniques spectroscopiques en biochimie analytique : Centre Régionale de Documentation Pédagogique d'Aquitaine, 150p. Biologie et technique.
- Riaz A., Tayyaba Y., Ansari M.S., Syed Moosa H. (2006).** Sorption behaviour of lead (II) ions from aqueous solution onto Haro river sand, Adsorpt. Sci. Technol. 24 : 475 - 486.
- Saifi F.Z., Naimi H. (2019).** Etude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption

des métaux lourds sur des Zéolites Na-Y. Mémoire de Master. Université Kasdi Merbah Ouargla.

Schmidt R. (1999). Comportement des matériaux biologiques : applications en médecine et biotechnologie. Presses polytechniques et Universitaires. Vol 7. Paris.

Schweitzer P.A. (1997). Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineering. Section 1.3. Editions McGraw- Hill. 3^{em} Edition.

Sedira N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Thèse de Magister. Université Mohamed Chérif Massaadia – Souk-Ahras.

Sun L.M., Meunier F. (2007). Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur.

Tizaoui K. (2013). Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes. Thèse de Magister. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.

Tizaoui K. (2019). Elimination des métaux lourds par une argile Marneuse : Application aux traitements des lixiviats des déchets urbains "CET de Saf-Saf ". Thèse de Doctorat. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.

Venus E. (2018). Effet de la toxicité du cuivre et du cadmium sur la physiologie cellulaire de l'algue verte *oocystis polymorpha*. Mémoire de maîtrise en biochimie. Université du Québec – Montréal.

Wauquier J.-P. (1998). Procédés de séparation, le raffinage du pétrole. Editions TECHNIP, vol.2.

Worch E. (2012). Adsorption Technology in Water Treatment. Edition Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Gottingen, Germany.

Zen S. (2016). Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie. Thèse de Doctorat. Université 8 mai 1945 de Guelma.

Zue mve M. (2016). Préparation et caractérisation des charbons actifs obtenus à partir des coques de noix de Coula edulis : Application dans l'élimination en solution aqueuse des cations Mn (II) et Al (III) et des substances humiques. Thèse de Doctorat. Université des Sciences et Techniques de Masuku.

ANNEXES

ANNEXES I

Courbes d'étalonnage (Absorption atomique)

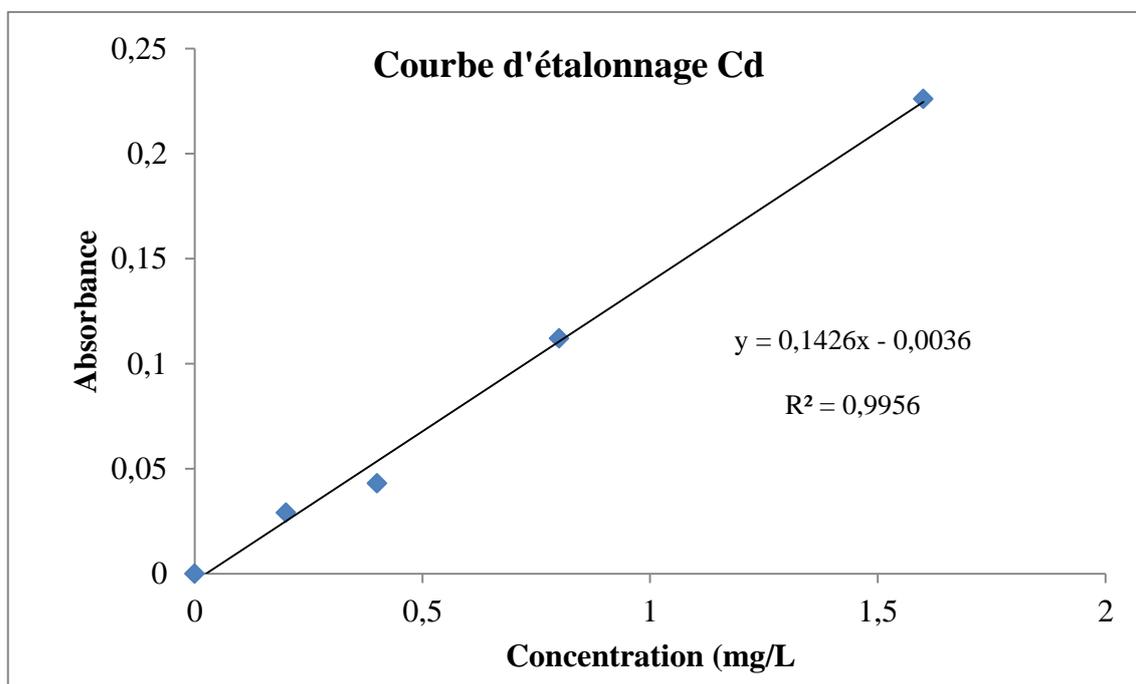


Figure 1: Droite d'étalonnage du cadmium).

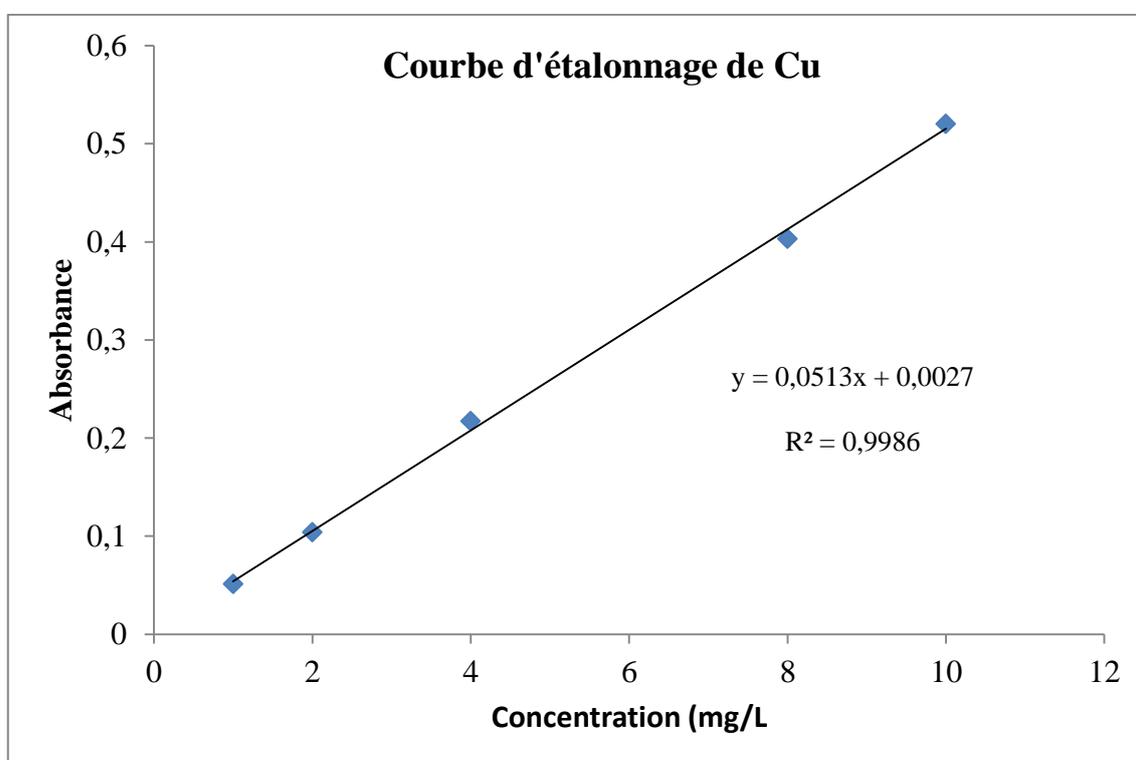


Figure 2: Droite d'étalonnage du cuivre

ANNEXE II

Diagramme potentiel-pH.

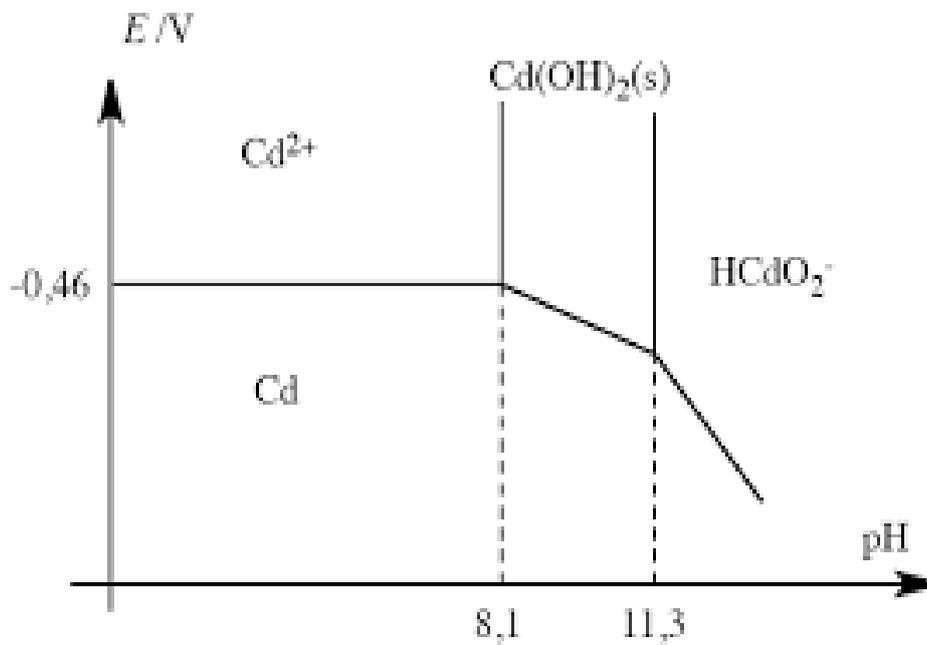
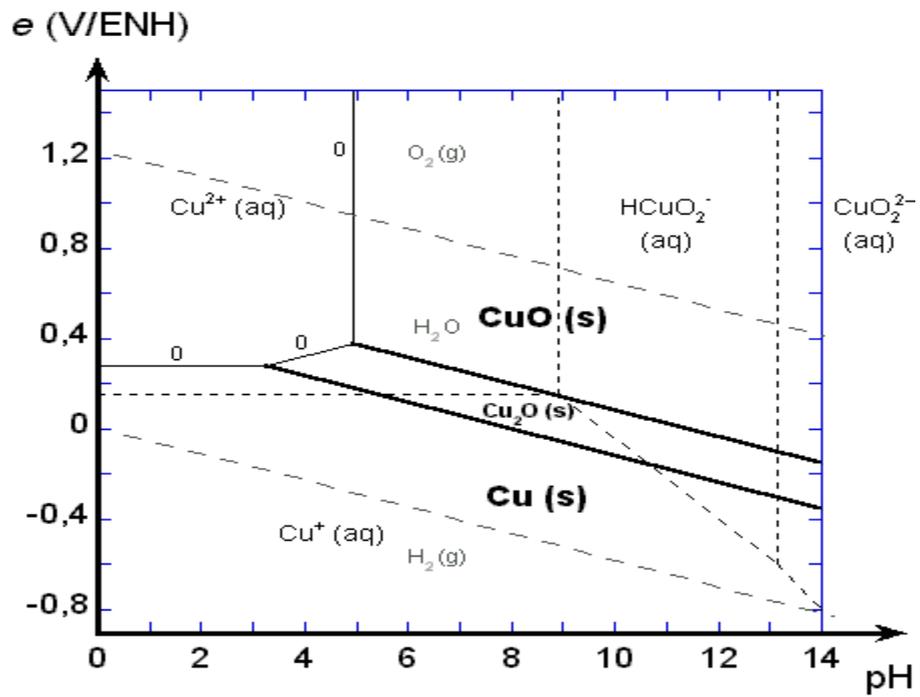


Figure 3 : Diagramme potentiel-pH du cuivre et du cadmium

Résumé

Nombreuses études visent à augmenter l'adsorption des métaux lourds par les plantes pour dépolluer les eaux usées.

Le présent travail a pour objectif d'examiner l'efficacité d'adsorption de Cu(II) et du Cd(II) par une algue marine brune la *cystoseira sedoides* de côtes algérienne et plus précisément ceux de Tizi Ouzou, et à titre comparative sur charbon actif industrielle connu pour son effet adsorbant.

L'effet des paramètres tels que le pH, le temps de contact, la masse d'adsorbant, la température et la concentration initiale du Cu(II) et du Cd (II) a été étudié.

Tenant compte des résultats obtenus, nous pouvons confirmer que le charbon actif est un bon adsorbant et on peut dire que la *cystoseira Sedoides* peut constituer un instrument écologique efficace dans la décontamination de l'eau polluée par certains métaux comme le cadmium (II) et le cuivre (II).

Mots clefs: Cystoseira sédoïdes, charbon actif, adsorption, Cuivre, Cadmium, DRX, IR.

Abstract

Many studies aim to increase the adsorption of heavy metals by plants to clean up wastewater.

The objective of this work is to examine the adsorption efficiency of Cu (II) and Cd (II) by a brown marine algae, *cystoseira sedoides*, from Algerian coasts and more precisely those of Tizi Ouzou, and as a comparison on industrial activated carbon known for its adsorbent effect.

The effect of parameters such as pH, contact time, adsorbent mass, temperature and the initial concentration of Cu (II) and Cd (II) was studied.

Taking into account the results obtained, we can confirm that activated carbon is a good adsorbent and we can say that *cystoseira Sedoides* can constitute an effective ecological instrument in the decontamination of water polluted by certain metals such as cadmium (II) and copper (II).

Keywords: Cystoseira sedoids, activated carbon, adsorption, Copper, Cadmium, DRX, IR.

ملخص

تهدف العديد من الدراسات إلى زيادة امتصاص النباتات للمعادن الثقيلة لتنظيف مياه الصرف الصحي. الهدف من هذا العمل هو فحص كفاءة امتصاص Cu (II) و Cd (II) بواسطة طحالب بحرية بنية اللون، *cystoseira sedoides* من السواحل الجزائرية وبشكل أدق من تيزي وزو، ومقارنة مع الكربون المنشط الصناعي المعروف بتأثيره الممتاز. تمت دراسة تأثير العوامل مثل الأس الهيدروجيني و وقت الاتصال و كتلة الممتزات و درجة الحرارة و التركيز الأولي للنحاس (II) و الكاديوم (II).

مع الأخذ في الاعتبار النتائج التي تم الحصول عليها، يمكننا أن نؤكد أن الكربون المنشط هو مادة ماصة جيدة و يمكننا القول أن *Cystoseira Sedoides* يمكن أن تشكل أداة بيئية فعالة في إزالة تلوث المياه بواسطة معادن معينة مثل الكاديوم (II) والنحاس (II).

الكلمات المفتاحية: Cystoseira sedoids ، الكربون المنشط ، إمتصاص ، النحاس ، الكاديوم ، DRX ، IR.