

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'environnement

Intitulé du mémoire

**Etude de la Biosorption du Plomb ou/et du
Cadmium par la poudre de la Plante Aquatique
*Lemna gibba***

Présenté par :

Meddour Mohamed Redha

Devant le jury composé de :

A. AOUABED	Professeur, U. BLIDA 1	Président
Z. CHEURFA	Maitre de conférences B, U. BLIDA 1	Examinatrice
A. AGGOUN	Maitre de conférences B, U. BLIDA 1	Encadreur
Z. BENMAAMAR	Professeur, U. BLIDA 1	Co-Encadreur

Année universitaire 2020/2021



Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Génie Chimique (**LGC**) du département de génie des procédés faculté de technologie à l'Université Saad Dahleb de Blida.

Au terme de ce travail j'aimerais rendre hommage à tous ceux qui de loin ou de près m'ont apporté leurs encouragements.

Ainsi, je tiens à exprimer en premier lieu, ma profonde gratitude envers mon encadreur **Madame Amele AGGOUN**, Maître de conférences B, à l'université de Blida 1, pour sa disponibilité, l'apport de son aide matérielle et morale, ses qualités humaines, ses encouragements, pour avoir pris le temps de lire, d'évaluer et corriger ce travail, pour la confiance qu'elle m'a accordée. J'ai profité pendant longtemps de son savoir-faire dont j'ai pu bénéficier au cours de nombreuses discussions. J'aimerais aussi la remercier pour l'autonomie qu'elle m'a accordée, et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail sans lesquels ce mémoire n'aurait pas été achevé.

Je voudrais ensuite témoigner ma reconnaissance à **Monsieur Zoubir BENMAAMAR** Professeur à l'Université de Blida 1, et directeur du laboratoire de physique fondamentale et appliquée (**FUNDAPL**), qui a assuré la continuité de l'encadrement de ce mémoire et de m'avoir orienté sur ce passionnant sujet de la biosorption. Je le remercie pour tous les efforts qu'il a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste travail, ses encouragements et ses conseils.

Je remercie ensuite l'ensemble des membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention mon travail : **Pr. A. AOUABED** d'avoir présider le jury, **Madame Z. CHEURFA** pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie aussi tout le personnel du laboratoire (**FUNDAPL**), spécialement **Madame Zahra**, ingénieur du laboratoire.

Mes remerciements s'adressent à **Monsieur Hocine BOUTOUMI**, Professeur à l'Université de Blida 1, et directeur du laboratoire de Génie Chimique (**LGC**) de m'avoir accueilli dans son laboratoire, me permettant de bénéficier de l'appareillage nécessaire à la réalisation de mes expériences, pour avoir aussi pris le temps de répondre à toutes mes questions. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Je remercie aussi toute l'équipe sympathique du laboratoire (**LGC**) à leur tête : **Monsieur Nabil AIT BENHAMOU** et **Madame Karima MOUSSAOUI**.

Je n'oublierai certainement pas de remercier vivement tous les techniciens et ingénieurs du département de Génie des Procédés de l'Université de Blida 1, pour leur collaboration et leur disponibilité, sans oublier, Monsieur Tahar, Monsieur Raouf, Monsieur Rachid, Madame Nawel et Madame Cherifa.

Enfin, Je me ferais un agréable devoir de remercier **Monsieur Ahcene AGGOUN**, ingénieur de process à **SONATRACH** qui m'a permis d'effectuer les analyses indispensables à cette recherche, et d'avoir fait des efforts et de nombreux aller et retour pour s'assurer du bien-être de mes échantillons. Je tiens aussi à exprimer mes vifs remerciements envers **Madame Fatiha ALOUACHE**, ingénieur de laboratoire à **SONATRACH**, qui n'a pas ménagé ses efforts pour analyser le nombre important de mes échantillons.



Merci du fond du cœur



Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail à mes parents, à qui je dois tout ce qui fait ce que je suis aujourd'hui, pour leur patience, leur encouragement, leur soutien morale et matériel, d'avoir toujours cru en moi et surtout de m'avoir donné tout leur amour sans se lasser.

A mon frère : **Abderrahim**

A ma sœur : **Meriem**

A mon grand-père : **K. Guezati** pour son chaleureux soutien, ses conseils et pour sa générosité, ainsi qu'à l'ensemble des membres de ma famille.

A tous mes collègues de la promo M2 GPE (2019/2021) qui ont fait que j'en garderais que de bons souvenirs de mes années à l'université surtout : **Amine, Madjid, Hanane, Riadh, Sarah**

A mes deux anciens collègues que je n'oublierai jamais : **Mouloud et Lotfi**

Tous mes frères et sœurs de mon association musicale EL Djenadia : **Sidali** (Scholes), **Oussama** (Bruno), **Lamine** (Errouji), **Kaouthar** (Kouki), **Hamida, Insaf, Mohamed Houcine, Nassim**, ainsi que tonton **Samir** et tonton **Abdelkader**.

A mon très cher ami : **Houcine Ouadda**

Aux nouvelles et merveilleuses amitiés qui sont nés au cours de cette année. A leur tête : **Adel, Abdelfattah, Ihab, Amine, Hamida, Sarah, Nassima**

Sans oublier mon ami **Atef**, et tous ceux qui me sont chers, qui occupent une place dans mon cœur, et à toutes personnes ayant contribué de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Redha



RESUME

Au cours de ces dernières années, un intérêt particulier est réservé au développement des systèmes de dépollution, telle que la biosorption qui se base sur l'utilisation des biomatériaux tels que les déchets végétaux et les plantes aquatiques.

Le présent travail a pour objectif d'étudier la possibilité d'utilisation des biomatériaux à savoir la lentille d'eau (*Lemna gibba*), une plante aquatique autochtone Algérienne, pour le traitement des systèmes aquatique chargées en polluants métalliques tels que le plomb et le cadmium. La plante aquatique (*Lemna gibba*) a été utilisé sous forme de poudre, pour étudier sa capacité de biosorption vis-à-vis du plomb (Pb) et du cadmium (Cd), individuellement, ou leur mélange.

En premier lieu, une caractérisation du biosorbant, l'une structurale par la fluorescence X et l'autre spectrale par infra rouge à transformée de Fourier du biosorbant ont été effectuées.

En deuxième lieu, l'étude de la biosorption de Pb et Cd a été menée. Pour ce faire, l'effet du temps de contact, de la concentration initiale des contaminants et la dose du biosorbant sur le phénomène de la biosorption a été déterminé.

Pour l'ensemble des essais réalisés, les résultats obtenus ont montré que les pourcentages de rétention de Pb varient entre 73,82% et 90% et Ceux de Cd sont compris entre 54%-90%.

La cinétique de biosorption a été vérifiée en testant plusieurs modèles cinétiques afin de déterminer le mécanisme de biosorption. Il a été déterminé que le système de biosorption suit incontestablement une loi cinétique d'ordre 1 pour le Pb 1mg/L et le mélange Cd+Pb à 0.1mg/L en tenant compte de la valeur du coefficient de corrélation R^2 qui est supérieur à 0.90.

Les formes linéaires des isothermes de Freundlich et Langmuir ont été appliquées, et il a été conclu que le modèle de Langmuir a donné une meilleure adéquation aux résultats expérimentaux selon les analyses statistiques.

Mots clés : biosorption, *Lemna gibba*, biosorbant, cinétique, isothermes, métaux lourds.

ABSTRACT

In recent years, a particular interest has been reserved in the development of pollution control systems, among these techniques; biosorption, which is based on the use of biomaterials such as plant waste and aquatic plants.

The objective of this study is to investigate the possibility of using biomaterials, namely; duckweed (*Lemna gibba*) an indigenous Algerian aquatic plant, for the treatment of aquatic systems loaded with metallic pollutants such as Lead (Pb) and Cadmium (Cd). The aquatic plant (*Lemna gibba*) was used in a dry form, to study its biosorption activity in the treatment of a solution of lead and cadmium or their mixture.

First, a characterization of the biosorbent was performed, one structural by X-ray fluorescence and the other spectral by infrared Fourier transform.

Second, the study of the biosorption of Pb and Cd was carried out. To do this, the effect of the contact time, the initial concentration of contaminants and the dose of the biosorbent on the phenomenon of biosorption was determined.

For all the tests carried out, the results obtained have shown that the retention percentages of Pb vary between 73.82% and 90% and those of Cd are between 54% -90%.

The biosorption kinetics were verified by testing several kinetic models to determine the mechanism of biosorption. It was determined that the biosorption system undoubtedly follows a kinetic law of order 1 for the Pb 1mg/L and the Cd+Pb mixture at 0.1mg/L taking into account the value of the correlation coefficient R^2 which is greater than 0.90.

The linear forms of the Freundlich and Langmuir isotherms were applied, and it was concluded that the Langmuir model gave a better fit to the experimental results according to the statistical analyzes.

Keywords: biosorption, *Lemna Gibba*, biosorbent, kinetics, isotherms, heavy metals.

ملخص

في السنوات الأخيرة ، اشارت الابحاث العلمية اهتمام خاص في تطوير أنظمة التحكم في التلوث ، من بين هذه التقنيات ، الامتصاص الحيوي ، الذي يعتمد على استخدام المواد الحيوية مثل نفايات النباتات والنباتات المائية

الهدف من هذه الدراسة هو إمكانية استخدام المواد الحيوية ، التي تتمثل في: طحلب البط (ليمنا جييا) نبات مائي جزائري محلي ، لمعالجة النظم المائية المحملة بالملوثات المعدنية مثل الرصاص والكاديوم. تم استخدام النبات المائي (ليمنا جييا) على شكل مسحوق ، مع هجوم كيميائي ، بدون كربنة ، لدراسة نشاطه الحيوي في معالجة محلول الرصاص والكاديوم أو خليطهما

أثبتت التجربة أن توصيف مادة الامتصاص الخاصة بنا أمر ضروري. لذلك تم إجراء مجموعة كاملة من التحليلات الفيزيائية والكيميائية ، بما في ذلك: تحليل حجم الجسيمات ، ومضان الأشعة السينية اكس ، وتحويل فوربييه للأشعة تحت الحمراء

تمت دراسة امتصاص محاليل الرصاص و الكاديوم في نظام متقطع. تمت دراسة تأثير جرعة الامتصاص الحيوي والتركيز الأولي للخليط ووقت التلامس على ظاهرة الامتصاص الحيوي

تم التحقق من حركية الامتصاص باختبار عدة نماذج حركية لتحديد آلية الامتصاص الحيوي. تم تحديد أن نظام الامتصاص الحيوي يتبع بلا شك القانون الحركي من الرتبة 1 مع الأخذ في الاعتبار قيمة معامل الارتباط (R^2) الذي كان أكبر من 0,95

تم تطبيق الأشكال الخطية لمتساويات (فرونديتش) و (لونجمير) على بيانات الامتصاص الحيوي ، وتم التوصل إلى أن نموذج (لونجمير) أعطى أفضل نتائج وفقاً للتحليلات الإحصائية

في النهاية ، اتضح أن النبات المائي (ليمنا جييا) يمكن استخدامه كبديل ماص حيوي منخفض التكلفة لإزالة أيونات الرصاص والكاديوم من المحاليل المائية ، عندما يتم توفير الظروف المناسبة

الكلمات المفتاحية: الامتصاص الحيوي ، ليمنا جييا ، مادة ماصة ، الخواص الحركية ، متساوي الحرارة ، المعادن الثقيلة

SOMMAIRE

Remerciement

Dédicaces

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures et graphiques

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE.....1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : LES METAUX LOURDS ET L'ENVIRONNEMENT

1.	Généralités	3
1.1.	Définitions des métaux lourds	3
1.2.	Sources des métaux lourds	4
1.2.1.	Sources d'origines naturelles	4
1.2.2.	Sources d'origines anthropiques	4
1.3.	Devenir des métaux lourds dans le milieu aquatique	6
1.4.	Principaux métaux étudiés	7
1.4.1.	Le cadmium	7
1.4.2.	Le plomb	9
1.5.	Méthodes d'élimination des métaux lourds	12

CHAPITRE 2 : LA BIOSORPTION

2.1.	Introduction	14
2.2.	Définition et applications de la biosorption	14
2.2.1.	Les éléments biosorbés	17
2.3.	Les biosorbants	17
2.3.1.	Les algues	18
2.3.2.	Les lentilles d'eau	19
2.3.2.1.	<i>Lemna gibba</i>	21
2.4.	Paramètres influençant la biosorption	23

2.5.	La cinétique de biosorption	23
2.5.1.	Modèle pseudo-premier-ordre (Modèle de Lagergren)	24
2.5.2.	Modèle pseudo-second-ordre	24
2.6.	L'isotherme de biosorption	25
2.6.1.	Modèle de Langmuir	26
2.6.2.	Model de Freundlich	28

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES

3.1.	Introduction	29
3.2.	Matériels	29
3.3.	Préparation du biosorbant	29
3.3.1.	Echantillonnage de la plante	29
3.3.2.	Lavage de la plante fraiche	31
3.3.3.	Calcul de la teneur en humidité de la plante	32
3.3.4.	Prétraitement physique	32
3.3.5.	Prétraitement chimique de la poudre	32
3.4.	Préparation des solutions contaminées	34
3.5.	Tests de rétention des contaminants par la poudre de la plante <i>Lemna gibba</i> séchée	35
3.5.1.	Etude cinétique	35
3.5.2.	Isotherme de retentions	37
3.6.	Caractérisation structurale	38
3.6.1.	Analyse par Spectroscopie infra-rouge a transformé de Fourier (IRTF)	38
3.6.2.	Analyse spectrométrique de fluorescence X (XRF)	39
3.7.	Analyse d'absorption atomique	40

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSION

4.1.	Introduction	41
4.2.	Caractérisation structurale et spectrale de la poudre de <i>Lemna gibba</i>	41
4.2.1.	Analyse par fluorescence X	41
4.2.2.	Analyse par infrarouge (IRTF)	42
4.3.	Tests de rétention du plomb et du cadmium par <i>Lemna gibba</i> poudre	47
4.3.1.	Les cinétiques de la rétention	47

4.3.2. Modélisation de la cinétique de la biosorption	53
4.3.3. Effet de la masse du biosorbant	57
4.4. Isotherme de biosorption	59
4.4.1. Modélisation des isothermes	59
4.4.1.1. Modèle de Langmuir	59
4.4.1.2. Modèle de Freundlich	61
CONCLUSION GENERALE	64

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

APPENDICE

LISTE DES FIGURES ET GRAPHIQUES

Figure 2.1 : Schéma du principe de la biosorption	16
Figure 2.2 : Photographie de <i>Lemna gibba</i>	20
Figure 2.3 : Photographie de <i>Lemna minor</i>	20
Figure 2.4 : Description de <i>Lemna gibba</i>	22
Figure 2.5 : <i>Lemna gibba</i> en croissance rapide	22
Figure 2.6 : Classification des isothermes de biosorption	25
Figure 2.7 : Exemple d'isotherme de biosorption de Langmuir et sa linéarisation.....	27
Figure 2.8 : A : isotherme linéaire ; B : isotherme de Freundlich ; C : isotherme de Langmuir	28
Figure 3.1 : Carte du site d'échantillonnage	30
Figure 3.2 : Site de Benhamdan	30
Figure 3.3 : Lavage et séchage de la plante aquatique <i>Lemna gibba</i>	31
Figure 3.4 : Plante séché après 3 jours dans l'étuve à 55°C	31
Figure 3.5 : Plante broyé et tamisé	32
Figure 3.6 : Photo microscopique de la poudre sèche avant lavage chimique	32
Figure 3.7 : Dispositif de filtration par gravitation de la plante	33
Figure 3.8 : Poudre avant et après lavage chimique	33
Figure 3.9 : Photo microscopique de la poudre sèche après lavage chimique	34
Figure 3.10 : flacons en verre sombre de 250 ml	35
Figure 3.11 : Dispositif de filtration	36
Figure 3.12 : Appareil de type SHIMADZU FTIR 8900	38
Figure 3.13 : Dispositif expérimentale de la (EDXRF)	39
Figure 3.14 : dispositif expérimental de l'adsorption atomique ICP-OES	40
Figure 4.1 : Spectres IRTF de (A) : poudre séchée de <i>Lemna gibba</i> avant le traitement chimique ; (B) : poudre séchée de <i>Lemna gibba</i> après le traitement chimique	43
Figure 4.2 : Spectres IRTF de la poudre de <i>Lemna gibba</i> séchée après biosorption de Pb de concentration (A) 0,1mg/L (B) 1mg/L.....	44
Figure 4.3 : Spectres IRTF de la poudre de <i>Lemna gibba</i> séchée après biosorption de Cd de concentration (A) 0,1mg/L (B) 1mg/L.....	45
Figure 4.4 : Spectres IRTF de la poudre de <i>Lemna gibba</i> séchée après biosorption du mélange Pb+Cd de concentration chacun (A) 0,1mg/L (B) 1mg/l	45

Figure 4.5 : Pourcentages de rétention (R%) de Pb par la poudre de <i>Lemna gibba</i> en fonction du temps	49
Figure 4.6 : Pourcentages de rétention (R%) de Cd par la poudre de <i>Lemna gibba</i> en fonction du temps	49
Figure 4.7 : Pourcentages de rétention (R%) de Cd +Pb (0.1mg/L) par la poudre de <i>Lemna gibba</i> en fonction du temps	49
Figure 4.8 : Pourcentages de rétention (R%) de Cd +Pb (1mg/L) par la poudre de <i>Lemna gibba</i> en fonction du temps	50
Figure 4.9 : Quantité de Pb adsorbée par la poudre de <i>Lemna gibba</i> en fonction du temps.....	50
Figure 4.10 : Quantité de Cd adsorbée par la poudre de <i>Lemna gibba</i> en fonction du temps	50
Figure 4.11 : Quantités adsorbées de Pb+Cd à 0.1 mg/l en fonction du temps	51
Figure 4.12 : Quantités adsorbées de Pb+Cd à 1 mg/L en fonction du temps	51
Figure 4.13 : Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à la biosorption de Pb par la poudre de <i>L. gibba</i> à (A) 0.1mg/l (B)1mg/L	53
Figure 4.14 : Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à la biosorption de Cd par la poudre de <i>L. gibba</i> à (A) 0.1mg/l (B)1mg/L	53
Figure 4.15 : Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à la biosorption de (A) Pb et (B) Cd dans le mélange (0,1mg/L) par la poudre de <i>L. gibba</i>	54
Figure 4.16 : Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à la biosorption de (A) Pb et (B) Cd dans le mélange (1mg/L) par la poudre de <i>L. gibba</i>	54
Figure 4.17 : Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à la biosorption de Pb par la poudre de <i>L. gibba</i> à (A) 0.1mg/l (B)1mg/L	55
Figure 4.18 : Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à la biosorption de Cd par la poudre de <i>L. gibba</i> à (A) 0.1mg/l (B)1mg/L	55
Figure 4.19 : Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à la biosorption de (A) Pb et (B) Cd dans le mélange (0,1mg/L) par la poudre de <i>L. gibba</i>	56
Figure 4.20 : Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à la biosorption de (A) Pb et (B) Cd dans le mélange (1mg/L) par la poudre de <i>L. gibba</i>	56
Figure 4.21 : Effet de la masse du biosorbant sur l'élimination de Pb	58
Figure 4.22 : Effet de la masse du biosorbant sur l'élimination de Cd	58
Figure 4.23 : Effet de la masse du biosorbant sur l'élimination de Pb et Cd dans le mélange Pb+Cd (A) 0.1mg/L (B) 1mg/L	58

Figure 4.24 : Isotherme biosorption de Langmuir relative à Pb (A) 0,1mg/L (B) 1mg/L.....	59
Figure 4.25 : Isotherme de biosorption de Langmuir relative à Cd (A) 0,1mg/L (B) 1mg/L.....	59
Figure 4.26 : Isotherme de biosorption de Langmuir relative au mélange Pb+Cd (0.1mg/L chacun) (A) Pb (B) Cd	60
Figure 4.27 : Isotherme de biosorption de Langmuir relative au mélange Pb+Cd (1mg/L chacun) (A) Pb (B) Cd	60
Figure 4.28 : Isotherme de biosorption de Freundlich relative à Pb (A) 0,1mg/L (B) 1mg/L.....	61
Figure 4.29 : Isotherme de biosorption de Freundlich relative à Cd (A) 0,1mg/L (B) 1mg/L.....	61
Figure 4.30 : Isotherme de biosorption de Freundlich relative au mélange Pb+Cd (0.1mg/L chacun) (A) Pb (B) Cd	62
Figure 4.31 : Isotherme de biosorption de Freundlich relative au mélange Pb+Cd (1mg/L chacun) (A) Pb (B) Cd	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement...	5
Tableau 1.2 : Formes de quelques métaux dans les eaux.....	6
Tableau 1.3 : Evaluation des émissions atmosphériques de cadmium (tonnes) en France.....	7
Tableau 1.4 : Origine des émissions du cadmium (toutes activités) tonnes.....	8
Tableau 1.5 : Evaluation des émissions atmosphériques du plomb (tonnes) en France.....	10
Tableau 1.6 : Origine des émissions du plomb (toutes activités).....	10
Tableau 1.7 : Principaux procédés existants et émergents pour l'élimination des métaux lourds.....	12
Tableau 2.1 : La comparaison entre la biosorption et le processus de bioaccumulation.....	15
Tableau 2.2 : Comparaison de diverses études de la littérature sur l'élimination des métaux lourds par biosorption.....	19
Tableau 2.3 : Caractéristique de différentes espèces de lentille d'eau.....	20
Tableau 4.1 : Composition chimique de <i>Lemna gibba</i> avant lavage chimique.....	42
Tableau 4.2 : Composition chimique de <i>Lemna gibba</i> après lavage chimique.....	42
Tableau 4.3 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo- premier ordre.....	54
Tableau 4.4 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo- second ordre.....	56
Tableau 4.5 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir.....	61
Tableau 4.6 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich.....	63

LISTE DES ABREVIATIONS

°C : Degré Celsius
1/n : Le processus de biosorption
Abs : Absorbance
AFNOR : Association Française de Normalisation
As : Arsenic
Av-JC : Avant Jésus Christ
Be : Béryllium
C₀ : Concentration initiale de polluant dans la solution en (mg/l)
CA : Charbon Actif
Cd (II) : Cadmium divalent
Cd : Cadmium
CdSO₄ : Sulfate de cadmium
C_e : Concentration à l'équilibre de polluant dans la solution en (mg/l)
cm : Centimètre
Cu (II) : Cuivre divalent
Cu : Cuivre
d : Diamètre
E° : Est
EPA : Agence de Protection de l'Environnement (Environmental Protection Agency)
Eq : Equation
ETM : Eléments trace métalliques
Fe : Fer
g : Gramme
H% : Taux d'humidité
HCl : Acide hydrochlorique
Hg : Mercure
IARC : International agency for research on cancer
ICP-OES : Spectrométrie d'absorption atomique par torche plasma
IR-TF : Infra Rouge à Transformée de Fourier.
j : Jours
K : Constante d'équilibre d'adsorption
K₁ : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (l.min⁻¹).
KBr : Bromure de potassium
Kd : Constante de dissociation de l'équilibre d'adsorption
KF : Constante relative à la capacité d'adsorption
Kg : Kilogramme
K_L : Constante isotherme de Langmuir
K_m : Kilomètre
L. gibba : *Lemna gibba*
Ln : Logarithme népérien
Log : Logarithme décimal
m : Masse
M.F : Matière fraîche.
m³ : Mètre cube
mg : Milligramme.
mg.g⁻¹ : Milligramme par gramme
mg.L⁻¹ : Milligramme par litre.
mm : Millimètre

mmol. L⁻¹ : Millimole par litre
ms : Matière sèche
N° : Nord
Ni : Nickel
OMS : Organisation Mondiale de Santé.
Pb (II) : Plomb divalent
Pb (NO₃)₂ : Nitrate de plomb
Pb : Plomb
pH : Potentiel hydrogène
q_{ads} : Quantité des polluants adsorbés
q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g)
q_{max} : Quantité maximale adsorbée en (mg/g)
q_t : La quantité biosorbés a l'instant t
R% : Pourcentage de retention
R² : Coeff de corrélation
RL : Constante d'équilibre de Langmuir
SAA : Spectroscopie d'Absorption Atomique.
Se : Sélénium
T : Température
t : Temps
t.min⁻¹ : Tours par minute
Te : Tellure
V : Volume de la solution (l).
XRF : La spectrométrie de fluorescence X
Zn (II) : Zinc divalent
Zn : Zinc
µg : Microgramme

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les micropolluants présents dans l'environnement ont des origines très variées. Leur impact potentiel sur les différents écosystèmes dépend fortement de leurs interactions avec le milieu environnant [1].

Les principales sources de ces micropolluants sont le résultat de l'urbanisation, des processus démographiques et du développement des activités industrielles et agricoles au cours des trois derniers siècles.

Parmi les différents types de pollution (organique et/ou minérale), la pollution causée par les métaux lourds ou éléments traces métalliques (ETM) est un problème crucial [2]. Ces éléments existent naturellement dans l'environnement mais à l'état de traces [3].

Les métaux lourds, par nature non biodégradables, présentent une forte écotoxicité et pourraient être impliqués dans de nombreuses pathologies. Les éléments métalliques tels que le plomb (Pb) et le cadmium (Cd), souvent présents dans les effluents industriels, sont très toxiques pour la santé humaine, et pour les organismes vivants dans les systèmes aquatiques [4].

Le cadmium est utilisé dans une multitude d'industries, principalement la galvanoplastie, la fabrication des batteries et des piles, l'industrie nucléaire et la fabrication des composés chimiques. Il a été surtout utilisé comme stabilisants dans les matières plastiques, et plus récemment, dans la conversion de l'énergie solaire [5].

Une exposition prolongée du cadmium chez l'homme peut induire une atteinte rénale, une fragilité osseuse, des effets sur l'appareil respiratoire, des troubles de la reproduction ainsi qu'un risque accru de cancer. Il est aussi suspecté d'entraîner des effets sur le foie, le sang et le système immunitaire [6].

Les principales sources de contaminations par le plomb sont : l'exploitation minière, la métallurgie, et dans certains pays, l'usage des peintures, de l'essence et du carburant pour l'aviation. Plus des trois-quarts de la consommation mondiale de plomb est issue de la fabrication des batteries plomb-acide pour véhicules motorisés [7].

De nombreuses technologies ont été développées pour la décontamination des métaux lourds. Les procédés traditionnels de traitement comprennent la précipitation,

échange d'ions, filtration membranaire, oxydation / réduction, la sédimentation, et des techniques électrochimiques. Cependant, ces méthodes possèdent un coût de fonctionnement élevé, une faible efficacité d'élimination à faible concentration, et produisent des boues toxiques qui nécessitent un traitement supplémentaire. Tous ces aspects ont orienté la recherche vers d'autres méthodes économiques alternatives pour le traitement des eaux usées.

Au cours de ces dernières années, de nombreuses approches ont été étudiées pour le développement de technologies moins coûteuses et plus efficaces, à la fois pour diminuer la quantité d'eaux usées produites et d'améliorer la qualité des effluents traités en utilisant des biomatériaux.

La disponibilité de la plante aquatique *Lemna gibba* en grande quantité en Algérie, nous a motivé à la valoriser comme biosorbant naturel en la transformant en poudre.

Ce travail présente un double aspect environnemental : d'une part une valorisation d'un produit naturel et d'autre part, l'étude de son efficacité dans l'élimination des polluants métallique à savoir le plomb (II) et le cadmium (II).

L'objectif de notre étude vise à optimiser un outil de dépollution des eaux usées polluées par les métaux lourds par un procédé économique et efficace (biosorption) en utilisant la poudre d'une plante aquatique séchée.

Notre mémoire est structuré comme suit :

Une synthèse bibliographique permettant d'évoquer les connaissances de bases, sur les métaux lourds et leurs impacts sur l'environnement, ainsi que sur la biosorption.

Une étude expérimentale est constituée de deux parties :

- La première concerne la caractérisation, structurale et spectrale de la poudre de la plante séchée pour mettre en évidence son caractère biosorbant.
- La deuxième partie est consacrée à l'utilisation de la poudre de la plante aquatique (*Lemna gibba*) pour le traitement d'une solution constituée de deux métaux lourds qui sont le plomb et le cadmium (individuellement ou en mélange), sous différentes conditions expérimentales, telles que : le temps de biosorption, la concentration initiale des ions métalliques et la dose du biosorbant.

**SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE**

CHAPITRE 1 LES METAUX LOURDS ET L'ENVIRONNEMENT

1. Généralités

1.1. Définitions des métaux lourds

Les métaux lourds sont définis par certains auteurs comme des éléments métalliques ayant une masse volumique minimale de 4000 à 5000 kg/m³. D'autres, les définissent comme étant les éléments métalliques compris entre le cuivre et le plomb dans le tableau périodique (excluant ainsi le fer et le chrome) [8,9].

La figure en **APPENDICE A** présente le tableau périodique des éléments chimiques selon Mendeleïev. Le cadre en gras regroupe les éléments considérés comme métaux lourds, et sont marqués en grisé les éléments considérés comme toxiques dans divers documents (arrêtés, directives européennes, conventions internationales). A partir de cette représentation, il ressort également que plusieurs éléments toxiques n'appartiennent pas à la famille des métaux lourds. Certains de ces éléments possèdent des densités moyennes (métalloïdes : As, Se et Te) et même faible (Be) [10].

D'un point de vue biologique, on distingue deux types de métaux lourds, en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques :

- i. 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 [11]. 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) [12].
- ii. Les métaux toxiques :** ont un caractère polluant avec des effets toxiques 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).

Les métaux lourds sont aussi connus comme éléments trace métalliques (ETM). Cette nomination a pour raison le fait qu'ils se trouvent en faibles concentrations dans la croûte terrestre. Toutefois, des facteurs anthropiques comme l'activité minière, peuvent générer une augmentation considérable des concentrations en métaux dans les eaux et dans les sédiments de la région affectée, alors dans ce cas, ces éléments peuvent être considérés comme des éléments majeurs dans le milieu étudié [13].

1.2. Sources des métaux lourds

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement soit naturellement ; concentration naturelle d'une substance dans un horizon de sol, résultant de l'évolution géologique et pédologique, ou une origine anthropique issu d'apports exogènes provient essentiellement de l'activité humaine où l'on parlera de contamination et de pollution apportée notamment par l'activité industrielle, les moyens de transport, les déchets, les boues et les pesticides [14,15].

1.2.1. Sources d'origines naturelles :

Dans l'environnement, les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océanique. Les gisements naturels deviennent des sources de contamination 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.

1.2.2. Sources d'origines anthropiques :

Les sources anthropiques sont les suivantes :

- Effluents d'extractions minières ;
- Effluents industriels ;
- Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains ;
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides ;
- Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides ;
- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles ;
- Activités pétrochimiques ;

Tableau 1.1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [16].

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

Dans certains pays africains, les activités minières sont à l'origine d'importants apports de métaux lourds dans l'environnement ; citons par exemple le mercure en Algérie, l'arsenic en Namibie et en Afrique du Sud, l'étain au Nigéria et au Zaïre, et le cuivre en Zambie.

1.3. Devenir des métaux lourds dans le milieu aquatique

La répartition des métaux lourds dans l'environnement aquatique se fait entre différents compartiments de cet environnement.

En d'autres termes le devenir des éléments traces dépend de leurs natures et de leurs propriétés, ainsi que des paramètres physico-chimiques du milieu qui conditionnent leur répartition sous ses différentes formes [17].

Les compartiments se subdivisent en phase stationnaire qui implique les sédiments et la phase circulante qui concerne les fractions particulaires et dissoutes des métaux lourds.

En outre, la répartition et la distribution des métaux dans le milieu aquatique sont caractérisées par la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption [17].

Tableau 1.2 : Formes de quelques métaux dans les eaux [18].

Métaux lourds	Symbole chimique	Forme des métaux dans les eaux	
Cadmium	Cd	Cd en suspension	
		Cd dissous	Sous forme ionique
			Sous forme complexe
Plomb	Pb	Pb en suspension (phosphate, carbonate, hydroxyde sulfure)	
		Pb dissous Pb^{2+}	
Cuivre	Cu	Cu en suspension	
		Cu dissous	Sous forme ionique Cu^{2+} essentiellement mais possibilité de Cu^+

1.4. Principaux métaux étudiés

Nous avons choisi d'étudier deux métaux traces le plomb (II) et le cadmium (II), à cause de leur grande toxicité, de l'abondance des études sur leur cycle biogéochimique et en raison de leur présence sur les listes prioritaires de suivi de la contamination dans les cours d'eau et les eaux marines.

1.4.1. Le Cadmium

❖ Effet du cadmium sur l'environnement

Le cadmium n'existe pas à l'état natif. Le cadmium est présent dans presque tous les minerais de zinc et est obtenu industriellement comme sous-produit de la métallurgie du zinc. La production d'une tonne de zinc s'accompagne obligatoirement de celle de 3 à 4 kg de cadmium.

Le cadmium ne se dégrade pas dans l'environnement, mais des processus physiques et chimiques peuvent modifier sa mobilité, sa biodisponibilité et son temps de séjour dans différents milieux. Dans ce sens, l'activité humaine peut en changer la répartition, la complexation chimique et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion. Les activités humaines entraînent des rejets de cadmium, dans l'air, le sol et l'eau [13].

❖ Les émissions du cadmium dans l'atmosphère

Les émissions de cadmium sont relativement stables. La légère baisse constatée dans la première moitié des années 90 a été compensée par une légère hausse dans la seconde moitié. Le traitement des ordures ménagères est le premier secteur responsable des émissions de cadmium.

Tableau 1.3 : Evaluation des émissions atmosphériques de cadmium (tonnes) en France [19].

Année	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	2002
Emission (Tonnes)	15,7	16,1	15,4	14,7	14,2	13,4	13,6	13,8	14	14,1

Tableau 1.4 : Origine des émissions du cadmium (toutes activités) tonnes [19].

Origine des émissions (Toutes activités) tonnes				
Année	1990	1994	1998	2002
Industries	13,8	12,2	12	12,1
Métaux	6,4	5,1	5,6	-
Traitement déchets	5,7	5,6	4,7	-
Autres	1,9	2	2	2
TOTAL	15,7	14,2	14	14,1

❖ Le Cadmium et le vivant

Le cadmium (Cd) est un métal non essentiel pour les organismes vivants. Sa toxicité est un phénomène avéré chez la plupart des êtres vivants dont l'homme car le cadmium est classé comme agent cancérigène et génotoxique de groupe 1 par « *International agency for research on cancer* » ou IARC [20].

• **Chez L'homme** [13].

Pour l'homme, les deux principales voies de contamination sont l'inhalation et l'ingestion. Par voie pulmonaire, une partie du cadmium se dépose dans le système respiratoire. Les sels de cadmium sont les plus solubles. Les chlorures et les oxydes sont absorbés à 90% et les sulfures beaucoup moins solubles, ne le sont qu'à 10%. Cette absorption peut se poursuivre plusieurs semaines après l'inhalation.

L'origine de cette contamination provient de l'air atmosphérique urbain, où les niveaux de cadmium peuvent être élevés près des centres industriels, mais aussi de la fumée de cigarette. Selon l'OMS (1992), une cigarette contient entre 1 et 2 µg de cadmium et environ 10% de ce cadmium est inhalé lorsque la cigarette est fumée. Une autre source de contamination est l'alimentation (légumes, poissons, etc.).

- **Chez les organismes aquatiques**

L'eau est un élément très important pour la pollution par les métaux lourds, car elle sert d'une part de vecteur, mais peut également entraîner des modifications chimiques selon la salinité ou la température. Ce qui est essentiel, puisque les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité et donc leur facilité d'assimilation par un organisme [21].

L'impact du cadmium sur les organismes dépend tout d'abord de la forme chimique sous laquelle il se trouve. Il peut exister sous forme d'ion libre, de complexes organiques ou inorganiques, ou sous des formes insolubles, hydroxyle ou sulfure. La chimie du cadmium soluble dans l'eau est affectée par de nombreux paramètres tels que le pH ou la salinité.

Des études montrent que le cadmium présent dans des proies (macrophytes ou bivalve) peut être accumulé après transferts trophiques chez des prédateurs (invertébrés ou poisson) [22]. Ce transfert trophique (1 à 5 %) entraîne cependant d'importants niveaux d'accumulation dans les prédateurs compte tenu des fortes capacités d'accumulation du cadmium chez de telles proies.

1.4.2. Le Plomb

❖ Effet du Plomb sur l'environnement

Le plomb, élément du groupe IV-A du tableau périodique, de masse atomique 207,2 g/mol, possède une densité élevée de $11,3 \text{ g.cm}^{-3}$. Le plomb possède un point de fusion de 327°C et sa température d'ébullition est d'environ 1700°C . Il est difficilement détruit, et non dégradable [23].

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué par les

productions de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb. De ce fait la pollution au plomb est un problème mondial.

Le plomb peut se retrouver dans l'eau et les sols lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau et lors de l'usure des peintures au plomb. Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme.

❖ Les émissions du plomb dans l'atmosphère

Les émissions de plomb émanant du transport automobile ayant pratiquement disparu, restent les émissions industrielles. Là encore, les efforts des industriels ont été importants, et la réduction des émissions de métaux lourds est de l'ordre de 20 % en 10 ans. L'ordre des contributeurs à la pollution aux métaux lourds s'est trouvé transformé, au point que désormais, la principale source d'émission ne provient plus de l'industrie mais des usines d'incinération des ordures ménagères.

Tableau 1.5: Evaluation des émissions atmosphériques du plomb (tonnes) en France [19].

Année	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	2002
Emissions (Tonnes)	4 576	3 080	2 210	1 946	1 768	1 605	1 413	1 296	1 190	382

Tableau 1.6 : Origine des émissions du plomb (toutes activités) [19].

Origine des émissions (Toutes activités, en tonnes)				
Année	1990	1994	1998	2002
Transports	4 108	1 415	806	0
Industries	393	322	357	362
Déchets	76	80	73	-
Métaux ferreux	258	185	223	-
Autres	75	31	27	25
TOTAL	4 576	1 768	1 190	387

❖ **Le Plomb et le vivant**

Le plomb est un métal mou qui a eu beaucoup d'application au fil des ans. Il a été largement utilisé depuis 500 av-JC dans les produits en métaux, les câbles, les tuyaux mais aussi dans les peintures et les pesticides.

Le plomb est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé humaine, animale et notamment pour tous les différents organismes vivants (plantes ...etc.). Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) ou par l'air (15%) [24].

- **Chez l'homme** [25].

Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal, ses principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang.

Le plomb est responsable d'atteintes neurologiques. En cas d'intoxications massives, l'effet neurotoxique du plomb peut se traduire par une encéphalopathie convulsivante pouvant aller jusqu'au décès.

Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie.

- **Chez les organismes aquatiques**

Le plomb est un métal toxique qui se trouve naturellement dans la croûte terrestre. Il existe de nombreuses sources de ce métal, notamment la corrosion, les robinets en laiton, le gazon artificiel et les explosifs, etc. Le plomb provenant de ces sources s'infiltré dans les cours d'eau de notre terre.

La pollution de l'eau par le plomb est un problème environnemental majeur lorsque les procédures de traitement de l'eau sont compromises, entraînant des niveaux élevés de plomb qui sont préjudiciables à la santé et à la vitalité des organismes humains et marins [26].

Contrairement à d'autres métaux dont la présence en traces est nécessaire au bon fonctionnement de l'organisme (fer, manganèse, cuivre, zinc, etc.) le plomb n'intervient apparemment dans aucun mécanisme biologique aquatique. Sa toxicité à haute dose est bien connue.

La toxicité du plomb chez les organismes aquatiques a été étudiée dès 1919 à l'occasion de travaux sur les effets de rejets miniers en rivière [27]. Ce n'est pourtant qu'à partir des années 70 que la littérature scientifique sur le sujet s'est enrichie, en particulier sur la toxicité du plomb vis-à-vis des organismes et écosystèmes marins [28].

1.5. Méthodes d'élimination des métaux lourds

Depuis plusieurs décennies, diverses méthodes physiques et chimiques ont été utilisées pour éliminer les métaux dans les eaux et l'environnement, telles que :

- **Méthodes chimiques** : Précipitation chimique, traitement électrodialyse, oxydation/réduction
- **Méthodes physiques** : échange d'ions, technologie membranaire, osmose inverse et évaporation récupération, filtration.
- **Méthodes biologiques** : Micro-organismes, y compris les bactéries, les champignons ou les algues.

Tableau 1.7 : Principaux procédés existants et émergents pour l'élimination des métaux lourds [29].

Technologie		Avantages	Inconvénient
Procédés de traitement conventionnelles	Coagulation Floculation Biodégradation	Simple, économiquement faisable	Problèmes élevés de production, de manipulation et d'élimination des boues
	Adsorption sur charbons actifs	L'adsorbant le plus efficace, grande, capacité, produire un effluent traité de haute qualité	Inefficace contre les métaux lourds dispersés, la régénération est coûteuse et entraîne des pertes du procédé adsorbant, non destructif
	Séparations membranaires Échange d'ion Oxydation	Bonne élimination des métaux lourds, produit un effluent traité de haute qualité	Hautes pressions, chères, incapables de traiter de gros volumes Contraintes économiques, Coût énergétique élevé, produits chimiques requis
	Electrodialyse	Économe en énergie	Le rendement total peut être abaissé par des fuites électriques.
	Osmose inverse	Permet une économie d'apport de matière	Accroissement de la résistance électrique

Cependant, ces stratégies n'étaient pas toujours le meilleur choix car elles sont coûteuses, inefficaces et à forte intensité de main-d'œuvre ou le processus de traitement manque de sélectivité [30,31].

La plupart d'entre elles sont moins efficaces, et non-écologiques lorsque les concentrations initiales de métaux se situent entre 10 et 100 mg L⁻¹. Par exemple, la précipitation chimique et le traitement électrochimique ne sont pas très efficaces, en particulier lorsque la concentration en ions métalliques en solution aqueuse est comprise entre 1 et 100 mg L⁻¹, et produisent également une grande quantité de boues à traiter avec encore plus de difficultés à traiter [32].

Ces dernières années, l'application de la biotechnologie pour l'élimination des métaux lourds a fait l'objet d'une grande attention et devient progressivement un sujet brûlant dans le domaine du contrôle de la pollution en raison de son application potentielle.

La biosorption est un processus alternatif, qui utilise divers matériaux naturels (biosorbants) d'origine biologique, notamment des bactéries, des champignons, des levures, des algues, etc.

Ces biosorbants possèdent une propriété de séquestration des métaux et peuvent être utilisés pour diminuer la concentration d'ions de métaux lourds en solution de ppm à ppb. Ils peuvent séquestrer efficacement les ions métalliques dissous dans des solutions complexes diluées avec une efficacité élevée et rapide, c'est donc un candidat idéal pour le traitement des eaux usées complexes à haut volume et à faible concentration [33].

Les avantages de la biosorption par rapport aux méthodes conventionnelles d'élimination des métaux sont :

- Production moins chère de biomasse (rejets industriel, plantes aquatiques, algues, déchets d'agriculture ...etc.)
- Utilisation de la biomasse pour l'élimination des métaux lourds
- Absorption simultanée de plusieurs métaux lourds
- Pas besoin d'ajouts chimiques car hautement sélectifs pour l'absorption et l'élimination de spécifique métaux
- Fonctionnel sur une large gamme de conditions, y compris la température, le pH, la présence d'autres ions métalliques, etc.
- Désorption facile et moins chère des métaux attachés à la biomasse
- Réduction du volume de production de déchets ou de matières toxiques [34,35].

CHAPITRE 2 LA BIOSORPTION

2.1. Introduction

Les métaux sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles (l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique...). Avant leur rejet dans l'environnement, les eaux usées contaminées doivent être impérativement traitées afin d'empêcher l'accumulation des métaux lourds dans les espèces vivantes et d'éviter ainsi une toxicité permanente et des effets cancérigènes avérés [36].

La biosorption est apparue comme une approche intéressante pour l'élimination des métaux lourds présents dans les eaux usées.

Depuis quelques années, de nombreuses recherches ont été menées pour trouver des biosorbant à bas coûts, alternatifs aux matériaux habituellement mis en œuvre dans les traitements de l'eau.

Les sous-produits de l'agriculture sont potentiellement intéressants et font l'objet de recherches intensives. On peut citer par exemple les résidus du soja, les coques de cacahuètes et d'amandes, les graines de coton ou encore la pulpe de betterave qui ont montré de réelles capacités à biosorbés les ions métalliques [37].

2.2. Définition et applications de la biosorption

Le terme biosorption fait généralement référence à la liaison passive d'ions métalliques ou éléments radioactifs par la biomasse morte [38]. Elle doit être distinguée de la bioaccumulation qui est généralement considéré comme un processus actif d'accumulation de métaux à médiation métabolique se produisant spécifiquement dans les organismes vivants [39].

Tableau 2.1 : La comparaison entre la biosorption et le processus de bioaccumulation [40].

Biosorption	Bioaccumulation
Processus passif	Processus actif
La biomasse n'est pas vivante	La biomasse est vivante
Les métaux sont liés aux a la surface cellulaire	Les métaux sont liés à la surface de la cellule et pénètrent à l'intérieur
Biosorption/Adsorption	Biosorption/Adsorption
Processus réversible	Processus partiellement réversible
Les nutriments ne sont pas nécessaires	Les nutriments sont nécessaires
Processus en une seule étape	Processus en deux étapes
Vitesse de biosorption rapide	Vitesse de biosorption lente
Non contrôlé par le métabolisme	Contrôlé par le métabolisme
Pas de danger d'effet toxique	Danger d'effets toxiques causés par les contaminants
Pas de croissance cellulaire	La croissance cellulaire se produit
Concentration d'équilibre intermédiaire d'ions métalliques	Très faible concentration d'équilibre d'ions métalliques

La définition de la biosorption est quelque peu controversée dans la littérature ; pour certains auteurs c'est un processus passif limité à la biomasse morte qui peut s'opposer à la bioaccumulation [38], contrairement à d'autres auteurs, qui prétendent que la biosorption peut avoir lieu à la fois avec de la biomasse vivante ou morte et comprend l'adsorption à la biomasse et l'absorption par la biomasse [41].

Les biosorbants morts possède certains avantages : aucune exigence en nutriments, aucune limitation de toxicité, récupération facile des métaux, régénération et réutilisation faciles de la biomasse, et moins affecté par le pH et la température [42].

Les premières études se sont concentrées exclusivement sur les aspects toxicologiques de la biosorption. Récemment, des efforts sont déployés pour exploiter ce phénomène dans une technique de détoxification des effluents industriels métallifères en éliminant et/ou en récupérant les métaux.

L'élimination des métaux lourds toxiques par biosorption, est particulièrement adaptée comme étape de « polissage » du traitement des eaux usées car elle peut produire une qualité proche de l'eau potable (à partir de concentrations initiales de métaux de 1 à 100 mg L⁻¹, concentration finale < 0,01 à 0,1 mg L⁻¹), en particulier dans les applications à flux continu à lit fixe [43].

Par rapport aux techniques classiques de "polissage" des eaux usées telles que l'échange d'ions, le traitement au charbon actif ou les technologies membranaires (électrodialyse, osmose inverse), l'avantage de la biosorption n'est pas seulement de pouvoir être exploitée dans une large gamme de conditions (pH, température) mais surtout par rapport à son aspect économique, attractif [44]. Les matières premières qui peuvent être utilisées comme biosorbants sont moins coûteux en comparaison avec les méthodes conventionnelles, telles que les déchets industriels (par exemple, les sous-produits de fermentation) ou la biomasse renouvelable et naturellement abondante (par exemple, les algues marines omniprésentes) [44].

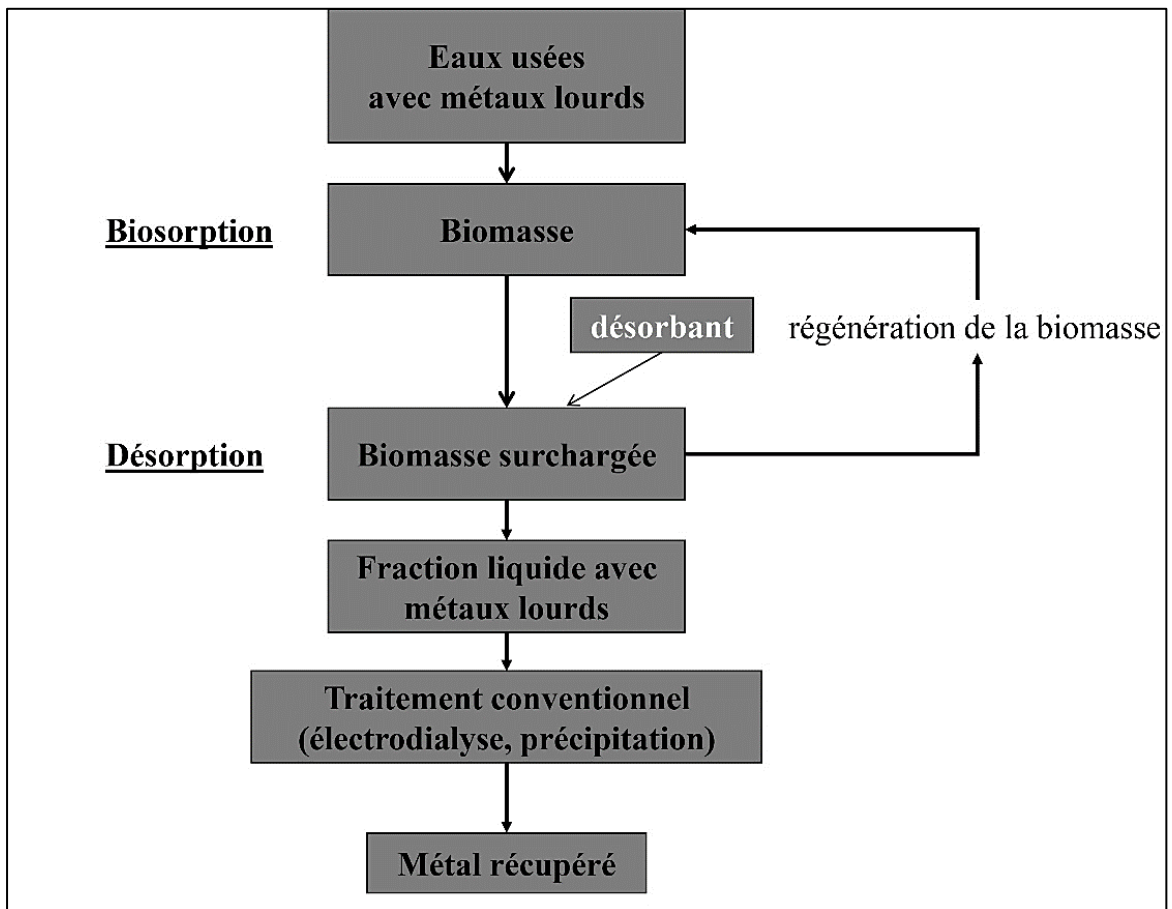


Figure 2.1 : Schéma du principe de la biosorption

2.2.1. Les éléments biosorbés :

De nombreuses substances cibles peuvent être éliminées ou récupérées à partir des solutions aqueuses en utilisant des biosorbants. Généralement, l'utilisation du terme « biosorption » est souvent associée à la sorption de éléments traces métalliques sur un matériau d'origine biologique. Cependant, la recherche sur la biosorption a été étendue à l'élimination ou la récupération de composés organiques, tels que les colorants, les protéines, les stéroïdes et les médicaments. Parmi les éléments traces métalliques les plus étudiés, on trouve le plomb, le cuivre, le mercure, le cadmium, le chrome et l'arsenic ainsi que les radionucléides du cobalt, du strontium, de l'uranium et du thorium [45].

2.3. Les biosorbants

Les matériaux biosorbants sont dérivés de la biomasse microbienne brute, d'algues ou même de certaines plantes. Ils peuvent être prétraités chimiquement pour de meilleures performances et/ou une meilleure adéquation aux applications de processus.

Les biosorbants sont capables de sorber directement les espèces ioniques métalliques à partir de solutions aqueuses. Une multitude de types de biomasse, comprenant les biomasses fongiques, biomasse bactérienne, algues, tourbe, ont été étudiées pour leur capacité de biosorption des métaux [46 - 48].

Ces types de biomasses, servant de base pour les processus de biosorption, peuvent accumuler au-dessus de 25% de leur poids sec en métaux lourds et des polluants organiques [49].

L'utilisation d'un matériel biologique mort semble être une meilleure alternative pour la majorité des études concernant la suppression des métaux par biosorption [45]. Les avantages sont multiples et relèvent essentiellement des conditions physico-chimiques de mise en œuvre de la biosorption et de la caractérisation de son efficacité :

- L'absence de limite de toxicité ;
- L'absence d'exigence pour le milieu de croissance et les nutriments ;
- La récupération facile des métaux biosorbés ;
- Facilité de la régénération et la réutilisation du biosorbant ;
- La possibilité d'une immobilisation aisée des cellules mortes ;
- Une modélisation mathématique plus simple [45].

2.3.1. Les algues

Les algues sont des organismes aquatiques simples qui entrent dans la catégorie générale des « plantes » [50]. Elles se trouvent dans tous les étendues d'eaux du monde (océans, lacs, rivières, étangs...etc.), et sont classées en algues brunes, rouges et vertes [51].

Le mélange de pigments dans les chloroplastes des algues, leur confère des couleurs caractéristiques, et bon nombre de leurs noms communs et scientifiques sont basés sur ces couleurs.

Les algues ont acquis la réputation d'être l'un des types de biosorbants les plus prometteurs en raison de leur macrostructure rigide, leur capacité de biosorption élevée ainsi que de l'abondance de la biomasse dans de nombreuses parties des systèmes aquatiques du monde [52].

L'utilisation des algues comme biosorbants est une solution avantageuse, à la fois économique et écologique. Au lieu de rejeter directement ces biomasses, elles peuvent être utilisées pour la biosorption d'effluents industriels.

Le tableau 2.2 illustre certains des résultats d'études de biosorption parus dans la littérature après les années 2000.

D'après ce tableau, il est clair que les algues et les organismes vivants marins et aquatiques ont été parmi les biosorbants métalliques les plus prometteurs.

Tableau 2.2 : Comparaison de diverses études de la littérature sur l'élimination des métaux lourds par biosorption [53].

Métaux lourds	Biosorbants	Conditions de manipulations					Capacité de la biosorption q mg g ⁻¹
		C ₀ mmol. L ⁻¹	pH	T (°C)	Concentration de la biomasse (g L ⁻¹)	Agitation (Tr.min ⁻¹)	
Ag	Cladosporium cladosporioides 1	0.9	-	25	2	120	44.5
Cd	Saccharomyces cerevisiae	0.22	6.0	30	1	200	15.38
	Rhizopus arrhizus	0.44	3.5	30	-	150	11.17
	Sargassum fluitans	0.25 -5.9	4.5	22	2	180 -300	106.7
	Macrocystis pyrifera	0.25 -5.9	4.5	22	2	180 -300	129,2
Cr	Ucides cordatus	-	2.0	25	2	-	28.07
	Boues activées	1.92	1.0	25	0.5	150	61.00
Pb	Sargassum sp	1.0	5.0	25	1	200	240
	Panida sp	1.0	5.0	25	1	200	259
	Phanerochaete chrysosporium	0.48	6.0	25	1	100	76.95
	Rhizopus arrhizus	0.24	4.0	25	-	150	12.31
	Bacillus sp	1.2	3.0	25	2	125	92.27

2.3.2. Les lentilles d'eau

Les lentilles d'eau peuvent être utilisées dans le traitement des eaux résiduelles industrielles ou domestiques. Elles sont particulièrement exploitées aux États-Unis et sont une voie prometteuse dans les pays en voie de développement [49].

Les espèces de lentilles sont des petites usines aquatiques flottantes trouvées dans le monde entier et souvent vues d'une croissance rapide couvrant les nappes au-dessus des eaux des étangs frais ou des eaux saumâtres riches en oligo-éléments. Elles sont des monocotylédones de la famille botanique lemnacée ou macrophytes, elles sont souvent confondues avec des algues [49].

Comparé à la plupart des plantes aquatiques, les feuilles des lentilles d'eau ont peu de fibres (5% dans la matière sèche des plantes cultivées) car elles n'ont pas besoin de soutenir les structures droites. Les racines, cependant, semblent être plus fibreuses.

La lentille d'eau est bien connue pour ses propriétés de bioconcentration de métaux [54]. Les plus communément utilisées en écotoxicologie et en phytoremédiation sont *Lemna gibba* (Figure 2.2) et *Lemna minor* (Figure 2.3)

Tableau 2.3 : Caractéristique de différentes espèces de lentille d'eau [55].

Espèces	<i>Lemna gibba</i>	<i>Lemna minor</i>	<i>Lemna trisulca</i>	<i>Spirodela Polyrriza</i>
Taille	2 - 6 mm	1 - 8 mm	5 - 10 mm	4 - 10 mm
Fronde	Très ronde, bombé	Ovoïde, plane	Oblongue ovale, étroite, pointue	Ovales arrondies
Remarques	Indicateur de fortes pollutions	Disparaît en automne	Plus ou moins immergée, coloniale	Persiste l'hiver sous forme de turions



Figure 2.2 : Photographie de *lemna gibba* Figure 2.3 : Photographie de *lemna minor*

La différence qui existe entre les espèces est que *Lemna gibba* est gibbeuse (bossue), et *Lemna minor* est plate.

La lentille d'eau *Lemna gibba*, a prouvé sa grande efficacité dans la phytoremédiation de milieux contaminés par le cadmium et le plomb [13]. Pour cela, il serait intéressant de tester la poudre de cette plante aquatique dans l'élimination de ces deux polluants.

2.3.2.1. Lemna gibba

❖ Présentations de la plante *Lemna gibba*

- **Nom scientifique** : *Lemna gibba* ;
- **Nom commun** : lentille bossue ;
- **Classification** : Lemnacées, Monocotylédones ;
- **Type biologique** : vivace ;
- **Fronde** : très ronde, bombées ;
- **Taille** : 2 à 6 mm ;
- **Couleur** : vert clair, tendre, brillante ;
- **Habitat** : étangs, marais et jets silencieux d'eau douce [55].

Lemna gibba est une espèce relativement thermophile, elle vit dans les eaux stagnantes ou faiblement courantes. Aussi, elle est connue pour sa tolérance importante aux sels et à la pollution des eaux. Cet hydrophile libre nageant à racines plongeant dans l'eau est confiné aux eaux eutrophiques à pH neutre. Cette espèce est considérée comme indicatrice de pollution [56].

Dans certaines conditions, en particulier les frondes de *Lemna gibba* ne développent pas de gibbosité importante à la face inférieure et restent plates, elles sont dans ce cas confondues avec *Lemna minor* [57].

C'est une plante aquatique flottante à longue racine. Son appareil végétatif se réduit à une ou plusieurs frondes (f) ; chaque fronde est une rondelle flottante chlorophyllienne de quelques mm, portant à sa face inférieure une unique racine (r) pendante. Sa multiplication par voie végétative, en bourgeonnant de nouvelles frondes (nf) de petite taille qui restent d'abord solidaire de la fronde mère avant de se détacher pour former une nouvelle plantule autonome (Figure 2.4).

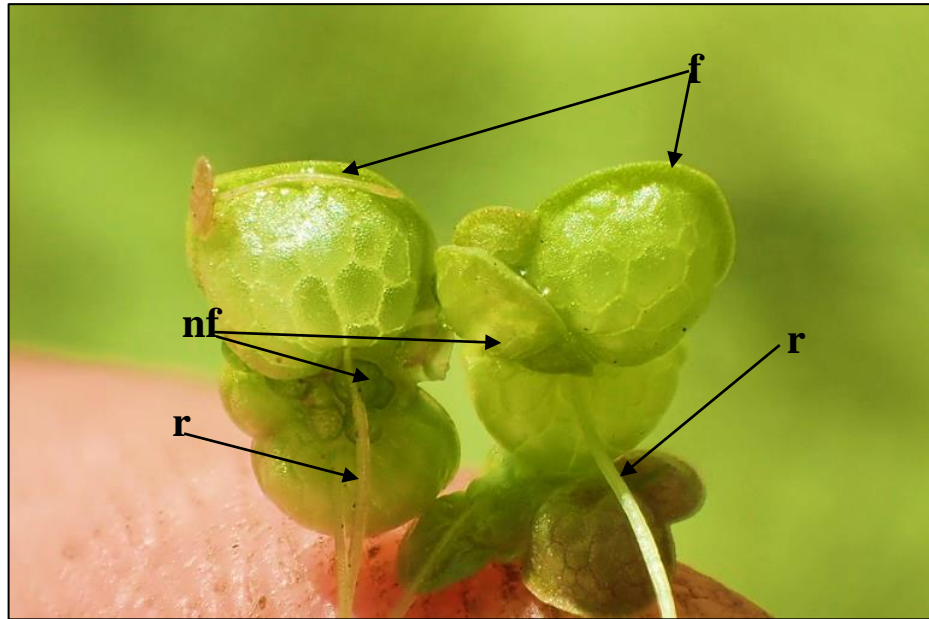


Figure 2.4 : Description de Lemna gibba

En générale, les *Lemna gibba* ont une multiplication végétative très active (Figure 2.5) elles bourgeonnent à l'infini alors que leurs inflorescences restent cachées sous la lame foliacée [57].



Figure 2.5 : Lemna gibba en croissance rapide

2.4. Paramètres influençant la biosorption

De nombreux paramètres influencent la biosorption et peuvent affecter la cinétique du phénomène tout comme la capacité de biosorption du biosorbant utilisé [58].

Le pH de la solution est l'un des paramètres qui influence de façon déterminante le processus de biosorption par son effet sur les groupements fonctionnels du biosorbant et la spéciation chimique de l'élément à sorber. La concentration initiale en solution de l'élément à éliminer peut, lorsqu'elle est augmentée, accroître la capacité de rétention du biosorbant.

De même, sur le biosorbant, le nombre de sites disponibles pour la biosorption peut également accroître cette capacité. Ce nombre est lié à la surface spécifique et donc à la granulométrie du biosorbant si celui-ci est réduit sous forme de poudre.

Le temps de contact est également un paramètre à prendre en compte. Si celui-ci est trop court, le contact entre l'élément à sorber et le sorbant ne peut avoir lieu et la capacité de biosorption du biosorbant est diminuée. Le temps de contact idéal est atteint lorsque l'ensemble des sites de biosorption sont saturés par l'élément à éliminer [59].

2.5. La cinétique de biosorption

La cinétique du phénomène de biosorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière.

L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases. Elle exprime que le flux de biosorption est proportionnel à l'écart entre la quantité biosorbés (q_t) à l'instant (t) et la quantité biosorbés à l'équilibre (q_e).

La cinétique de biosorption est le second paramètre indicateur de la performance d'un biosorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluant biosorbés en fonction du temps.

La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme de biosorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

Les équilibres de biosorption et la cinétique de biosorption d'un matériau peuvent être modélisés. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le

modèle de Lagergren (modèle de premier ordre), le modèle cinétique d'ordre deux, et le modèle d'intraparticules.

2.5.1. Modèle pseudo-premier-ordre (modèle de Lagergren)

Dans ce cas, la vitesse de biosorption est proportionnelle à $(q_e - q_t)$ et peut être décrite par la relation suivante (L'Eq. 1) :

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

Où

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ($l.min^{-1}$).

q_t : la capacité de biosorption à l'instant t ($mg.g^{-1}$).

q_e : la capacité de biosorption à l'équilibre ($mg.g^{-1}$).

L'intégration de cette équation donne (L'Eq. 2) :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (2)$$

La détermination des valeurs de k_1 et q_e se fait d'après le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps.

2.5.2. Modèle pseudo-second-ordre

C'est le modèle le plus approprié pour la description du comportement cinétique de la biosorption, dans lequel la biosorption chimique est l'étape de contrôle de la vitesse (L'Eq. 3)

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

Où

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo second ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

q_t : la capacité de biosorption à l'instant t ($mg.g^{-1}$).

q_e : la capacité de biosorption à l'équilibre ($mg.g^{-1}$).

En intégrant l'équation (3), elle devient (L'Eq. 4) :

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

Les constantes peuvent être obtenues à partir du tracé de (t/q_t) en fonction de (t)

2.6. L'isotherme de biosorption

La capacité maximale de biosorption en cation métallique (q_{\max}) pour un biosorbant donné est l'une des caractéristiques souvent recherchées par les auteurs. Elle est exprimée en termes de quantité de cations métalliques fixés par unité de masse de biosorbant utilisé et rend compte avec l'affinité de l'efficacité du biosorbant.

Le phénomène de biosorption est généralement modélisé par des isothermes qui mettent en relation la teneur q en cations biosorber sur le sorbant solide et la concentration en cations (C_e) dans la phase aqueuse [60].

Les isothermes de biosorption d'un composé peuvent présenter plusieurs formes. Elles sont divisées en cinq groupes (Figure 2.6) [61].

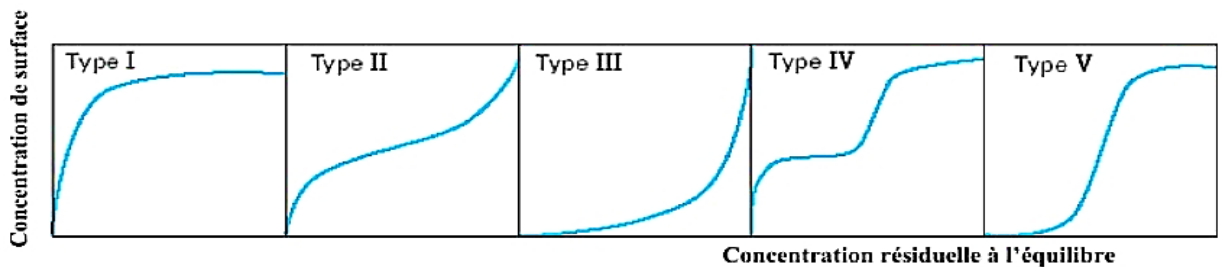


Figure 2.6 : Classification des isothermes de biosorption [62].

- **Isotherme de type I** : biosorption favorable sur des solides microporeux. La quantité biosorber est importante même pour de faibles concentrations de polluant.
- **Isothermes de type II et III** : elles sont généralement observées pour des biosorbant ayant une large gamme de tailles de pores. Pour chaque système, il y a une progression continue avec la création de multicouches de biosorption. Elle est due à une condensation capillaire dans les mésopores.
- **Isothermes de type IV et V** : dans ces cas, la biosorption est dite défavorable puisqu'il faut une forte concentration de composé en phase liquide pour avoir des quantités biosorbés importantes.

L'isotherme est caractéristique pour un système donné à une température définie. La capacité de biosorption à l'équilibre est calculée à partir de l'équation suivante [63] :

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

Avec :

- q_e : la capacité de biosorption à l'équilibre (mg d'ions fixés par g de biosorbant) ;
- C_0 : La concentration initiale en ions métalliques en solution (mg L⁻¹) ;
- C_e : La concentration en ions métalliques en solution à l'équilibre (mg L⁻¹) ;
- m : La masse du biosorbant (g) ;
- V : Le volume de solution aqueuse (L).

Cette relation dépend du type de biosorption qui se produit : par exemple, biosorption en multicouche, biosorption chimique ou physique [58].

2.6.1. Modèle de Langmuir

Pour modéliser la biosorption en fonction des concentrations initiales en métaux, le modèle de Langmuir a été largement employé dans la littérature [62]. L'isotherme de biosorption de Langmuir a été initialement établie pour modéliser la biosorption de molécules gazeuses en monocouche par un matériau solide. Par la suite, elle a été appliquée à la biosorption des molécules en solution [58].

L'isotherme de Langmuir est habituellement utilisée pour caractériser les différences de performances entre les différents biosorbants [64]. Cette isotherme est basée sur les hypothèses suivantes :

- La biosorption est limitée à la formation d'une monocouche d'adsorbat sur une surface homogène.
- Tous les sites de biosorption sont équivalents et se répartissent de manière uniforme à la surface.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules biosorbées.
- Les espèces sont biosorbées sur un seul type de sites de biosorption.
- La capacité d'une molécule à être biosorbée sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites adjacents [64].

L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante :

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

L'isotherme de Langmuir a été transformée en sa forme linéaire, comme représenté dans l'Eq. (7), pour déterminer les paramètres d'adsorption.

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

Où q_{max} représente la capacité d'adsorption maximale (mg.g^{-1}) et K_L (L.mg^{-1}) est la constante isotherme de Langmuir qui montre l'affinité de liaison entre les polluants et notre poudre biosorbante.

Le facteur de séparation R_L a été calculé en utilisant l'Eq. (8)

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

Où, R_L est la constante de Langmuir sans dimension qui indique la possibilité de biosorption soit favorable ($0 < R_L < 1$), défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou irréversible ($R_L = 0$).

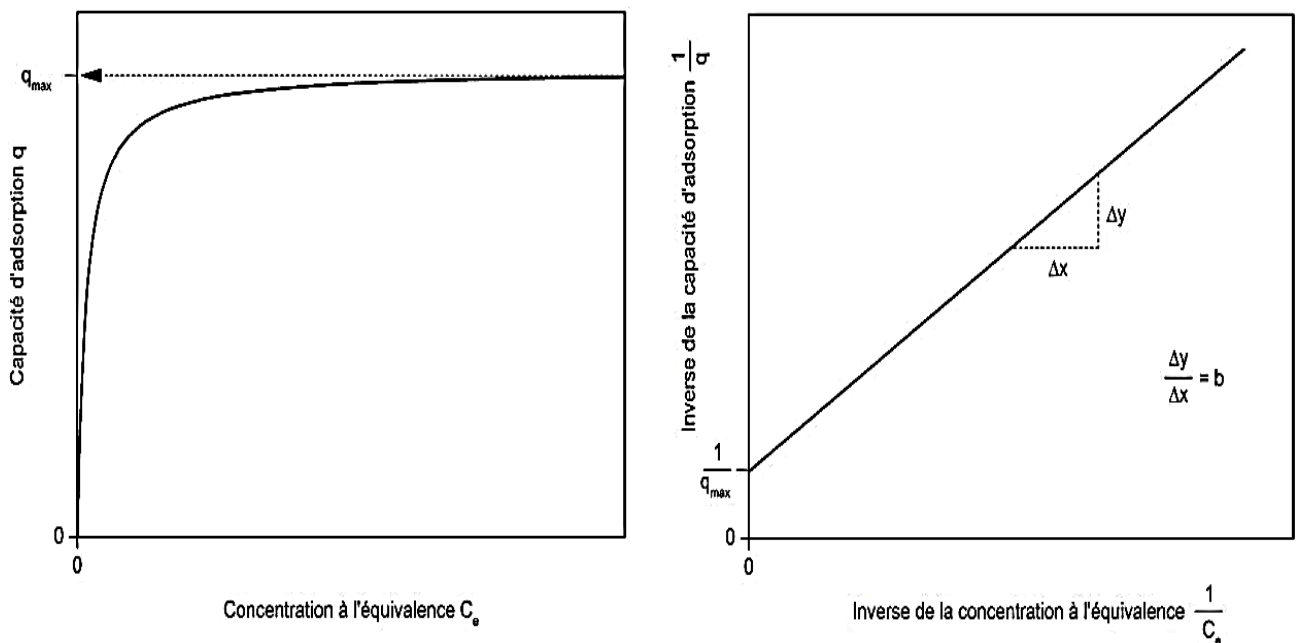


Figure 2.7 : Exemple d'isotherme de biosorption de Langmuir (à gauche) et sa linéarisation (à droite).

La linéarisation permet de déterminer graphiquement la capacité maximale de biosorption à l'aide de l'ordonnée à l'origine et l'affinité b grâce à la pente de la droite [65]. Le principal inconvénient associé à ce modèle est qu'il ne s'applique qu'à un milieu où la force ionique, le pH et les concentrations des ligands sont constants. Il fait l'hypothèse qu'il n'y a qu'un seul type de sites de biosorption, ce qui n'est pas toujours le cas [66].

2.6.2. Model de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes de biosorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites de biosorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience.

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante [67] :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est montrée dans l'Eq. (10)

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_f + \frac{1}{n}\text{Log}C_e \quad (10)$$

Où K_f est la constante de Freundlich utilisée pour mesurer la capacité de biosorption, et $1/n$ est l'intensité de biosorption.

La valeur de $1/n$ démontre le processus de biosorption soit favorable ($0,1 < 1/n < 0,5$) soit défavorable ($1/n > 2$).

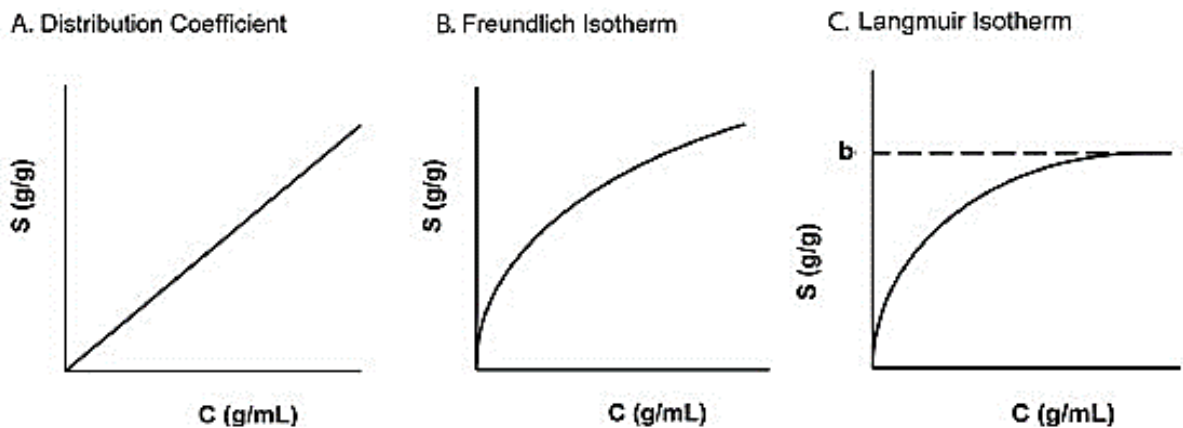


Figure 2.8 : A : isotherme linéaire ; B : isotherme de Freundlich ; C : isotherme de Langmuir.

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE 3

MATERIELS ET METHODES

3.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les techniques analytiques et les protocoles expérimentaux utilisés pour la réalisation de notre étude.

Nous rappelons que l'objectif principal de notre travail est l'étude de la biosorption du cadmium et du plomb sur une poudre à base d'une plante aquatique *Lemna gibba* séchée.

3.2. Matériels

- **Produits et appareillage**

Tous les produits et appareils utilisés dans nos expériences sont présentés en annexe (APPENDICE B).

- **Nettoyage et Stérilisation de la verrerie**

Toute la verrerie en pyrex® (Cristallisoirs, Erlen, Béchers, Fioles, pipettes boîtes pétries etc.) utilisée dans nos expériences est lavée avec de l'eau de robinet, puis avec de l'eau distillée. Cette verrerie est introduite dans une étuve ventilée pendant 20 minutes à 120°C (stérilisation par voie sèche).

3.3. Préparation du biosorbant

3.3.1. Echantillonnage de la plante

Les échantillons proviennent de la région de Ben Hamdan.

La commune de Ben Hamdan est située au nord de la wilaya de Blida (à environ 20 km nord-est de Blida, 34 km au sud-ouest d'Alger, et à 46 km au nord-est de Médéa).

Cette région est caractérisée par :

- Le climat est de type méditerranéen (un été chaud et sec et un hiver doux). Les valeurs de précipitation de la région varient entre 284 mm et 951 mm, concentré sur une période pluvieuse d'octobre en février.
- Elle est située dans la région de la Mitidja qui est le centre de la production des fruits et légumes pour toute la région d'Alger.

- Elle a été exposée durant des années, à la pollution minérale de plusieurs unités industrielles (chimie plastique, verre, usine de cimenterie, tabacs...).
- L'échantillonnage a été fait près de l'usine de tabac algéro-émiratienne **STAEM** sur la route nationale N4.
- Les Coordonnées exactes de la région de l'échantillonnage : $36^{\circ}36'50.7''N$
 $2^{\circ}49'48.0''E$



Figure 3.1 : Carte du site d'échantillonnage



Figure 3.2 : Site de Benhamdan

3.3.2. Lavage de la plante fraîche

Après le prélèvement de la plante aquatique fraîche *Lemna gibba* dans la région de Ben Hamden, elle est d'abord séchée à l'air libre pendant cinq jours (5j) dans un endroit sec et à température ambiante (20 °C). Par la suite, la biomasse sèche est lavée plusieurs fois à l'eau distillée (Figure 3.3) et séchée encore une fois dans l'étuve pendant trois jours (3 j) à la température de 55°C. Ainsi, on obtient un produit sec prêt à être broyé (Figure 3.4).



Figure 3.3: Lavage et séchage de la plante aquatique Lemna gibba



Figure 3.4 : Plante séchée après 3 jours dans l'étuve à 55°C

3.3.3. Calcul de la teneur en humidité de la plante (après échantillonnage)

La teneur en eau d'un matériau est le rapport du poids d'eau contenu dans ce matériau au poids du même matériau sec. On peut aussi définir la teneur en eau comme le poids d'eau contenu par unité de poids de matériau sec (Voir APPENDICE C).

3.3.4. Prétraitement physique

Afin d'obtenir une granulométrie de 0,5 mm (500 μ m), la plante *Lemna gibba* obtenue après séchage, est broyée à l'aide d'un mortier pour transformer la biomasse en poudre (grains de tailles différentes).

Afin d'affiner d'avantage la poudre de *Lemna gibba*, elle est moulue en utilisant un broyeur électrique (moulin à café). La granulométrie désirée est enfin obtenue grâce à un tamisage à l'aide d'un tamiseur de laboratoire à 150 tr.min⁻¹ pendant 15min (Figure 3.5).



Figure 3.5 : Plante broyé et tamisé



Figure 3.6 : Photo microscopique de la poudre sèche avant lavage chimique (zoom x150)

3.3.5. Prétraitement chimique de la poudre

Un échantillon de biomasse obtenu a été lavé avec une solution de HCl 0,01M pour enlever toutes les biomolécules solubles qui pourraient causer des interférences. La neutralisation de l'acide résiduelle est obtenue par un lavage de la poudre de *Lemna gibba* obtenu avec de l'eau distillée.

Le pH de la solution est ajusté à une valeur proche de la neutralité, en utilisant un pH mètre. Une filtration sur du papier filtre par gravitation (Figure 3.7) et un séchage du produit obtenu dans une étuve à 55°C pendant 48 heures sont alors appliqués [68].



Figure 3.7 : Dispositif de filtration par gravitation de la plante

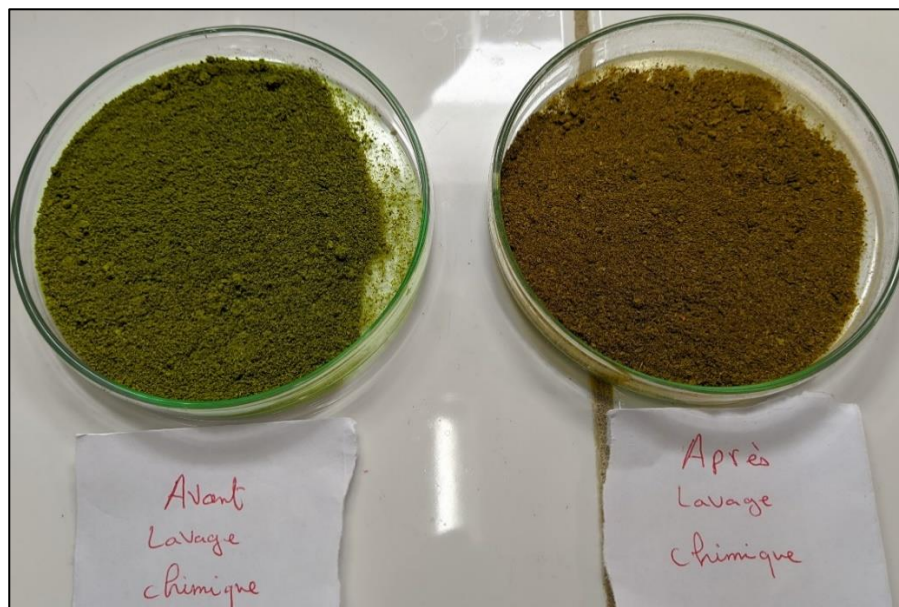


Figure 3.8 : Poudre avant et après lavage chimique



Figure 3.9 : Photo microscopique de la poudre sèche après lavage chimique (zoom x150)

3.4 Préparation des solutions contaminées

Le $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ (Panreac Quimica, pureté supérieure à 98%), a été utilisé, comme source de cadmium (Cd) et le $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Panreac Montplet & Esteban, pureté 99%) comme source de plomb (Pb).

Pour les besoins de l'étude expérimentale, des solutions mères de Cd et de Pb de concentration 10mg/L ont été préparées dans l'eau distillée. Des dilutions sont réalisées à partir des solutions mères afin d'obtenir des concentrations de 0.1 et 1 mg/L.

De plus, des combinaisons binaires ont également été réalisées avec 0.1 et 1 mg/L de Cd et de Pb.

Le pH des solutions ainsi préparées, est ajusté à une valeur de $4,5 \pm 0,5$ [69].

3.5. Tests de rétention des contaminants par la poudre de la plante *Lemna gibba* séchée

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la rétention du cadmium et /ou du plomb sur la poudre de *Lemna gibba* prétraitée.

3.5.1. Etude cinétique

Les cinétiques sont réalisées en mettant en contact, des masses identiques de la poudre de *Lemna gibba* prétraitée, dans différents flacons, avec un volume constant d'une solution du métal de concentration connue. Le contact entre le biosorbant et le contaminant est assurée par une agitation continue, pendant des temps variables.

Ces suspensions sont filtrées, à des instants différents permettant ainsi, de séparer la phase solide de la phase liquide. La concentration résiduelle du contaminant dans la solution est ensuite déterminée.

Les cinétiques de rétention du cadmium ou/et du plomb sur les biomatériaux testés ont été réalisées en réacteur discontinu à une température ambiante (21 ± 2 °C). Des flacons en verre sombre de capacité de 250 ml (Figure 3.10), contiennent 100 ml des solutions de Cd ou/et de Pb, mis en contact avec 0.5 g de la poudre de *Lemna gibba*.



Figure 3.10 : flacons en verre sombre de 250 ml

Ces flacons sont placés sous agitation continue assurée par un secoueur à une vitesse constante de 250 tr. min^{-1} .

A des intervalles de temps réguliers (toutes les 30 minutes), les solutions sont immédiatement filtrées sur papier filtre de porosité $d=0.45\mu\text{m}$ à l'aide d'une pompe sous vide (Figure 3.11).

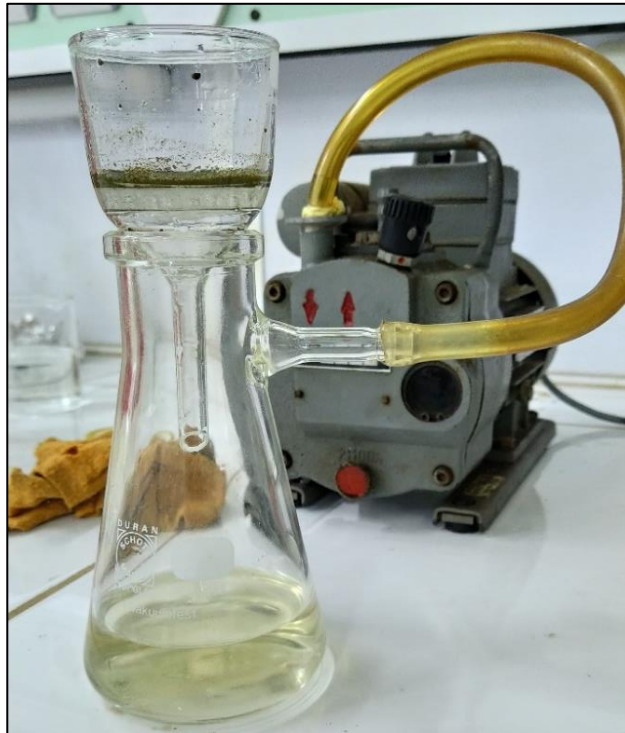


Figure 3.11 : Dispositif de filtration

Les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions par la spectrométrie d'absorption atomique (ICP-OES).

Le pourcentage de rétention des contaminants par la poudre de la plante *Lemna gibba*, est calculé par la formule suivante :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (11)$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale

C_t : Concentration au temps t

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités du contaminant fixé sur la poudre de la plante *Lemna gibba*. Cette quantité (Qads) exprimée en mg/g est donné par la relation suivante :

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (12)$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité de polluant par unité de masse de la plante en poudre (en mg. g⁻¹).

C_0 : Concentration initiale du cadmium et du plomb (mg. L⁻¹).

C_t : Concentrations résiduelles du cadmium et du plomb au temps t (mg. L⁻¹).

V : Volume de solution du cadmium et du plomb (L).

m : Masse de la poudre de *Lemna gibba* (g).

3.5.2. Isotherme de retentions

L'isotherme de rétention est un rapport d'équilibre entre la concentration dans la phase liquide et la concentration des particules fixées sur un support solide à une température fixe à partir de différents temps de contact avec des concentrations initiales variables du polluant.

Dans notre travail, nos expériences ont été effectuées à une seule valeur de température T=22°C, à pH=4,5 et une vitesse d'agitation de 250 tr.min⁻¹.

Des masses de biosorbant de 0,1, 0,25 ou 0,5 g de la poudre de *Lemna gibba* ont été introduites dans 100 mL de solutions traitées par Pb, Cd ou leurs mélanges aux concentrations choisies, pendant le temps d'équilibre déterminé par la cinétique.

Les concentrations résiduelles (C_e) de Pb et/ou de Cd dans chaque essai, sont déterminées dans les mêmes conditions, par spectroscopie d'émission optique torche à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

Le pourcentage de rétention et la quantité adsorbée correspondant à chaque masse de biosorbant sont également calculés par les formules (11) et (12). C_t est remplacée par C_e .

3.6. Caractérisation structurale

3.6.1. Analyse par Spectroscopie infra-rouge a transformé de Fourier (IRTF)

Afin de préciser plus amplement la structure de la poudre de *Lemna gibba* séchée, une analyse spectroscopique à infrarouge a été réalisée.

La méthode d'analyse spectroscopique à infra-rouge (**IRTF**) permet de mettre en évidence les groupements chimiques de la poudre de *Lemna gibba*. Elle permet de caractériser les fonctions chimiques de produit organique. Une molécule soumise à des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques constitutif [70].

❖ Protocole expérimental

Les échantillons ont été préparés par micropastillage de 1 ou 2 mm (épaisseur de la pastille) dans du bromure de potassium (**KBr**) à une concentration d'environ 0,004 % (1 mg du poudre / 250 mg KBr) en masse et soumis à une pression de 20 bar/cm². La pastille ainsi formée est analysée à l'aide d'un appareil de marque **SHIMADZU** de type **FTIR 8900**. (Figure 3.12)

Les spectres d'absorption infrarouge ont été mesurés entre 500 et 4000 cm⁻¹. Le spectre obtenu représente $Abs = f(1/\lambda)$ avec :

- Abs = Absorbance
- Nombre d'onde = $1/\lambda$ exprimé en cm⁻¹.

Le logiciel « **IR solution** » a été utilisé pour le traitement des spectres obtenus.



Figure 3.12 : Appareil de type SHIMADZU FTIR 8900.

3.6.2. Analyse spectrométrique de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X (SFX, en anglais XRF pour X-ray fluorescence) est une technique d'analyse chimique élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon.

Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100 % [71].

❖ Dispositif expérimental

Dans notre travail, on a utilisé un spectromètre de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDXRF) de marque **PANalytical** et de modèle **Epsilon 3-XL** destiné à l'analyse élémentaire d'une gamme d'échantillons (Figure 3.13). Cet appareil est caractérisé par :

- Une haute sensibilité grâce à un trajet optique optimisé en termes d'excitation et de détection.
- Leader en termes de performance sur les éléments traces.
- Sécurité Rayons X assurée.
- Conformité intégrale aux normes réglementaires [72].



Figure 3.13 : Dispositif expérimentale de la (EDXRF)

3.7. Analyse d'absorption atomique

L'analyse des différents contaminants est réalisée à l'aide d'une spectroscopie d'émission optique torche à plasma à couplage inductif (ICP-OES) à une longueur d'onde appropriée pour le plomb et le cadmium (la préparation des échantillons étalons et les courbes d'étalonnages sont indiqués en **APPENDICE D**).

- **Spectroscopie d'émission optique torche à plasma (ICP-OES) [73].**

La spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) peut fournir une composition élémentaire en vrac quantitative d'une grande variété de types d'échantillons, y compris des poudres, des solides, des liquides et des suspensions.

- ❖ **Dispositif expérimental**

Dans notre travail on a utilisé une spectroscopie d'émission optique torche à plasma à couplage inductif (ICP-OES) de la marque **PerkinElmer**, modèle **Optima 7300 V** (Figure 3.14), Cet appareil est caractérisé par :

- Une meilleure conception, de meilleurs résultats. Le système optique de l'**Optima 7300 V** offre une mesure et une couverture simultanées sur toute la plage de longueurs d'onde (UV et visible).
- Plus de 73 éléments peuvent être mesurés en quelques secondes pour un débit d'échantillons exceptionnel, et toutes les données spectrales brutes sont stockées avec des capacités de retraitement complètes.
- Cela permet d'évaluer les résultats des échantillons dans différentes conditions de traitement, réduisant ainsi le besoin de réanalyser les échantillons, économisant du temps et de l'argent [74].

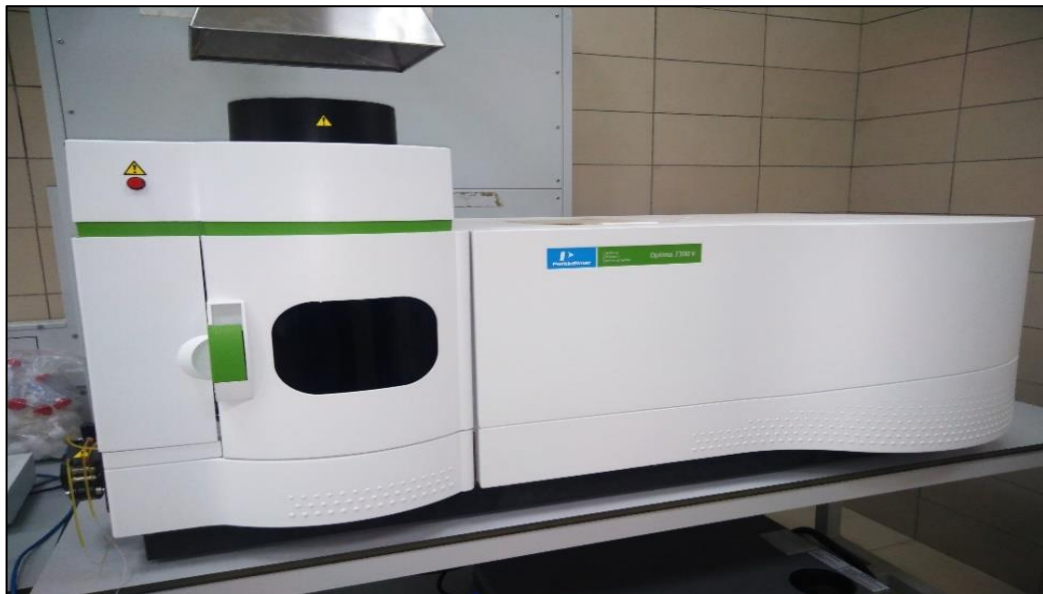


Figure 3.14 : dispositif expérimental de l'absorption atomique ICP-OES

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

4.1. Introduction

Dans le but de tester l'efficacité de la poudre de la plante aquatique *Lemna gibba* dans la rétention de deux métaux lourds à savoir le cadmium et le plomb, individuellement ou leurs mélanges, un certain nombre d'expériences a été réalisé.

Dans cette partie, seront présentés les résultats expérimentaux relatifs à :

- La caractérisation structurale par fluorescence X et spectrale par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).
- L'effet de certains paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale de la solution et celui de la dose du biosorbant sur la capacité de biosorption.
- La modélisation de la cinétique et de l'isotherme de biosorption.

4.2. Caractérisation structurale et spectrale de la poudre de *Lemna gibba*

4.2.1. Analyse par fluorescence X

La composition élémentaire de la plante aquatique *Lemna gibba* déterminée par fluorescence X est illustrée dans le tableau 4.1 (avant lavage chimique) et le tableau 4.2 (après lavage chimique).

A partir de cette analyse, il ressort que l'eau est présente en grande quantité dans la plante. *Lemna gibba* étant une plante aquatique, elle possède un taux d'humidité élevé (95%) (Voir APPENDICE C).

La fluorescence X a donné la composition chimique minérale de notre biosorbant. Cette analyse a montré que cette plante, outre sa composition chimique connue, elle contient une certaine proportion de Pb avant même sa contamination mais elle est exempte de Cd.

Suite au lavage chimique avec l'acide chlorhydrique (HCl), la quantité de Cl dans la plante augmente ainsi que celle de l'eau.

Tableau 4.1 : Composition chimique de *lemna gibba* avant lavage chimique

Composées	Si	P	S	Cl	eau	Ca	Ti	Mn	Fe
Concentration	7000,2	3,412	2,216	8,559	43,003	38,067	479,2	3,137	6859
Unité	ppm	%	%	%	%	%	ppm	%	ppm

Composées	Zn	As	Br	Rb	Sr	Zr	Pb
Concentration	674,8	14,3	113,6	79,8	818,2	2,8	15,1
Unité	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm

Tableau 4.2 : Composition chimique de *lemna gibba* après lavage chimique

Composées	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Concentration	6029,9	1,931	2,015	12,729	14,580	17,637	341,9	1,468	8098,6
Unité	ppm	%	%	%	%	%	ppm	%	ppm

Composées	Cu	Zn	As	Br	Rb	Sr	Zr	eau	Pb
Concentration	103,0	1194,4	22,7	213,2	61,0	1227,0	21,6	47,907	28,3
Unité	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm

4.2.2. Analyse par infrarouge (IRTF)

L'analyse spectrale par IRTF permet de mettre en évidence les groupements fonctionnels chimiques d'un matériau donné.

La figure 4.1, représente le spectre IRTF de la biomasse *Lemna gibba* (avant et après lavage chimique).

Ces spectres montrent la présence de certains groupe fonctionnels qui ont une importance bioénergétique dans la biomasse végétale. Il apparait :

- Une large bande de forte intensité a été observée vers 3400 cm^{-1} correspondant aux groupements N-H et O-H vibrationnels, suggérant la présence d'acides aminés dans la biomasse de *Lemna gibba* [75].
- La charge élevée en acides gras (lipides) a été confirmée par plusieurs pics comme ceux à 2925 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} , attribués au groupement C-H [75].
- L'élongation vibrationnelle C=O (fort) à 1640 cm^{-1} est due à un amide [75].

- Un pic de biomasse de *Lemna gibba* a été observé à 1550 cm^{-1} , ce qui indique la présence de lignine aromatique.
- Les pics dans la région spectrale à 1250 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} indiquent une élongation C–O, due à la présence de cellulose et d'hémicelluloses.
- Le pic à 1250 cm^{-1} suggère la présence d'hémicellulose acétylée dans les échantillons de la biomasse.
- La région $1050 - 1100\text{ cm}^{-1}$ représente les hémicelluloses, la lignine et les polysaccharides dans la biomasse [76].
- Un pic à 890 cm^{-1} , 800 cm^{-1} et 620 cm^{-1} est attribué à la liaison B-glycosidique entre les unités sucre de cellulose et d'hémicellulose [75].

Les résultats de IRTF ont révélé que la biomasse de *Lemna gibba* contient une quantité variable de protéines, de lipides et de glucides.

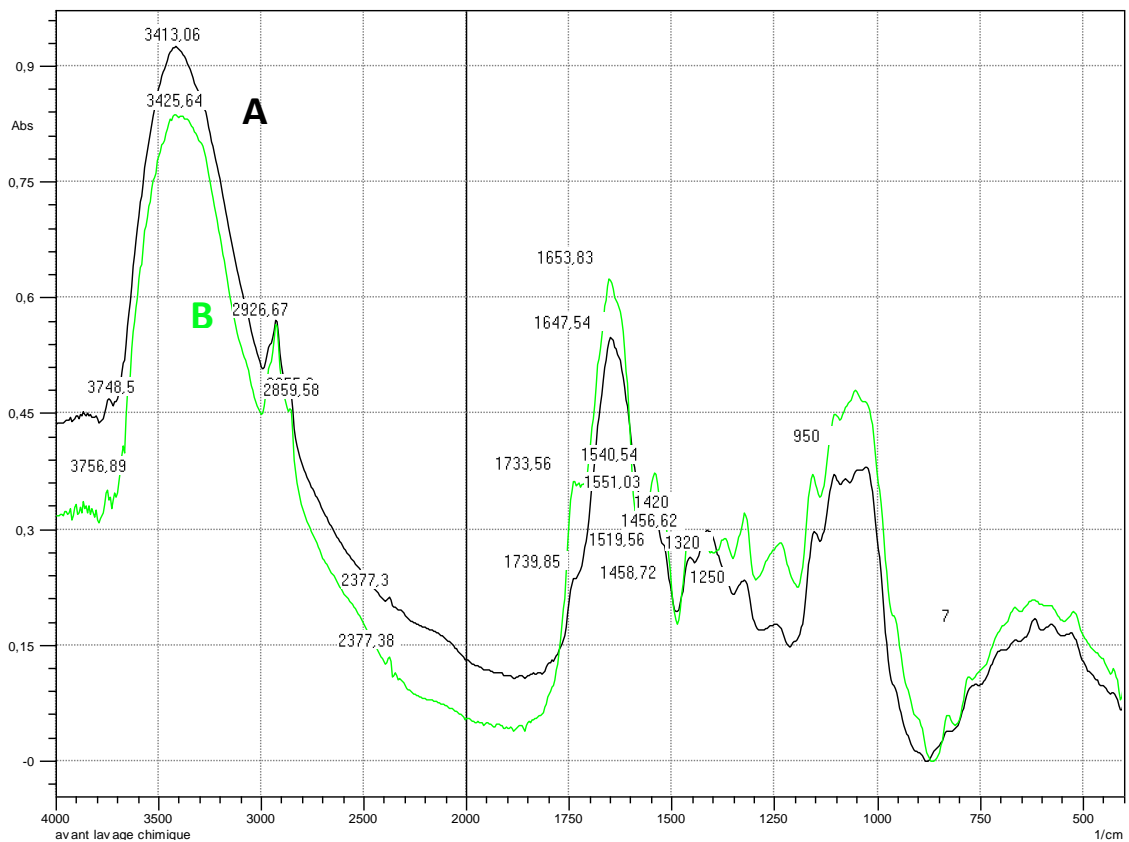


Figure 4.1 : Spectres IRTF de (A) : poudre séchée de *Lemna gibba* avant le traitement chimique ; (B) : poudre séchée de *Lemna gibba* après le traitement chimique

Ces résultats prouvent que la biomasse brute et la biomasse traitée contiennent une série de groupements fonctionnels qui peuvent se manifester séparément ou simultanément pendant le processus de biosorption et ce suivant la nature du biosorbant et les conditions opératoires [77].

Ces spectres indiquent la présence de nombreux groupes fonctionnels, qui sont capables de se lier activement aux cations métalliques [78].

Les spectres IRTF de la poudre *Lemna gibba* séchée après biosorption de Pb, Cd ou et le mélange Pb+Cd sont représentés par les figures 4.2, 4.3 et 4.4 respectivement.

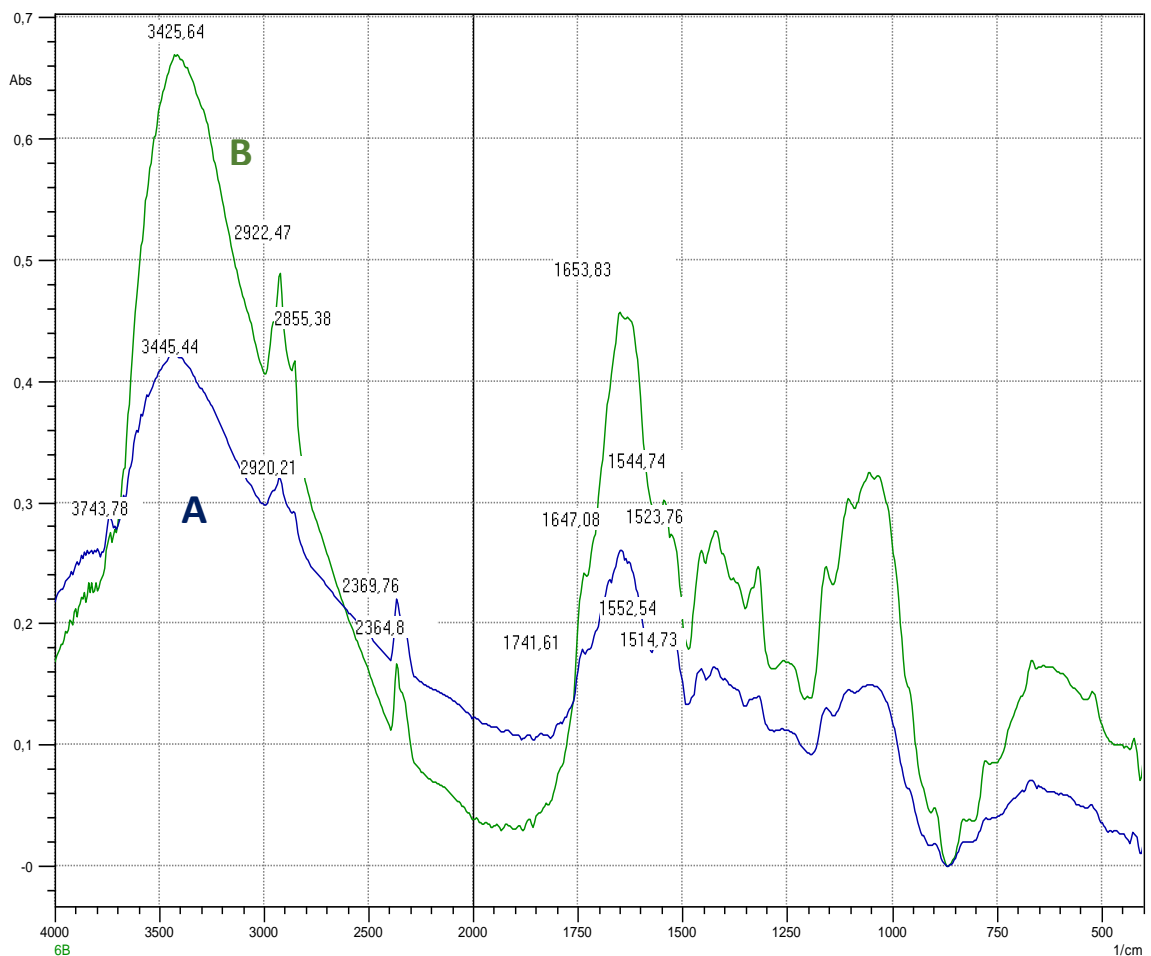


Figure 4.2 : Spectres IRTF de la poudre de *Lemna gibba* séchée après biosorption de Pb de concentration (A) 0,1mg/L (B) 1mg/L

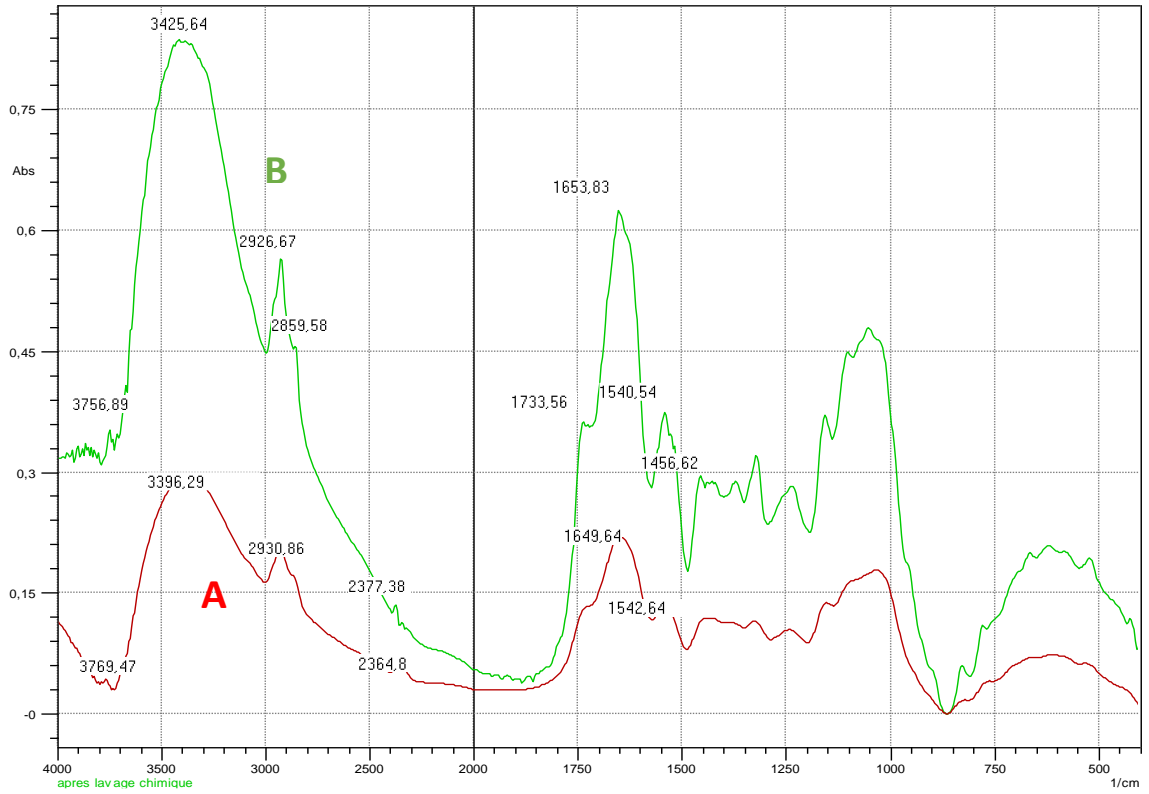


Figure 4.3 : Spectres IRTF de la poudre de Lemna gibba séchée après biosorption de Cd de concentration (A) 0,1mg/L (B) 1mg/L

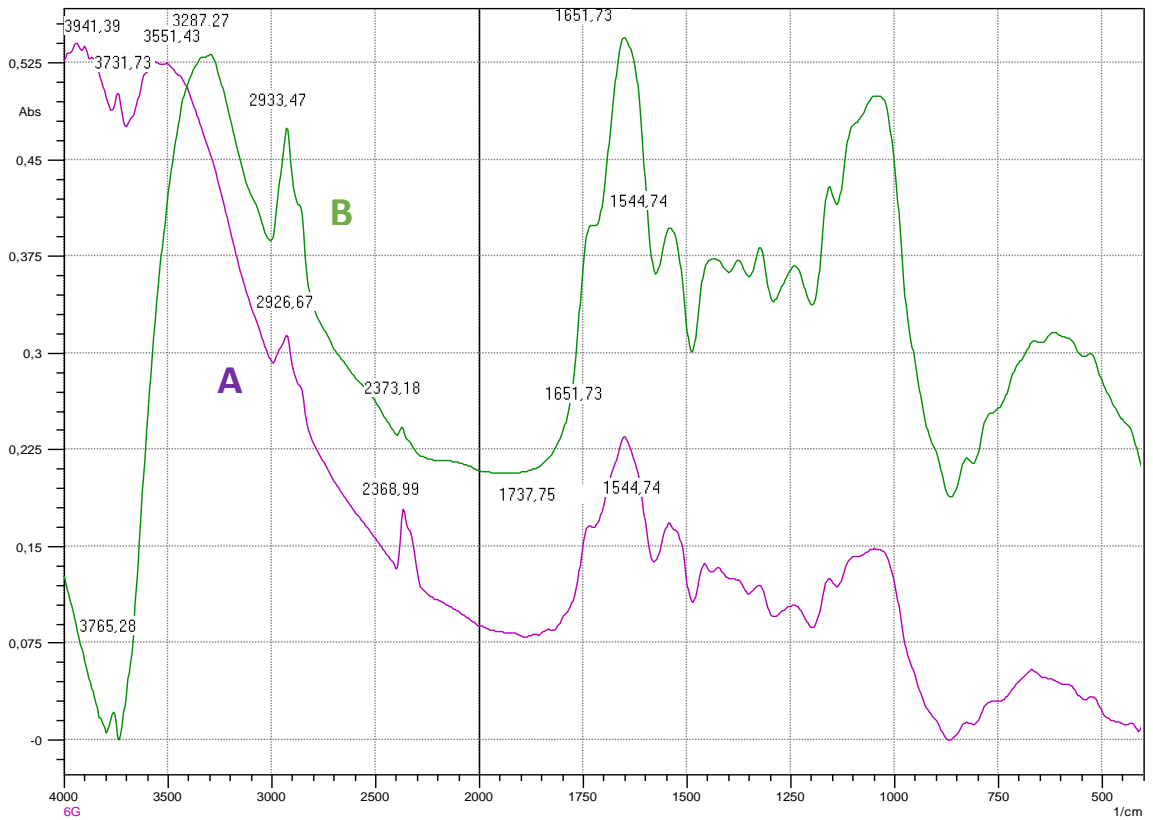


Figure 4.4 : Spectres IRTF de la poudre de Lemna gibba séchée après biosorption du mélange Pb+Cd de concentration chacun (A) 0,1mg/L (B) 1mg/l

L'analyse IRTF a permis d'identifier les groupements fonctionnels impliqués dans la biosorption des métaux lourds (Fig. 4.2, 4.3, 4.4).

- La bande large et forte allant de 3 200 à 3 900 cm^{-1} pourrait être due au chevauchement des bandes d'élongations -OH- et -NH [79].
- En comparant la plante *L. gibba* avant et après la biosorption des métaux, certains changements ont été observés dans l'emplacement et l'absorbance des pics typiques. La bande d'élongation -OH ou -NH a été déplacée de 3400 à 3900 cm^{-1} , ce qui implique que la biosorption a conduit à une déformation -OH ou -NH.
- Le pic à 2 925 cm^{-1} a été attribué à l'élongation vibrationnelle de C-H à partir d'hydrocarbures saturés [79].
- L'absorbance aux nombres d'onde de 1650, 1550 et 1400 cm^{-1} pourrait être attribuée à la présence d'un groupe -CO/NHR correspondant aux vibrations d'élongations des doubles liaisons carbonyles C=O, aux vibrations de bascule des liaisons simples azote-hydrogène N-H et vibrations d'élongations des liaisons simples carbone-azote C-N, respectivement [79].
- L'élongations vibrationnelles des liaisons C-N à 1400 cm^{-1} est passée à 1450 cm^{-1} et l'intensité de vibration a diminué après la biosorption de Pb et de Cd sur la poudre de *L. gibba*. Ceci pourrait indiquer que des composés amides étaient impliqués dans la biosorption des métaux.
- Dans la gamme de 500 à 800 cm^{-1} , presque toutes les fréquences de vibration des bandes infrarouges ont semblé diminuer ou augmenter à l'exception du pic au nombre d'onde de 600 cm^{-1} , démontrant que les groupes fonctionnels de l'amidon ou de certains autres sucres ont subi des réactions chimiques [79].

4.3. Tests de rétention du plomb et du cadmium par *Lemna gibba* poudre

L'aptitude de la poudre de *Lemna gibba* à biosorber deux cations métalliques à savoir le cadmium et le plomb, individuellement ou en mélange a été testée. Pour cela, l'étude de la cinétique de rétention de l'isotherme ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques ont été étudiées.

4.3.1. Les cinétiques de la rétention

Les cinétiques de rétention permettent de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide. Il existe plusieurs manières de tracer une courbe de cinétique de biosorption.

Nous avons choisi de tracer le pourcentage de rétention (R%) de Pb et de Cd en fonction du temps de contact $R\% = f(t)$, et la quantité adsorbé (Q_{ads}) de Pb et de Cd en fonction du temps de contact $Q_{ads} = f(t)$.

❖ Détermination du pourcentage de rétention pour le plomb et le cadmium par la poudre séchée

L'influence du temps de contact sur la rétention du plomb, du cadmium et de leur mélange sont présentée par les figures 4.5, 4.6, 4.7 et 4.8.

Il apparait clairement que la rétention du plomb, du cadmium et de leur mélange augmente avec le temps de contact adsorbat- biosorbant pour atteindre des valeurs maximales [77]. Les pourcentages de rétention augmentent considérablement pendant les 60 premières minutes, puis cet accroissement devient plus lent. Ceci indique que le temps de contact est d'une grande importance dans l'élimination des métaux aussi bien individuellement, ou dans le mélange [79].

Dans ce contexte, on peut considérer que la rétention de Pb et Cd et leur mélange, sur la poudre de *Lemna gibba*, se déroule en deux étapes distinctes, une phase relativement rapide suivie d'une autre plus lente. Ces deux phases de biosorption peuvent être expliquées par la prise en compte du fait que le nombre de sites actifs dans un système est fixé et chaque site actif peut biosorber un seul ion. La biosorption des métaux sur la surface de biosorbant sera rapide au départ, ralentissant ainsi la compétition pour diminuer la disponibilité des sites actifs [80].

Il est constaté que la rétention du Cd est plus élevée que celle du plomb. En effet, les pourcentages de rétention du cadmium dépassent ceux du plomb. A 30 minutes, 28,66% de Pb est éliminé de la solution contaminée par 0,1mg/L, alors que le taux d'élimination de Cd a atteint 86,45% (Figure 4.5). De même, en présence de 1mg/L, Pb est éliminée de la solution à seulement 17,77%, alors le pourcentage de rétention de Cd est de 84,83% (Figure 4.6).

Pour le Pb, les pourcentages de rétention augmentent considérablement entre 0 et 120 minutes, mais pas entre 120 et 180 minutes. Ceci suggère qu'au cours de la seconde période, l'équilibre dynamique est atteint. Ainsi le temps d'équilibre est fixé à 120 minutes.

Au cours de cet essai, la rétention maximale de Pb atteinte est de 84% et 73,82% à 0,1mg/L et 1mg/L respectivement.

Par ailleurs, en présence de Cd, l'équilibre est atteint plus rapidement (30 min). Les taux de rétentions dépassent 88%.

Dans le mélange Pb+Cd, l'équilibre est atteint à 180min en présence de 0,1mg/L de chaque contaminant (Figure 4.7). L'élimination de Pb et de Cd avoisine 90%.

A partir de 90min, la concentration de Pb et de Cd dans les solutions traitées par 1mg Pb/L+ 1mg Cd/L varie très peu (Figure 4.8). Le maximum pourcentage d'élimination de Pb est de 86%, et celui de Cd est proche de 54%.

L'utilisation de *Lemna gibba* à l'état frais (phytoremédiation) par **Aggoun et al.**[81] a conduit à des pourcentages de réduction de 57% en présence de 1mg/L de Pb et dans le mélange binaire Cd+Pb, les réductions maximales sont de, 41% à 0.1 mg/L et 16% à 1 mg/L. Quant au Pb, le maximum de Pb (100 %) est éliminé en présence de 0.1 et 1 mg/L de Cd.

Dans une étude similaire, où le même biomatériau est utilisé, les pourcentages de rétention de Cd sont de 50% à 0.1mg/L et de 60% à 1mg/L [77].

A l'équilibre, les courbes se présentent sous forme d'un plateau montrant que la biosorption du soluté est maximale. Cette valeur maximale représente la capacité ultime de la biosorption qui est traduite par un recouvrement total de la surface du biosorbant utilisé [77]. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre, les cinétiques de la biosorption deviennent relativement très lentes.

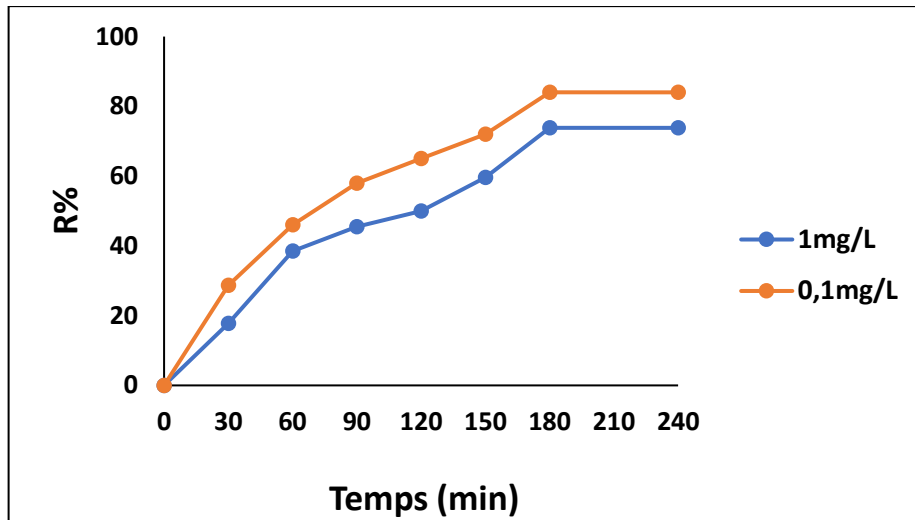


Figure 4.5 : Pourcentages de rétention (R%) de Pb par la poudre de Lemna gibba en fonction du temps

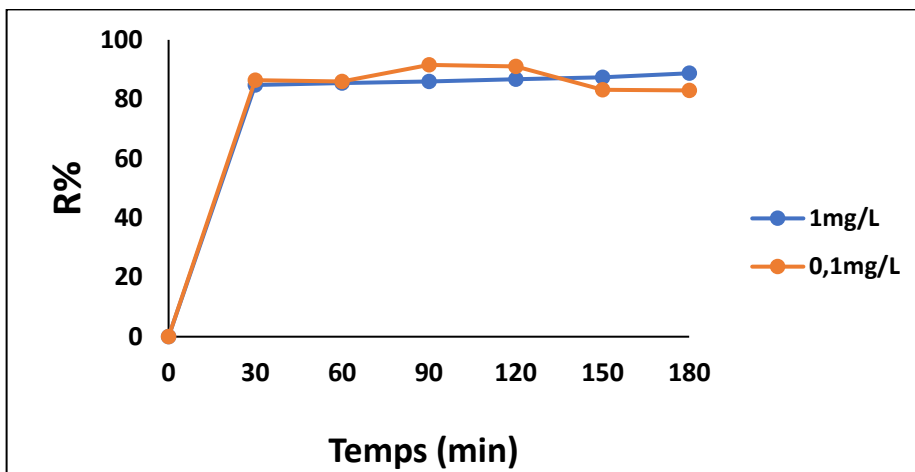


Figure 4.6 : Pourcentages de rétention (R%) de Cd par la poudre de Lemna gibba en fonction du temps

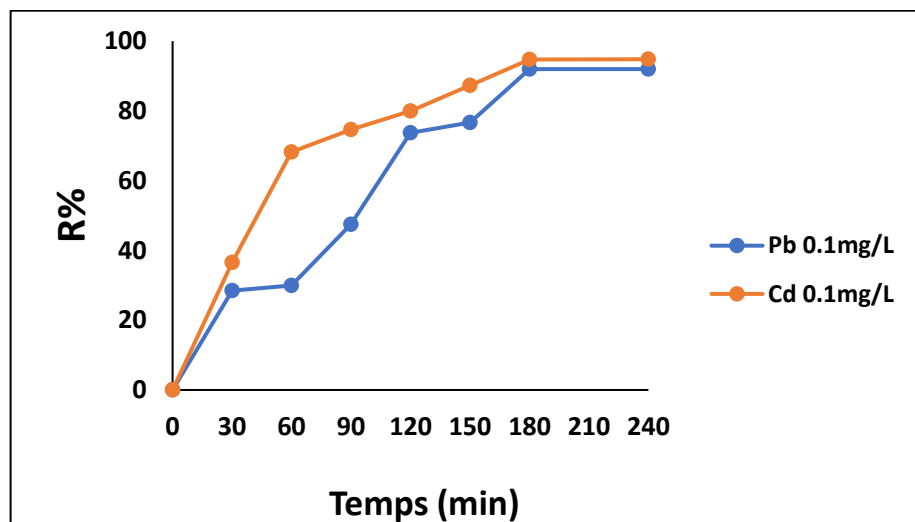


Figure 4.7 : Pourcentages de rétention (R%) de Cd + Pb (0.1mg/L) par la poudre de Lemna gibba en fonction du temps

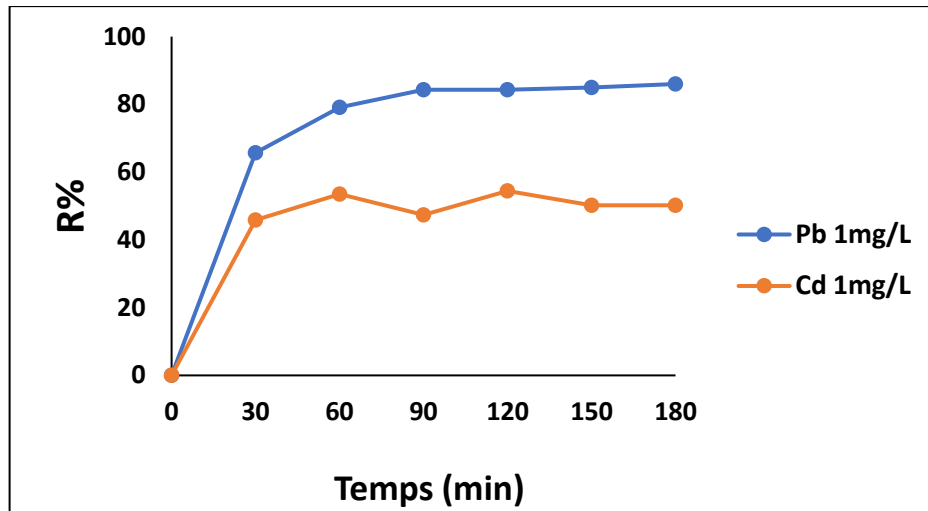


Figure 4.8 : Pourcentages de rétention (R%) de Cd +Pb (1mg/L) par la poudre de Lemna gibba en fonction du temps

❖ Détermination des quantités adsorbée

Les quantités adsorbées de Cd et de Pb présents dans les solutions, individuellement ou en mélange, à différents temps de contact, sont représentées par les figures 4.9-4.12.

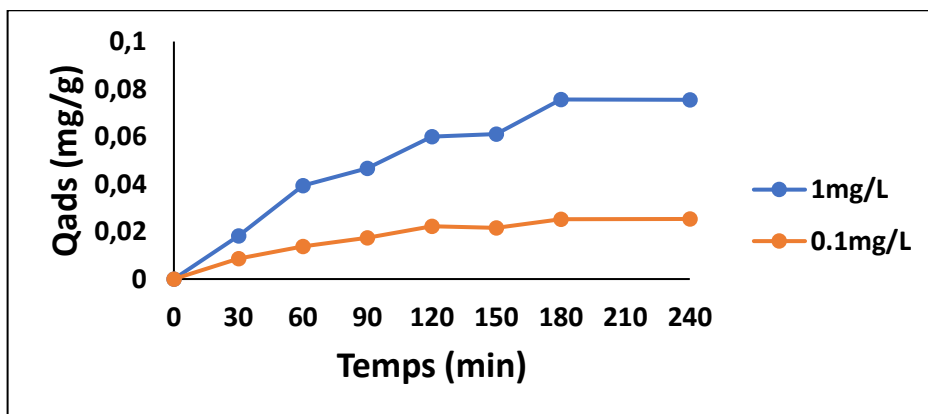


Figure 4.9: Quantité de Pb adsorbée par la poudre de Lemna gibba en fonction du temps

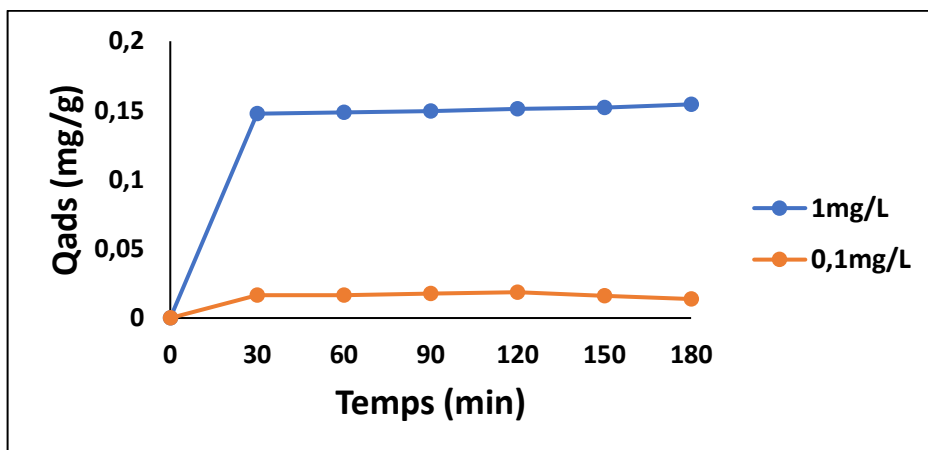


Figure 4.10 : Quantité de Cd adsorbée par la poudre de Lemna gibba en fonction du temps

Les quantités adsorbées de Pb et de Cd par la poudre de *Lemna gibba* augmentent avec le temps pour atteindre des valeurs maximales de 0,025 mg/g et 0,018mg/g respectivement, à la concentration de 0,1 mg/L.

A 1 mg/L, des quantités de 0,0756 mg/g et 0,1544 mg/g de Pb et de Cd, sont fixées sur la surface du biosorbant.

Les quantités adsorbées de Pb et de Cd par la poudre de *Lemna gibba* à partir des solutions contaminées simultanément par les deux métaux lourds sont représenté par les figures 4.11 et 4.12.

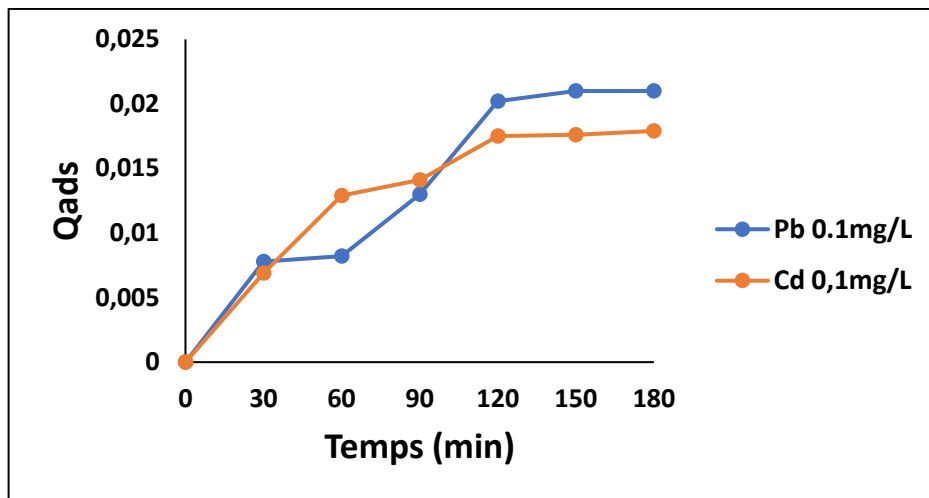


Figure 4.11 : Quantités adsorbées de Pb+Cd à 0.1 mg/l en fonction du temps

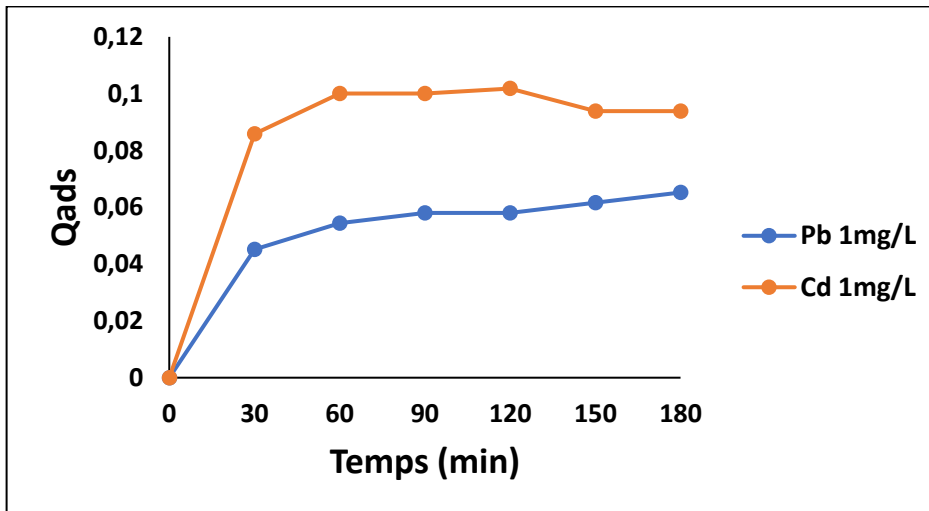


Figure 4.12 : Quantités adsorbées de Pb+Cd à 1 mg/L en fonction du temps

Les quantités maximales de Pb et de Cd retenues, sont respectivement de 0,021mg/g et 0,018mg/g dans le mélange contenant 0,1mg/L de chaque métal.

La poudre de *Lemna gibba* retient au maximum 0,065mg/g de Pb et 0,093mg/g de Cd à partir du mélange contaminé par 1mg/L de chaque métal.

D'après les résultats obtenus, il apparait que les quantités de Pb et de Cd fixées sur notre biosorbant, à partir des solutions traitées par les deux métaux individuellement, sont très proches de celles retenues dans les mélanges.

L'augmentation de la concentration des contaminants de 0,1mg/L à 1mg/L a conduit à une augmentation de la quantité adsorbé de chaque métal par la poudre de *Lemna gibba*, et ce, lors de la contamination individuelle ou simultanée des solutions par Pb et Cd. Ce résultat est confirmé par *Lanchai Chen et al.* [79].

Au début du processus de biosorption, la concentration la plus élevée des deux ions en milieu aqueux constitue une impulsion pour faire passer les ions du liquide au groupe fonctionnel du biosorbant par diffusion [82].

Le processus de fixation des molécules du plomb ou du cadmium peut s'expliquer probablement par les interactions de type attraction électrostatique entre les charges positives du Pb et Cd et les charges négatives des sites de biosorption situés sur la surface de la poudre de *Lemna gibba* séchée [77].

4.3.2. Modélisation de la cinétique de la biosorption

L'évolution de la biosorption d'un adsorbant en fonction du temps est obtenue par l'étude de la cinétique de biosorption et ses paramètres donnent des informations importantes sur la modélisation et la conception du processus de biosorption [83].

Ainsi, les données de biosorption ont été analysées avec trois modèles cinétiques : le pseudo- premier ordre et le pseudo- second ordre (figure 4.13-4.20).

❖ Modèle pseudo-premier ordre

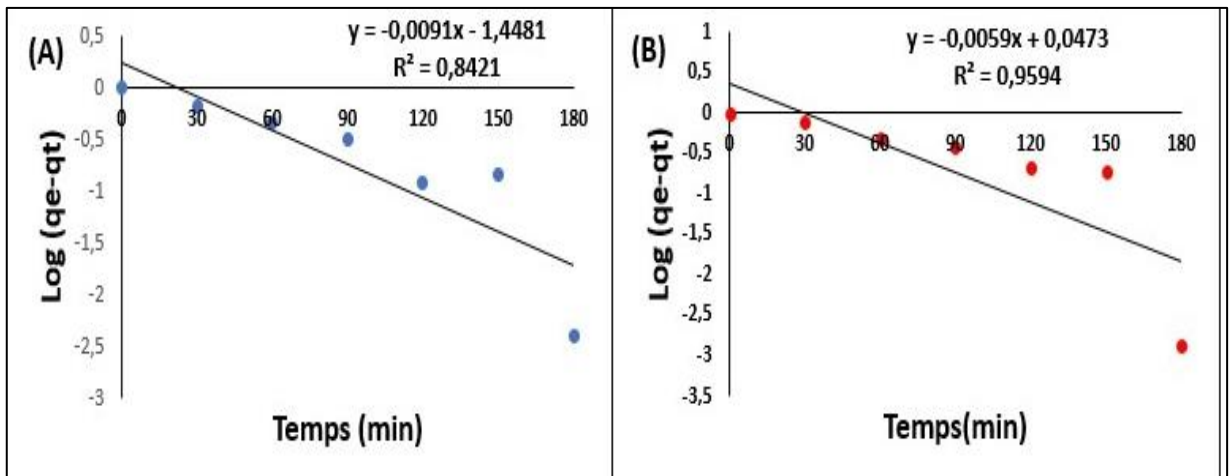


Figure 4.13 : Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à la biosorption de Pb par la poudre de *L. gibba* à (A) 0.1mg/l (B) 1mg/L

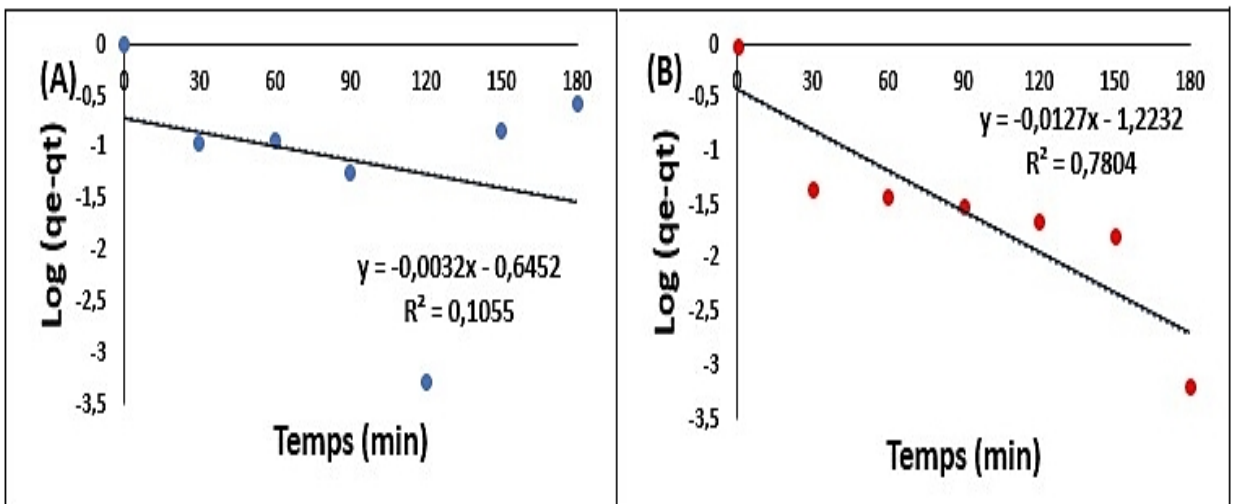


Figure 4.14 : Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à la biosorption de Cd par la poudre de *L. gibba* à (A) 0.1mg/l (B) 1mg/L

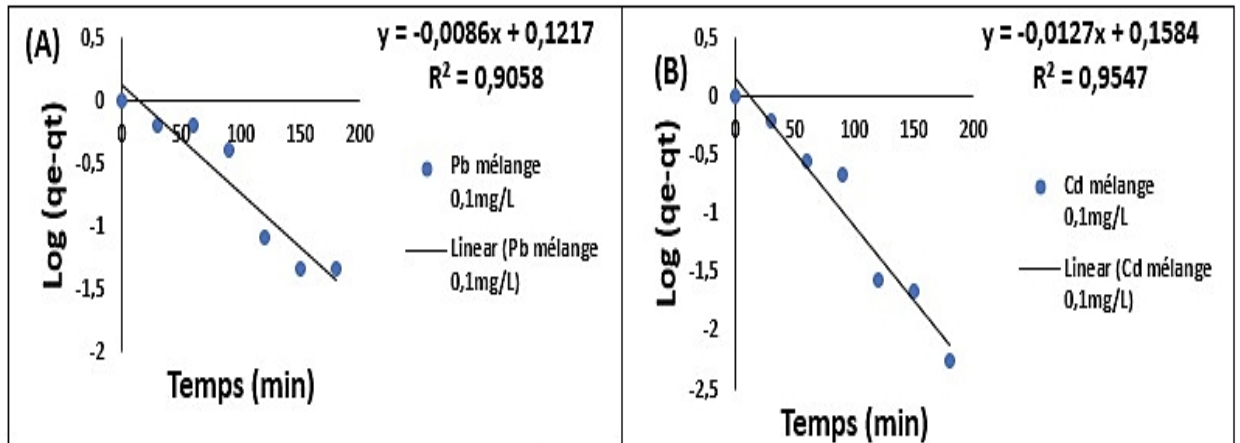


Figure 4.15 : Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à la biosorption de (A) Pb et (B) Cd dans le mélange (0,1mg/L) par la poudre de *L. gibba*

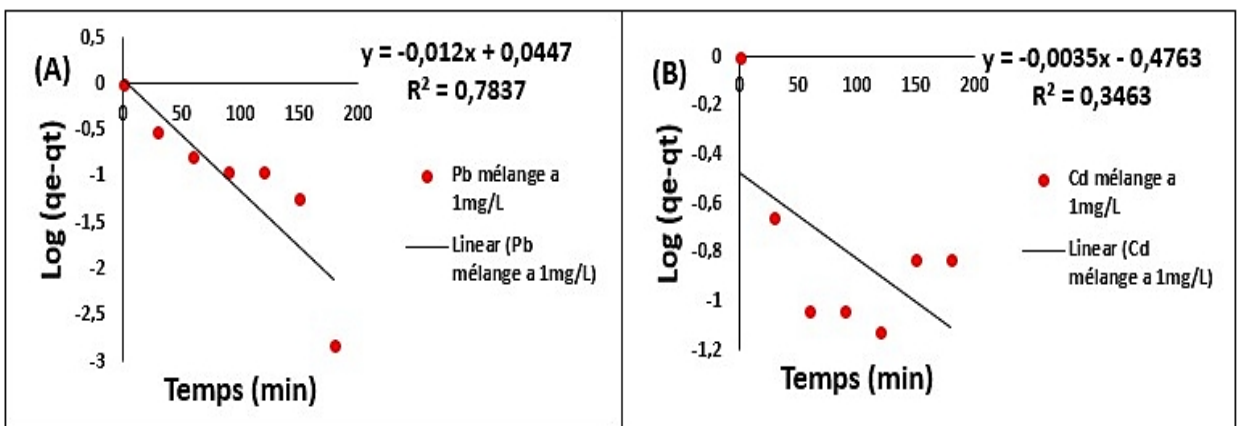


Figure 4.16 : Modélisation de la cinétique de pseudo-premier ordre relatif à la biosorption de (A) Pb et (B) Cd dans le mélange (1mg/L) par la poudre de *L. gibba*

Tableau 4.3 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo- premier ordre

Métal	Concentration (mg/L)	Modèle cinétique pseudo-premier ordre		
		R ²	q _e (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)
Pb	0,1	0,842	0,255	5,055E-05
	1	0,959	1,048	3,278E-05
Cd	0,1	0,105	1,906	1,777E-05
	1	0,78	0,295	7,055E-05
Mélange Pb Cd	0,1	0,905	1,129	4,777E-05
	0,1	0,954	1,171	7,055E-05
Mélange Pb Cd	1	0,783	1,045	6,666E-05
	1	0,346	0,621	1,944E-05

La variation du $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps n'est linéaire que pour l'essai réalisé avec le Pb à 1mg/L ($R^2=0,959$). Pour les autres essais, les coefficients de corrélation R^2 ne sont pas satisfaisants. À cet effet nous pouvons conclure que la cinétique ne répond au modèle du pseudo-premier ordre que lors de la biosorption de Pb (1mg/L) par le biomatériau testé.

La variation du $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps est linéaire dans le mélange Pb+Cd (0,1mg/L). Les valeurs de R^2 étant supérieures à 0,90, La cinétique répond au modèle du pseudo-premier ordre.

A partir de la figure 4.16 et du tableau 4.3, il ressort que les coefficients de corrélation R^2 ne sont pas satisfaisants dans le cas des mélange (1mg/L).

❖ Modèle pseudo-second ordre

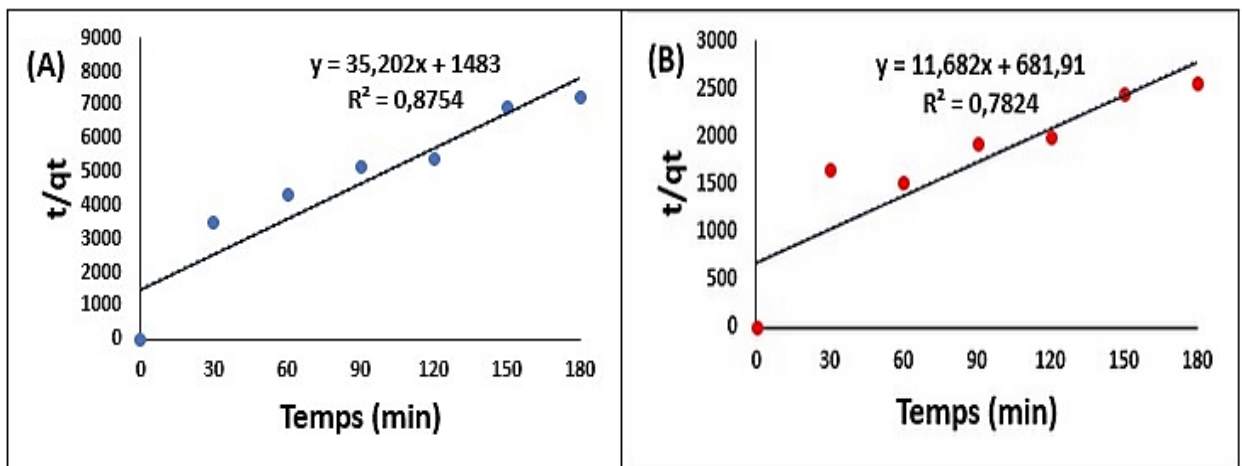


Figure 4.17 : Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à la biosorption de Pb par la poudre de *L. gibba* à (A) 0.1mg/l (B) 1mg/L

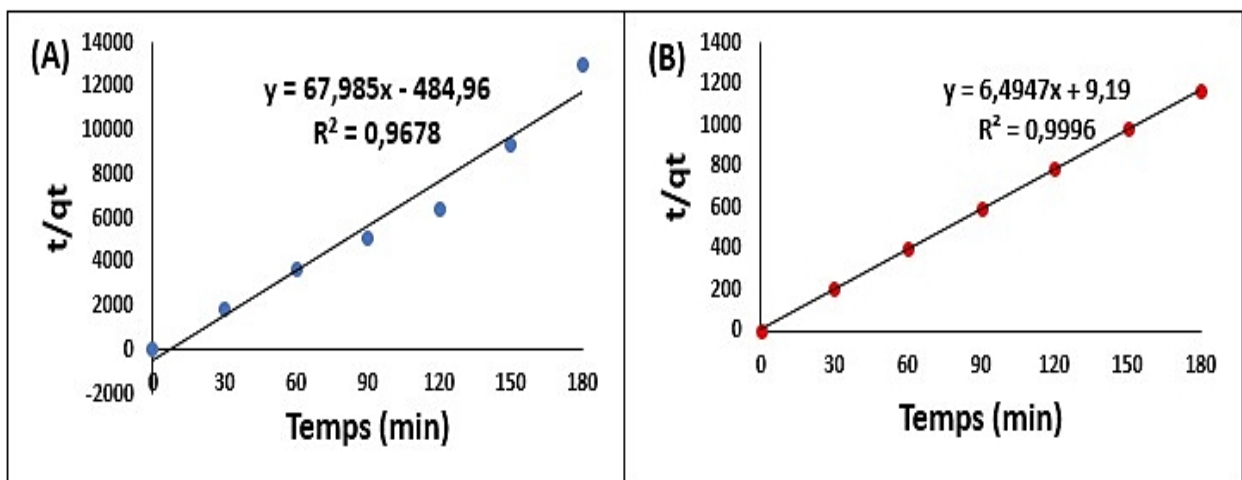


Figure 4.18 : Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à la biosorption de Cd par la poudre de *L. gibba* à (A) 0.1mg/l (B) 1mg/L

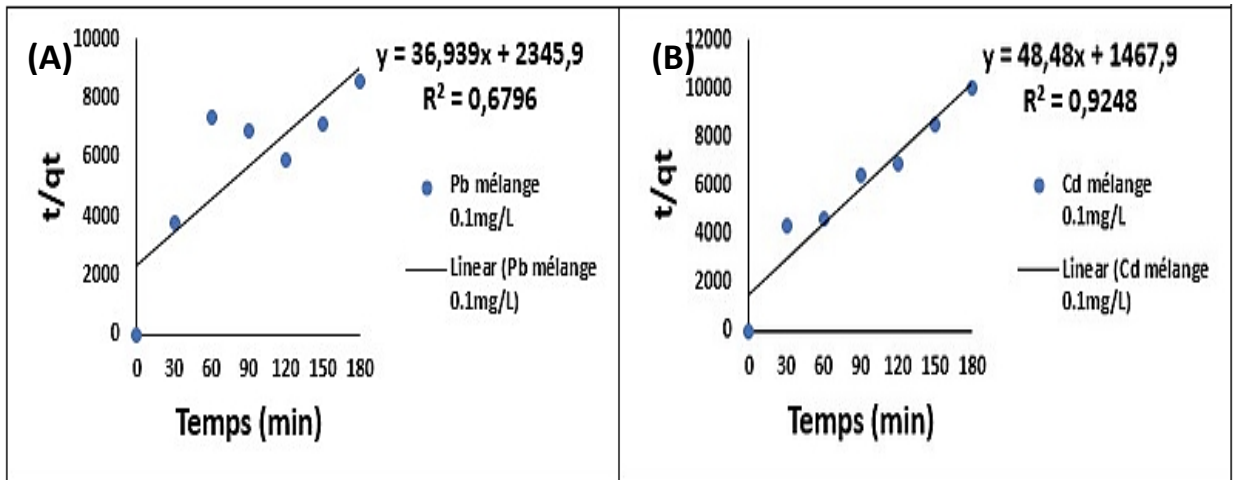


Figure 4.19 : Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à la biosorption de (A) Pb et (B) Cd dans le mélange (0,1mg/L) par la poudre de *L. gibba*

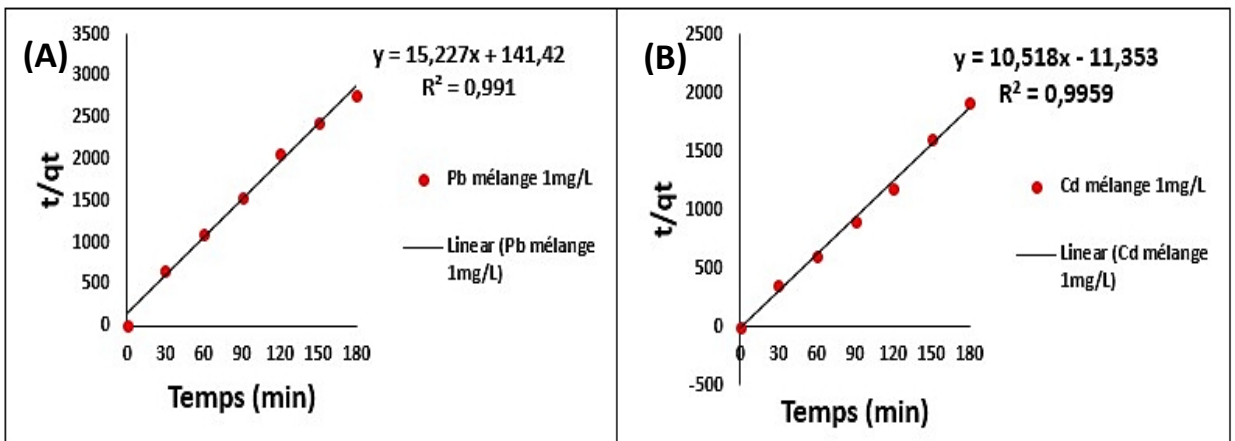


Figure 4.20 : Modélisation de la cinétique de pseudo-second ordre relatif à la biosorption de (A) Pb et (B) Cd dans le mélange (1mg/L) par la poudre de *L. gibba*

Tableau 4.4 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo- second ordre

Métal	Concentration (mg/L)	Modèle cinétique pseudo-second ordre			
		R ²	q _e (mg/g)	q _e ²	K ₂ (g/[mg.min])
Pb	0,1	0,875	0,028	0,000807	0,835
	1	0,782	0,085	0,007328	0,2
Cd	0,1	0,967	0,014	0,000216	-9,530
	1	0,999	0,153	0,023707	4,589
Mélange Pb Cd	0,1	0,679	0,027	0,000733	0,581
	0,1	0,924	0,020	0,000425	1,601
Mélange Pb Cd	1	0,991	0,065	0,004313	1,639
	1	0,996	0,095	0,009039	-9,744

La variation de t/q_t en fonction du temps n'est pas linéaire dans le cas de la biosorption de Pb. Les coefficients de corrélation R^2 sont 0,8754 à 0,1mg/L et 0,7824 à 1mg/L.

Cependant, les coefficients de corrélation R^2 sont satisfaisants dans le cas de la biosorption de Cd par notre biomatériau. Ainsi, nous pouvons conclure que la cinétique répond parfaitement au modèle du pseudo-second ordre en présence de Cd ($R^2 > 0,96$).

A partir des valeurs du coefficient de corrélation R^2 il apparaît clairement que la cinétique de biosorption de Pb et de Cd répond au modèle du pseudo-second ordre à l'exception du résultat obtenu au cours de l'essai de biosorption de Pb par la poudre de *Lemna gibba* traitée par un mélange Pb+Cd à 0,1mg/L.

4.3.3. Effet de la masse du biosorbant

L'effet de la quantité du biosorbant (poudre *L. gibba*) sur la biosorption de Pb et Cd a été examiné. Pour cela, les masses du biomatériau testées sont 0,1, 0,25, 0,5g/100 mL. La masse d'un biosorbant est un paramètre important car il détermine sa capacité de biosorption pour une concentration initiale donnée [84].

Les résultats de la rétention (R%) du plomb, du cadmium et de leurs mélanges sur les différentes quantités de biosorbant, sont illustrés par les figures 4.21, 4.22, 4.23.

Pour l'ensemble des résultats, une augmentation significative de la capacité de la biosorption des contaminants est constatée, avec l'augmentation de la masse du biosorbant. Ainsi, à la plus grande valeur de masse de la poudre de la plante aquatique (0.5g), les pourcentages de rétention sont compris entre 71% et 89%. Ceci signifie que la quantité optimale du biosorbant est de 0.5 g/100mL, à l'exception de l'essai réalisée avec le mélange de 1mgCd/L+1mgPb/L dans lequel un taux de rétention de 81.39% est atteint pour une masse de biosorbant de 0.25 g /100 mL.

Il est bien connu que l'efficacité d'élimination des métaux dépend non seulement du type de biosorbant mais aussi de la quantité du biosorbant. Des résultats comparables ont été rapportés par la littérature [79].

Cette efficacité accrue d'élimination du plomb et du cadmium observée pourrait être attribuée aux sites vacants disponibles pour l'absorption d'espèces de Pb et Cd lors de l'augmentation de la dose de biosorbant.

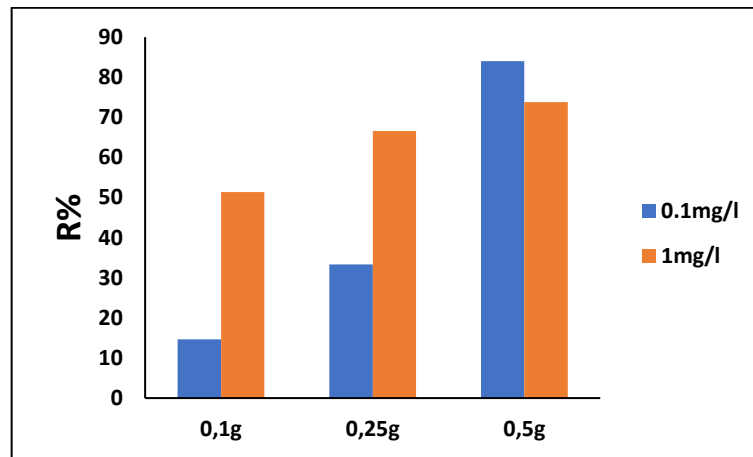


Figure 4.21 : Effet de la masse du biosorbant sur l'élimination de Pb

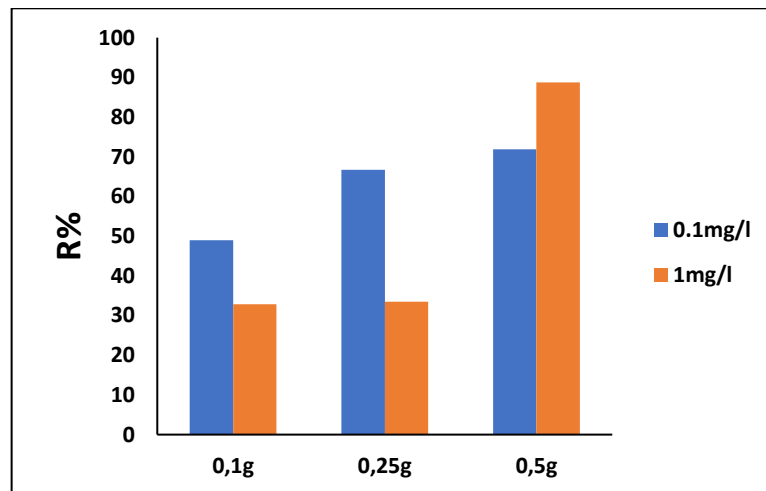


Figure 4.22 : Effet de la masse du biosorbant sur l'élimination de Cd

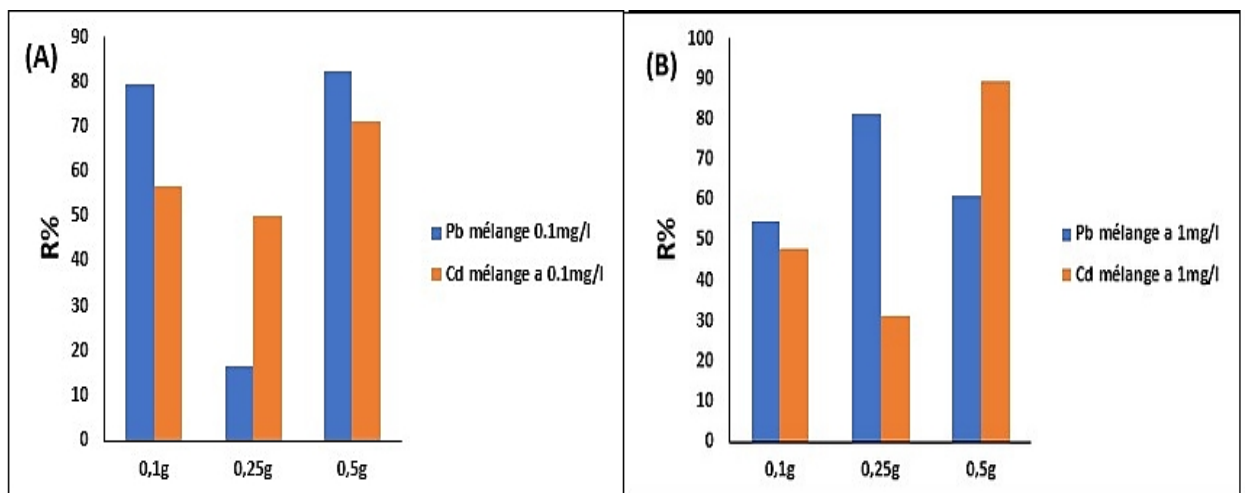


Figure 4.23 : Effet de la masse du biosorbant sur l'élimination de Pb et Cd dans le mélange Pb+Cd (A) 0.1mg/L (B) 1mg/L

4.4. Isotherme de biosorption

L'isotherme de la biosorption indique comment les molécules se distribuent entre la phase liquide et la phase solide quand la biosorption atteint l'équilibre. La description des isothermes de biosorption est la première difficulté que l'on rencontre dans les études relatives à la biosorption. Elle concerne la détermination des valeurs numériques. La deuxième difficulté est celle de l'interprétation de la forme des isothermes de biosorption et des valeurs des paramètres.

Différents modèles des isothermes de biosorption (isothermes « Langmuir » et « Freundlich ») ont été utilisés pour déterminer l'efficacité de la biosorption de Pb et Cd.

4.4.1 Modélisation des isothermes

4.4.1.1. Modèle de Langmuir

L'équation de l'isotherme de Langmuir est vérifiée à l'aide de sa transformée linéaire qui donne, en traçant $(1/q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$, une droite de pente $(1/q_{\max})$ et d'ordonnée à l'origine $(1/K_L \cdot q_{\max})$ (figure 4.24-4.27). Une adéquation des résultats expérimentaux avec le modèle est vérifiée à l'aide du coefficient de corrélation associé.

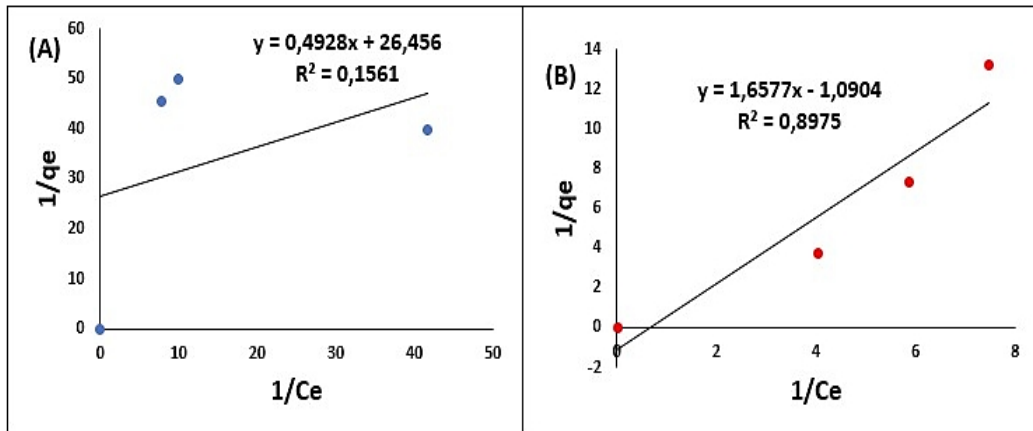


Figure 4.24 : Isotherme biosorption de Langmuir relative à Pb (A) 0,1mg/L (B) 1mg/L

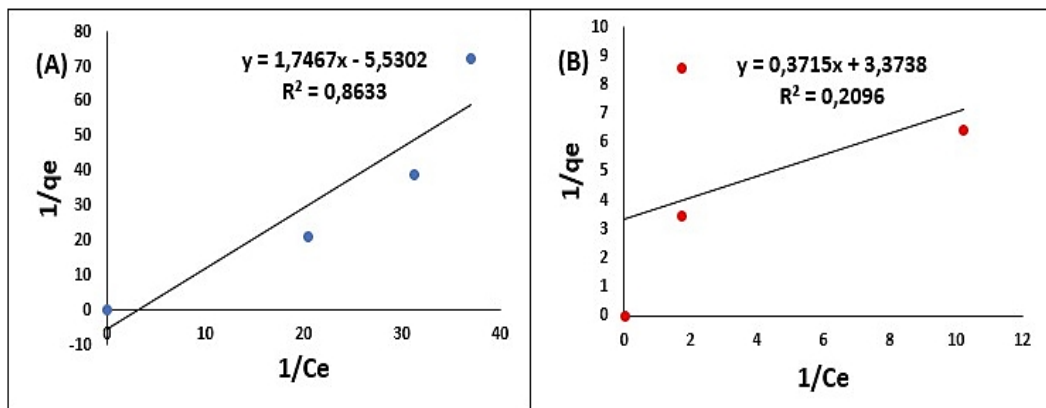


Figure 4.25 : Isotherme de biosorption de Langmuir relative à Cd (A) 0,1mg/L (B) 1mg/L

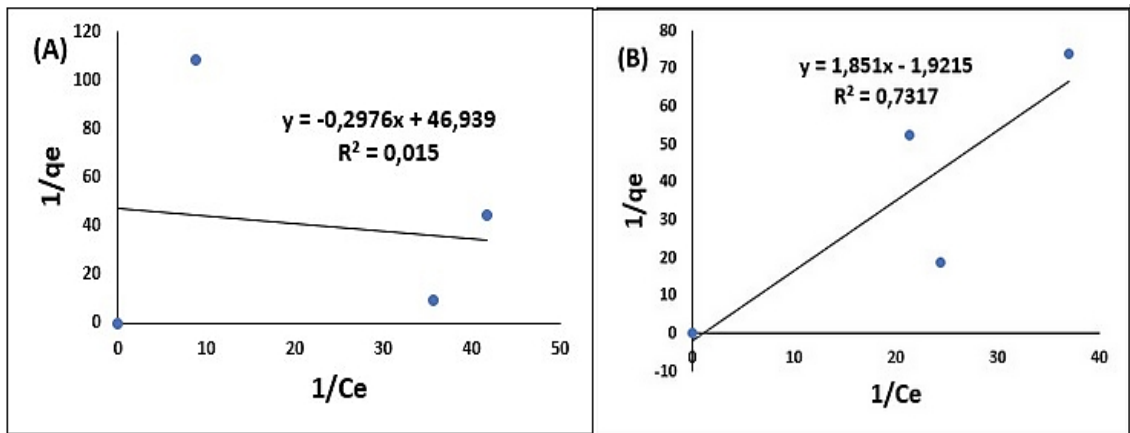


Figure 4.26 : Isotherme de biosorption de Langmuir relative au mélange Pb+Cd (0.1mg/L chacun) (A) Pb (B) Cd

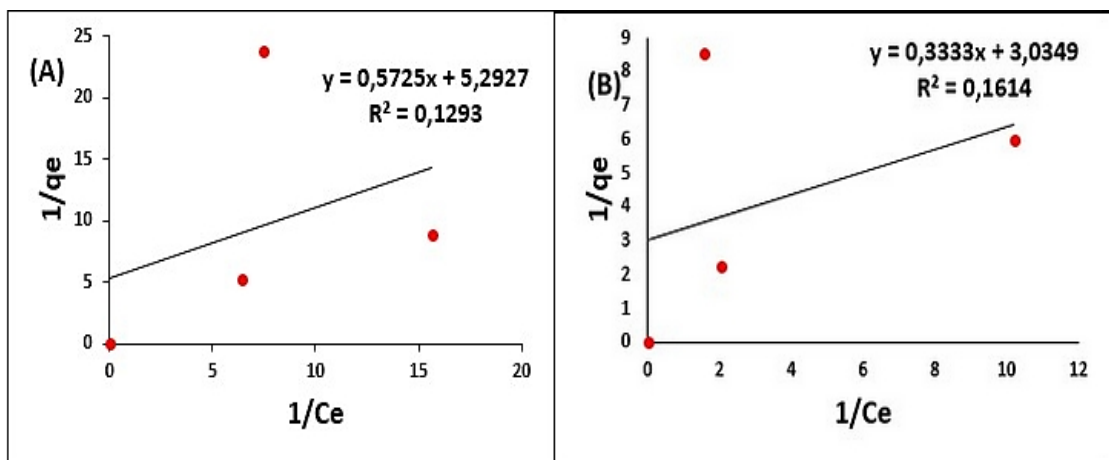


Figure 4.27 : Isotherme de biosorption de Langmuir relative au mélange Pb+Cd (1mg/L chacun) (A) Pb (B) Cd

Le tableau 4.5 présente la capacité de biosorption maximale (q_{max}), la constante de Langmuir (K_L), la constante de Langmuir adimensionnel (R_L) et le coefficient de corrélation (R^2) pour les différentes solutions individuelles ou en mélange.

Les quantités maximales des contaminants données par le modèle de Langmuir sont proches des valeurs expérimentales, dans le cas de Pb (0.1mg/L), Cd (1mg/L) et Cd dans les deux mélanges.

Le facteur de séparation adimensionnel pour toutes les solutions individuelles ou en mélange à chaque concentration est inférieure à 1 ($R_L < 1$), d'où une biosorption favorable.

Tableau 4.5 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir

Métal	Concentration (mg/L)	Modèle de Langmuir			
		$q_{\max}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_L	R_L	R^2
Pb	0,1	0,037	53,681	0,11	0,1561
	1	0,917	0,657	0,748	0,8975
Cd	0,1	0,18	3,166	0,766	0,8633
	1	0,296	9,081	0,112	0,2096
Mélange Pb Cd	0,1	0,021	157,725	0,044	0,015
	0,1	0,52	1,038	0,91	0,7317
Mélange Pb Cd	1	0,188	9,244	0,239	0,1293
	1	0,329	9,105	0,105	0,1614

4.4.1.2. Modèle de Freundlich

Les résultats obtenus sont représentés selon le modèle de Freundlich, en traçant sa transformée ln-linéaire : $\ln(q_e) = f \ln(C_e)$, d'où la pente de la droite est n et l'ordonnée à l'origine $\ln K_F$ (figure 4.28-4.31).

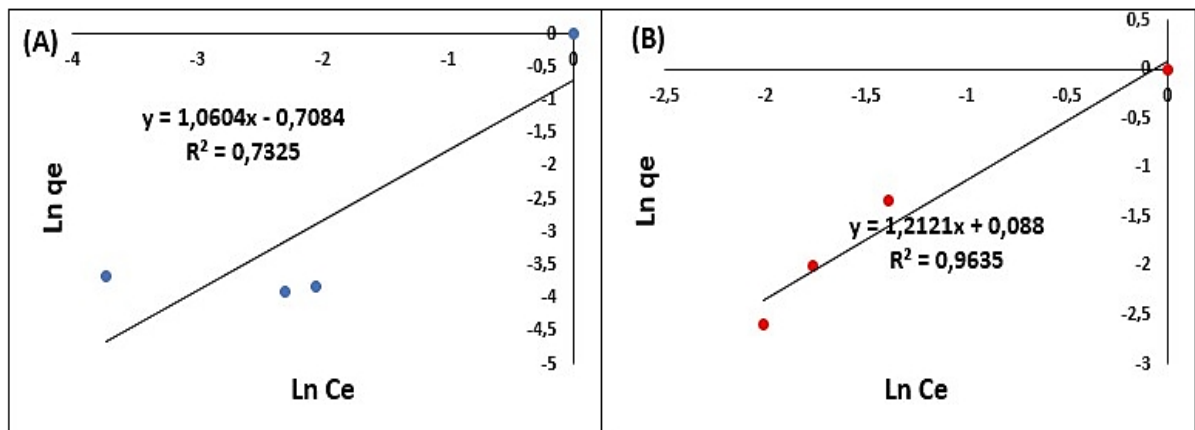


Figure 4.28 : Isotherme de biosorption de Freundlich relative à Pb (A) 0,1mg/L (B) 1mg/L

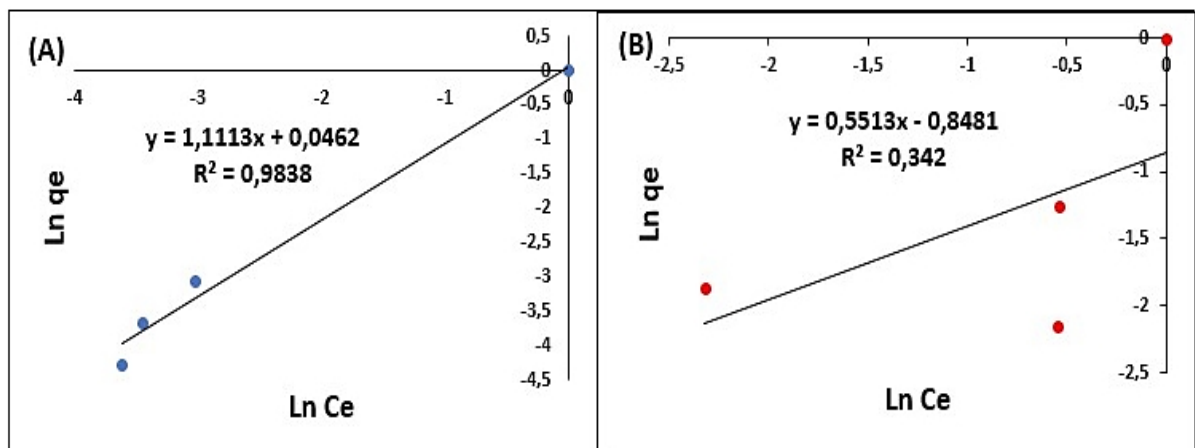


Figure 4.29 : Isotherme de biosorption de Freundlich relative à Cd (A) 0,1mg/L (B) 1mg/L

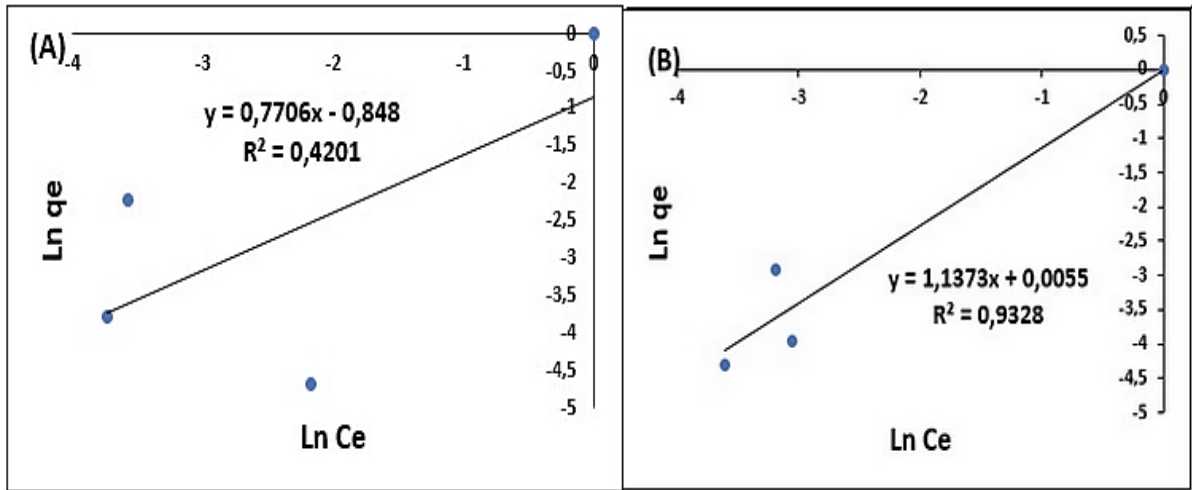


Figure 4.30 : Isotherme de biosorption de Freundlich relative au mélange Pb+Cd (0.1mg/L chacun) (A) Pb (B) Cd

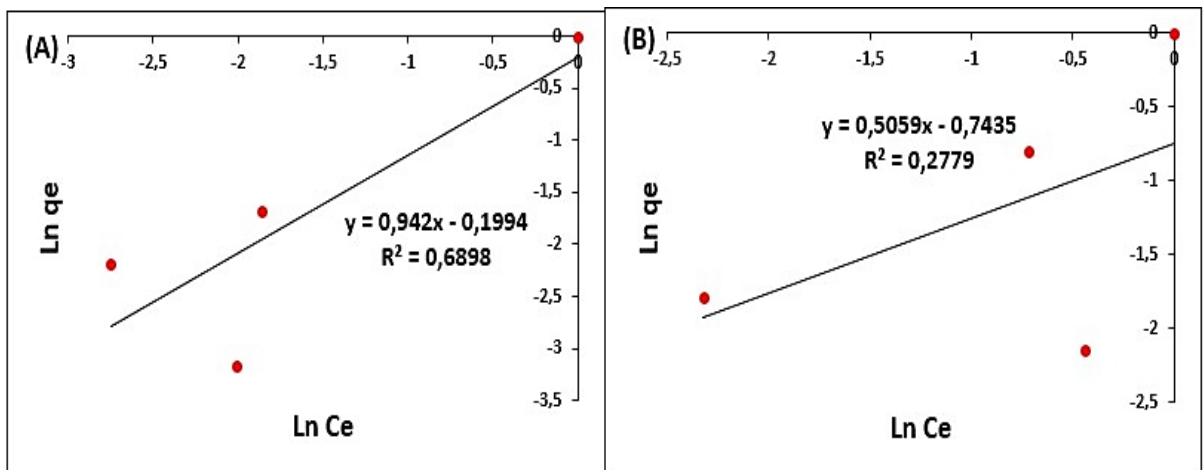


Figure 4.31 : Isotherme de biosorption de Freundlich relative au mélange Pb+Cd (1mg/L chacun) (A) Pb (B) Cd

Le tableau 4.6, présente les paramètres relatifs au modèle de Freundlich et les coefficients de corrélation, des solutions individuelles ou en mélange a différente concentration.

Le paramètre d'intensité, $1/n$, indique la déviation de l'isotherme de biosorption de linéarité. Lorsque $1/n=0$, la biosorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces biosorbés. Lorsque $1/n<1$, la biosorption est favorable, la capacité de biosorption augmente et de nouveau sites de biosorption apparaissent. Lorsque $1/n>1$, la biosorption n'est pas favorable, les liaisons de biosorption deviennent faibles et la capacité de biosorption diminue [85].

Les valeurs ($1/n > 1$) suggèrent que les liaisons de la biosorption sont fragiles et plutôt de type physique.

D'après les résultats obtenus, Il ressort que la biosorption de Cd à 1 mg/L, celle de Pb dans le mélange Pb+Cd (0.1 mg/L) et celle de Cd et de Pb dans le mélange Cd+Pb (1mg/L), est favorable.

Tableau 4.6 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich

Métal	Concentration (mg/L)	Modèle de Freundlich			
		n	1/n	K_F	R^2
Pb	0,1	0,943	1,06	5,109	0,7325
	1	0,825	1,212	1,224	0,9635
Cd	0,1	0,899	1,111	1,112	0,9838
	1	1,813	0,551	7,048	0,342
Mélange Pb Cd	0,1	1,297	0,77	7,0469	0,4201
	0,1	0,879	1,137	1,0127	0,9328
Mélange Pb Cd	1	1,061	0,942	1,582	0,6898
	1	1,976	0,505	5,539	0,2779

La modélisation des résultats expérimentaux selon les modèles de Langmuir et Freundlich ont montré globalement que le modèle de Langmuir s'applique à nos résultats.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a été orientée vers une problématique de préservation de l'environnement, avec comme objectif de dépolluer les milieux aquatiques contaminés par des métaux lourds toxiques tels que le plomb et le cadmium, par biosorption en faisant appel à un biomatériau à base d'une plante aquatique *Lemna gibba* transformée en poudre.

La biosorption représente une option intéressante pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux.

Le choix de ces deux éléments (Pb et Cd) est fondé principalement sur le fait qu'ils sont comptés parmi les métaux toxiques, usuellement déchargés dans les eaux.

Cette étude a montré la possibilité d'élimination de Pb et de Cd existants individuellement ou en mélange dans une solution aqueuse, par l'utilisation de la poudre de la plante aquatique *Lemna gibba*.

La capacité d'adsorption a été examinée à divers paramètres : le temps de contact, concentrations initiales des ions (0,1 et 1 mg/L) et la dose du biosorbant (0,10g, 0,25g et 0,50 g).

Les résultats obtenus ont montré que :

- La concentration des métaux dans les milieux contaminés diminuent en fonction du temps de contact pour constituer un plateau indiquant que l'équilibre entre l'adsorbat et le biosorbant est atteint.
- Le temps d'équilibre est de 120 minutes pour le Pb, 30 minutes pour Cd. 180 min dans les mélanges contaminés par 0.1 mg/L de chaque contaminant, et 90 minutes dans le mélange 1mgPb/L+1mgCd/L.
- Les pourcentages de rétention de Pb sont de 84% et 73,82% à 0,1mg/L et 1mg/L respectivement. Ceux de Cd dépassent 88%.
- Dans les solutions contaminées par les mélanges, la rétention de Pb et de Cd avoisine 90%, lorsque la concentration initiale de chaque contaminant est 0,1mg/L.

- Dans les solutions traitées par 1mg Pb/L + 1mg Cd/L, le maximum pourcentage d'élimination de Pb est de 86%, et celui de Cd est proche de 54%.
- Les capacités maximales d'adsorption à l'équilibre sont 0,0756 mg/g et 0,1544 mg/g de Pb et de Cd à la concentration de 1 mg/L.
- Dans les mélanges, les résultats obtenus montrent que les quantités de Pb et de Cd fixées sur le biosorbant, sont très proches de celles retenues par la poudre traitée individuellement par ces deux métaux.
- Des modèles cinétiques : Pseudo- premier ordre, pseudo-second ordre, ont été utilisés pour tester la cinétique de biosorption. Il a été montré que certains résultats de la biosorption du Pb et de Cd et leurs mélanges, sur la poudre de la plante aquatique de *Lemna gibba* répondent au modèle de pseudo-premier ordre, et d'autres au modèle du pseudo-second ordre.
- Pour l'ensemble des résultats, une augmentation significative de la capacité d'adsorption des contaminants est constatée, avec l'augmentation de la masse du biosorbant. Ceci signifie que la quantité optimale du biosorbant est de 0.5 g/100 mL.
- Les modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich ont été utilisés pour la description mathématique de l'équilibre de biosorption de Pb, Cd et leur mélange sur la poudre de *L. gibba*. Il s'est avéré que le modèle de Langmuir convient particulièrement pour décrire nos résultats de la biosorption.

En conclusion, nous pouvons dire que la poudre préparée à partir de la plante a une capacité de rétention très importante. *Lemna gibba* montre une potentialité réelle pour l'éventuelle application dans la technologie de la biosorption.

Sur la base des résultats acquis dans cette étude, de nouvelles perspectives sont à envisager pour les futures recherches :

- Dans le milieu aquatique, en plus du cadmium et du plomb, d'autres contaminants métalliques peuvent être rencontrés. Pour cela, il sera important de tester la capacité de ce biomatériau dans la rétention de plusieurs métaux lourds.
- Il sera également intéressant d'associer à ses mélanges métalliques, des polluants organiques souvent retrouvés dans les milieux aquatiques tels que les pesticides ou les substances humiques.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Aurélie, D., « Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques », thèse de Doctorat, Ecole nationale du génie rural des eaux et des forêts, Montpellier, (30 mars 2004).
- [2]. S. Naili, A. Nait Merzoug, G. Dénès, H. Merazig, A. Lakehal. « Détermination des teneurs en éléments traces métallique des sols cultivés dans la région de Constantine par spectrométrie XRF ». Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution, October30-31, 2016, Constantine, Algeria
- [3]. Wang, Q. R., Cui, Y. S., Liu, X. M., Dong, Y. T., Christie, P., “Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China”. Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 38, (2003), 823-838.
- [4]. Nanda Kumar, P.B.A., Dushenkov, V., Motto, H., Raskin, I., “Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils”. Environmental Science and Technology, 29, (1995), 1232–1238.
- [5]. Alexandre TRICOT, « CADMIUM », Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 28 mai 2021. URL : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/cadmium/>
- [6]. M. Bailly (Unité cancer environnement), N. Bonvallot, EHESP, Rennes, LE CADMIUM ET SES COMPOSES <https://www.cancer-environnement.fr/411-Cadmium-et-ses-composes.ce.aspx> [11 décembre 2018]
- [7]. Organisation Mondiale de la santé (OMS) : Intoxication au plomb et santé <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health> [23 août 2019]

- [8]. Ater, M., Aït Ali, N., Kasmi, H., “Tolérance et accumulation du cuivre et du chrome chez deux espèces de lentilles d’eau : *Lemna minor* L. et *Lemna gibba* L.”. Revue des sciences de l’eau, 10, (2006), 57-87.
- [9]. Thornton, I., In “Metals in the global environment: facts and misconceptions”, Ed. International Council on Metals and the Environment, Ottawa. (1995).
- [10]. Sam Azimi. Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France. Ecologie, Environnement. Ecole des Ponts ParisTech, 2004. Français. Fftel-00007558
- [11]. Sanita di Toppi, L., Gabbrielli, R., “Response to cadmium in higher plants”. Environmental and Experimental Botany, 41, (1999), 105-130
- [12]. Loué, A., “Oligo-éléments en agriculture”. Ed. Nathan (ed), (1993), pp 45-177.
- [13]. Amele Aggoun, étude des effets d’inhibition du cadmium et du plomb et leur phytoaccumulation par la plante aquatique et épuratrice lemna gibba, [blida, 12 décembre 2018]
- [14]. Landolt, E., «Bio-systematic investigations in the family of duckweeds Lemnaceae», Institute E.T.H, Zurich, V.12, (1986), 515-517.
- [15]. Laurent Marcos, (2001) Etude expérimentale et modélisation du transfert du Zinc et du Plomb dans des milieux sableux modelés. Thèse de doctorat, école polytechnique de l’université de Nantes.
- [16]. C. Biney, A.T. Amuzu, D. Calamari, N. Kaba, I.L. Mbome, H. Naeve O. Ochumba, O. Osibanjo, V. Radegonde et M.A.H. Saad “étude des métaux lourds”
- [17]. Champeau, O., « Bio marques d’effets chez *C. fluminera* : du développement en laboratoire a l’application en mésosome, thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, (Septembre 2005).

- [18]. Viala, A., Bourbon, D., Sauvre, J.M., Seguy, M., Schreiber, E., Vandaele, J., Rev. Pollut. Atmosphérique F.R.A., 82, (1979), 159.
- [19]. Source CITEPA « Inventaire des émissions dans l'air en France » -août 1999, Source MATE - Direction de la présentation des pollutions et des risques - Principaux rejets industriels en France - février 2000
- [20]. Roth, U., Von Roepenack-Lahaye, E., Clemens, S., “Proteome changes in Arabidopsis thaliana roots upon exposure to Cd²⁺”. Journal of Experimental Botany, 57 (15), (2006), 4003-4013.
- [21]. W.H.O (World health organization), Regional office for Europe, The hazard to health of persistent substances in water, Helsinki, (1972).
- [22]. Munger et Hare, 1997 ; Simon, 2000 ; Wallace et Lopez, 1997
- [23]. Morlot, M., “Aspects analytiques du plomb dans l'environnement”. Ed Lavoisier TEC&DOC, (1996), 483 p.
- [24]. LENNTECH, Effets du plomb sur l'environnement, <https://www.lenntech.fr/data-perio/pb.htm#Effets%20du%20plomb%20sur%20l'environnement> [2019]
- [25]. M. Gérard MIQUEL, rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech., [le 5 avril 2001]
- [26]. Damon Ricks, Michaela Twitty, “The Impact of Lead Water Pollution Toxicity on Aquatic Organisms” Norfolk State University
- [27]. Carpenter, K. E. (1924). A study of the fauna of rivers polluted by lead mining in the Aberystwyth district of Cardiganshire. The Annals of Applied Biology, 9(38), 1–23
- [28]. Daniel Cossa, Françoise Elbaz-Poulichet, Mauricette Gnassia-Barelli et Michele Romeo, [repères océan n°3-1993] « le plomb en milieu marin biogéochimie et

écotoxicologue » © institut français de recherche pour l'exploitation de la mer Ifremer, 1992.

- [29]. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77, 247–255
- [30]. Chen G, Zeng G, Tang L, Du C, Jiang X, Huang G, Liu H, Shen G. Cadmium removal from simulated wastewater to biomass byproduct of *Lentinus edodes*. *Bioresource Technology*. 2008;99(15):7034-7040.
- [31]. Tang L, Zeng GM, Shen GL, Li YP, Zhang Y, Huang DL. Rapid detection of picloram in agricultural field samples using a disposable immunomembrane based electrochemical sensor. *Environmental Science and Technology*. 2008; 42:1207-1212
- [32]. Wang J, Chen C (2009) *Biotechnol Adv* 27:195
- [33]. Wang JL, Chen C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnol Adv* 2006; 24:427–51.
- [34]. Aksu Z, Sag Y, Kutsal T. The biosorption of copper by *C. vulgaris* and *Z. ramigera*. *Environmental Technology*. 1992; 13:579-586
- [35]. Abbas SH, Ismail IM, Mostafa TM, Sulaymon AH. Biosorption of heavy metals: A review. *Journal of Chemical Science and Technology*. 2014;3(4):74-102
- [36]. Sittig, M. Handbook of toxic and hazardous chemicals. Noyes Publications, Park Ridge, USA (1981).
- [37]. Brown P, Atly JI, Parrish D, Gill S, Graham E. *Adv Environ Res* 4 (2000) 19.
- [38]. Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.S. (2008) Bacterial Biosorbents and Biosorption. *Biotechnology Advances*, 26, 266-291.

- [39]. Naja, G.M. & Volesky, B., & Murphy, V. 2010. Biosorption, metals. In: Encyclopedia of Industrial Biotechnology, Flickinger, M., ed. Wiley Interscience, NY.
- [40]. Chojnacka K. Biosorption and bioaccumulation in practice. Nova Science Publishers; 2010.
- [41]. Gadd, G.M. (2009), Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. J. Chem. Technol. Biotechnol., 84: 13-28.
- [42]. N. R. Bishnoi and Garima, J. Sci. Ind. Res., 2005, 64, 93–100
- [43]. UNEP, Environmental aspects of the metal finishing industry: A technical guide, United Nations Environment Programme, Industry and Environment Office, Paris, 1989, pp. 19 -39 and 53 -57.
- [44]. B. Volesky, Sorption and biosorption, BV Sorbex, Inc., Montreal, Canada, 2003, p. 316
- [45]. Fomina M, Gadd GM. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. Bioresour Technol. 2014 May; 160:3-14. doi: 10.1016/j.biortech.2013.12.102. Epub 2014 Jan 3. PMID: 24468322.
- [46]. B. Volesky and Z.R. Holan, Biotechnol. Prog. 11, 235 -250 (1995)
- [47]. A. Kapoor and T. Viraraghavan, Bioresource Technology 53, 195 -206 (1995)
- [48]. H. Mann, "Biosorption of heavy metals by bacterial biomass," Biosorption of heavy metals, B. Volesky (Editor), CRC Press, Boca Raton, FL, 1990, pp. 93 -137.
- [49]. Leng, J.H., Bell, S., « Lenticule : une source potentielle de fourrage à haute valeur protéique pour les animaux domestique et les poissons », revue N°1, V.7, (2001), 3-13.
- [50]. M. Guiry, www.Seaweed.ie, 2007.

- [51]. C.X. Chan, C.L. Ho and S.M. Phang, Trends Plant Sci. 11, 4, 165 -166 (2006)
- [52]. B. Volesky, Hydrometallurgy 59, 2 -3, 203 -216 (2001)
- [53]. Y.P. Kumar, P. King and V. Prasad, Chem. Eng . J. 129, 1 -3, 161 -166 (2007)
- [54]. Hurd, N.A., Sternberg, S.P.K., “Bio removal of aqueous lead using Lemna minor”. International Journal of Phytoremediation, 10, (2008), 278-288.
- [55]. Noss, P., « Evaluer la croissance de la lentille d’eau à l’aide de Mesurim Pro : un protocole mis en œuvre pour l’étude de l’autotrophie en seconde », France, (2006).
- [56]. Landolt, E., «Biosystematics investigations in the family of duckweeds Lemnaceae», Institut E.T.H, Zurich, V.12, (1986), 515-517.
- [57]. Armstrong, W.,«Treatment of lemnaceae», LMNA Corporation 1408 Northland Drive Suite 310 St, Paull, Minnesota, USA, (2001).
- [58]. Jauberty, L. Adsorption des radionucléides en solution par les écorces forestières – Obtention et mise en œuvre d’un agro-matériau sur un ancien site minier uranifère 2011.Thèse de l’Université de Limoges (France).
- [59]. Nicolas Genevois. Biosorption de l’arsenic et du césium par des écorces forestières activées : Etude de l’optimisation des propriétés de biosorption par modification chimique. Ingénierie de l’environnement. Université de Limoges, 2016. Français. ffNNT : 2016LIMO0025ff. Fftel-01343191
- [60]. Hanbali, M., Holail, H., Hammud, H. Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies. Green Chemistry Letters and Reviews, 2014, vol. 7, 342–358.

- [61]. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol. 60, 309–319.
- [62]. Astier, C. Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un coproduit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique. 2010. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (France).
- [63]. Matouq, M., Jildeh, N., Qtaishat, M., Hindiyeh, M., Al Syouf, M.Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, vol. 3, 775–784.
- [64]. Riazi, M., Ali Reza, K., Ali Moosavian, M. Batch and continuous fixed-bed column biosorption of thorium (IV) from aqueous solutions: Equilibrium and dynamic modeling. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, vol. 301, 493–503.
- [65]. Shinde, N.R., Bankar, A.V., Kumar, A.R., Zinjarde, S.S. Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions by biosorption onto two strains of *Yarrowia lipolytica*. *Journal of Environmental Management*, 2012, vol. 102, 115–124.
- [66]. Fiset, J.F., Blais, J.F., Ben Cheikh, R., Tyagi, R.D. Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. *Revue des sciences de l'eau*, 2000, vol. 13, 325.
- [67]. H. Freundlich, W. Heller, (1939) The adsorption of CIS and Trans – Azo benzene. *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2228.
- [68]. Jianping, Li., Qingyu, Lin., Xuehong, Z., Yan, Y., «Kinetic parameters and mechanisms of the batch biosorption of Cr (VI) and Cr (III) onto *Leersiahexandra Swartz* biomass», *journal of colloid and interface science*, V.333, (2009), 71-77.
- [69]. Rifaqat, A., Moonis, A., Rehan, F., «utilization of Fennel biomass *Foeniculum Vulgari* a medicinal herb for the biosorption of Cd (II) from aqueous phase», *Chemical Engineering journal*, V.156, (2001), 106-113.

- [70]. Eyeraguibel, B., « Caractérisation des substances humiques biomimétiques effets sur les végétaux », Thèse de doctorat, Toulouse, (2004).
- [71]. Philippe, Dillmann, Ludovic, Bellot-Gurlet. « Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes ». Edition des archives contemporaines ,2014
- [72]. Spectromètres Epsilon 3x. PANalytical. [Consulté le 16/06/2021].
<https://atomikatechnik.com/uploads/products/epsilon-3-817.pdf>
- [73]. Todoli J.-L. et Mermet J.-M., Liquid sample introduction in ICP Spectrometry, Elsevier, 2008
- [74]. Introduction to: Optima 7300 V ICP-OES Spectrometers
https://www.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/BRO_Optima7300VFamily.pdf
- [75]. Gusain, Rita, Suthar, Surindra, Potential of aquatic weeds (Lemna gibba, Lemna minor, Pistia stratiotes and Eichhornia sp.) in biofuel production. Process Safety and Environment Protection
- [76]. Adapa, P.K., Karunakaran, C., Tabil, L.G., Schochau, G.J., 2009. Potential application of infrared and Raman Spectro-microscopy for agriculture biomass. Agri. Eng. International CIGRE J. 11, 1 – 25.
- [77]. Fatima-Zohra HALAIMI, « Etude des modalités d'utilisation d'une plante aquatique comme support fixateur d'un pesticide (méthyl-parathion) et de cadmium » université Saada Dahleb de blida Faculté des Sciences de l'ingénieur département de Chimie Industrielle 2012
- [78]. Hosam M. Saleh, Helal R. Moussa, Fathy A. El-Saied, Maher Dawoud, El Said A. Nouh, Reda S. Abdel Wahed, Adsorption of cesium and cobalt onto dried Myriophyllum spicatum L. from radio-contaminated water: Experimental and theoretical study, Progress in Nuclear Energy, Volume 125, 2020,

- [79]. Lanchai Chen, Yang Fang, Yanling Jin, Qian Chen, Yonggui Zhao, Yao Xiao & Hai Zhao, *Desalination and Water Treatment* (2013): Biosorption of Cd²⁺ by untreated dried powder of duckweed *Lemna aquinoctialis*, *Desalination and Water Treatment*
- [80]. Li, X., Tang, Y., Cao, X., Lu, D., Luo, F., Shao, W., 2008. Preparation and evaluation of orange peel for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids and Surfaces A*, 317, 512–521.
- [81]. Aggoun, a., Benmaamar, z., Semsari, s., & Boucherit, a. (2018). effect of cadmium and lead on nitrate and phosphate removal by the duckweed *lemna gibba*. *Annali di botanica*, 8, 17–24.
- [82]. Deng, H., Li, Y., Huang, Y., Ma, X., Wu, L., Cheng, T., 2016. An efficient composite ion exchanger of silica matrix impregnated with ammonium molybdophosphate for cesium uptake from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 286, 25–35.
- [83]. Pirzadeh, K., Ghoreyshi, A.A., 2013. Phenol removal from aqueous phase by adsorption on activated carbon prepared from paper mill sludge. *Desalination and Water Treatment*, 1–14.
- [84]. SarI, A., Tuzen, M. 2009. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1004–1011.
- [85]. Kim, C., Lee, Y., Ong, S.K., 2003. Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, 51, 845-853.

APPENDICE

APPENDICE A

TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	H																	He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	
Lanthanides				Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Actinides				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

Le cadre en gras indique les métaux lourds et le fond grisé indique les éléments cités comme toxiques pour l'homme et l'environnement dans divers documents (Leygonie, 1993).

APPENDICE B PRODUITS ET APPAREILLAGE

I. Produits

- Sulfate de cadmium $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ (Panreac Quimica, pureté supérieure à 98%)
- Nitrates de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Panreac Montplet & Esteban, pureté 99%)
- Acide chlorhydrique HCl (37%) (Honeywell Fluka™)
- Hydroxyde de sodium NaOH (98%) (Panreac).
- Bromure de potassium KBr (Panreac AppliChem)

II. Appareillage

- Étuve ventilée (MLW WS 100 Lab Oven)
- Étuve de séchage (Mettler Lab Oven)
- Balance analytique (OHAUS - Adventurer Analytical AX324)
- Tamiseur de laboratoire (RETSCH TAMISEUSE AS 400 CONTROL)
- pH mètre (HANNA instruments hi 2210 pH meter)
- Secoueur (WiseCube© digital shaking incubator top-door orbital motion WIS-10)
- Papier filtre (Porafil MACHEREY-NAGEL membrane filter d=0,45)
- Pompe à vide (ZSE Praha ez mohelnice Pump)
- Spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier (IRTF) (**SHIMADZU**, type **FTIR 8900**)
- Spectromètre de fluorescence X (**PANalytical**, modèle **Epsilon 3-XL**)
- Spectroscopie d'émission optique torche à plasma à couplage inductif (ICP-OES) de la marque **PerkinElmer**, modèle **Optima 7300 V**

APPENDICE C

CALCUL DE LA TENEUR EN HUMIDITE DE LA PLANTE

La teneur en eau d'un matériau est le rapport du poids d'eau contenu dans ce matériau au poids du même matériau sec. On peut aussi définir la teneur en eau comme le poids d'eau contenu par unité de poids de matériau sec.

❖ But

La plante *Lemna gibba* utilisés pour la biosorption des métaux lourds contiennent généralement une grande quantité d'eau, variable selon les conditions météorologiques.

Il faut par conséquent disposer de moyens pour mesurer combien il y a d'eau dans notre plante pour pouvoir prélever une quantité exacte pour notre étude

- Tout d'abord 3 échantillons sont prélevés du site de Benhamdan et pesé. (Tableau B.1)

Tableau B.1 : Poids des premières masses d'essais

Echantillons	Masses
1	10,004g
2	10,003g
3	10,004g

- Lavage des 3 échantillons prélevés avec du l'eau distillé à plusieurs reprises
- Les 3 échantillons sont séchés à l'air libre pendant 5j dans un endroit sec
- Les échantillons sont ensuite mis dans une étuve a séchage à 65°C Pendant 3j

Le tableau B.2 illustre les poids de la masse après 3j de séchage à 65°C

Tableau B.2 : Poids des échantillons après séchage pendant 3j dans l'étuve à 65°C

Echantillons	Ancien pesage	Nouveau pesage
1	10,004g	0,432g
2	10,003g	0,464g
3	10,004g	0,455g
Σ	30,011g	1,351g

Taux d'humidité % :

$$TH\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100 = \frac{30,011 - 1,351}{30,011} * 100$$

$$= 95,49\%$$

Avec :

- m_0 : masse avant séchage
- m_1 : masse après séchage

La plante de lemna gibba contient **95% d'eau** (humidité) et **4,51% de matière**.

APPENDICE D

LES DEUX COURBES D'ETALONNAGE UTILISEES POUR LA DETERMINATION DE LA TENEUR EN Cd ET Pb DANS LES ECHANTILLONS ANALYSES

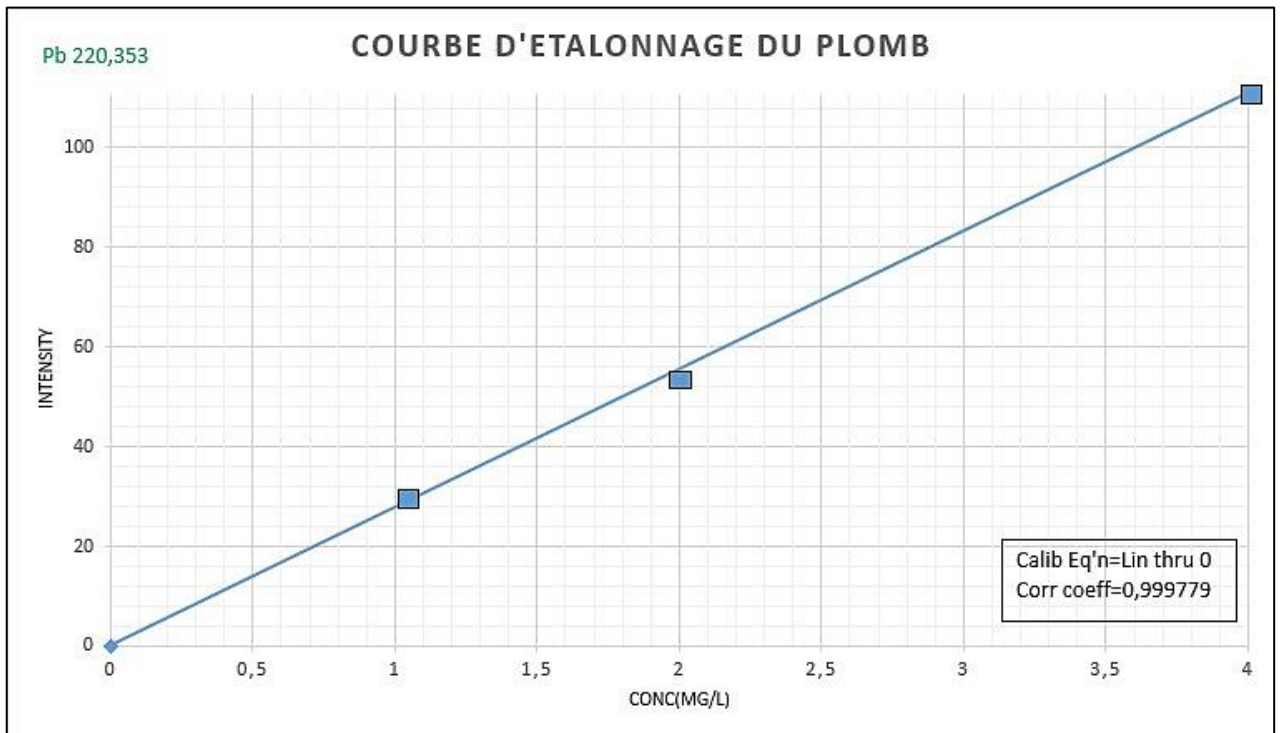
Les deux courbes d'étalonnage sont données par l'appareil de spectroscopie d'émission optique torche à plasma à couplage inductif (ICP-OES) de la marque **PerkinElmer**, modèle **Optima 7300 V**

Le logiciel utilisé pour l'analyse : **Syngistix™ for ICP-MS software**

Pour tracer une courbe d'étalonnage nous avons suivi les étapes suivantes :

- Préparer les solutions étalon de concentration (1mg/l,2mg/l,4mg/l) à partir d'une solution mère de 1000mg/l (Cd ou Pb dans H₂O(2% HNO₃))
- Créer une méthode d'analyse (pour Cd ou Pb).
- Commencer par l'optimisation des paramètres de la méthode créée en utilisant la solution étalon la plus concentrée (4mg/l).
- Faire passer le blanc (l'eau déminéralisés acidifiés à 2% HNO₃).
- Faire passer les solutions étalons préparées de faible concentration à la forte concentration.
- Enregistrer la méthode créée.
- Faire passer un étalon comme échantillon de routine pour vérifier la courbe d'étalonnage tracée.

1. Courbe d'étalonnage du Plomb



2. Courbe d'étalonnage du Cadmium

