



(Study of the equilibrium of uptake and biosorption of cadmium (II) by algae marine *ulva lactuca*) Etude des équilibres d'absorption et biosorption du cadmium (II) par des algues marines *ulva-lactuca*

H. Asnaoui¹, M. Sakout¹, M. Khalis¹, O. Elbougrrani²

¹Université Moulay Ismail, Faculté des Sciences, Département de physique Equipe physique nucléaire et phénomène de transport B.P. 11201, Zitoune, Meknès, Maroc

²laboratoire de biochimie, Département de Biologie, Faculté des Sciences, Université Moulay Ismail. BP 11 201 Zitoune Meknès Maroc.

Received 14 July 2014, Revised 12 May 2015, accepted 1 June 2015

*Corresponding Author. E-mail: hassan.asnaoui@gmail.com; Tel: (+21230527659)

Abstract

Wastewater contaminated by heavy metals remains today one of the major problems to solve in industrialized countries. Various conventional methods are used to remove heavy metals from the existent wastewater. They are based on chemical precipitation phenomena, ion exchanges, and adsorption or bio-sorption. The treatment by plants (phytopurification) is a natural treatment for a variety of aquatic or semi aquatic artificially organized and structured to maximize their holding capacity for various pollution parameters. Many studies aim to increase the removal of heavy metals by plants to clean up wastewater. In this study we are interested in the ability of the algae "*ulva.lactuca*" to eliminate the cadmium (Cd) from a previously prepared solution and the factors that may influence the absorption. The parameters studied were pH, mass, contact time between polluted water and algae (biomass and its impact on the bio-sorption also other physico-chemical parameters). The results show the bio-sorption percentage $R\% = 93\%$ is observed at $pH = 5$ and $m = 5g$ amount of living biomass, and the elimination percentage of Cd is equal to 98% at $pH = 5$, $m = 1g$ and $C_0 = 38.17 \text{ mg.L}^{-1}$ and the amount adsorbed can reach 1.88 mg.g^{-1} for crushed algae. These results are consistent with those obtained with the Langmuir model.

Keywords: algae, contaminated water, cadmium, ICP-AES, Langmuir

RESUME

La pollution des eaux usées par les métaux lourds demeure à l'heure actuelle l'un des problèmes majeurs dans le monde. Pour résoudre ce problème ou plutôt le minimiser, différentes méthodes et techniques sont utilisées. Ces méthodes sont basées essentiellement sur des phénomènes de précipitation chimiques, d'échanges d'ions, de bio-sorption ou d'adsorption. L'épuration des eaux par les plantes (la phytoépuration) est un traitement naturel pour les écosystèmes aquatiques ou semi aquatiques organisés et structurés artificiellement de manière à optimiser la capacité de rétention pour les différents paramètres de pollution. Nombreuses études visent à augmenter l'absorption des métaux lourds par les plantes pour dépolluer les eaux usées. Dans notre cas on s'intéresse au cadmium (Cd) et la capacité de l'algue verte marine appelée «*ulva.lactuca*» à éliminer ce métal d'une solution préalablement préparée et les facteurs qui peuvent influencer cette absorption. La technique d'analyse utilisée à cette fin est l'ICP-AES et cela en raison de sa sensibilité et efficacité pour ce type de travail. Les paramètres étudiés sont le pH, la masse d'algue utilisée (m), le temps de contact de l'algue avec l'eau polluée, la biomasse et ses répercussions sur la bio-sorption ainsi que d'autres paramètres physico-chimiques. Les résultats obtenus montrent que pour les algues vivantes, le pourcentage d'élimination du Cd peut atteindre 93% pour un $pH=5$, $m=5g$, et la concentration initial $C_0= 38.17 \text{ mg.L}^{-1}$ et pour les broyats d'algues l'élimination de Cd peut atteindre 98% pour un $pH=5$, $m=1g$ et $C_0=38.17 \text{ mg.L}^{-1}$, la quantité adsorbée à l'équilibre est de 1.88 mg.g^{-1} . Ces résultats sont cohérents s'adaptent mieux au modèle de Langmuir.

Mots clefs: Algues, eau polluée, cadmium, ICP-AES, Langmuir

Introduction

La pollution de l'environnement par des métaux lourds est un problème écologique majeur qui prend une dimension de plus en plus alarmante suite à l'industrialisation et au développement des activités anthropiques diverses [1]. Ces métaux sont des polluants toxiques et non biodégradables ce qui fait de leur élimination des eaux de rejets un vrai enjeu socio-économiques [2]. Si leur identification reste relativement facile en raison d'utilisation des moyens d'analyses performants, l'élimination de ces polluants reste une tâche difficile, compliquée et coûteuse vue la complexité des rejets qui peuvent prendre, en générale, plusieurs formes (grandes variétés de cations ou d'anions, émulsions d'huiles et des matières organiques etc.).

D'après l'étude bibliographique effectuée dans ce domaine [3,4], les algues vertes marines, par leur abondance, semblent constituer un moyen convenable pour éliminer certains métaux lourds, en particulier le Cadmium (Cd). L'intérêt qu'occupent ces végétaux marins dans l'épuration des eaux est dû principalement à leur caractère biomatériau (polysaccharides, protéines et lipides) riches en fonctions amines, alcools, sulfates, et groupements carboxyliques responsables de la fixation des métaux lourds [5,6,7].

Les résultats encourageants obtenus par les algues marines vivantes (*ulva.lactuca*) comme agents de décontamination du Cr(IV) [8], nous ont incité à évaluer la capacité d'élimination du cadmium (II) par ces algues marines. Notre choix est guidé, à la fois, par des considérations écologiques et économiques, qui nous poussent à chercher des absorbants naturels, abondants dans la nature et exploitables à l'état brut ou après un traitement simple. Après saturation, les résidus d'algues seront repêchés et éventuellement incinérés ou stockés dans des endroits appropriés.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Récolte et Préparation des algues

Les algues vertes marines (*ulva.lactuca*) ont été récoltées en octobre 2013 à température ambiante 22°C sur la côte Atlantique Marocaine au niveau de la plage de Rabat (34°03' de latitude Nord, et 6°46' de longitude Ouest avec une altitude de 79 m). Ces algues ont été rincées à l'eau de mer puis placées dans des sacs en plastique de polyéthylène préalablement rincés à l'eau distillée acidifiée à l'acide nitrique pur ; à l'arrivée au laboratoire, les algues sont à nouveau rincées à l'eau distillée.

Pour éliminer l'eau, ces algues ont été séchées dans une étuve à une température de 70°C durant 48 heures jusqu'à ce que le poids des fibres devienne constant ; ensuite ils ont été broyés et le broyat obtenu servira pour la suite de notre étude.

La capacité de bio-sorption du cadmium (II) sur des algues marines vivantes (*ulva.lactuca*) dépend de plusieurs paramètres à savoir le pH, la quantité initiale d'algue, le temps de contact à l'équilibre et l'effet de l'agitation. Ces paramètres sont présentés dans les paragraphes suivants :

2.2. Préparation de la solution de cadmium (II)

Pour simuler une eau polluée, nous avons préparé une solution mère de Cd (II) en solubilisant une quantité déterminée de nitrate de cadmium (100g) dans de l'eau de façon à obtenir une concentration de Cadmium égale à 38.17 mg.L⁻¹. Le pH initial de la solution a été ajusté en ajoutant des solutions diluées à 0.1M de HCl ou NaOH.

2.3. Effet du pH sur l'élimination du cadmium (II)

L'étude de pH optimum a été menée dans un intervalle allant de 2 à 7. Pour ce faire, une masse de 4g d'algues (*ulva.lactuca*) a été mises en contact avec 50 ml d'une solution métallique contenant du cadmium (II), les solutions sont ensuite filtrées et analysées par ICP-AES. Le spectromètre d'émission utilisé est de type Jobin Yvon Ultima 2. Le pourcentage d'élimination est donné par l'équation (1) [8]:

$$R\% = \frac{C_e - C_f}{C_e} * 100 \quad (1)$$

Avec : C_e : la concentration initiale du métal dans la solution aqueuse.

C_f : la concentration du métal, à l'équilibre d'extraction, dans la solution du surnageant.

2.4. Influence de la quantité initiale d'algue

Pour déterminer la quantité minimale d'algues vivante capable d'épurer un volume donné d'eau usée, nous avons placé des masses croissantes d'algues (1, 2, 5, 8 g) dans un volume de 50 mL de solution métallique de

Cr. Chaque système est maintenues pendant cinq jours, ensuite, les solutions sont filtrées et analysées par ICP-AES.

2.5. Détermination du temps de contact à l'équilibre

Pour déterminer le temps au bout duquel les algues se trouvent en équilibre avec la solution aqueuse polluée en Cd ; une quantité d'algues vivantes a été mise en contact avec un volume de 50 ml d'une solution synthétique de cadmium (II) ($[Cd(II)] = 20.81 mg.L^{-1}$). Les prélèvements effectués en fonction du temps de contact de 1 jour d'intervalle et pendant 6 jours ont été analysés par ICP-AES.

2.6. Effet d'agitation

L'adsorption de (Cd) sur les broyats d'algues verte (*ulva.lactuca*) marines est effectuée à la température ambiante ($\approx 22^{\circ}C$). Une masse de 1g de broyats d'algue (*ulva.lactuca*) est mise en contact avec 50 ml d'une solution aqueuse de cadmium de concentration initiale ($[Cd(II)] = 38.17 mg.L^{-1}$). Le mélange est ensuite agité pendant des durées croissantes de « 15 ; 30 ; 60 ; 90 ; 120 ; 150 ; 180 min » à l'aide d'un agitateur magnétique. Par la suite, une filtration sous vide a permis de séparer la phase solide de la phase liquide ; le filtre utilisé est de 0.45 mm. Le filtrat est ensuite analysé par ICP-AES.

3. Résultats et discussion

3.1. Effet du pH sur l'élimination du cadmium (II)

L'absorption du Cadmium (II) par les algues vivantes a été étudiée pour différentes valeurs de pH et sont représentés sur la figure 1 :

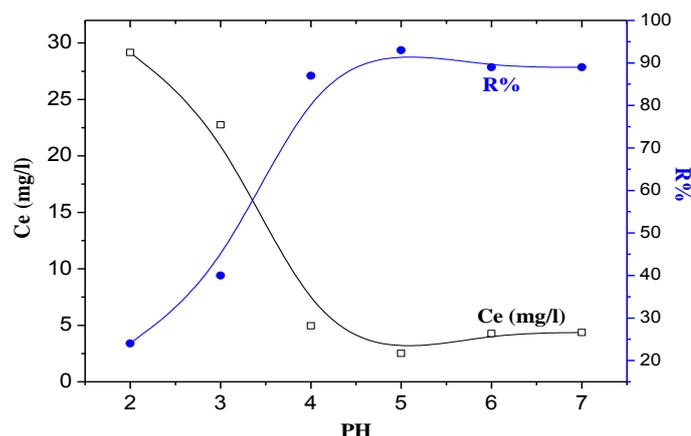


Figure 1. Influence du pH sur la capacité d'élimination du cadmium (II) par les algues de *ulva.lactuca* $C_0=38.17 mg.L^{-1}$, $m_{algue}= 4g$, $t^{\circ}=25^{\circ}C$, et $t_{\text{eq}}= 5$ jours.

On remarque que le pourcentage d'élimination maximale $R=93\%$ de Cd absorbée se produit à partir du $pH=5$ et reste pratiquement constant lorsque le pH augmente jusqu'à $pH=7$. Avant la valeur de $pH=5$, la capacité d'élimination augmente proportionnellement avec l'augmentation du pH. Sa plus faible valeur est enregistrée à $pH=2$ avec $R = 24\%$ et la plus haute valeur est enregistrée à $pH=5$ avec $R=93\%$. En général les pH bas, favorisent la formation d'espèces métalliques en solution sous une forme chargée positivement, et pour des valeurs de pH élevé, les cations sont sous forme hydratée. Par ailleurs pour un $pH<5$, les groupements fonctionnels présents à la surface des algues (groupements hydroxyles, carboxyles, phosphonates et sulfonates) subissent une forte protonation, ce qui confère aux bio polymères pariétaux une charge globale positive. Les résultats obtenus montrent que pour les valeurs de pH bas, il y'a des répulsions électrostatiques entre le cation Cd et la surface des algues dont la charge globale est positive et elle diminue pour des valeurs de pH qui augmente. Des résultats similaires ont été signalés par d'autres équipes de recherche [9-11].

3.2. Effet de la masse sur la bio-sorption du cadmium (II)

Pour chercher la masse minimale qui pourra absorber le maximum du cadmium (II), on a mis en contact une solution de Cd de concentration initiale $C_0=38.17 mg.L^{-1}$ et de $pH=5$, avec différentes masses d'algue. Les résultats sont représentés sur la figure 2.

D'après ces courbes on constate que la concentration en cadmium (II) absorbée augmente avec la masse de l'algue, le maximum de rétention est obtenu pour une masse de 8 grammes d'algue <ulva.lactuca> par 50 ml de solution. Pour cette quantité, le pourcentage d'élimination a enregistré sa valeur maximale (R= 93% pour m=8g d'algue). Pour les autres quantités, le pourcentage de bio-sorption a augmenté de 63% à 93 % pour les masses de fibres de 1 à 8 g d'ulva.lactuca. L'augmentation du taux de rétention du cadmium en fonction de l'augmentation de la masse de fibres est principalement due à la présence de groupements fonctionnels capables de fixer les métaux lourds.

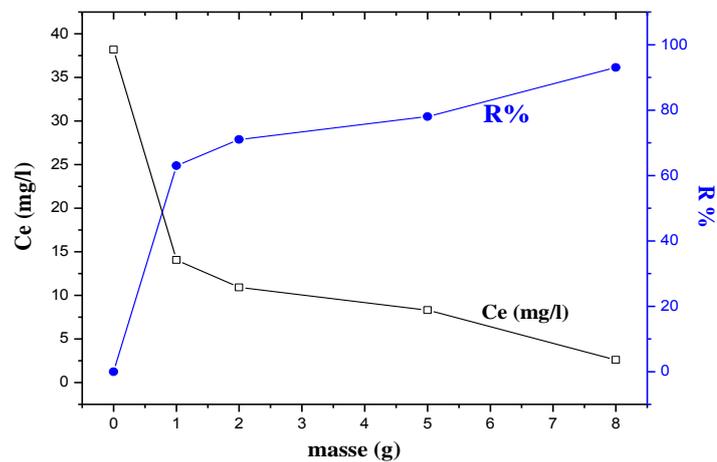


Figure 2. Influence de la quantité d'algue (ulva.lactuca) sur la capacité de biosorption du cadmium(II).

3.2. Effet du temps de contact sur l'élimination du cadmium (II)

La figure 3 présente le pourcentage d'élimination du cadmium (II) absorbée par la <ulva.lactuca> vivante en fonction du temps.

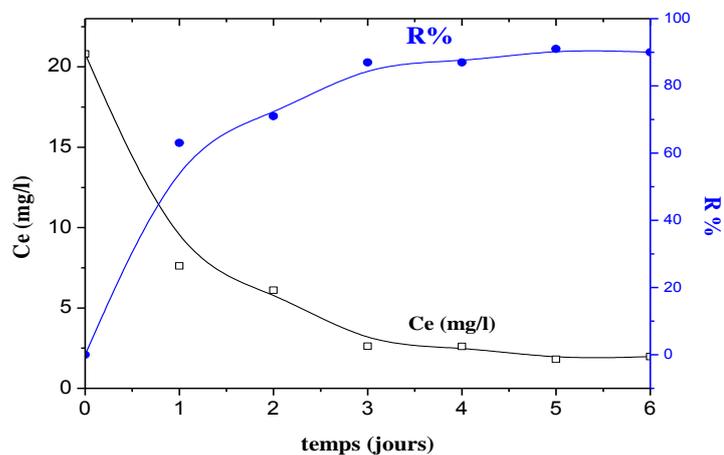


Figure 3. Influence du temps du contact sur la capacité de biosorption du cadmium (II) par les algues ulva.lactuca, masse d'algue m=5 g, concentration initiale du cadmium (II) $C_0=20.81 \text{ mg.L}^{-1}$, température ambiante $t=22^\circ\text{C}$, et pH de la solution de l'ordre de 5.

La figure 3 montre une augmentation rapide du pourcentage d'élimination du cadmium (II) pour $0 < t < 3$ jours, ce qui peut s'expliquer par une grande affinité de l'algue pour le cadmium (II). Elle montre aussi que pour $t > 3$ jours, il y a une stabilité de la quantité du cadmium (II) absorbée par nos algues, ce qui peut s'expliquer par une saturation des groupes fonctionnels capables de fixer les métaux lourds ; donc les temps supérieurs à 3 jours sont des temps d'équilibre.

3.4. Effet de l'agitation

L'étude des isothermes d'adsorption du cadmium (II) sur l'algue marine (*Ulva lactuca*) a été effectuée dans un réacteur statique à la température ambiante $t^{\circ}=22^{\circ}\text{C}$. La quantité du Cd(II) adsorbée à l'équilibre est donnée par la relation [12]:

$$Q_{eq} = \frac{C_i - C_f}{M_{algues}} * V \quad (2)$$

C_i : concentrations initiale de Cd en mg/l.
 C_f à l'équilibre d'adsorption de Cd en mg/l.
 M: masse d'algue utilisée en (g).
 V: volume de la solution en (l).

La figure 4 représente la quantité du cadmium (II) adsorbée sur le broyat d'algue sèche en fonction du temps:

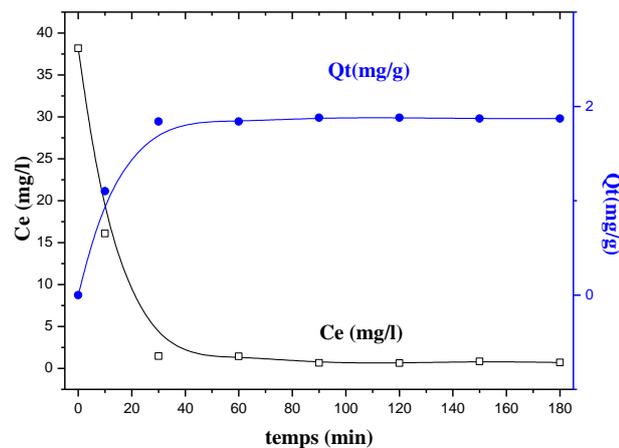


Figure 4. La quantité du cadmium (II) adsorbée sur l'algue en fonction du temps. Vitesse d'agitation $n=600 \text{ tr.min}^{-1}$, masse d'algue $m=1 \text{ g}$, concentration initiale du Cd(II) 38.17 mg.L^{-1} , température ambiante $t=22^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=5$.

Cette figure contient deux parties distinctes :

- La première partie montre une croissance rapide de la quantité adsorbée du cadmium(II) pour un temps inférieure à 40 minutes avec un pourcentage d'élimination $R\%=98\%$.
- La deuxième partie (après 40 minutes de contact) montre une stabilité de la quantité du cadmium(II) adsorbée par les broyats d'algue, ce qui peut s'expliquer par une saturation éventuelle des sites d'adsorption ce qui peut se traduire par un équilibre entre le cadmium (II) en solution et les sites d'adsorption de l'algue : l'équilibre pour tracer les isothermes et la cinétique est obtenu pour $t > 40$ minutes.

3.5. Modélisation Mathématique

3.5.1. Modélisation d'isotherme d'adsorption

Les courbes expérimentales d'adsorption présentées dans ce travail ont été ajustées aux modèles de Langmuir et Freundlich [13,14]. Les formes non linéaire et linéaire de l'isotherme de Langmuir sont respectivement représentées par les équations (3) et (4):

$$Q_{eq} = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_i}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (3) \text{ forme non linéaire}$$

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{K_L \cdot Q_m \cdot C_i} + \frac{1}{Q_m} \quad (4) \text{ forme linéaire}$$

Avec :

K_L ; constante d'équilibre d'adsorption ou aussi constante de Langmuir (mg^{-1})

Q_m ; capacité maximale d'adsorption pour une monocouche (mg.g^{-1})

Q_{eq} ; quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1})

C_i ; concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}).

La représentation graphique de la variation de $1/Q_{eq}$ en fonction de $1/C_i$ conduit à des droites de régressions à partir desquelles les valeurs théoriques Q_m et K_L sont calculées.

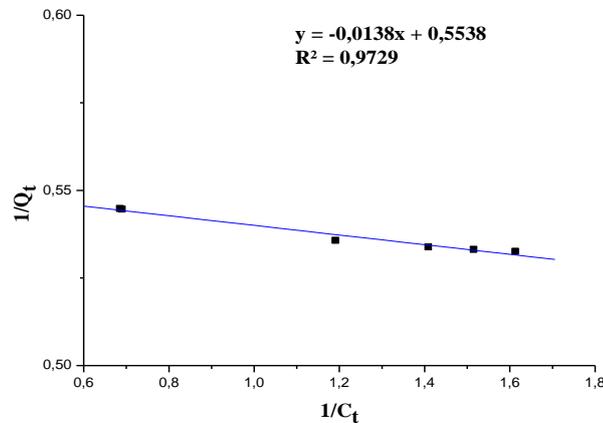


Figure 7: Transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption du Cd (II) selon le modèle de Langmuir

Les formes non linéaire et linéaire de l'isotherme de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) sont données par les équations (5) et (6) suivantes [15] :

$$Q_{eq} = K_F \cdot C_i^{1/n_f} \quad (5) \text{ forme non linéaire}$$

$$\ln Q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n_f} \ln C_i \quad (6) \text{ forme linéaire}$$

Avec :

K_f : constante de Freundlich

n_f : facteur relatif à l'intensité d'adsorption, appelé aussi facteur d'hétérogénéité.

La représentation graphique de la variation de $\ln(Q_{eq})$ en fonction de $\ln(C_i)$ conduit à des droites de régressions à partir desquelles les valeurs théoriques n_f et K_f sont calculées.

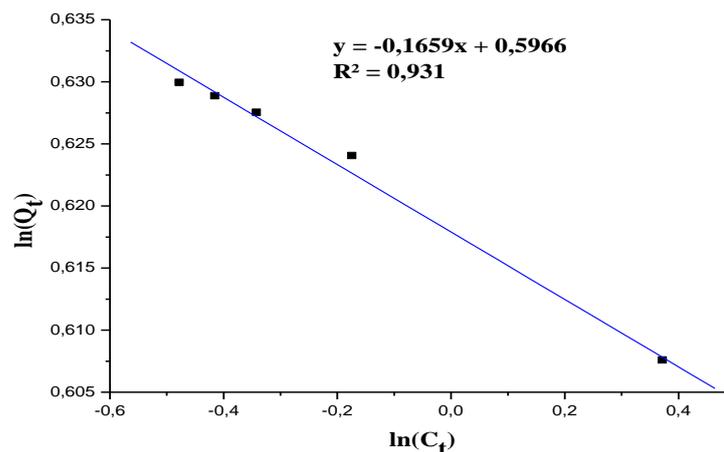


Figure 8: Transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption du Cd(II) selon le modèle de Freundlich

Les valeurs relatives aux constantes des différents modèles, pour une température de 22°C , sont données dans le tableau 1.

R_L ; facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, définit par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7(7))$$

Avec C_0 est la concentration du soluté à $t=0$.

A partir de ces résultats et tenant compte des valeurs des coefficients de corrélation on peut dire que le modèle de Langmuir et le mieux adapté pour représenter les résultats d'adsorption de Cd sur l'algue <ulva.lactuca>, $R^2 = 0,97$. Cependant, le modèle de Freundlich corrobore également les résultats obtenus pour la rétention du Cd sur les algues avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,93$ qui est statistiquement acceptable. La corrélation au modèle de Freundlich s'explique par la présence d'une hétérogénéité des sites de surfaces due aux différents groupements chimiques constituant les algues (groupements hydroxyles, carboxyles, phosphonates et sulfonates).

Tableau 1: Constantes de Langmuir et Freundlich relatives à la biosorption de cadmium (II) sur fibres brutes d'ulva.lactuca

Isotherme d'adsorption		
Modèle	Expression linéaire	Paramètres du modèle
LANGMUIR	$y = -0.0138x + 0.553$	$Q_m = 1.82 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ $K_L = 39.28 \text{ (mL.g}^{-1}\text{)}$ $R^2 = 0.97$ $0 < R_L = 0.5 < 1$ isotherme de Langmuir est Favorable
FREUNDLICH	$y = -0,166x + 0,5966$	$K_f = 1.81 \text{ (L.g}^{-1}\text{)}$ $n_f = 6.02409639$ $R^2 = 0.93$ $n_f > 1$: adsorption faible

Conclusion

Les algues marines <ulva.lactuca> sont utilisées dans l'élimination des métaux lourds des eaux polluées. Nous avons montré que l'absorption des métaux lourds par ces algues dépend étroitement des paramètres opératoires tels que le pH de la solution, la concentration en métal polluant, la quantité d'algue utilisée et le temps de séjours de l'algue dans la solution. Nous avons montré aussi que l'équilibre, algues-solution métallique, est atteint au bout de 5 jours et que la capacité de fixation est d'autant plus grande que le pH initial de la solution est élevé : le maximum d'absorption est atteint à pH=5, $m = 5 \text{ g}$ et le pourcentage d'élimination est égale à 93 % pour $C_0 = 38.17 \text{ mg.L}^{-1}$ de cadmium(II).

Cette étude a montré qu'à partir des valeurs de coefficient de corrélation R^2 , on peut conclure que le modèle de Langmuir est le plus adapté aux résultats expérimentaux obtenus dans les deux isothermes d'adsorption et que la quantité adsorbée à l'équilibre est de 1.88 mg.g^{-1} .

Tenant compte des résultats obtenus, nous pouvons conclure que les algues marines <ulva.lactuca> peuvent constituer un instrument écologique efficace dans la décontamination des courts d'eau ou des bassins fermés pollués par certains métaux comme le cadmium (II).

References

- Ahmed R., Yamin T., Ansari M.S., Hasany S.M., *Sci. Technol.* 24 (2006) 475–486.
- Benhima H., Chiban M., Sinan F., Seta P., Persin M., *colsurfb.* 61 (2008) 10-6.
- Sheng P.X., Ting Y.P., Chen J.P., *Colloid Interf.* 275 (2004) 131–141.
- King P.N., Rakesh S., Beenalahari Y., Prasanna K., *Hazard. Mater.* 142 (2007) 340– 347.
- Pavasant P., Robanchob A.K., Vimoulat S., Suthiparinyaénon P., Wattanachira S., Taha F.M., *Biores. Techn.*, 97 (2006) 232-239.
- Volesky B. *Hydrometallurgy*, 59 (2001) 203-216.
- Narsi R. Bishnoi, Rajender Kumar, Sunil Kumar, Suman Rani, *J. Hazard. Mater.*, 145 (2007) 142-147.
- Asnaoui H., Khalis M., Laaziri A., Elbougarrani O., *IJIRAE*, 1N°6 (2014) 62–67.
- Chiban M., Soudani M., Sinan F., Persin M., *Jenvman.* 82 (2012) 267–276.
- Chiban M., Soudani M., Sinan F., Tahrouch S., Persin M., *Clean – Soil, Air, Water* 39 (2011) 376–383.
- Areco M.M., Hanela S., Duran J., dos Santos Afonso M., *J. Hazard. Mat.*, 213–214 (2012) 123-132
- Bayramoğlu, G., Arica M.Y., *Colloids and Surfaces.* 45 (2005) 192–199.
- Chiban M., Soudani M., Sinan F., Persin M., *colsurfb.* 82 (2011) 267–276.
- Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- Freundlich H.M.F., *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385-470.

(2015) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>