



(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 27215 A1** (51) Cl. internationale : **C02F 5/00; C02F 3/34**
(43) Date de publication : **01.02.2005**

-
- (21) N° Dépôt : **27729**
(22) Date de Dépôt : **08.06.2004**
(71) Demandeur(s) : **BLAGHEN MOHAMED, FACULTE DES SCIENCES AIN CHOCK, LABO. DE MICROBIOLOGIE, BIOTECHNOLOGIE ET ENVIRONNEMENT, KM 8, ROUTE EL JADIDA MAARIF B.P 5366 CASABLANCA (MA)**
(72) Inventeur(s) : **ZEROUAL YOUSSEF ; BLAGHEN MOHAMED ; KANGMIN LEE**
(74) Mandataire : **BLAGHEN MOHAMED**

-
- (54) Titre : **PROCEDE D'UTILISATION DE BIOMASSES D'ALGUES MARINES (ULVA LACTUCA, ENTEROMORPHA SP. ET CHAETOMORPHA AEREA) POUR L'ELIMINATION DES METAUX LOURDS**
(57) Abrégé : Zeroual Youssef, Kangmin Lee, Blaghen Mohamed Procédé d'utilisation de biomasses d'algues marines (Ulva lactuca, Enteromorpha sp. et Chaetomorpha aerea) pour l'élimination des métaux lourds La présence invention concerne l'utilisation des biomasses sous forme de poudre de trois algues marines {Ulva lactuca, Enteromorpha sp. et Chaetomorpha aerea), comme supports adsorbants pour l'élimination des cations métalliques a été étudiée. La biosorption du mercure, du plomb, du cadmium et du cuivre, seuls ou en mélange, a été ainsi réalisés en régimes discontinu. Les capacités d'adsorption de chaque biomasse algale ont été déterminées. L'influence de certains paramètres (pH, salinité, concentration en métal ...) sur l'élimination du cation métallique a été évaluée. La désorption du métal préalablement fixé sur la biomasse algale s'est révélée possible et le recyclage du matériau adsorbant a été démontré par l'étude de son comportement sur plusieurs cycles de fixation-désorption.

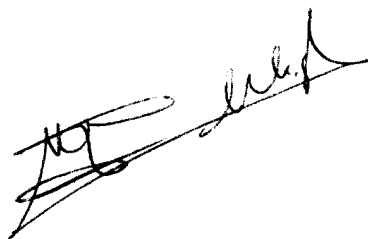
Zeroual Youssef, Kangmin Lee, Blaghen Mohamed

**Procédé d'utilisation de biomasses d'algues marines (*Ulva lactuca*,
Enteromorpha sp. et *Chaetomorpha aerea*) pour l'élimination
des métaux lourds**

ABREGE

La présente invention concerne l'utilisation des biomasses sous forme de poudre de trois algues marines (*Ulva lactuca*, *Enteromorpha sp.* et *Chaetomorpha aerea*), comme supports adsorbants pour l'élimination des cations métalliques a été étudiée. La biosorption du mercure, du plomb, du cadmium et du cuivre, seuls ou en mélange, a été ainsi réalisés en régimes discontinu. Les capacités d'adsorption de chaque biomasse algale ont été déterminées. L'influence de certains paramètres (pH, salinité, concentration en métal ...) sur l'élimination du cation métallique a été évaluée. La désorption du métal préalablement fixé sur la biomasse algale s'est révélée possible et le recyclage du matériau adsorbant a été démontré par l'étude de son comportement sur plusieurs cycles de fixation-désorption.

BE 27215
01 FEB 2006



Zeroual Youssef, Kangmin Lee, Blaghen Mohamed

Procédé d'utilisation de biomasses d'algues marines (*Ulva lactuca*, *Enteromorpha sp.* et *Chaetomorpha aerea*) pour l'élimination des métaux lourds

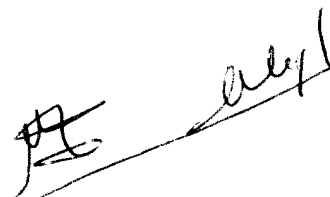
Le mercure, le cadmium, le plomb et le cuivre sont parmi les métaux lourds les plus utilisés en industrie moderne. Ces métaux sont extrêmement toxiques même à faibles concentrations. Le largage des rejets contaminés par ces polluants métalliques dans la nature provoque de sérieux problèmes environnementaux.

Dans le domaine du traitement des eaux contaminées par les métaux lourds, devant le coût de certaines techniques ou celui des matériaux dépolluants, l'utilisation de ressources biologiques telles que les algues pour l'élimination et la récupération des métaux lourds est apparue comme une alternative potentielle aux méthodes de traitement conventionnelles.

L'élimination de quelques cations métalliques par biosorption sur trois espèces différentes d'algues marines *Ulva lactuca*, *Enteromorpha sp.* et *Chaetomorpha aerea*., encore jamais étudiées en tant que biosorbants sont présentés dans cette étude. Les tests de biosorption ont été effectués en réacteur discontinu. L'effet de certains paramètres (temps de contact, pH, salinité...) sur les capacités de fixation des biomasses algales (poudre) a été étudié.

1. Biosorption de l'ion mercure par les biomasses algales testées

La fixation de l'ion Hg^{2+} sur les biomasses en poudre d'*Ulva lactuca*, d'*Enteromorpha sp.* et de *Chaetomorpha aerea* est un phénomène très rapide. Un faible temps de contact suffit pour l'élimination du mercure. En effet, pour les poudres les trois biomasses algales, plus de 95 % de la charge polluante fixée est éliminée en moins de 20 min. L'équilibre chimique quant à lui est atteint au bout de 40 ; 60 et 80 min respectivement pour *Ulva lactuca*, *Enteromorpha sp.* et *Chaetomorpha aerea*.



1.1. Effet du pH

Des expériences consistant à déterminer les quantités de mercure fixées sur les biomasses algales à différents pH ont été réalisées. Les résultats obtenus (Figure 1) démontrent clairement que la biosorption du mercure sur ces trois algues est fortement influencée par le pH. En effet, plus le pH augmente, plus les quantités de mercure fixées sont importantes, et plus les vitesses de fixation sont rapides. Pour les trois biomasses algales, le pH optimum de fixation du mercure se situe entre 6 et 7.

1.2. Influence de la salinité du milieu

La présence de Na^+ avec les ions mercurique influence la sorption du mercure en jouant un rôle compétiteur vis à vis des sites de fixation disponibles sur les biomasses algales. Cependant l'effet de Na^+ sur la fixation du mercure sur les trois biomasses algales n'est observable qu'à partir d'une valeur seuil c'est à dire à partir de concentrations en cations supérieures à celle du cation métallique que l'on souhaite éliminer. Au-delà, la quantité de mercure fixé semble diminuer linéairement avec le logarithme de la concentration en Na^+ .

La capacité de fixation du mercure de la biomasse d'*Ulva lactuca* semble être la moins perturbée par la présence de Na^+ dans la solution avec une perte d'efficacité de 54 % en présence de 500 mM de Na^+ . La biomasse de *Chaetomorpha aerea*, quant à elle, en présence de la même concentration en Na^+ voit son rendement chuter de 90 %.

1.3. Isothermes d'adsorption du mercure

La figure 5 représente les isothermes d'adsorption du mercure à l'équilibre sur les trois biomasses algales étudiées. Cette figure montre une représentation classique de la fixation d'un soluté à l'équilibre présentant une grande affinité vis à vis de l'adsorbant. Les trois biomasses algales testées affichent des capacités de fixation de mercure élevées. C'est la biomasse d'*Ulva lactuca* qui permet d'enregistrer les quantités les plus élevées de mercure fixées avec de faibles concentrations résiduelles en mercure dans la solution. Les capacités de fixation expérimentales maximales du mercure à l'équilibre enregistrées sont 0,646; 0,483 et

0,294 mmol/g respectivement pour les biomasses d'*Ulva lactuca*, *Enteromorpha sp.* et *Chaetomorpha aerea*.

2. Biosorption du Plomb, du cadmium et du cuivre par les biomasses algales testées.

2.1. Effet du pH


Les figures 2, 3 et 4 représentent les quantités de plomb, de cadmium et de cuivre fixées sur les biomasses algales d'*Ulva lactuca*, d'*Enteromorpha sp.* et de *Chaetomorpha aerea* en fonction du pH de la solution. on constate que pour des pH voisins de 2, la capacité de fixation du plomb, du cadmium et du cuivre sur les trois algues reste négligeable. Par contre on note une augmentation des capacités de fixation avec l'augmentation du pH de 2 à 6 et c'est pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 5 que la capacité de fixation des différents cations métalliques testés augmente rapidement. *Ulva lactuca* semble offrir les meilleures capacités de fixation. Elle est suivie par *Enteromorpha sp.* et par *Chaetomorpha aerea*.

2.2. Isothermes de fixation des cations Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} par les trois biomasses algales

Les propriétés de biosorption du plomb, du cadmium et du cuivre par les trois algues marines (*Ulva lactuca*, *Enteromorpha sp.* et *Chaetomorpha aerea*) ont été déterminées par l'établissement des isothermes d'équilibre de ces trois métaux lourds en solution aqueuse à pH = 6, valeur de pH pour laquelle ont été obtenus les taux de fixation les plus élevés.

Les figures 6, 7 et 8 représentent les quantités d'ions Pb^{2+} , Cd^{2+} , et Cu^{2+} fixées par les biomasses algales, après 2 heures de contact avec la solution du cation métallique considéré.

A partir de ces trois figures, on note que les capacités de fixation expérimentales maximales à l'équilibre, varient d'une biomasse à l'autre et d'un métal à l'autre. Celles affichées par la biomasse de *Chaetomorpha aerea* sont de 0,779 ; 0,641 et 0,791 mmol/g respectivement pour les ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} . Ces valeurs restent inférieures à celles enregistrées par les deux autres biomasses. En effet, les capacités de fixation des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} de la biomasse de *Enteromorpha sp.* sont respectivement 1,1 ; 0,88 et 1,052 mmol/g et c'est la biomasse d'*Ulva lactuca* qui fixe le plus les ions métalliques, avec des capacités d'enlèvement expérimentales maximales de l'ordre de 1,302 ; 1,018 et 1,247 mmol/g respectivement pour les ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} .



3. Fixation d'un mélange de cations métalliques

L'étude de la fixation d'un mélange de cations (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+}) à l'équilibre a été également réalisée. L'isotherme de sorption de chacun des quatre cations métalliques sur la biomasse en poudre d'*Ulva lactuca* est présentée dans la figure 9.

Les isothermes du mercure, du cuivre et du plomb montrent une augmentation de la quantité du métal fixée avec leur concentration résiduelle pour ensuite atteindre un plateau de saturation. Au contraire, l'isotherme du cadmium, après avoir atteint un maximum, met en évidence une diminution de la quantité de cadmium fixée en fonction de la concentration résiduelle du métal. Ce comportement peut être expliqué par une adsorption des cations préférentielle pour le mercure, le plomb et le cuivre (à de fortes concentrations résiduelles) du fait d'une affinité plus forte pour le matériau, limitant alors la sorption des ions cadmium. Les capacités de fixation maximales expérimentales enregistrées sont 0,28 ; 0,079 ; 0,233 et 0,199 mmol/g respectivement pour les ions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} .

4. Estimation de la capacité de fixation maximale des biomasses algales testées

L'estimation des capacités de fixation maximales des trois biomasses étudiées a été donnée par régression linéaire du modèle de Langmuir. Selon ce modèle, les coefficients de corrélation sont proches de l'unité ce qui montre qu'on a un phénomène d'adsorption qui se traduit selon Langmuir par l'édification d'une couche monomoléculaire. Les paramètres d'adsorption des différents métaux testés relatifs au modèle de Langmuir obtenus sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Paramètres d'adsorption des différents métaux testés relatifs au modèle de Langmuir.

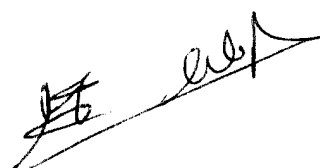
	Pb^{2+}		Cu^{2+}		Cd^{2+}		Hg^{2+}	
	q_{max} (mmol/g)	b (1/mM)	q_{max} (mmol/g)	b (1/mM)	q_{max} (mmol/g)	b (1/mM)	q_{max} (mmol/g)	b (1/mM)
<i>Ulva lactuca</i>	1,35	88,04	1,28	39,95	1,12	8,94	0,65	174,6
<i>Enteromorpha sp.</i>	1,15	34,57	1,11	16,13	1,00	5,04	0,52	36,74
<i>Chaetomorpha aerea</i>	0,90	11,40	0,85	8,27	0,74	3,80	0,35	12,87

D'après ces résultats, il semble possible de proposer en termes de capacités de fixation des trois biomasses algales testées la séquence suivante : Pb > Cu > Cd > Hg.

5. Réversibilité de la fixation

La désorption des ions mercuriques, préalablement fixés sur la biomasse d'*Ulva lactuca*, a été réalisée en utilisant plusieurs éluents tels que CaCl₂, NaCl, NaOH, H₂SO₄, HNO₃ et HCl. Les résultats obtenus ont montré que ce sont les solutions d'acides dilués (H₂SO₄, HNO₃ et HCl) qui sont les plus efficaces pour la désorption du mercure et cela sans provoquer de dommages observables de la biomasse algale.

Les pourcentages de désorption, enregistrés en utilisant une solution d'acide sulfurique à 0,3 N, atteignent pour tous les tests effectués environ 100 %. Ceci indique que l'utilisation de l'acide sulfurique à 0,3 N permet un relargage complet de la charge mercurielle préalablement fixée sur la biomasse algale. Ce traitement acide permet aussi la protonation du matériel adsorbant, qui peut être réutilisé pour un autre cycle de biosorption.

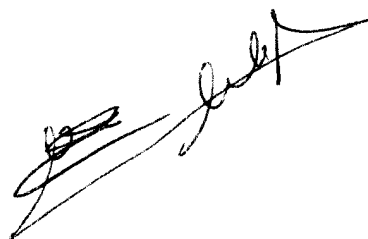


REVENDICATIONS

1) L'utilisation des biomasses de trois algues marines ainsi que leur poudre (*Ulva lactuca*, *Enteromorpha sp.* et *Chaetomorpha aerea*), comme supports adsorbants pour l'élimination des cations métalliques.

2) Ces trois biomasses algales selon la revendication 1 se caractérisent par une grande capacité de fixation des métaux lourds tels que le mercure, le plomb, le cadmium ou le cuivre. Cette capacité est supérieure à celle de plusieurs biomasses et comparables à celles des résines échangeuses d'ions commercialisées. Ces biomasses intacts ou en poudre peuvent être utilisées en réacteur continu ou discontinu pour le traitement des rejets industriels contaminés par les métaux lourds.

3) Ces trois biomasses algales selon la revendication 1 peuvent être régénérées à l'aide d'une solution d'acide diluée et être recyclées dans plusieurs cycles de traitement (biosorption – désorption). Ce traitement acide permet également la récupération des métaux lourds préfixés sur les biomasses.

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the end, positioned in the bottom right corner of the page.

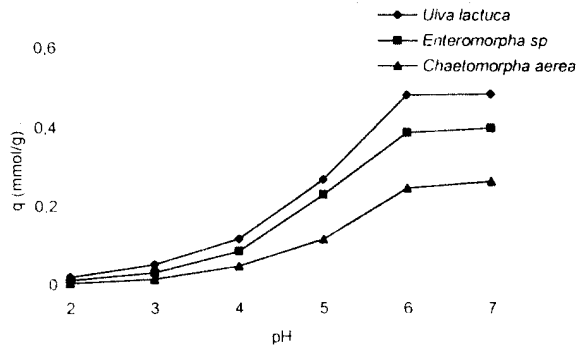


Figure 1

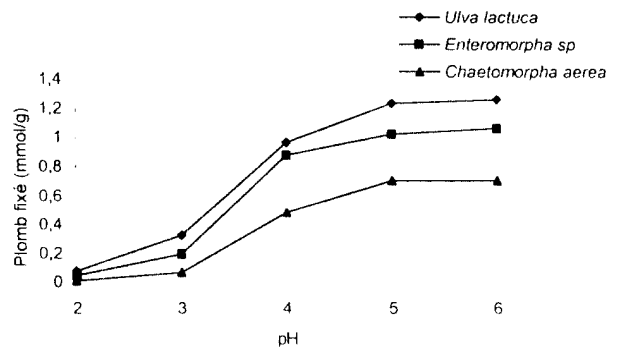


Figure 2

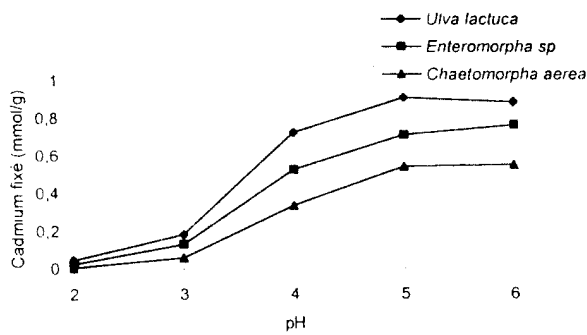


Figure 3

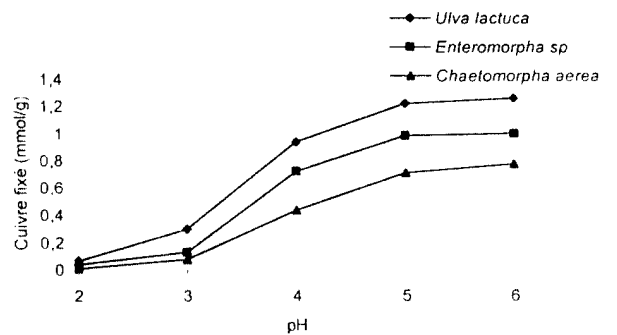


Figure 4

[Handwritten signature]

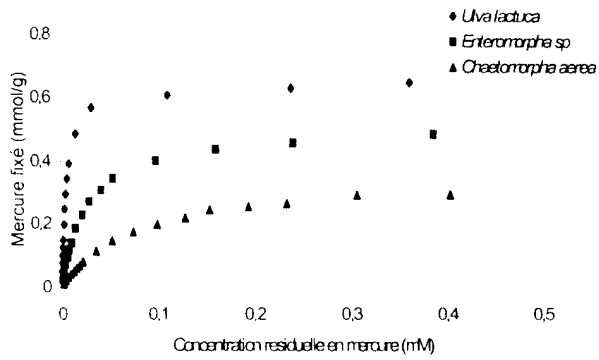


Figure 5

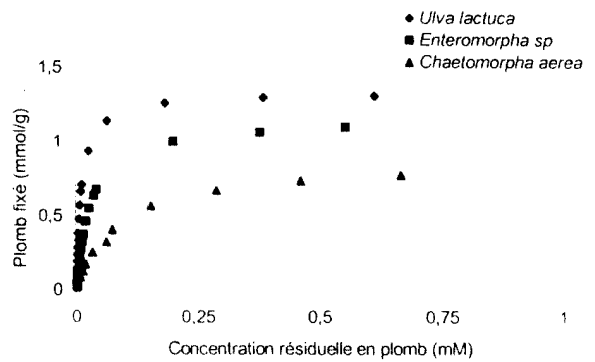


Figure 6

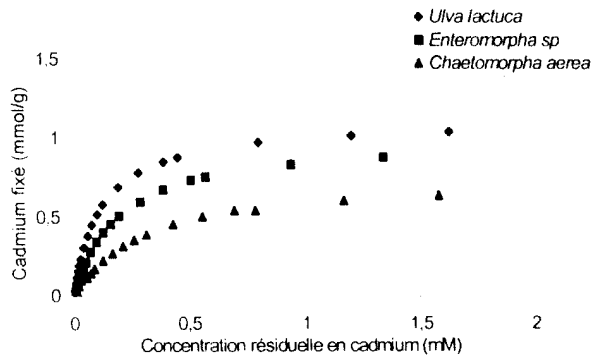


Figure 7

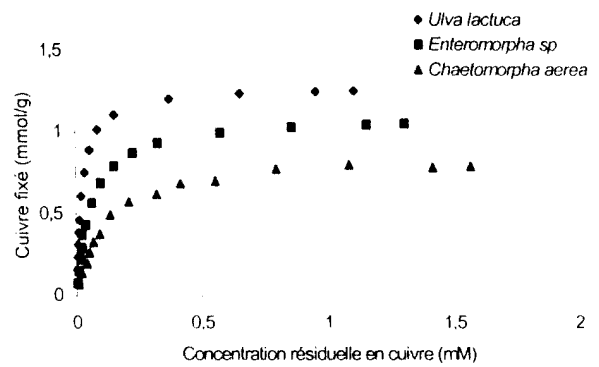


Figure 8

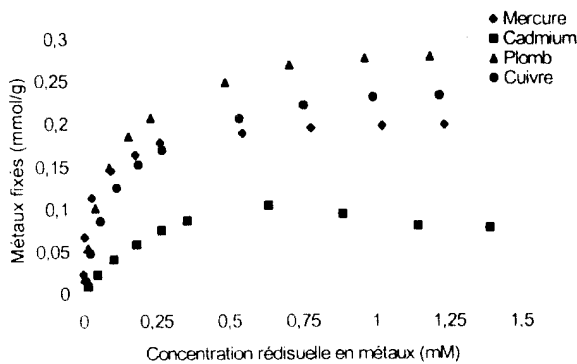


Figure 9

A handwritten signature or set of initials, possibly 'AT' and 'GAL', written in black ink.