

N° D'ordre : 04/2017-D/GP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de génie mécanique et génie des procédés



**THESE**

Présentée pour l'obtention du grade de **DOCTEUR EN SCIENCES**

En : **GENIE DES PROCEDES**

Spécialité: Génie de l'environnement

Par : **NOURI Loubna Epouse TAIBA**

Sujet

**Synthèse et Optimisation d'un Biocomposite :**  
**Application au Traitement des Eaux Polluées par Cd<sup>2+</sup>**  
**en Présence des Ultrasons**

Soutenue publiquement, le 10/04/2017, devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> . F. BENTAHAR	Professeur à l'USTHB	Présidente
M <sup>me</sup> . Z. BENDJAMA	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
M <sup>me</sup> . F. KAOUAH	Professeur à l'USTHB	Co-directrice de thèse
M <sup>r</sup> . A. SELATNIA	Professeur à ENP	Examineur
M <sup>r</sup> . O. HAMDAOUI	Professeur à UBMA	Examineur
M <sup>r</sup> . K. LOUHAB	Professeur à l'UMBB	Examineur
M <sup>r</sup> . M. TRARI	Professeur à l'USTHB	Invité

## **REMERCIEMENTS**

*En premier lieu, je remercie le **bon Dieu** le Tout Puissant qui a guidé mes pas vers le savoir et qui m'a donnée la force de réaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des sciences de génie des procédés industriels de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger sous la direction de **M<sup>me</sup>. Z. BENDJAMA** et co-direction de **M<sup>me</sup>. F. KAOUAH**.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à **M<sup>me</sup>. Z. BENDJAMA**, Professeur à l'USTHB, pour son encadrement, sa gentillesse et son soutien permanent.*

*Mes sincères remerciements vont également à **M<sup>me</sup>. F. KAOUAH**, Professeur à l'USTHB, pour sa rigueur et la qualité de son encadrement scientifique, ses conseils, sa disponibilité et sa patience dont j'ai bénéficiés tout au long de ce travail.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail. Je suis certaine de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leur esprit critique constructif pour m'aider, par leurs commentaires et leurs discussions, à mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail de recherche.*

*J'adresse mes sincères remerciements à **M<sup>me</sup>. F. BENTAHAR**, Professeur à l'USTHB pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger et de présider le jury de cette thèse.*

*Je tiens également à remercier les membres de jury : **M<sup>r</sup>. O. HAMDAOUI** Professeur à l'UBMA, **M<sup>r</sup>. K. LOUHAB** Professeur à l'UMB et **M<sup>r</sup>. A. SELATNIA** Professeur à l'ENP pour l'intérêt et le temps qu'ils ont consacré à l'examen de ce travail. Qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance.*

*Mes vifs remerciements à **M<sup>r</sup>. M. TRARI**, Professeur à l'USTHB, pour sa contribution à la publication d'une partie de ce travail et pour sa présence qui a honoré ce jury en qualité d'invité.*

*J'exprime ma vive reconnaissance à **M<sup>r</sup>. BOUTEGERT**, Professeur à l'USTHB, pour son aide précieuse dans le domaine des ultrasons.*

*Je tiens également à remercier **M<sup>r</sup>. F. METREF**, Professeur à l'USTHB, pour son aide dans les interprétations **d'ATR**. Je n'oublie pas de remercier **M<sup>r</sup>. F. KAOUAH**, enseignant à l'USTHB, pour son encouragement et son soutien scientifique.*

*Je voudrai aussi remercier **M<sup>r</sup>. H. AIT AMMAR** Professeur à l'USTHB et directeur de laboratoire LSGPI, pour son soutien moral et l'achat de mon ordinateur.*

*Je remercie **M<sup>r</sup>. K. BACHARI**, directeur du Centre de recherche scientifique et technique en analyses physicochimique (**CRAPC**) Pour sa flexibilité.*

*Je tiens à remercier vivement toute l'équipe du laboratoire **LSGPI** pour leur accueil, leur aide et tous les bons moments que j'ai pu passer pendant mes années de présence.*

*Je n'oublie pas de remercier tous les travailleurs du **CRAPC** (Directeurs de recherche, Maitres de recherche, chercheurs permanent, ingénieurs, secrétaires, techniciens.....) avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.*

*Je remercie très chaleureusement, **M<sup>r</sup>. M. TAIBA**, mon mari, qui m'a soutenue et encouragée, pour tout le réconfort qu'il a su m'apporter sans relâche, pour son écoute sa bonne humeur, son sourire, sa patience, son optimisme, les précieux conseils qu'il n'a pas cessé de me prodiguer tout au long de ma thèse et le grand intérêt qu'il a donné à ce travail. Je remercie également ma fille, **Alae**, qui a donné à ce travail un goût spécial.*

*Un merci spécial à **maman** et ma cher sœur **Nabila**, pour leur tendresse, leur confiance, leur soutien et leur encouragement, **maman** c'est toi qui m'a appris tant de choses et qui m'a toujours rappelé à quel point "l'école, c'est le plus important", je suis sûre qu'aujourd'hui tu es très fière de moi.*

*Un immense merci à toute ma famille **NOURI** et toute ma belle famille **TAIBA**, pour leur soutien et leur encouragement.*

*Un grand merci à mes amis **M<sup>lle</sup>. S. HAMMONI**, **M<sup>me</sup>. S. BENAMMAR** qui ont eu confiance en moi et qui, par leur présence et leur soutien, m'ont aidée à surmonter certains moments difficiles et m'ont permis de relativiser les obstacles de la vie et m'ont encouragée à toujours aller de l'avant.*

*J'adresse mes remerciements également à mon amie **M<sup>me</sup>. Y. Bouhamidi**, pour sa gentillesse, le partage des connaissances scientifiques, la collaboration, l'esprit d'équipe et la joie de vivre rayonnant tout au long de ce travail.*

*Bonne chance aux autres thésards : **Samia, Souad, Lamia, Akila 1 et 2, Chahida, Soumaya 2, Djamila, Nassim, Chakib et Yasmine et Soumaya 1** dont leur tour va bientôt arriver, **Wassila** qui découvre peu à peu les particularités du doctorat. Ainsi que pour le nouveau venu, **Chemseddine**.*

*Que tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.*

## DEDICACES

*Ce mémoire est dédié  
à ma mère  
à mon père  
à mon cher mari  
à ma fille Alae  
à ma belle mère  
à mon grand frère sofiane  
à ma chère sœur Nabila  
à mes chers frères  
à ma famille Nouri  
à ma belle-famille Taiba  
À tous ceux qui me sont chers*

## **Résumé**

*Le rejet des eaux contaminées par les métaux lourds dans le milieu récepteur, représente un motif de préoccupation majeur en raison des effets indésirables qu'ils peuvent engendrer sur la faune et sur l'homme, même à de faibles concentrations. Face à cette situation, il est nécessaire de développer des stratégies de traitement efficaces. L'objectif de ce travail est d'examiner les performances d'un biocomposite en l'occurrence les billes d'alginate encapsulant un déchet solide issu de l'extraction des huiles essentielles d'une plante médicinale (*Ammi Visnaga*) en l'absence et en présence d'ultrasons. Dans ce sens, une optimisation des conditions de préparation du biocomposite par la méthode des plans d'expériences utilisant un plan factoriel complet, ainsi qu'une analyse et une modélisation du processus de biosorption du cadmium par le biocomposite élaboré de manière optimale (**DSEAV/CA**), en mode batch en l'absence et en présence d'ultrasons ont été entreprises.*

*Les résultats de l'optimisation par la méthode des plans d'expériences nous ont permis d'établir un modèle mathématique mettant en évidence l'effet de tous les paramètres considérés (concentration en biomasse, en alginate de sodium et en  $\text{CaCl}_2$  et de cerner la zone d'obtention du meilleur biocomposite.*

*Il ressort de la caractérisation du biocomposite optimal par diverses techniques d'analyse (MEB, ATR, ATG/DSC, FRX) que les billes sèches sont homogènes et sphériques, présentant une surface irrégulière et rugueuse liée à la présence d'**Ammi Visnaga** et une stabilité thermique élevée. En outre, l'analyse par ATR a confirmé la combinaison entre les deux biomatériaux encapsulés.*

*L'étude de la biosorption du cadmium en mode batch en l'absence et en présence d'ultrasons a révélé que la quantité biosorbée est influencée par divers paramètres liés au milieu (séchage des billes, temps de contact, fréquence et puissance ultrasonore, concentration en cadmium, masse de biocomposite, température, pH et le mode des ultrasons (Pulse et Sweep)) et que la présence d'ultrasons améliore de manière considérable l'efficacité du processus de biosorption. Par ailleurs la modélisation des isothermes et des cinétiques de biosorption du cadmium a montré que le modèle de Toth à trois paramètres est le plus adéquat et que la réaction de biosorption est d'ordre deux.*

*A l'issue de cette étude nous pouvons confirmer l'intérêt de l'utilisation du biocomposite basé sur une encapsulation dans des alginates un déchet solide issu de sous-produits de l'industrie pour l'élimination du cadmium, ainsi que de la possibilité de valoriser ce déchet (DSEAV) sans pour cela prévoir des modifications coûteuses. De plus, l'utilisation des ultrasons s'avère très efficaces pour l'enlèvement du cadmium des effluents industriels par biosorption.*

## **Abstract**

*The water discharge containing heavy metals into the receiving environment is becoming a serious threat for the wildlife and humans, even at low concentrations. Therefore, there are strong necessary to develop a new effective treatment strategies. Aim of this work is to examine the biocomposite beads performances, calcium alginate immobilized **Ammi Visnaga** extraction waste, with and without the ultrasound assistance. In this sense, an optimization of the biocomposite preparation conditions by the experimental design method using a full factorial design, as well as the analysis and modeling of the cadmium biosorption process by the obtained biocomposite (**AVEW/CA**) using batch system with and without the ultrasound assistance have been undertaken.*

*Optimization results of the experimental design method allowed us to establish a mathematical model demonstrating the effect of the all parameters considered (concentration of biomass, sodium alginate and  $\text{CaCl}_2$ ) and to determine the area for obtaining the best biocomposite.*

*Characterization of the optimal biocomposite by various analytical techniques (SEM, ATR spectroscopy, TGA/DSC, FRX) shows that the dry beads are homogeneous and spherical, presenting an irregular and rough surface linked to the **Ammi Visnaga** presence and highly thermal stability. In addition, ATR analysis confirmed the combination between both biomaterials encapsulated.*

*The cadmium biosorption study using batch mode with and without the ultrasound assistance revealed that the biosorbed quantity is influenced by various parameters such as: beads drying, contact time, frequency and power ultrasonic, cadmium concentration, Biocomposite, temperature, pH and ultrasound mode (Sweep or Pulse) and that the ultrasound presence improves considerably the efficiency of the biosorption process. Moreover, the isotherms and kinetics modeling of cadmium biosorption showed that, Toth model with three parameters is the most suitable and that the reaction is of order two.*

*At the end of this study we can confirm the interest of using an eco-friendly biocomposites based on encapsulation of biomass derived from industrial by-products (**AVEW**) in alginates for the cadmium elimination, as well as the possibility of reevaluate the biomass without requiring costly modifications. In addition, ultrasound seems to be a very effective technique for the cadmium removal from industrial effluents by biosorption.*

### Lettres Latines :

$A_{FS}$	: Paramètres de Fritz-Schlunder ;
$A_{RP}$	: Constante de Redlich-Peterson ( $L g^{-1}$ );
$B_{FS}$	: Paramètres de Fritz-Schlunder ;
$B_{RP}$	: Constante de Redlich-Peterson ( $L mg^{-1}$ );
$C_e$	: Concentration à l'équilibre ( $mg L^{-1}$ );
$C_p$	: capacité calorifique massique de l'eau ( $J kg^{-1} K^{-1}$ );
$C_0$	: Concentration initial du soluté ( $mg L^{-1}$ );
$K_2$	: Constante de vitesse selon le modèle pseudo-second ordre ( $g mg^{-1} min^{-1}$ );
$K_F$	: Constante relative à la capacité de biosorption de Freundlich ( $mg^{1-n} L^n g^{-1}$ );
$K_I$	: Coefficient de vitesse de diffusion Intraparticulaire ( $mg g^{-1} s^{-1/2}$ );
$K_L$	: Constante d'équilibre de biosorption de Langmuir ( $L mg^{-1}$ );
$K_S$	: Constante d'équilibre de Sips ;
$K_T$	: Constante de Temkin ( $L mg^{-1}$ );
$K_{To}$	: Paramètres de Toth ;
$K_1$	: Constante de vitesse selon le modèle pseudo-premier ordre ( $min^{-1}$ );
$N_{total}$	: Toutes les combinaisons possibles des niveaux des facteurs ;
$P_{Rm}$	: Pression dans la bulle de cavitation lorsque son rayon est maximal (bar) ;
$P_m$	: Pression maximale en phase liquide (bar) ;
$P_{max}$	: Pression maximale atteinte dans la bulle de cavitation lors de son implosion (bar) ;
$P_{th}$	: Puissance thermique (W) ;
$P_0$	: Pression acoustique à l'extérieur de la bulle au début de l'effondrement (Pa) ;
$R_L$	: Constante de hall ;
$R_{des}$	: Rendement de désorption (%);
$R_g$	: Constante des gaz parfaits ( $J mol^{-1} K^{-1}$ );
$R_r$	: Rayon critique de la bulle de cavitation (m) ;
$T_{ext}$	: Température extérieure (K) ;
$T_{max}$	: Température maximale atteinte dans la bulle de cavitation lors de son implosion (K) ;
$T_0$	: Température initial de la bulle de cavitation (K) ;
$X_i$	: Variable réduite du paramètre i ;
$X_j$	: Variable réduite du paramètre j ;
$X_k$	: Variable réduite du paramètre k ;
$a_0$	: Coefficient du polynôme représentant la moyenne des réponses ;
$a_{i,j,k}$	: Coefficients représentant les effets d'interaction de trois paramètres ;
$a_{i,j}$	: Coefficients représentant les effets d'interaction de deux paramètres ;
$a_i$	: Coefficient du paramètre i ;
$b_B$	: Constante d'équilibre de Baudu ;
$m_S$	: Exposant du modèle de Sips ;
$m_{To}$	: Paramètres de Toth ;
$m_{eau}$	: masse de l'eau dans le réacteur (kg) ;
$n_F$	: Constante de Freundlich ;
$q_{maxS}$	: Capacité maximale de biosorption de Sips ( $mg g^{-1}$ );

$q_{\max To}$	: Capacité maximale de biosorption de Toth ( $\text{mg g}^{-1}$ );
$q_{\text{dés}}$	: Quantité de polluant désorbé par unité de masse de biosorbant à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ );
$q_{e, \text{exp}}$	: Quantité de polluant biosorbé par unité de masse de biosorbant à l'équilibre expérimentale ( $\text{mg g}^{-1}$ );
$q_{e, \text{calc}}$	: Quantité de polluant biosorbé par unité de masse de biosorbant à l'équilibre calculée ( $\text{mg g}^{-1}$ );
$q_e$	: Quantité biosorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ );
$q_{\max B}$	: Capacité maximale de biosorption de Baudu ( $\text{mg g}^{-1}$ );
$q_{\max DR}$	: Capacité maximale de biosorption Dubinin-Raduskevich de biosorbant biosorbée à la surface du solide ( $\text{mg g}^{-1}$ );
$q_{\max L}$	: Capacité maximale de biosorption de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ );
$q_t$	: Quantité biosorbée à l'instant $t$ ( $\text{mg g}^{-1}$ );
$r_{\text{ajusté}}^2$	: Coefficient de régression (détermination) ajusté;
$r^2$	: Coefficient de régression (détermination);
$c$	: Célérité ( $\text{m s}^{-1}$ );
$n$	: Nombre de facteurs;
$r$	: Coefficient de corrélation;
$s$	: Nombre de niveaux;
$T$	: Température de la solution ( $^{\circ}\text{C}$ );
$v_{ag}$	: Vitesse d'agitation ( $\text{tr mn}^{-1}$ );
$Y_{\text{obs.}}$	: Réponse observée (%);
$Y_{\text{préd.}}$	: Réponse prédite à l'aide du modèle réduit (%);
$C_{\text{bio}}$	: Concentration biosorbée par le DSEAV/AC ( $\text{mg L}^{-1}$ );
$C_t$	: Concentration du polluant dans la solution à l'instant $t$ ( $\text{mg L}^{-1}$ );
$E$	: Energie libre de la biosorption ( $\text{KJ mol}^{-1}$ );
$I$	: Constante représentative de l'épaisseur de la couche limite de diffusion (due à la présence d'une résistance dans le film liquide) du modèle Intraparticulaire;
$N$	: Nombre des données expérimentales;
$P$	: Puissance ultrasonore ( $W$ );
$R$	: Rendement de biosorption (%);
$S$	: surface d'échange de chaleur du réacteur ( $\text{m}^2$ );
$SSE$	: Somme des carrés des écarts
$T$	: température du milieu ( $K$ );
$V$	: Volume de la solution ( $L$ );
$V$	: Volume ( $L$ );
$Y$	: Réponse du phénomène étudié;
$f$	: Fréquence ultrasonore ( $KHz$ );
$h$	: coefficient de transfert de chaleur entre le réacteur et l'air ( $W \text{ m}^{-2} K^{-1}$ );
$m$	: Masse du biocomposite ( $g$ );
$t$	: temps ( $s$ );
$x$	: Paramètres de Baudu;
$y$	: Paramètres de Baudu;

**Lettres grecques :**

$\Delta G^0$	: Variation de l'enthalpie libres standard ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );
$\Delta H^0$	: Variation de l'enthalpie standard ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );
$\Delta S^0$	: Variation de l'entropie standard ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ );
$\alpha_{FS}$	: Exposant du modèle de Fritz–Schlunder ( $\leq 1$ );
$\beta_{DR}$	: Constante de biosorption de la molécule sur le biosorbant suite à son transfert depuis la solution du modèle de Dubinin et Radushkevich;
$\beta_{FS}$	: Exposant du modèle de Fritz–Schlunder ( $\leq 1$ );
$\beta_{RP}$	: Coefficient (correspondant à $n$ de Freundlich) compris entre 0 et 1;
$\chi^2$	: Test de Chi-square;
$\theta$	: Taux de recouvrement;
$\Delta Q$	: Chaleur de biosorption due aux interactions avec le biosorbat du modèle d'Elovich ( $\text{J mol}^{-1}$ );
$\alpha$	: Constante du taux initial de biosorption du modèle d'Elovich;
$\beta$	: Constante liée à l'énergie d'activation et la chaleur de biosorption du modèle d'Elovich;
$\gamma$	: Facteur polytropique du gaz;
$\varepsilon$	: Potentiel de Polanyi;
$\lambda$	: Longueur d'onde (m);
$\rho$	: masse volumique du liquide ( $\text{kg m}^{-3}$ );
$\tau$	: Durée de l'implosion de la bulle de cavitation (s).

**Abréviations :**

<b>AC</b>	: Alginate de calcium;
<b>AS</b>	: Alginate de sodium;
<b>AU</b>	: Avec ultrasons;
<b>DSEAV</b>	: déchets solide issue de l'extraction d'Ammi Visnaga;
<b>DSEAV/AC</b>	: déchets solide issue de l'extraction d'Ammi Visnaga/Alginate de calcium;
<b>DSEAV/AC / Cd (II)</b>	: déchets solide issue de l'extraction d'Ammi Visnaga/ Alginate de calcium après biosorption du cadmium;
<b>SU</b>	: Sans ultrasons.
<b>US</b>	: Ultrasons;

## LISTE DES TABLEAUX

### *Chapitre I*

*Tableau I-1 : Propriétés physico-chimiques du cadmium. P7*

*Tableau I-2 : Normes algérienne des rejets des métaux dans les eaux industrielles. P8*

### *Chapitre II*

*Tableau II-1 : Principales caractéristiques de l'alginate de sodium. P43*

*Tableau II-2 : Facteurs et niveaux associées. P 46*

*Tableau II-3 : Matrice d'expériences et résultats. P47*

*Tableau II-4 : Effet des paramètres et de leurs interactions. P48*

*Tableau II-5 : Statistiques des réponses. P49*

*Tableau II-6 : Estimation des résidus. P50*

*Tableau II-7 : Effet des paramètres et de leurs interactions du modèle réduit 1. P51*

*Tableau II-8 : Effet des paramètres et de leurs interactions du modèle réduit 2. P51*

*Tableau II-9 : Analyse de la variance(ANOVA) du modèle réduit N° 2. P53*

*Tableau II-10 : Matrice de corrélation. P57*

*Tableau II-11 : Conditions optimales de la préparation du biocomposite. P58*

*Tableau II-12 : Validation du modèle réduit. P59*

*Tableau II-13 : Diamètre moyen des 8 billes de la matrice (DSEAV/AC). P60*

*Tableau II-14 : Paramètres physiques des billes sèches (DSEAV/AC). P61*

*Tableau II-15 : Analyse élémentaire de la biomasse (DSEAV) et du biocomposite DSEAV/AC. P66*

### *Chapitre III*

*Tableau III-1 : Temps et pourcentage de la biosorption a l'équilibre en l'absence et en présence des ultrasons. P78*

*Tableau III-2 : La puissance thermique dissipée en l'absence et en présence du DSEAV/AC pour une fréquence de 37 KHz et une puissance électrique de 100 %. P82*

*Tableau III-3 : Comparaison des différents modèles d'isothermes de deux, trois et quatre paramètres de biosorption du cadmium sur le DSEAV/AC. P91*

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

- Fig. I.1** Monomères de la chaîne alginate. **P12**
- Fig. I.2** Gélification de l'alginate par des ions calcium, selon le modèle « boîte à œufs ». **P13**
- Fig. I.3** Classification des isothermes d'après. **P15**
- Fig. I.4** Domaine ultrasonore et ses applications **P23**
- Fig. I.5.** Représentation schématique du cycle de vie d'une bulle de cavitation. **P25**
- Fig. I.6.** Evolution du diamètre d'une bulle de cavitation transitoire au cours d'un cycle ultrasonore (Eau, 25 kHz). **P27**
- Fig. I.7.** (a) Evolution d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface solide, (b) Asymétrie d'une bulle implosant à la proximité d'une paroi : pénétration d'un micro-jet de liquide à l'intérieur de la bulle. **P28**
- Fig. I.8.** Distribution des vectrices vitesses dans l'eau au sein d'un réacteur ultrasonore discontinu à 500 kHz et 60 W. **P29**
- Fig. I.9.** Photographie du geyser acoustique à 500 kHz. **P29**
- Fig. I.10.** Les quatre principaux modes de microagitation autour d'une bulle. **P30**
- Fig. I.11.** Evolution du seuil de cavitation en fonction de la fréquence, (a) Eau aérée, (b) Eau désaérée. **P31**
- Fig. I.12.** Différentes configurations de bacs à ultrasons : a) Bac multifréquence b) Bac à ultrasons usuel c) Bac à faisceaux orthogonaux. **P36**

### Chapitre II

- Fig. II.1.** (a) Plante médicinale **Ammi Visnaga**, (b) Déchet issu de l'extraction des huiles essentielles d'**Ammi Visnaga**. **P42**
- Fig. II.2.** Dispositif expérimental de la dispersion de la mixture (biomasse - alginate). **P44**
- Fig. II.3.** Dispositif expérimental de la synthèse des billes biocomposite par extrusion. **P45**
- Fig. II.4.** Représentation du domaine expérimental. **P47**
- Fig. II.5.** Représentation de la boîte à moustaches. **P49**
- Tableau III-4** | : Grandeurs thermodynamiques de biosorption du cadmium sur le **DSEAV/AC**. **P5**

- Fig. II.6.** Réponses observées et prédites par le modèle. **P50**
- Fig. II.7.** Représentation des effets des facteurs principaux ( $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ ) et de l'interaction ( $X_1X_3$ ), sur l'élimination du cadmium. **P53**
- Fig. II.8.** Diagramme des résidus de la réponse. **P54**
- Fig. II.9.** Diagramme de probabilité normale en fonction des résidus. **P55**
- Fig. II.10.** Effets des facteurs. **P56**
- Fig. II.11.** Diagramme de l'interaction  $X_1X_3$ . **P57**
- Fig. II. 12.** Courbes iso et surfaces de réponses. **P58**
- Fig. II.13.** Aspect physique des billes (**DSEAV/AC**), (a) Humides (hydrogels) et (b) : Sèches (xérogels). **P60**
- Fig. II.14.** Evolution de la taille des billes biocomposite en fonction du pH. **P61**
- Fig. II.15.** Micrographes de la biomasse **DSEAV**, (a) Agrandissement 1600x, (b) Agrandissement 3000x. **P63**
- Fig. II.16.** Micrographes des billes sèches **AC**, (a) Agrandissement 500x, (b) Agrandissement 2500x. **P64**
- Fig. II.17.** Micrographes des billes sèches **DSEAV/AC**, (a) Agrandissement 1500x, (b) Agrandissement 3000x. **P65**
- Fig. II.18.** Thermogramme (ATG-DTG) de la biomasse (**DAEAV**). **P67**
- Fig. II.19.** Thermogrammes ATG, DTG et DSC des billes d'alginate de calcium (**AC**). **P68**
- Fig. II.20.** Thermogrammes ATG, DTG et DSC des billes biocomposites (**DSEAV/CA**). **P69**
- Fig. II.21.** Spectres ATR de, (a) Biomasse(**DSEAV**), (b) Alginate de sodium (**AS**) et (c) Biocomposite (**DSEAV/ AC**). **P70**
- Chapitre III**
- Fig. III.1.** Dispositif expérimental en l'absence des ultrasons. **P74**
- Fig. III.2.** Dispositif expérimental en présence des ultrasons. **P75**
- Fig. III. 3.** Effet du séchage sur la biosorption de cadmium par le **DSEAV/CA** en l'absence et en présence des ultrasons ( $f = 37$  KHz ;  $P = 100$  % ou (30.47 W) ;  $v_{ag} = 300$  tr  $min^{-1}$  ;  $pH = 5,2$  ;  $T = 25$  °C ;  $C_{0\ Cd(II)} = 50$  mg  $L^{-1}$  ;  $m = 0,2$  g et  $V = 100$  mL). **P77**
- Fig. III.4.** Effet du temps de contact sur la biosorption de cadmium par le **DSEAV/CA** en l'absence et en présence des ultrasons ( $f = 37$  et  $80$  KHz ;  $P = 100$  % ;  $v_{ag} = 300$  tr  $min^{-1}$  ;  $pH = 5,2$  ;  $T = 25$  °C ;  $C_{0\ Cd(II)} = 50$  mg  $L^{-1}$  ;  $m = 0,2$  g et  $V = 100$  mL). **78**

- Fig. III.5.** Effet de la fréquence ultrasonore sur la biosorption du cadmium par le **DSEAV/CA** ( $f = 0, 80$  et  $37$  KHz ;  $P = 100$  % ;  $v_a = 300$  tr min<sup>-1</sup> ;  $pH = 5,2$  ;  $T = 25$  °C ;  $C_0 = 50$  mg L<sup>-1</sup> ;  $m = 0,2$  g et  $V = 100$  mL). **P79**
- Fig. III.6.** Effet de la puissance ultrasonore sur la biosorption de cadmium par le **DSEAV/CA** ( $f = 37$  KHz ;  $P = 30, 50, 70$  et  $100$  % ;  $pH = 5,2$  ;  $T = 25$  °C ;  $C_{0Cd(II)} = 50$  mg L<sup>-1</sup> ;  $m = 0,2$  g et  $V = 100$  mL). **P81**
- Fig. III.7.** Effet de la masse de biosorbant sur l'élimination du Cd (II) par le **DSEAV/CA** ( $f = 37$  KHz ;  $P = 100$  % ;  $m = 0,050, 0,075, 0,100, 0,150, 0,175$  et  $0,200$  g ;  $pH = 5,2$  ;  $V = 100$  mL ;  $T = 25$  °C ;  $C_0 = 50$  mg L<sup>-1</sup>). **P83**
- Fig. III.8.** Effet de la concentration initiale sur la biosorption de Cd (II) par le **DSEAV/CA** en présence d'ultrasons ( $f = 37$  KHz ;  $P = 100$  % ;  $m = 0,2$  g ;  $V = 100$  mL ;  $T = 25$  °C ;  $pH = 5,2$  ;  $C_{0Cd(II)} = 10, 20, 50, 90, 120$  et  $150$  mg L<sup>-1</sup>). **P84**
- Fig. III.9.** Effet du pH sur l'élimination de Cd(II) par le **DSEAV/CA** en présence d'ultrasons ( $f = 37$  KHz ;  $P = 100$  % ;  $m = 0,2$  g ;  $V = 100$  mL ;  $C_{0Cd(II)} = 20$  mg L<sup>-1</sup> ;  $T = 25$  °C ;  $pH = 2, 3, 4, 5$  et  $6$ ). **P85**
- Fig. III.10.** Diagramme de spéciation du cadmium (II). **P85**
- Fig. III.11.** Effet de la température sur l'élimination de Cd(II) par le **DSEAV/CA** élaboré en présence d'ultrasons ( $f = 37$  KHz ;  $P = 100$  % ;  $m = 0,2$  g ;  $V = 100$  mL ;  $pH = 5,2$  ;  $C_{0Cd(II)} = 20$  mg L<sup>-1</sup> ;  $T = 15, 25, 35$  et  $40$  °C). **P86**
- Fig. III.12.** Effet du mode (Sweep et Pulse) sur l'élimination de Cd(II) par le **DSEAV/CA** élaboré ( $f = 37$  KHz ;  $P = 100$  % ;  $m = 0,2$  g ;  $V = 100$  mL ;  $C_{0Cd(II)} = 20$  mg L<sup>-1</sup> ;  $T = 25$  °C ;  $pH = 5,2$ ). **P87**
- Fig. III.13.** Isotherme de biosorption du cadmium sur le **DSEAV/CA** en présence des ultrasons ( $f = 37$  KHz ;  $P = 100$  % ( $30.47$  W) ;  $pH = 5,2$  ;  $T = 25$  °C ;  $C_0 = 10, 20, 50, 90, 120$  et  $150$  mg L<sup>-1</sup> ;  $m = 0,2$  g et  $V = 100$  mL). **P88**
- Fig. III.14.** Modélisation des isothermes de biosorption de Cd(II) sur **DSEAV/CA** selon les neuf Modèles non linéaires. **P90**
- Fig. III.15.** Comparaison des isothermes de biosorption expérimentale et prédite du cadmium selon l'expression non-linéaire de Langmuir. **P92**
- Fig. III.16.** Variation de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$ . **P93**
- Fig. III.17.** Cinétiques de la biosorption du cadmium en fonction de la concentration initial en cadmium, la fréquence et le mode de l'onde ultrasonore (Sweep et Pulse). **P95**
- Fig. III.18.** Evolution des modèles de pseudo premier et second ordre pour les différents paramètres opératoires (Concentration initial en cadmium, différentes fréquences ultrasonores et les deux modes Sweep et Pulse). **P97**

<b>Fig. III.19.</b>	<i>Evolution des modèles de diffusion Intraparticulaire et Elovich pour les différents paramètres opératoires (Concentration initial en cadmium, différentes fréquences ultrasonores et les deux modes Sweep et Pulse. P100</i>
<b>Fig. III.20.</b>	<i>Micrographes des billes sèches DSEAV/CA après biosorption du cadmium en l'absence des ultrasons : (a) Agrandissement 4000x, (b) Agrandissement 10000x. P103</i>
<b>Fig. III.21.</b>	<i>Micrographes des billes sèches DSEAV/CA après biosorption du cadmium en présence des ultrasons : (a) Agrandissement 5000x, (b) Agrandissement 10000x. P104</i>
<b>Fig. III.22.</b>	<i>Spectre ATR du biocomposite (a) Avant et (b) Après biosorption du Cd (II). P106</i>
<b>Fig. III.23.</b>	<i>Effet des ultrasons sur la désorption des ultrasons (<math>f = 0, 80</math> et <math>37</math> KHz ; <math>P = 100</math> % (<math>30,47</math> W) ; <math>v_a = 300</math> tr <math>\text{min}^{-1}</math> ; <math>T = 30</math> °C ; <math>C_{\text{Cd(II)}} = 18,55</math> mg <math>\text{L}^{-1}</math> ; <math>m = 0,2</math> g et <math>V = 100</math> mL de <math>\text{CaCl}_2</math> (1M)). P107</i>
<b>Tableau III-5</b>	<i>: Les paramètres cinétiques des deux modèles pseudo premier et second ordre à différentes concentrations initiales de cadmium. P98</i>
<b>Tableau III-6</b>	<i>: Les paramètres cinétiques des deux modèles Pseudo premier et second ordre à différentes fréquences. P98</i>
<b>Tableau III-7</b>	<i>: Les paramètres cinétiques des deux modèles Pseudo premier et second ordre à différentes mode de l'onde ultrasonore. P99</i>
<b>Tableau III-8</b>	<i>: Les paramètres cinétiques des deux modèles Intraparticulaire et Elovich à différentes concentrations initiales de cadmium. P101</i>
<b>Tableau III-9</b>	<i>: Les paramètres cinétiques des deux modèles Intraparticulaire et Elovich à différentes fréquences. P101</i>
<b>Tableau III-10</b>	<i>: Les paramètres cinétiques des deux modèles Intraparticulaire et Elovich à différentes modes ultrasonores (Sweep et Pulse). P102</i>
<b>Tableau III-11</b>	<i>: Analyse élémentaire du biocomposite DSEAV/AC avant et après biosorption du cadmium. P105</i>

Remerciements  
Dédicaces  
Résumé (français)  
Résumé (anglais)  
Liste des symboles  
Liste des figures  
Liste des tableaux

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1-3
CHAPITRE I :	5-40

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I.1. POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS</b>	<b>5</b>
<b>I.1.1. Définition des métaux lourds</b>	<b>5</b>
<b>I.1.2. Origines des métaux lourds dans l'environnement</b>	<b>6</b>
<b>I.1.3. Cadmium</b>	<b>6</b>
<i>I.1.3.1. Origines</i>	<b>7</b>
<i>I.1.3.2. Effets du cadmium sur la santé</i>	<b>7</b>
<i>I.1.3.3. Effets du cadmium sur l'environnement</i>	<b>8</b>
<b>I.1.4. Normes de rejet des métaux lourds</b>	<b>8</b>
<b>I.1.5. Procédés d'élimination des métaux lourds</b>	<b>9</b>
<b>I.2. BIOCOMPOSITE</b>	<b>9</b>
<b>I.2.1. <i>Ammi Visnaga</i></b>	<b>10</b>
<b>I.2.2. Alginate</b>	<b>11</b>
<i>I.2.2.1. Généralités</i>	<b>11</b>
<i>I.2.2.2. Structure de l'alginate</i>	<b>12</b>
<i>I.2.2.3. Hydrogel d'alginate</i>	<b>13</b>
<b>I.3. BIOSORPTION SUR DES BILLES BIOCOMPOSITE</b>	<b>14</b>
<b>I.3.1. Isothermes de biosorption</b>	<b>15</b>
<i>I.3.1.1. Modélisation des isothermes</i>	<b>16</b>
a) Modèle à deux paramètres	<b>16</b>
• Langmuir	<b>16</b>
• Freundlich	<b>17</b>
• Temkin	<b>17</b>
• Dubinin et Radushkevich	<b>18</b>
b) Modèles à trois paramètres	<b>18</b>
• Redlich-Peterson	<b>18</b>
• Toth	<b>19</b>
• Sips	<b>19</b>
c) Modèles à quatre paramètres	<b>20</b>
• Fritz-Schlunder	<b>20</b>
• Baudu	<b>20</b>
<b>I.3.2. Modélisation des cinétiques de biosorption</b>	<b>21</b>
<i>I.3.2.1. Pseudo Premier Ordre</i>	<b>21</b>
<i>I.3.2.2. Pseudo Second Ordre</i>	<b>21</b>
<i>I.3.2.3. Intra-particulaire</i>	<b>22</b>
<i>I.3.2.4. Elovich</i>	<b>22</b>
<b>I.4. ULTRASONS</b>	<b>22</b>
<b>I.4.1. Aperçu historique</b>	<b>22</b>
<b>I.4.2. Définition</b>	<b>23</b>
<b>I.4.3. Caractérisation</b>	<b>23</b>
<i>I.4.3.1. Ultrasons de puissance, forte intensité et faible fréquence</i>	<b>23</b>
<i>I.4.3.2. Ultrasons de diagnostic, faible intensité et haute fréquence</i>	<b>24</b>
<b>I.4.4. Cavitation</b>	<b>24</b>
<i>I.4.4.1. Cavitation Acoustique</i>	<b>24</b>
<i>I.4.4.2. Dynamique d'une Bulle de Cavitation</i>	<b>25</b>

a) Nucléation ou Naissance	25
• Nucléation homogène	25
• Nucléation hétérogène	25
b) Croissance	25
• Cavitation stable	25
• Cavitation transitoire	26
c) Implosion ou effondrement	27
<b>I.4.5 Conséquences de l'implosion d'une bulle de cavitation.</b>	27
<i>I.4.5.1. Cavitation homogène</i>	27
<i>I.4.5.2. Cavitation hétérogène</i>	28
a) Ondes de choc et jets de liquide	29
b) Courants acoustiques	29
c) Geysier acoustique	29
d) Courant de microagitation (microstreaming)	30
<b>I.4.6. Facteurs influençant la cavitation</b>	31
<i>I.4.6.1. Puissance acoustique ou (Intensité ultrasonore)</i>	31
<i>I.4.6.2. Fréquence</i>	31
<i>I.4.6.3. Température</i>	32
<i>I.4.6.4. Pression</i>	32
<i>I.4.6.5. Gaz</i>	33
<i>I.4.6.6. Nature du solvant</i>	33
<i>I.4.6.7. Hauteur du liquide et géométrie du réacteur</i>	33
<i>I.4.6.8. Temps d'irradiation</i>	33
<b>I.4.7. Mesure de la puissance ultrasonore</b>	33
<i>I.4.7.1. Mesure électrique</i>	34
<i>I.4.7.2. Mesure chimique</i>	34
<i>I.4.7.3. Mesure électrochimique</i>	34
<i>I.4.7.4. Mesure thermoélectrique</i>	34
<i>I.4.7.5. Mesure optique</i>	34
<i>I.4.7.6. Mesure de l'érosion</i>	34
<i>I.4.7.7. Mesure thermique</i>	35
<b>I.4.8. Matériel utilisé en sonochimie (Générateurs et émetteurs)</b>	35
<i>I.4.8.1. Générateurs</i>	35
• Transducteurs céramiques piézo-électriques	36
<i>I.4.8.2. Emetteurs</i>	36
• Bacs à ultrasons	36
<b>I.4.9. Actions physiques des ultrasons (Applications)</b>	37
<b>I.5. GENERALITES SUR LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES</b>	39
<b>I.5.1. Plan d'expériences par les plans factoriels complets</b>	39
<b>CONCLUSION</b>	40
<b>CHAPITRE II:</b>	<b>42-72</b>
<b>ELABORATION, OPTIMISATION ET CARACTERISATION DU BIOCOMPOSITE</b>	
<b>II.1. MATERIELS ET METHODES</b>	<b>42</b>
<b>II.1.1. Produit</b>	<b>42</b>
<i>II.1.1.1. Biomasse</i>	<b>42</b>

<i>II.1.1.2. Alginate de sodium (AS)</i>	43
<i>II.1.1.3. Cadmium</i>	43
<b>II.1.2. Préparation des solutions et technique analytique Dosages</b>	<b>43</b>
<i>II.1.2.1. Préparation des solutions</i>	43
<i>II.1.2.2. Spectrométrie d'absorption atomique</i>	43
<b>II.2. SYNTHÈSE DU BIOCOMPOSITE (BILLES : DSEAV/AC)</b>	<b>44</b>
<b>II.3. OPTIMISATION DE LA PRÉPARATION DU BIOCOMPOSITE PAR LA MÉTHODE DES PLANS D'EXPÉRIENCES</b>	<b>46</b>
<b>II.3.1. Technique d'expérimentation</b>	<b>46</b>
<b>II.3.2. Analyse et discussion des résultats</b>	<b>48</b>
<i>II.3.2.1. Modèle général</i>	48
<i>II.3.2.2. Analyse globale des résultats du modèle général</i>	48
a) Boîte à moustache (à pattes)	48
b) Comparaison des réponses observées et prédites	50
<i>II.3.2.3. Simplification du modèle</i>	51
<i>II.3.2.4. Évaluation de la qualité du modèle réduit (N°2)</i>	52
a) Qualité descriptive	52
b) Qualité prédictive	52
c) Analyse de la variance (ANOVA)	52
d) Test de Student (t)	53
e) Analyse des résidus	54
f) Diagrammes de probabilité normale des résidus	54
<i>II.3.2.5. Diagrammes des effets et d'interactions</i>	55
<i>II.3.2.6. Courbes iso et surfaces de réponses</i>	57
<i>II.3.2.7. Optimisation des paramètres étudiés</i>	58
<i>II.3.2.8. Validation du modèle réduit</i>	59
<b>II.4. CARACTÉRISATION DES BILLES ET DES MATÉRIAUX PRÉCURSEURS</b>	<b>59</b>
<b>II.4.1. Aspect physique</b>	<b>59</b>
<b>II.4.2. Taille des billes de la matrice</b>	<b>60</b>
<b>II.4.3. Paramètres physiques</b>	<b>60</b>
<i>II.4.3.1. Taux d'humidité à l'air libre</i>	60
<i>II.4.3.2. Taux d'humidité à 105 °C</i>	61
<b>II.4.4. Effet du pH sur la stabilité des billes</b>	<b>61</b>
<b>II.4.5. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)</b>	<b>62</b>
<b>II.4.6. Analyse chimique élémentaire (FRX)</b>	<b>66</b>
<b>II.4.7. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/DTG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</b>	<b>66</b>
<b>II.4.8. Analyse par spectroscopie infrarouge (ATR)</b>	<b>69</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>71</b>

<b>CHAPITRE III :</b>	<b>74-108</b>
<b>ETUDE ET MODELISATION DE LA BIOSORPTION DU CADMIUM PAR LE BIOCOMPOSITE ELABORE EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE DES ULTRASONS</b>	
<b>III.1. MATERIELS ET METHODES</b>	<b>74</b>
III.1.1. Dispositif expérimental en l'absence des ultrasons	74
III.1.2. Dispositif expérimental en présence des ultrasons	75
III.1.3. Procédure expérimentale	75
<i>III.1.3.1. Préparation des solutions de cadmium</i>	75
<i>III.1.3.2. Technique analytique</i>	76
<i>III.1.3.3. Biosorption du cadmium</i>	76
<b>III.2. ETUDE DE LA BIOSORPTION DU CADMIUM</b>	<b>76</b>
III.2.1. Étude Paramétrique	76
<i>III.2.1.1. Effet de séchage billes sur la biosorption du cadmium</i>	77
<i>III.2.1.2. Effet du temps de contact en l'absence et en présence des ultrasons</i>	78
<i>III.2.1.3. Effet de la fréquence ultrasonore</i>	79
<i>III.2.1.4. Effet de la puissance ultrasonore</i>	81
<i>III.2.1.5. Effet de la masse du biocomposite</i>	82
<i>III.2.1.6. Effet de la concentration initiale</i>	83
<i>III.2.1.7. Effet du pH initial</i>	84
<i>III.2.1.8. Effet de la température</i>	86
<i>III.2.1.9. Effet du mode de l'onde ultrasonore (Sweep ou Pulse)</i>	87
III.2.2. Isothermes de biosorption	88
<i>III.2.2.1. Type d'isotherme de biosorption</i>	88
<i>III.2.2.2. Modélisation des isothermes de biosorption</i>	89
<i>III.2.2.3. Validation des modèles</i>	92
<i>III.2.2.4. Evaluation des grandeurs thermodynamiques</i>	93
III.2.3. Etude cinétique de biosorption	94
<i>III.2.3.1. Modélisation des cinétiques de biosorption</i>	96
a) Modèles de Réaction de Surface	96
b) Mécanisme physique	99
<b>III.3. CARACTERISATION DU BIOCOMPOSITE APRES BIOSORPTION DU CADMIUM</b>	<b>102</b>
III.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	102
III.3.2. Analyse chimique élémentaire (FRX)	104
III.3.3. Analyse spectrale du biocomposite (ATR)	105
<b>III.4. EFFET DES ULTRASONS SUR LA DESORPTION DU CADMIUM</b>	<b>106</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>108</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>109-111</b>
<b>REFERENCES</b>	

## ANNEXES

|

## INTRODUCTION GENERALE

La qualité de l'eau, à travers l'histoire, a été un facteur important pour assurer le bien-être humain. Actuellement, un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère, qui est menacée, pour une grande part, par l'activité humaine. Dans les pays développés et ceux en voie de développement, la qualité de cet élément vital est en détérioration car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, métaux lourds ...) ou agricole (pesticides, engrais,...) susceptibles de créer des nuisances importantes.

Bien que généralement présents à de faibles concentrations dans les écosystèmes aquatiques, les métaux ne sont pas biodégradables et engendrent des pollutions persistantes. Dans les eaux naturelles, ils peuvent être présents tant dans la phase dissoute que particulaire. Ces différentes formes peuvent évoluer en fonction des conditions physico-chimiques du milieu, qui conditionnent en grande partie la toxicité du métal vis à vis des organismes vivants.

Parmi les nombreuses technologies de traitement développées pour l'élimination des ions métalliques des effluents industriels, la biosorption suscite une attention croissante en devenant une technologie attrayante et prometteuse à raison de son efficacité et également pour des considérations économiques. Plusieurs biosorbants ont été utilisés pour l'élimination des métaux lourds. Cependant ces derniers s'avèrent parfois inefficaces, ce qui a incité les chercheurs à développer de nouveaux biomatériaux tels que les biocomposites. En effet, l'intérêt a récemment été concentré sur les biocomposite en raison de leur capacité de biosorption élevée, de leur faible coût et de leur biodégradabilité. Plusieurs types de biocomposites ont été étudiés en tant que biosorbants potentiels pour l'enlèvement des ions métalliques présents dans les solutions aqueuses.

Dans cette optique, nous nous sommes proposé d'élaborer un biocomposite dont la matrice de billes est à base d'un polymère naturel (alginate) qui constitue en quelque sorte des « milliboîtes » dans les quelles est stocké-un déchet solide issu de l'extraction des huiles essentielles d'une plante médicinale (*Ammi Visnaga*) (*DSEAV*), et d'évaluer ses performances vis-à-vis d'un polluant inorganique en l'occurrence le cadmium (II), en l'absence et en présence des ultrasons. Le développement de ce type de biomatériau original pourrait être

intégré dans une démarche d'écoconception. En effet, son principal intérêt est de profiter d'une part, des propriétés de biosorption et de gélification de l'alginate de sodium, et d'autre part, de valoriser la biomasse (*DSEAV*), de pallier le problème de la difficulté de la mise en œuvre de la biomasse à l'échelle micrométrique, de renforcer leurs propriétés mécaniques et biosorbantes vis-à-vis du polluant ciblé et d'élaborer un biocomposite pouvant être mis en œuvre dans des procédés du traitement des eaux.

Cette étude comporte trois chapitres :

Nous présenterons dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique relative à la problématique de la contamination des ressources en eau par les métaux lourds, l'impact de ces polluants sur l'environnement et la santé humaine, les différents procédés conventionnels de traitement des rejets contaminés par ce type de polluants, des généralités sur les biocomposites, les méthodes d'encapsulation, ainsi que les propriétés des alginates. Des aspects théoriques d'une biosorption en discontinue où seront décrites les différentes équations permettant une modélisation et une compréhension du processus, une description des phénomènes induits par le passage d'une onde ultrasonore au sein d'un liquide et quelques généralités sur les méthodes des plans d'expériences seront également abordés dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre, sera consacré d'une part à l'optimisation de la préparation d'un biocomposite par la méthode des plans d'expérience qui permet d'identifier les facteurs influents et les interactions les plus significatives mais aussi d'établir un modèle mathématique de prédiction et d'autre part à la caractérisation physico-chimique du biocomposite élaboré de manière optimal.

Le troisième chapitre portera sur l'étude et la modélisation de la biosorption du cadmium par le biocomposite élaboré en l'absence et en présence des ultrasons, afin de générer une base de données de biosorption, en termes de vitesse et de capacité de biosorption, et de mieux appréhender les interactions biosorbat-biosorbant. L'influence de certains paramètres opératoires tels que le séchage des billes, le temps d'équilibre, la fréquence et la puissance ultrasonore, la concentration initiale, la masse de biocomposite, la température, le pH et le mode de l'onde ultrasonore sur la biosorption a été examinée. Les résultats expérimentaux seront présentés suivant une double approche : isotherme d'équilibre et cinétique de biosorption. L'analyse thermodynamique relative au système examiné sera également présentée. Afin de mieux cerner le mécanisme de biosorption du

cadmium, une caractérisation après biosorption et l'étude de l'effet des ultrasons sur la désorption ont été entreprises.

Cette étude se termine par une conclusion générale qui fera ressortir les principaux résultats obtenus à l'issue de cette thèse, ainsi que les perspectives qui pourront être envisagées notamment l'utilisation des billes à une plus grande échelle.

**CHAPITRE I :**  
**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

La pollution des eaux par les substances inorganiques est un problème mondial, dont l'aspect crucial pour l'avenir et les incidences actuelles sur les populations, sont évidemment différentes selon le niveau de développement des pays et la disponibilité de la ressource en eau. L'histoire du développement industriel s'est construite en partenariat avec l'eau. En effet, les usines sont généralement implantées au bord de l'eau (rivière, canal ou mer) pour diverses raisons telles que les commodités de transport de matières premières et de produits finis et de rejet de sous-produits ou de déchets générés au cours des opérations de fabrication, ainsi que la possibilité d'utiliser l'eau dans des tâches industrielles multiples et variées. De ce fait, toute activité industrielle engendre des rejets polluants qui renferment tous les sous-produits et les pertes de matières premières qui n'ont pu être récupérées ni recyclées. Parmi ces substances, les métaux lourds représentent une charge polluante importante. L'impact de ces substances sur l'environnement est complexe, tant leurs actions toxiques peuvent être directes ou indirectes sur les individus, les populations ou les écosystèmes, tant aussi les phénomènes de synergie sont possibles et les déclenchements des effets complexes. Cette situation a amené à diversifier les approches permettant d'appréhender l'état de la pollution et de développer des procédés de traitement.

C'est dans cette optique que se situe notre travail. Il s'agit d'élaborer un biocomposite et d'examiner ses performances vis-à-vis d'un polluant inorganique en l'occurrence le cadmium, dû à sa toxicité reconnue par sa présence sur les listes prioritaires internationales, en présence et en l'absence des ultrasons.

Ce chapitre sera alors consacré à la problématique de la pollution des eaux par les métaux lourds, l'impact de ces polluants sur l'environnement et la santé humaine, aux différents procédés de traitements fondamentaux qui ont été appliqués pour réduire cette forme de pollution notamment la biosorption et aux aspects théoriques des ultrasons. Une synthèse des travaux antérieurs portant sur ce procédé, sera également présentée dans ce chapitre.

## **I.1. POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS**

### **I.1.1. Définition des métaux lourds**

Le terme « métaux lourds » n'est pas toujours rigoureux et connaît d'importantes nuances selon les disciplines scientifiques [Gadd, 1992]. D'un point de vue chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

D'un point de vue physique, les métaux lourds sont des éléments métalliques naturels, métaux ou dans certain cas métalloïdes (environ 65 éléments) caractérisés par une masse volumique supérieure à  $5 \text{ g cm}^{-3}$ . Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbitale insaturée. D'un point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxique, les métaux essentiels et les métaux toxiques. Les métaux essentiels, sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faibles dans les tissus biologiques. Ils jouent un rôle important dans la transformation de la matière, principalement dans les mécanismes enzymatiques. C'est le cas du cuivre, du nickel, du zinc et du fer. Quant aux métaux toxiques, ils 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, du cadmium et du mercure.

### **I.1.2 Origines des métaux lourds dans l'environnement**

Les éléments métalliques sont naturellement présents dans l'environnement [Brátveit et al., 2011] ; cependant, ils ont tendance à le contaminer progressivement sous la pression des activités anthropiques (minières, industrielles et agricoles) [Belgium, 2007]. L'érosion et le lessivage des sols ainsi que les rejets ponctuels et diffus affectent en particulier les milieux aquatiques. Bien que généralement présents à de faibles concentrations dans les écosystèmes aquatiques, les métaux ne sont pas biodégradables et engendrent des pollutions persistantes. Ils sont largement impliqués dans les cycles biogéochimiques sous différentes formes chimiques. Dans les eaux naturelles, ils peuvent être présents tant dans la phase dissoute que particulaire. Ces derniers peuvent évoluer en fonction des conditions physicochimiques du milieu (température, oxygène, pH, dureté, concentration en matière organique, etc.), qui conditionnent en grande partie la toxicité du métal vis à vis des organismes vivants. Parmi les métaux les plus dangereux, on peut citer le béryllium, le cadmium, le plomb, le chrome hexavalent, le chrome trivalent, le mercure, le sélénium, l'argent et l'arsenic. En effet, un ordre de toxicité des métaux lourds a été établi par Garisson, (1981) qui est :  $\text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{6+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$

### **I.1.3. Cadmium**

#### *I.1.3.1. Origines*

Le cadmium est un métal blanc, mou et malléable qui ternit au contact de l'air. C'est un élément relativement rare qui n'existe pas naturellement à l'état natif et est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, où il est souvent associé au zinc et au plomb. Il est également obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb et du cuivre. C'est l'un des rares éléments qui n'a aucune fonction constructive dans le corps humain. En outre ses vapeurs et sels sont très toxiques. Les propriétés physico-chimiques du cadmium sont données dans le **tableau I-1**.

**Tableau I-1 : Propriétés physico-chimiques du cadmium (II)**

<b>Paramètres</b>	<b>Cadmium</b>
<b>Numéro atomique</b>	48
<b>Masse atomique</b>	112,4 g mol <sup>-1</sup>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1,7
<b>Masse volumique</b>	8,7 g cm <sup>-3</sup> à 20°C
<b>Température de fusion</b>	321°C
<b>Température d'ébullition</b>	767°C
<b>Rayon atomique (Van Der Waals)</b>	0.154nm
<b>Rayon ionique</b>	0,097 nm
<b>Configuration électronique</b>	[Kr] 4d10 5s2
<b>Energie de première ionisation</b>	866 kJ mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de deuxième ionisation</b>	1622 kJ mol <sup>-1</sup>
<b>Potentiel standard</b>	-0,402 V

Les principaux composés du cadmium utilisés dans l'industrie sont l'oxyde (CdO), le sulfure (CdS), le chlorure (CdCl<sub>2</sub>), le bromure (CdBr<sub>2</sub>) et le sulfate (CdSO<sub>4</sub>). La production du cadmium s'est considérablement amplifiée depuis la seconde guerre mondiale. Dans le monde occidental elle s'élevait à 15000 tonnes en 1990.

#### *1.1.3.2. Effets du cadmium sur la santé*

L'exposition à la fumée de cigarette peut avoir un impact élevé, car une quantité importante de cadmium parvient dans le corps humain dont une partie est résorbée par les poumons [Bråtveit et al., 2011 ; Skröder et al., 2015 ; Thijssen et al., 2007] et les reins [Zhang et al., 2014]. D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. L'exposition répétée et prolongée de cet élément chimique peut causer des diarrhées, des douleurs d'estomac, des vomissements, la fracture des os, l'infertilité, des problèmes aux systèmes

nerveux central, immunitaires, l'altération de l'ADN et le développement de cancer [Swaddiwudhipong et al, 2012].

#### *I.1.3.3. Effets du cadmium sur l'environnement*

Le cadmium est un élément-trace qui circule en permanence dans l'environnement. Il ne se dégrade pas, mais des processus physiques et chimiques peuvent modifier sa mobilité, sa biodisponibilité et dans différents milieux. En effet, Il peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues peuvent polluer aussi bien les eaux de surface que les sols. Sa présence dans les sols constitue un danger potentiel pour la faune et la flore [Hambuckers-Berhina et al, 1997]. Il est stable au contact de l'air, car il se recouvre d'une couche d'oxyde alors qu'en milieu aquatique, il peut être remobilisé à partir des sédiments sous l'action d'agents complexants.

#### **I.1.4. Normes de rejet des métaux lourds**

L'établissement de normes concernant les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels se heurte à de nombreux problèmes d'évaluation : méconnaissance des seuils de toxicité, difficulté de dosage des éléments toxiques, et de leurs diverses espèces chimiques, unité de mesure (concentration, volume....).

**Tableau I-2 : Normes algérienne des rejets des métaux dans les eaux industrielles [décret N° 26 du 23 avril 2006]**

Métal	Unité	Teneur moyenne dans les eaux industrielles
<b>Cadmium</b>	<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>0,2</b>
Cuivre total	"	0,5
Mercure total	"	0,01
Plomb total	"	0,5
Chrome Total	"	0,5
Etain total	"	2
Manganèse	"	1
Nickel total	"	0,5
Zinc total	"	3
Fer	"	3

Cependant, l'Algérie, a adopté un texte recommandant des concentrations maximales admissibles dans les effluents des industries de traitement de surface, et applicable à la plupart des industries rejetant des métaux toxiques. Le **tableau I-2**, présente les teneurs limites de quelques métaux lourds, dans les rejets d'effluents liquides industriels, selon le journal officiel de la république algérienne n° 26 (23 avril 2006).

### **I.1.5. Procédés d'élimination des métaux lourds**

Les répercussions nocives sur l'écosystème et sur l'homme liées au cadmium sont d'autant plus graves car ils sont les composants majeurs de plusieurs filières industrielles. Face à ce préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution [Purkayastha et al, 2014 ] ont été développés pour éliminer ce type de polluants des effluents industriels ayant comme objectif la protection de l'environnement et l'éventuelle réutilisation des eaux notamment dans les pays arides. Il s'agit de la précipitation et coprecipitation [Jiang et al, 2013], l'électrodéposition et l'électrocoagulation, la cémentation [Amin et al, 2007], la séparation par membranes [Annane et al, 2015], l'extraction par solvant [Choi et al, 2014], l'échange d'ions et l'adsorption [Wong et al, 2014]. Parmi ces procédés de traitement parfois connus pour leur coût prohibitif, la biosorption sur des biomatériaux, est une technique reconnue comme très efficace dans le traitement des effluents chargés en métaux lourds, c'est un procédé émergent qui a suscité un intérêt particulier des chercheurs ces deux dernières décennies [Wang et Chen, 2014 ; An et al, 2013 ; Plazinski, 2013 ; Volesky, 2007 ; Kratochvil et Volesky, 1998].

Parmi ces biomatériaux, les biocomposites possèdent d'excellentes capacités de biosorption [Zouboulis et Katsoyiannis, 2002 ; Vijayalakshmi et al, 2016].

## **I.2. BIOCOMPOSITES**

Les biomatériaux englobant ou mélangeant différents types de biosorbant sont utilisés de façon à compenser ou à associer les propriétés spécifiques d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. Les billes résultant de l'encapsulation d'une biomasse dans une matrice polymérique peuvent présenter des sites de biosorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution. Les polymères les plus utilisés pour préparer un biocomposite, sont soit les polysaccharides d'origine naturelle notamment l'alginate, le chitosan, l'agarose, les carbohydrates ou la cellulose [Wang et Chen, 2014 ; Zouboulis et Katsoyiannis, 2002 ; Vijayalakshmi et al, 2016], soit les polymères synthétiques tels que le polystyrène [Yang et al, 2005] ou le polyacrylique. Ces différents polymères présentent la capacité de former des gels organisés en réseaux tridimensionnels. Par ailleurs, l'utilisation des polymères biodégradables et biocompatibles, pour l'immobilisation et l'encapsulation de molécules biologiques actives permet d'éviter un certain nombre de problèmes rencontrés avec des macromolécules synthétiques. C'est ainsi que l'alginate, polysaccharide linéaire anionique biocompatible a été largement utilisé sous forme de matrices réticulées, films ou billes

gélifiées. L'efficacité d'un biocomposite (biosorbant/polymère) pour fixer des polluants est due, non seulement aux sites actifs de la matrice polymérique, mais aussi au biosorbant encapsulé. Ainsi l'utilisation des biomasses dans la préparation des biocomposites, tend à se développer en raison de leur faible coût et de la possibilité de production à partir de sources renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériau désigne un grand nombre de produits d'origine biologique ou végétale capables de fixer des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable. Dans cette étude nous nous sommes intéressés aux déchets solides issus après l'extraction des huiles essentielles de la plante médicinale *Ammi Visnaga*.

Plusieurs méthodes ont été appliquées pour encapsuler une biomasse dans une matrice polymérique en vue de son utilisation dans le domaine de dépollution de l'eau, telles que la gélification d'un aérosol [Serp et Marison, 2000], synthèse par émulsion [Poncelet et al., 1999] et par extrusion [Puguan et al., 2014, Fundueanu et al., 1998]. Cette dernière qui consiste à introduire une solution de sel d'alginate ou l'alginate contenant le matériau encapsulé goutte à goutte par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique dans une solution contenant le réticulant a été adoptée dans cette étude. Le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons entre chaînes, influence directement les propriétés finales du gel (porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement) [Fundueanu et al., 1999 ; Morch et al., 2006].

### **I.2.1. *Ammi Visnaga***

L'*Ammi Visnaga* (L.) Lam, également nommée khella (Souak enebi), est une plante herbacée de la famille des ombellifères (apiaceae) [Gattefossé, 1952 ; Aouadhi, 2010]. Elle est originaire d'Afrique du Nord qui s'est étendue progressivement dans tout le pourtour méditerranéen, on la retrouve aussi en Eurasie [Abdul-Jalil et al., 2010]. En Algérie, elle est répandue dans le Tell constantinois, les Aurès [Adouane, 2016] et dans les différentes régions allant de Oran jusqu'à la frontière tunisienne.

C'est une herbe spontanée de 20 à 100 cm de hauteur [Franchia et al., 1985]. Les feuilles sont bi ou tri-pennatiséquées en segment linéaires. Les fleurs blanches sont groupées en large ombelles composées. Les fruits sont des petites graines ovales de 2-2,5 mm. Les principes actifs de la plante sont les furanochromones (khelline, visnagine, khellol, khellinol, Ammiol etc), les pyranocoumarines angulaires (visnadine, samidine, dihydrosamidine) [Günaydina et al., 2002], les lipides, les furanacétophénones, les flavonoïdes [Abdulmanea et al., 2012] et les huiles essentielles [Talaat et al., 2014]. Elle est utilisée d'une part, pour ses propriétés médicinales dans le traitement de l'asthme et des calculs rénaux [Vanachayangkul et al., 2010]. Ses ombelles et fruits sont traditionnellement utilisés en gargarisme. Elle est

également employée en médecine contemporaine, à raison de la présence, de constituants actifs dans ses fruits (la khelline ou la visnagine). D'autre part elle présente un intérêt économique considérable dans certaines industries (de la parfumerie, des cosmétiques, de l'agroalimentaire et de la production des huiles essentielles). Ces dernières génèrent des quantités considérables de sous produits ou produits connexes qui sont considérés comme des déchets. Dans ce contexte nous nous sommes proposé de valoriser ce biomatériau abondant en Algérie, en l'utilisant dans la préparation de nouveaux biocomposites sous forme de billes à base d'alginate en vue de leur utilisation dans le traitement des eaux.

## I.2.2. Alginate

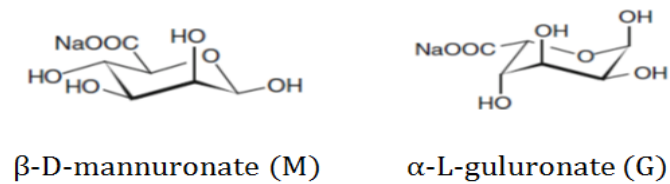
### I.2.2.1. Généralités

Les alginates, sont présents dans toutes les algues brunes (*Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonie*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseira* et *Turbinaria*) sous la forme d'un sel insoluble, constituant parfois jusqu'à 40% de l'extrait sec de ces algues. De plus, certaines bactéries (*Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de la *Pseudomonas*) sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation. Ce sont des polysaccharides structuraux capables non seulement d'apporter la rigidité à l'algue mais aussi d'en prévenir le dessèchement dû à l'exposition à l'air à marée basse [Andresen et al., 1977]. Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algues brunes ont été menées dans les années 1883 par le pharmacien et chimiste anglais Edward C. C. Stanford. Il isola ce qu'il appela "algine" de *Laminaria digita* [Stanford, 1886]. Ce n'est qu'à partir des années 1930 que la première structure d'acide alginique fut proposée par Nelson et Cretcher, et que la production industrielle a débuté aux États-Unis par la société Henkel. La production industrielle d'alginate actuelle est d'environ 30,000 tonnes par an, c'est-à-dire un peu moins de 10% du volume total disponible des algues d'origine naturelle chaque année. Aujourd'hui, l'alginate possédant de nombreuses propriétés (épaississant, stabilisant, gélifiant) [King, 1983], est reconnu comme le biopolymère le plus polyvalent, qui est utilisé dans le secteur agroalimentaire, les industries du papier, de céramiques et d'impression des textiles [Rehm et Valla, 1997] et l'industrie pharmaceutique et biotechnologies [Payet et al. 2002].

### I.2.2.2. Structure de l'alginate

Les alginates sont des polysaccharides linéaires, anioniques, de structure hétérogène constitués des sels de deux acides uroniques dérivant du mannose: l'acide  $\beta$ -D-

mannuronique (noté M) et son épimère l'acide  $\alpha$ -L-guluronique (noté G) dont la séquence varie [Hirst et al, 1939] (figure I.1).



**Fig. I.1.** Monomères de la chaîne alginate.

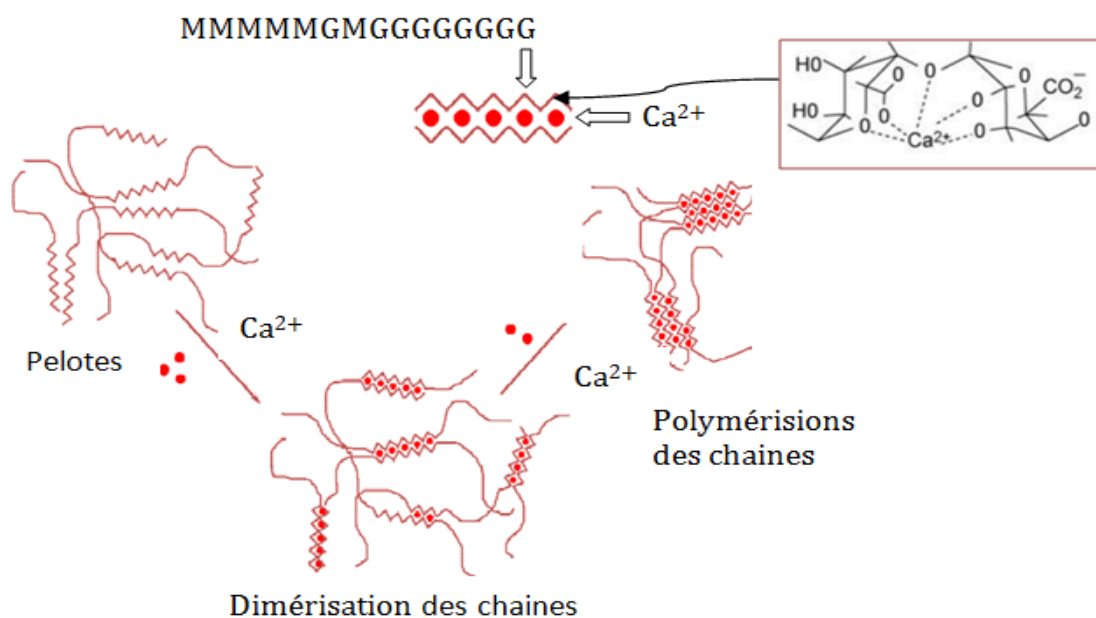
Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques de type  $\beta$ -(1-4). Ces motifs M et G de masse molaire identique ( $194 \text{ g mol}^{-1}$ ) sont organisés en blocs formant des séquences répétitives. Les alginates sont donc considérés comme de vrais copolymères à blocs composés de régions homopolymères de M (blocs MM) et de G (blocs GG) séparées par des zones aux structures alternées (blocs MG). Les différentes conformations confèrent des propriétés structurales particulières aux différents blocs ; les blocs M prennent une forme de ruban plat du fait de la linéarité des dimères MM, alors que les blocs G ont une forme de ruban plissé, les dimères GG ayant une forme hémisphérique.

Les propriétés viscoélastiques d'une suspension d'alginate sont liées au rapport M/G [Draget et al, 1994] qui dépend du type, de la période de récolte et de la partie de l'algue brune utilisée. Toutes les espèces d'algues brunes ont un rapport M/G compris entre 1 et 3,5, excepté l'espèce laminaria Hyperborea qui a un rapport M/G inférieur à 0,45. L'alginate est également un polyélectrolyte du fait des charges négatives apportées par les fonctions carboxylate des monomères, avec un pKa de l'ordre de 3,4- 4,2 [Lamelas et al, 2005 ; Rodrigues et Lagoa, 2007]. De ce fait, le pH joue un rôle important dans la solubilisation des alginates.

### *1.2.2.3. Hydrogel d'alginate*

Les alginates ont la capacité de former des hydrogels en présence de cations divalents ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ) [Morch et al, 2006 ; Rodrigues et Lagoa, 2006] ou trivalents ( $\text{Al}^{3+}$  et

Fe<sup>3+</sup>) [Zouboulis et Katsoyiannis., 2002]. Les cations Ca<sup>2+</sup> sont les plus employés [Draget et al., 2001]. Cette méthode de gélification, dite ionotropique, met en jeu des interactions entre les charges des cations et les fonctions carboxylate portées par les monomères (M) ou (G) des chaînes d'alginate. L'hydrogel forme un réseau tridimensionnel de polymères hydrophiles dans lequel le solvant de gonflement est l'eau. Suivant la nature des interactions mises en œuvre dans le réseau, on distingue les hydrogels « chimiques » dus à la formation des liaisons covalentes qui peuvent être obtenues par réticulation des polymères en présence des réticulant chimiques, couramment utilisés, l'épichlorohydrine, le glutaraldéhyde et l'acide adipique dihydrazide [Bordi et al., 2002] et les hydrogels « physiques » où les chaînes sont liées par des liaisons ioniques, hydrogène, et/ou des interactions dipolaires [Peretz et Cinteza., 2008]. L'affinité des chaînes d'alginate pour les cations responsables de la formation du réseau dépend de la nature des cations et du monomère, M ou G, impliqué. A titre d'exemple, les ions Ca<sup>2+</sup> présentent une affinité notable pour les blocs G comparativement aux blocs M [Wang et Gar, 1998]. L'affinité de l'alginate vis-à-vis des ions divalents diminue selon l'ordre suivant: Pb<sup>2+</sup>> Cu<sup>2+</sup>> Cd<sup>2+</sup>> Ba<sup>2+</sup>> Sr<sup>2+</sup>> Ca<sup>2+</sup>>Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>> Mn<sup>2+</sup> [Morch et al., 2006].



**Fig. I.2.** Gélification de l'alginate par des ions calcium, selon le modèle « boîte à œufs ».

Pour former un gel ionotropique d'alginate, les cations se logent dans les cavités des blocs G de deux chaînes d'alginate voisines [Sikorski et al., 2007]. Cette association de blocs G est appelée structure en « boîte à œufs », où les segments M-G ne participent pas directement au

phénomène de gélification, mais servent simplement de lien entre les chaînes (**Figure I.2**). Selon le procédé utilisé, les hydrogels d'alginate se présentent sous différentes formes : billes de taille variable [**Fundueanu et al, 1999**], films d'épaisseur contrôlée [**Roger et al, 2006**], ou fibres. Les billes d'alginate sont utilisées en particulier dans les procédés de dépollution.

### I.3. BIOSORPTION SUR DES BILLES BIOCOMPOSITES

Dans ce paragraphe nous nous limiterons uniquement à présenter quelques travaux portants sur la biosorption sur des biomatériaux biocomposite, L'usage des billes biocomposites dans la biosorption et la rétention des métaux a été largement citée dans différents travaux.

Une étude réalisée par, **Ely et al, (2009)** traite de la préparation d'un biosorbant sous forme de billes composites alginate-Na-montmorillonite, pour l'élimination du Cu (II) et du 4-nitrophenole.

Des travaux sur la rétention du mercure sur un matériau composé de papain encapsulée dans des alginates [**Bhattacharyya et al. 2010**] ont conduit à un taux de biosorption de 98,88 % à une concentration initiale de 10 mg L<sup>-1</sup> et une masse de 5g.

**Algothmi et al, (2013)** suggèrent que le matériau composite alginate/oxyde de graphène est un biosorbant adéquat pour l'élimination des métaux lourds.

**Hassan et al, (2014)** ont comparé l'efficacité de divers adsorbants (billes d'alginate contenant du charbon, billes d'alginate, charbon actif) pour l'élimination des ions arsenic. Les capacités d'adsorption sont égales à 66,7, 42,4 et 27 mg g<sup>-1</sup> respectivement avec les billes d'alginate contenant du charbon, les billes d'alginate et le charbon actif. Les résultats obtenus sont bien représentés par le modèle Langmuir.

**Roh et al, (2015)** ont testé un matériau biocomposite alginate/ buffalo weed biochar (Charbon de bois issu de cannabis buffle) comme biosorbant pour l'élimination du cadmium (Cd<sup>2+</sup>) et les composés explosifs (TNT et RDX) en solution aqueuse. Ils ont montré que l'équilibre de biosorption est décrit par le modèle de Freundlich et que la cinétique est du pseudo second ordre. Les capacités maximales de biosorption sont de 9,37, de 90 et de 28.09 mg g<sup>-1</sup> pour le Cd<sup>2+</sup>, le TNT et le RDX respectivement

De leur part, **Wei et al. (2016)** ont synthétisé des billes par encapsulation du poly (styrène acide sulfonique) avec l'alginate (PSSA-AC) pour la biosorption du cadmium. Ils ont constaté que la présence des groupes acides sulfoniques au sein des billes augmente leurs affinités vis-à-vis du cadmium. La capacité maximale de biosorption de 184.12 ± 6.30 mg g<sup>-1</sup>.

### I.3.1. Isothermes de biosorption

Au cours de la biosorption en phase liquide, il y a toujours une compétition entre le soluté et le solvant. Néanmoins, l'étude des isothermes de biosorption se fait en exploitant la variation de la quantité biosorbée en fonction de la concentration de biosorbat en équilibre en considérant que l'activité du solvant est constante, c'est-à-dire la présence du solvant est ignorée. La biosorption en phase liquide inclut une variété de biosorbats tels que les composés organiques et inorganiques, les protéines et les polymères. [Giles et *al.*, 1974 ; Hinz, 2001 ; Limousin et *al.*, 2007] ont établi une classification des isothermes de biosorption en phase aqueuse, pour de faibles concentrations en quatre types : S, L, H et C selon leur forme et leur pente initiale (**Figure I.3**).

L'isotherme de type S décrit souvent une biosorption coopérative, dans laquelle l'interaction biosorbat-biosorbat est plus forte que celle entre biosorbat-biosorbant. Cette isotherme est la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur biosorption sur les surfaces minérales chargées.

L'isotherme de type L (isotherme de Langmuir) suggère une saturation progressive du solide. Ce type d'isotherme permet d'expliquer les interactions chimiques et /ou physiques ou les deux entre les molécules du soluté et le biosorbant.

L'isotherme de type H décrivant une forte interaction entre biosorbat et biosorbant, représente un cas extrême du type L avec une pente relativement élevée. Ce cas a été observé quand le composé a une grande affinité vis-à-vis de la phase solide.

Quant à l'isotherme de type C, elle décrit une affinité relativement constante des biosorbats pour les biosorbants. Ceci indique que le rapport entre la concentration du composé retenu sur la phase solide et celle en solution est constante quelle que soit la concentration. La **figure I.3** illustre la forme de chaque type d'isotherme.

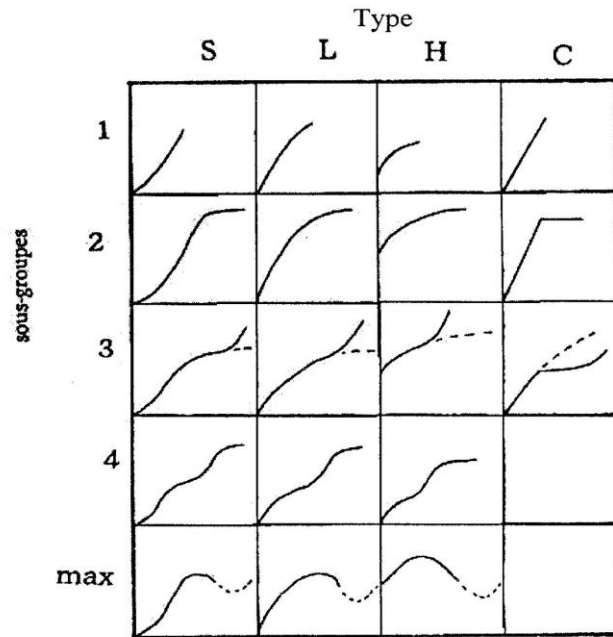


Fig. I.3. Classification des isothermes d'après Giles et al., (1974).

### 1.3.1.1. Modélisation des isothermes

Plusieurs modèles ont été développées dans la littérature. Dans cette étude les données expérimentales ont été ajustées aux modèles non linéaires [Hamdaoui et Naffrerechoux, 2007

Partie I et II] :

- ✓ à deux paramètres (Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich) ;
- ✓ à trois paramètres (Redlich-Peterson, Tóth et Sips);
- ✓ et à quatre paramètres (Fritz-Shlunder et Baudu).

a) Modèles à deux paramètres

- Langmuir

Le modèle le plus communément utilisé est celui de **Langmuir, (1917)** et dont les hypothèses initiales sont que le solide biosorbant présente une capacité de biosorption limitée  $q_{maxL}$  ( $mg g^{-1}$ ), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent biosorbés qu'une seule molécule de soluté (biosorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules biosorbées. Il s'exprime par l'équation I-1 :

$$q_e = \frac{q_{maxL} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad I - 1$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre

d'équilibre,  $R_L$  défini par **Weber et al., (1963)** et repris par **Özcan et al., (2006)** selon l'équation I-2.

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad I - 2$$

$R_L$  indique que la biosorption est favorable quand  $R_L$  tend vers zéro ( $R_L \rightarrow 0$ ) et défavorable quand  $R_L$  tend vers un ( $R_L \rightarrow 1$ ) [**Limousin et al., 2007 ; Gimbert et al., 2008**]. Ce modèle est compatible avec la saturation, son inconvénient est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai [**Edeline, 1998**].

- Freundlich

En **1906 Freundlich** a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à la biosorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour la biosorption en solution. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur de biosorption variable. Suggérant que les sites de biosorption ne sont pas tous identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans le biosorbant. En se basant sur ces constatations, Freundlich a établi la relation (**Equation I-3**):

$$q_e = K_F C_e^{n_F} \quad I - 3$$

La constante  $n_F$  (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de biosorption. Il est généralement admis [**Hamdaoui et Naffrechoux., 2007 Partie I**] que Les faibles valeurs de  $n$  ( $0,1 < n_F < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne biosorption, alors que Les valeurs plus élevées révèlent une biosorption modérée ( $0,5 < n_F < 1$ ) ou faible ( $n_F > 1$ ). La constante  $n_F$  est très souvent remplacée par  $1/n_F$  ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si  $n_F$  (ou  $1/n_F$ ) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C. Aussi Ce modèle est applicable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car  $q_e$  croît sans limite si  $C_e$  croît.

- Temkin

Le modèle de [**Temkin et Pyzhev, 1940**] repose sur l'hypothèse que la chaleur de biosorption due aux interactions avec le biosorbant décroît linéairement avec le taux de recouvrement en raison de la diminution des interactions biosorbant-biosorbant, lors de la biosorption en phase gazeuse. C'est une application de la relation de Gibbs pour les

biosorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. Plusieurs auteurs ont proposé d'utiliser ce modèle en phase liquide, selon l'expression I-4:

$$\theta = \frac{q_e}{q_{max}} = \left( \frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln(K_T C_e) \quad I - 4$$

- Dubinin-Radushkevich

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par **Dubinin et Radushkevich en 1947**, ce modèle ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel de biosorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel de biosorption est variable et que l'enthalpie libre de biosorption est reliée par un degré de remplissage des pores. L'isotherme est exprimée par l'équation I-5:

$$q_e = q_{maxDR} e^{(-\beta_{DR} \varepsilon^2)} \quad I - 5$$

$\varepsilon = RT \ln(1 + (1/C_e))$ , potentiel de Polanyi

$\beta$  et  $E$  ( $KJ mol^{-1}$ ) sont liés par la relation I-6 :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2} \beta} \quad I - 6$$

Le tracé de  $q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$  permet d'évaluer  $q_{maxDR} (mg g^{-1})$  et  $\beta$ .  $E$  nous renseigne sur la nature de biosorption. En effet si  $E$  est compris entre 8 et 16 ( $KJ mol^{-1}$ ), le processus suit une biosorption par échange d'ions, tandis que pour les valeurs de  $E < 8$  ( $KJ mol^{-1}$ ), le processus de biosorption est de nature physique [Ozcan et al, 2006].

b) Modèles à trois paramètres

La plupart de ces modèles dérivent des modèles simples de Langmuir et de Freundlich.

- Redlich-Peterson

Modèle mono-soluté à trois paramètres largement utilisé et cité dans la littérature à raison de son application pour une large gamme de concentrations [Khan et al, 2014]. C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Il a été appliqué à la biosorption en phase gazeuse et par analogie, son expression en phase liquide est donnée par l'équation I-7:

$$q_e = \frac{A_{RP} C_e}{1 + B_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad I - 7$$

Dans certaines conditions, notamment pour les fortes concentrations de soluté en phase liquide, l'expression de Redlich-Peterson devient comparable à celle de Freundlich :  $B_{RP} C_e^{\beta_{RP}} \gg 1$ ,  $q_e = q_{max} A_{RP} C_e^{1-\beta}$ , si  $\beta = 0$ , l'isotherme devient linéaire (de type C).

- Tóth

**Tóth, (2000)** a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale, c'est également un modèle très souvent cité et utilisé. Il a été établi pour la biosorption en phase gazeuse (1962) à partir de l'isotherme de Langmuir, mais en considérant que la surface de biosorbant n'est pas énergétiquement homogène ce qui représente donc un intérêt particulier. L'application de ce dernier est mieux adaptée à la biosorption en multicouches similaire à l'isotherme du BET, qui est un type spécifique d'isotherme de Langmuir et a une validité très restrictive [**Khan et al., 1997**]. En phase liquide, il est généralement utilisé comme une application du modèle de Langmuir, proche du modèle empirique de **Redlich-Peterson**. L'équation du modèle Toth est représentée par la **relation I-8**:

$$q_e = \frac{q_{max To} C_e}{(1/K_{To} + C_e^{m_{To}})^{1/m_{To}}} \quad I - 8$$

Le modèle de Toth est réduit au modèle de Langmuir quand le paramètre  $m_T$ , est égal à l'unité.

- Sips

Ce modèle à trois paramètres connu comme étant un identifiant du problème de l'augmentation continue de la quantité biosorbée avec l'augmentation de la concentration de l'équation de Freundlich, **Sips, (1948)** a proposé une équation similaire à l'équation de Freundlich. Cependant elle présente une limite finie dans le cas où la concentration est suffisamment élevée. Cette isotherme est donnée par **l'équation I-9**:

$$q_e = \frac{q_{max S} K_S C_e^{m_S}}{1 + K_S C_e^{m_S}} \quad I - 9$$

c) Modèles à quatre paramètres

D'autres modèles à plus de trois paramètres (4) peuvent être trouvés dans la littérature. Deux modèles sont présentés ici, il s'agit du modèle de Fritz–Schlunder et Baudu [Fritz et Schlunder, 1974 ; Baudu, 1990].

- Fritz–Schlunder

Les équations de Langmuir et Freundlich sont développés empiriquement par Fritz et Schlunder. Elle est exprimée par l'équation I-10 :

$$q_e = \frac{A_{FS} C_e^{\alpha_{FS}}}{1 + B_{FS} C_e^{\beta_{FS}}} \text{ Avec } \alpha_{FS} \text{ et } \beta_{FS} \leq 1 \quad I - 10$$

1. Le modèle de **Fritz–Schlunder** est réduit au modèle de Freundlich à des concentrations élevées suivant l'équation I-11 :

$$q_e = \frac{A_{FS}}{B_{FS}} C_e^{\alpha_{FS} - \beta_{FS}} \quad I - 11$$

Avec ;

$\frac{A_{FS}}{B_{FS}}$  et  $\alpha_{FS} - \beta_{FS}$ , présentent les paramètres de Freundlich  $K_F$  et  $1/n_F$ , respectivement

2. Le modèle de Fritz–Schlunder est réduit au modèle de Langmuir, lorsque  $\alpha_{FS} = \beta_{FS} = 1$ ,  $\beta_{FS} = K_L$  et  $A_{FS} = K_L q_{\max L}$

- Baudu

**Baudu, (1990)** a remarqué que le calcul des coefficients de Langmuir,  $K_L$  et  $q_{\max L}$ , par la mesure des tangentes à différentes concentrations d'équilibre sont variables dans une large gamme de concentration. Leurs variations peuvent être écrites sous les formes suivantes I-12 et I-13 :

$$K_L = b_B C_e^x \quad I - 12$$

$$q_{\max L} = q_{\max B} C_e^y \quad I - 13$$

Sur cette base Baudu a transformé l'équation de Langmuir à l'expression I-14:

$$q_e = \frac{q_{\max B} b_B C_e^{(1+x+y)}}{1 + b_B C_e^{(1+x)}} \text{ Avec } (1 + x + y) \text{ et } (1 + x) < 1 \quad I - 14$$

Pour des taux de recouvrement ( $\theta$ ) très faible, l'équation du Baudu se réduit au modèle de Freundlich suivant l'équation I-15:

$$q_e = \frac{q_{\max B} b_B C_e^{(1+x+y)}}{1 + b_B} \quad I - 15$$

### I.3.2. Modélisation des cinétiques de biosorption

De nombreux modèles non linéaires ont été proposés pour décrire les données expérimentales de biosorption au cours du temps. Cependant la majorité de ces modèles se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ou de second ordre qui sont largement utilisés à raison de leur facilité d'emploi et leur bonne aptitude à décrire l'expérience.

#### I.3.2.1. Pseudo Premier Ordre

**Lagergren, (1898)** propose un modèle d'ordre un (1) basé sur une relation non linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps (**Equation I-16**). De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique irréversible pour décrire la biosorption de soluté inorganique sur des surfaces solides hétérogènes.

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad I - 16$$

#### I.3.2.2. Pseudo Second Ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, un modèle de pseudo second-ordre a été développé par **Ho et McKay, (1999)** et **Ho et McKay, (2000)**. Ce dernier a permis de décrire correctement le mécanisme de fixation du cuivre, du nickel et du plomb sur de la tourbe. En effet, l'hétérogénéité des sites réactionnels de ce type de matériau ne permet pas d'imaginer que la biosorption des espèces métalliques est simplement d'ordre un. Dans ce sens, **Ho et McKay, (1998)** ont recensé soixante-dix systèmes impliquant la biosorption de divers solutés (métaux, colorants, composés organiques) sur de nombreux adsorbants de faibles coûts. L'analyse des données cinétiques révèle qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur, dus à l'hétérogénéité réelle des sites de fixation. Les vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases : une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et une seconde plus lente qui est due à la fixation sur les sites de faible énergie.

En supposant que l'énergie de biosorption pour chaque ion métallique est constante et indépendante du taux de recouvrement des sites et qu'il n'y a aucune interaction entre les ions fixés, **Ho et McKay, (1998)** ont proposé l'équation I-17 :

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad I - 17$$

### *1.3.2.3. Diffusion Intraparticulaire*

L'hétérogénéité de surface d'un biocomposite, peut être mise en évidence en utilisant le modèle de diffusion Intraparticulaire. Généralement le mécanisme de biosorption est décrit par le modèle de **Weber et Morris, (1963)** (équation I.18):

$$q_t = K_I t^{1/2} + I \quad I - 18$$

Plus la valeur de la constante I est élevée, plus l'effet dû à la couche limite est important [Weber et Morris, 1963 ; Mata et al, 2009].

### *1.3.2.4. Elovich*

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption activée. L'équation d'Elovich peut être exprimée comme suit :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad I - 19$$

## **I.4. ULTRASONS**

### **I.4.1. Aperçu historique**

En 1880, Pierre et Jacques Curie découvrent l'effet piézoélectrique direct en observant la polarisation électrique d'un échantillon de quartz soumis à une contrainte mécanique. L'effet inverse, établi par **Lippman, (1881)** permettant de créer une vibration mécanique à partir d'une énergie électrique alternative, a conduit Langevin à mettre au point le sonar, première application connue des ultrasons. Dans la seconde moitié du XXe siècle, cette technologie a connu un essor remarquable avec le développement industriel du nettoyage par ultrasons. Cette évolution se poursuit avec l'émergence de la sonochimie et les nombreux travaux de recherche qu'elle recouvre, ouvrant ainsi la perspective de nouvelles applications des ondes ultrasonores.

### **I.4.2. Définition**

Les ultrasons sont des ondes acoustiques sinusoïdales dont la fréquence est supérieure au seuil d'audibilité de l'oreille humaine qui se situe entre 16 KHz et 10 MHz (seuil minimum d'hypersons).

### I.4.3. Caractérisation

Les principales grandeurs physiques caractéristiques de l'onde ultrasonore sont la fréquence  $f$  (hertz ou cycle par seconde), la longueur d'onde  $\lambda$  (m), la vitesse de propagation ou célérité  $c$  ( $\text{m s}^{-1}$ ) et la puissance  $P$  (W) qui permet de quantifier l'énergie ultrasonore transmise au milieu soumis aux ultrasons. Cette dernière, rapportée à l'unité de surface émettrice, définit l'intensité ultrasonore ( $\text{W m}^{-2}$ ). Elle peut aussi être relative au volume du milieu irradié ; c'est la puissance ultrasonore volumique ( $\text{W m}^{-3}$ ). Les ultrasons se différencient alors selon les deux principaux critères : la fréquence et la puissance [brau, 2013].

Le large spectre de fréquence (Figure I.4) balayé par les ultrasons (16 kHz-10 MHz) permet de distinguer deux zones :

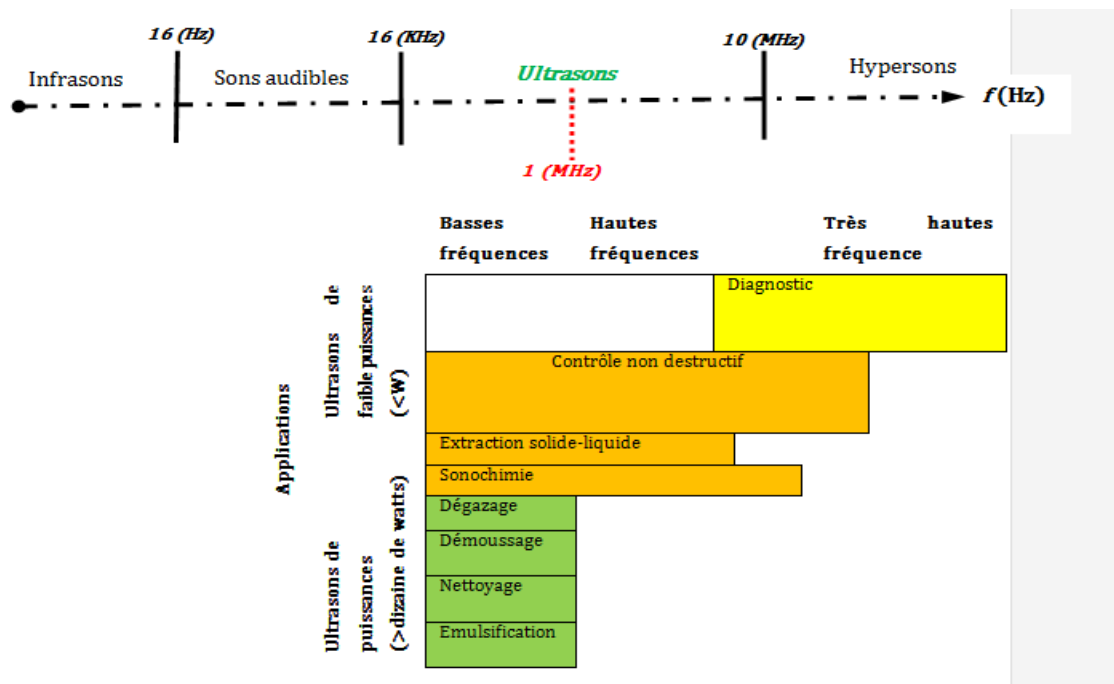


Fig. I.4. Domaine ultrasonore et ses applications.

#### I.4.3.1. Ultrasons de puissance, forte intensité et faible fréquence, (16 -1000 kHz).

Dans cette gamme de fréquences, le passage de l'onde ultrasonore s'accompagne de phénomènes physiques non linéaires et de transformations chimiques associées à la cavitation, dont l'émission est susceptible de modifier le milieu traversé. C'est le domaine

d'utilisation des ultrasons en génie des procédés. La sonochimie peut-être utilisée à des fréquences pouvant aller jusqu'au méga hertz. En effet, ces hautes fréquences semblent plus favorables à la production de radicaux libres de forte réactivité sur de nombreuses classes de polluants chimiques [Pétrier et al., 1994].

#### *1.4.3.2. Ultrasons de diagnostic, faible intensité et haute fréquence, de 1 à 10 MHz.*

Contrairement au cas précédent, dans ce domaine d'application des ultrasons, il n'y a pas d'interaction autre que vibratoire avec la matière et les ultrasons n'induisent pas de modification du milieu qu'ils traversent. Le but est d'observer l'impact du milieu sur l'onde ultrasonore

#### **I.4.4.Cavitation**

Le terme « cavitation » vient du latin « cavus », qui signifie trou. Il fut utilisé pour la première fois en 1895 après les essais effectués sur le nouveau destroyer H.M.S. Daring. Les hélices utilisées s'avérèrent non-fiables car des cavités et des nuages de bulles étaient créés dans l'eau lorsque la dépression près des pales atteignait une demi-atmosphère. Le terme «cavitation» fut alors suggéré par R.E. Froude, architecte naval, pour désigner cet effet cité par [Trevena, 1984].

Il est généralement reconnu que les effets majeurs des ultrasons sont dus au phénomène de cavitation qui décrit la naissance, l'oscillation radiale et l'implosion de bulles de gaz et de vapeur dans un liquide soumis à une phase de dépression. Ce phénomène peut être généré en appliquant soit une tension au liquide (générée au sein de la phase liquide du fait d'un écoulement, comme dans le cas de celui généré par les hélices de bateaux, ou encore lors de la phase dépressionnaire d'une onde de pression), soit en lui injectant de l'énergie (transfert de chaleur entre le fluide et un corps chaud, irradiation lumineuse ou transfert d'énergie au départ de particules élémentaires traversant le liquide [Lauterborn and Ohl, 1997; Mason et Peters, 2002].

#### *1.4.4.1. Cavitation Acoustique*

L'augmentation de l'amplitude de l'onde ultrasonore, conduit à un accroissement de la dépression au sein du liquide provoquant ainsi la formation de cavités et leur évolution vers des bulles de tailles micrométriques voire millimétriques, qui peuvent être soit des cavités vides, des bulles gazeuses (cavités remplies d'un gaz dissout dans le liquide) ou des bulles contenant la vapeur du liquide constituant le milieu. Son apparition dépend de plusieurs paramètres tels que: la puissance et la forme de l'onde acoustique, la température, la viscosité et la pression intérieure du milieu ainsi que la présence d'impuretés et/ou de gaz dissout.

#### *1.4.4.2. Dynamique d'une bulle de cavitation*

##### a) Nucléation ou Naissance

En pratique, la cavitation est initiée à partir d'un « noyau ». La nucléation, définie comme étant la formation de germes constituant des centres de développement de la phase gazeuse, est classée en deux types.

- Nucléation homogène : l'agitation thermique au sein des liquides peut être suffisante pour former des cavités à l'échelle microscopique ayant une durée de vie très brève, susceptibles de se stabiliser et de croître lors d'un abaissement de la pression
- Nucléation hétérogène : les interfaces fluide/solide (ou fluide/particule en suspension) peuvent être le site de micropoches de gaz facilitant la nucléation en diminuant l'énergie nécessaire à former des cavités.

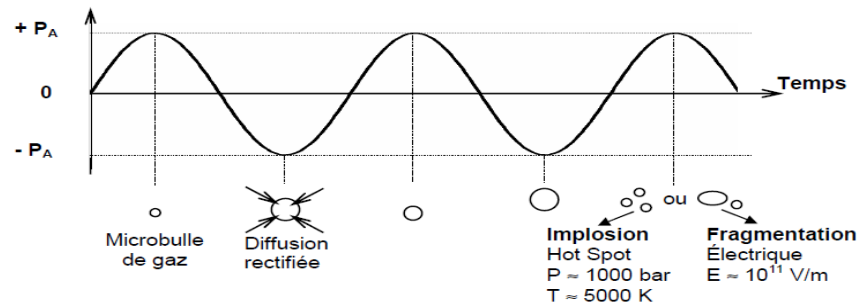
Il existe une pression minimale à partir de laquelle une bulle peut se former dans le liquide : c'est le seuil de cavitation. Les liquides très purs sont capables de résister à des dépressions de plusieurs dizaines de mégapascals. **Blake, (1949)** a établi un modèle basé sur les forces statiques en présence, ce qui lui a permis de déterminer l'amplitude acoustique minimale, appelée pression acoustique critique ou *seuil de Blake*, pour générer une bulle de cavitation au sein d'un liquide pur. Dans ces conditions, la cavitation semble difficile à générer.

##### b) Croissance

Une fois les bulles de cavitation formées, la majeure partie d'entre elles oscillent dans le champ ultrasonore et ont une durée de vie de plusieurs cycles acoustiques pendant lesquels elles croissent par diffusion rectifiée, coalescent puis remontent à la surface du liquide. On distingue deux sortes [**Suslick, 1989**].

- Cavitation stable : Ce phénomène a lieu à faible intensité ultrasonore, de l'ordre de 1 à 3 W/cm<sup>2</sup>. Les bulles de gaz vibrant avec une faible amplitude autour d'une position d'équilibre pendant plusieurs cycles, peuvent osciller en résonance avec le champ ultrasonore, ou grossir par diffusion rectifiée. Ensuite soit elles se coalescent et remontent à la surface (effet de dégazage) soit elles disparaissent par dissolution.
- Cavitation transitoire : Ce phénomène a lieu à forte intensité ultrasonore, supérieure à 10 W/cm<sup>2</sup>. Ce type de bulles de cavitation grossit très rapidement puis implose violemment. Leur durée de vie n'excède pas quelques cycles et parfois même pas la fin d'un seul cycle. L'implosion de ces bulles conduit à la formation de nouveaux

nucléi qui servent de germes de cavitation (**Figure. I.5**). Il existe pour chaque fréquence ultrasonore une taille de bulle dont les amplitudes d'oscillations sont maximales : c'est le rayon de résonance qui diminue avec la fréquence. C'est ce type de bulle qui est particulièrement étudié.



**Fig. I.5.** Représentation schématique du cycle de vie d'une bulle de cavitation.

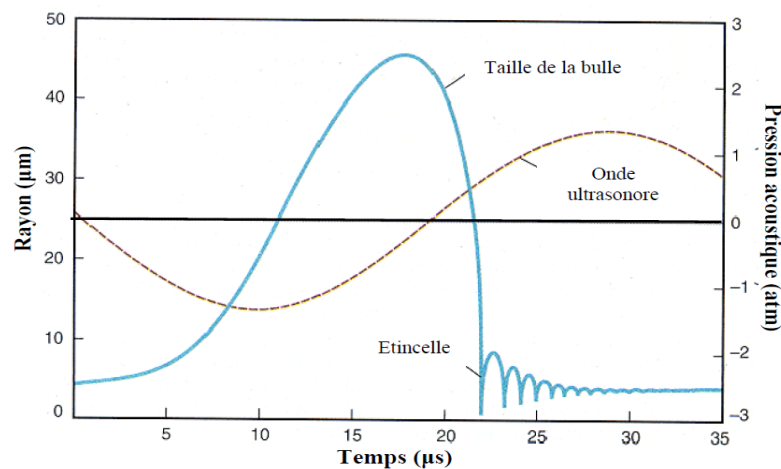
Les effets chimiques des ultrasons sont souvent attribués à la cavitation transitoire. Selon [Cum et al., 1992], deux phénomènes coexistent et régissent la croissance des bulles : l'effet de surface et l'effet de coquille. Lors des phases d'expansion, la taille des bulles augmente et la concentration des gaz contenus dans la cavité diminue. Les gaz diffusent de l'extérieur vers l'intérieur de la bulle. Au contraire, lors des phases de compression, la concentration à l'intérieur de la cavité augmente et les gaz diffusent alors vers l'extérieur. Le flux de diffusion étant proportionnel à la surface d'échange, le flux entrant est plus important que celui sortant donc globalement, au cours d'un cycle, les bulles croissent ; il s'agit de l'effet de surface.

L'effet de coquille accompagne l'effet de surface lors de la croissance de la bulle. Ce modèle suppose l'existence d'une couche sphérique de liquide entourant la bulle de cavitation telle une coquille. Lors des périodes de compression, le flux de diffusion d'un gaz dans un liquide étant proportionnel au gradient de concentration du gaz dissous de part et d'autre de l'interface, induit un épaissement de la couche entourant la cavité et une diminution de la concentration en gaz au voisinage de la bulle, conduisant à une augmentation du flux de diffusion vers l'extérieur. Lorsque la bulle se dilate, l'épaisseur de la coquille diminue et sa concentration en gaz augmente. Le flux de diffusion augmente donc vers l'intérieur, ce qui favorise le transfert de matière entre la bulle de cavitation et le liquide.

### c) Implosion ou effondrement

Sous l'action de la pression, les bulles transitoires s'effondrent brusquement en libérant alors toute l'énergie accumulée et concentrée durant leur croissance. Des travaux relatifs à

l'observation de la dynamique d'une bulle de cavitation, utilisant des techniques photographiques et/ou d'un laser, ont permis **Loterborn et Vogel, (1984)** d'observer les oscillations d'une bulle de cavitation dans un bain d'huile de silicone à 20 kHz. De sa part, **Putterman, (1995)** a déterminé l'évolution du rayon d'une bulle transitoire isolée dans l'eau en présence d'un champ acoustique de fréquence de 25 kHz (**Figure I.6**). De quelques micromètres, le rayon de la bulle croît jusqu'à 45  $\mu\text{m}$ , puis, du fait de l'importante différence de pression régnant de part et d'autre de la paroi, la bulle implose sur elle-même, rebondit plusieurs fois pour finalement se fragmenter.



**Fig. I.6.** Evolution du diamètre d'une bulle de cavitation transitoire au cours d'un cycle ultrasonore (Eau, 25 kHz) [**Putterman, 1995**].

#### **I.4.5. Conséquences de l'implosion d'une bulle de cavitation**

La propagation de l'onde ultrasonore s'accompagne d'effets directs sur le milieu tel que l'élévation de la température ou les d'effets de mélange et indirects liés pour la plupart à la cavitation.

##### *1.4.5.1. Cavitation homogène*

Dès 1935 Frenzel et Schultes cités par [**Contamine, 1993**] observent que certains liquides soumis à une forte cavitation peuvent émettre de la lumière, ce phénomène est connu sous le nom de sonoluminescence. Deux théories ont été proposées pour interpréter ce phénomène peu commun. Il s'agit d'une théorie thermique (dite du point chaud) et d'une théorie électrique, qui récemment, a été abandonnée au profit de la théorie du point chaud.

Dans le cas de la théorie thermique [**Neppiras et Noltingk, 1950 cité par Loupy, 1996**], la bulle de cavitation implose très rapidement et de façon quasi adiabatique. Les conditions de pression et de température à l'intérieur de la bulle devenant extrêmes, l'intérieur de la bulle,

supposée sphérique, est alors le siège de réactions radicalaires ou de pyrolyses. Les températures et pressions exactes générées lors de l'implosion de la bulle de cavitation sont à la fois difficiles à calculer théoriquement et à mesurer expérimentalement, étant donnée la rapidité du phénomène (inférieur à la microseconde) et le fait que la cavitation ne peut être décrite par la thermodynamique classique. Cependant le modèle développé par [Neppiras et Noltingk, 1950] permet de déterminer les pressions et températures maximales atteintes dans la bulle lors de son implosion (Equations I-20 et I-21).

$$T_{max} = T_0(\gamma - 1) \frac{P_m}{P_{Rm}} \quad I - 20$$

$$P_{max} = P_{Rm} \left[ (\gamma - 1) \frac{P_m}{P_{Rm}} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad I - 21$$

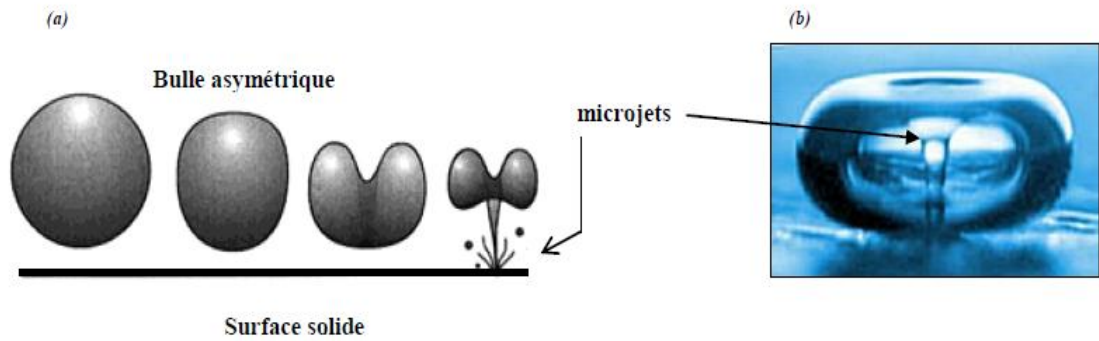
Les gaz à facteur polytropique ( $\gamma$ ) élevé et à faible conductivité thermique favorisent la cavitation. A titre d'exemple, dans l'eau à 20°C contenant de l'azote ( $\gamma = 1,33$ ), ces équations conduisent à une température  $T_{max} = 4200^\circ\text{C}$  et à une pression  $P_{max} = 975$  bar, correspondant respectivement à la température à la surface du soleil et à la pression au fond des océans, représentant les conditions non conventionnelles pour réaliser des réactions chimiques. La sonoluminescence est alors expliquée par la recombinaison de ces espèces instables.

#### *1.4.5.2. Cavitation hétérogène*

Les basses fréquences favorisent les effets mécaniques tels que ; les ondes de choc et les jets de liquide associés à la cavitation, les courants acoustiques, la force de radiation qui se matérialise par la formation d'un geyser et les courants de microagitation.

##### a) Ondes de choc et jets de liquide

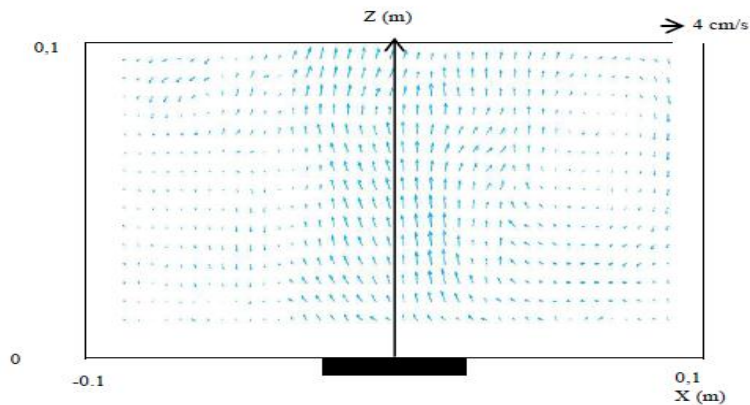
Une cavité implosant près d'une surface solide restitue son énergie sous forme d'ondes de choc et de jets de liquide. Ceci semble être la conséquence de l'asymétrie de la bulle (Figure I.7). Selon la fréquence, les ondes de choc sont estimées à plusieurs dizaines ou à quelques centaines de mégapascals [Peshkovsky et Peshkovsky, 2008 ; Neppiras, 1980 ; Sirotyuk, 1962] et la vitesse des jets de liquide à plus de 100 m s<sup>-1</sup>. Ces phénomènes génèrent une microagitation qui diminue l'épaisseur de la couche limite.



**Fig. I.7.** (a) Evolution d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface solide [Maisonhaute, 2000], (b) Asymétrie d'une bulle implosant à la proximité d'une paroi : pénétration d'un micro-jet de liquide à l'intérieur de la bulle [Crum 1979 ; Neppiras, 1980].

### b) Courants acoustiques

Les ultrasons sont à l'origine de la formation de courants acoustiques facilement observables à l'œil nu. **Chouvellon, (1999)** a déterminé par tomographie laser, les vitesses dans l'eau à 500 kHz et pour une puissance ultrasonore de 60 W, les vecteurs locaux de vitesse peuvent atteindre plusieurs centimètres par seconde. La **figure I.8**, montre la distribution de ces vecteurs sur une section d'un réacteur discontinu rectangulaire au-dessus de la céramique piézoélectrique.

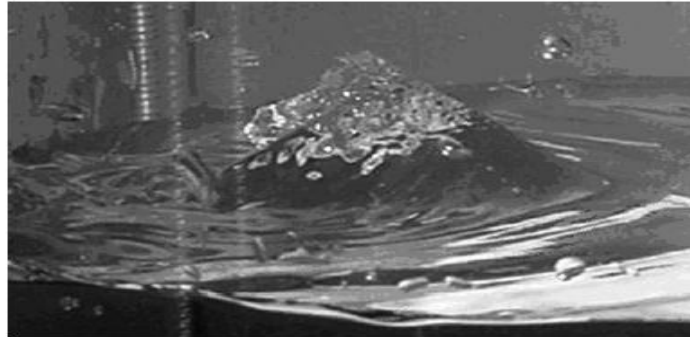


**Fig. I.8.** Distribution des vectrices vitesses dans l'eau au sein d'un réacteur ultrasonore discontinu à 500 kHz et 60 W.

### c) Geyser acoustique

L'onde ultrasonore exerce une force, qui résulte de la différence de densités d'énergie de part et d'autre d'une surface de séparation, sur la source qui l'émet et sur tout objet disposé dans le champ [Chouvellon, 1999]. Si l'intensité de l'onde est suffisante, cette force de radiation se manifeste à l'interface liquide-atmosphère par le soulèvement de la surface

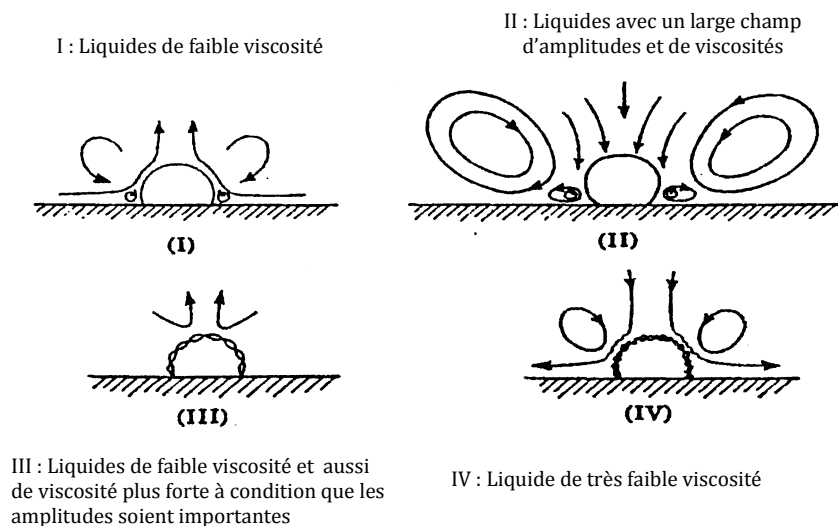
formant le geyser acoustique (**figure I.9**). Ce phénomène particulièrement intense à haute fréquence est mis à profit dans les nébuliseurs ultrasonores.



**Fig. I.9.** Photographie du geyser acoustique à 500 kHz [Pétrier et al., 1994]

d) Courant de microagitation (microstreaming)

Le courant de microagitation (souvent appelé microstreaming) désigne le mouvement du liquide au voisinage de petits obstacles dans un champ acoustique ou près de sources vibrantes. Engendré par les bulles, il présente un grand intérêt car qu'il permet notamment l'amélioration du transfert des espèces chimiques [Luche, 1998]. Avec l'introduction de particules d'aluminium dans un liquide, Elder, (1958) a visualisé quatre principaux modes de microagitation autour d'une bulle unique de rayon proche de celui de la résonance suivant la viscosité du liquide et l'amplitude de vibration de la bulle (**Figure I.10**).



**Fig. I.10.** Les quatre principaux modes de microagitation autour d'une bulle.

#### I.4.6. Facteurs influençant la cavitation

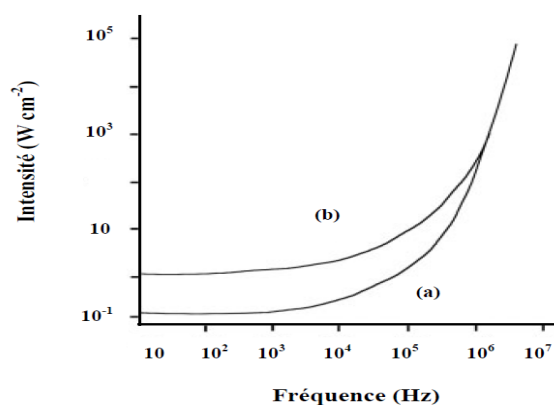
Les conditions ambiantes d'un système réactionnel peuvent fortement influencer sur l'intensité de la cavitation acoustique qui affecte alors directement la vitesse ou le rendement de la réaction chimique (rendement de biosorption). L'apparition de la cavitation acoustique dans le milieu liquide dépend d'un grand nombre de paramètres comme la puissance et la fréquence des ultrasons, la pression ambiante, la nature du solvant, la température, la présence d'impuretés solides ou de gaz dissous, ou encore la géométrie du réacteur sonochimique.

##### I.4.6.1. Puissance acoustique ou (Intensité ultrasonore)

Il s'agit là du paramètre qui a l'effet le plus marqué. Une puissance minimale est requise pour observer le phénomène de cavitation, connue sous le nom de seuil de Blake (seuil de cavitation), déterminé à partir de la pression hydrostatique du milieu en fonction du rayon du noyau de cavitation. Elle dépend également de l'impédance acoustique du milieu, qui augmente lorsque le milieu entre en cavitation. Cependant il existe une limite physique, lorsque la cavitation devient trop intense, un bouclier de bulles (bubble shielding) de cavitation se forme sur la surface émettrice.

##### I.4.6.2. Fréquence

La fréquence de sonication est un paramètre très important dans les réactions sonochimiques. Il est cependant reconnu que les basses fréquences favorisent les effets physiques et les hautes fréquences les effets chimiques des ultrasons. **Cum et al., (1992)** notent un optimum de fréquence pour la réaction de Weissler.



**Fig. I.11.** Evolution du seuil de cavitation en fonction de la fréquence, (a) Eau aérée, (b) Eau désaérée.

Le seuil de cavitation croît avec la fréquence de l'onde ultrasonore et il est ainsi plus facile d'engendrer la cavitation à basse fréquence [**Mason et Lorimer, 2002**] (**Figure I.11**).

La fréquence des ultrasons détermine la taille des bulles résonantes. La taille critique des bulles de cavitation est inversement proportionnelle à la fréquence (**Equation I-22**) [**Mason et Lorimer, 2002**]:

$$R_r = \frac{3,2}{f} \quad I - 22$$

La diminution du rayon de résonance influence la durée de l'implosion  $\tau$ , qui est directement proportionnelle au rayon (**Equation I-23**) :

$$\tau = 0,915R_r \left(\frac{\rho}{P_0}\right)^{1/2} \quad I - 23$$

Une augmentation de la fréquence provoque ainsi une diminution des valeurs des rayons des bulles et, par conséquent, raccourcit la durée de l'effondrement [**Luche, 1992**].

#### *1.4.6.3. Température*

La température du solvant peut jouer un double rôle lorsque celui-ci est soumis aux ultrasons. D'une part, l'augmentation de la température diminue toutes les interactions (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène, attractions dipolaires, etc.) et améliore les phénomènes de diffusion. D'autre part, la cavitation est facilement atteinte à de faibles températures, quand la puissance ultrasonore du générateur reste constante [**Mason, 2000**]. Dans le cas des réactions chimiques, il faut tenir compte de la loi d'Arrhenius. Dans la pratique en présence de ces effets antagonistes, on observe une température optimale [**Mason et Lorimer, 1988**].

#### *1.4.6.4. Pression*

Une augmentation de la pression conduit à un accroissement du seuil de cavitation. En effet, les forces de cohésion du liquide augmentent avec la pression statique et par conséquent l'énergie nécessaire pour vaincre ces forces est accrue. Cependant l'augmentation de la pression statique, intensifie l'effet de l'implosion [**Neppiras, 1980**]. **Chendke et fogler, (1983)** observent un maximum d'intensité lors de la sonoluminescence d'eau saturée en azote lorsque la pression statique augmente. De leur part [**Cum et al., 1992**] ont montré qu'un rendement maximal d'oxydation de l'indane est obtenu lorsque la pression statique varie. Ce maximum change en fonction de la fréquence ultrasonore.

#### *1.4.6.5. Gaz*

Le facteur polytropique ( $\gamma$ ) ayant une influence primordiale, dépend de la nature du gaz. Un gaz monoatomique de type gaz rare donne des températures et pressions maximales plus élevées que celles des gaz diatomiques. En outre, une autre propriété du gaz, la capacité calorifique, qui n'apparaît pas directement dans les équations de Noltingk et Neppiras influe sur la cavitation. Par ailleurs, la température atteinte lors de l'implosion sera plus haute si le gaz conduit mal la chaleur, c'est le cas du xénon. Moins un gaz conduit la chaleur, plus elle sera transmise au milieu. L'augmentation de la quantité de gaz dissous facilite également l'apparition de la cavitation.

#### *1.4.6.6. Nature du solvant*

La nature du solvant est un paramètre très important en sonochimie, car il est non seulement chimiquement actif mais ses propriétés physiques (viscosité, tension superficielle, pression de vapeur...) affectent l'efficacité de la cavitation ultrasonore. En effet, une faible viscosité et tension superficielle du solvant permettent d'abaisser le seuil de cavitation (seuil de Blake), parce que les forces de cohésion sont moindres. En revanche, une forte pression de vapeur implique une vaporisation importante dans la bulle lors de la phase de dépression, sa condensation amortie l'implosion, limitant ainsi les énergies mises en jeu, un solvant volatil peut maintenir les bulles de cavitation.

#### *1.4.6.7. Hauteur du liquide et géométrie du réacteur*

La hauteur du liquide et la géométrie du réacteur peuvent également influencer sur les effets sonochimiques produits, selon la propagation de l'onde dans le milieu et sa réflexion sur les parois et donc la répartition de l'onde dans le réacteur. Ces paramètres seront décrits ultérieurement [Santos et al., 2009]

#### *1.4.6.8. Temps d'irradiation*

Le temps d'irradiation détermine l'énergie totale fournie au système et conditionne l'étendue de la réaction ainsi que l'échauffement du liquide. Les taux de transformation sont en général d'autant plus élevés que le temps d'irradiation est long sauf si des produits de réactions interviennent et entrent en compétition avec les réactifs primaires.

### **1.4.7. Mesure de la puissance ultrasonore**

Afin de pouvoir développer un procédé sous ultrasons les spécialistes du génie des procédés ont besoin de connaître l'énergie transmise par les ultrasons au milieu soniqué. La densité de puissance ultrasonore peut-être exprimées en W par  $\text{cm}^2$  de surface émettrice,

ou par m<sup>3</sup> de liquide irradié, alors que la puissance électrique est mesurée soit à l'aide d'un wattmètre placé en amont, soit à l'aide d'une tension et d'une intensité aux bornes du transducteur, soient par des mesures de puissances dissipée par calorimétrie [Contamine, 1993]. On distingue les mesures locales qui permettent de connaître la répartition des effets des ultrasons dans le réacteur, et les mesures globales qui permettent de connaître la puissance totale transmise par les ultrasons au réacteur.

#### *1.4.7.1. Mesure électrique :*

C'est la méthode la plus simple. Un wattmètre est placé en amont du générateur d'ultrasons, on mesure la puissance consommée par le générateur pendant qu'il émet des ultrasons puis on déduit celle mesurée à vide. C'est généralement la puissance donnée par le constructeur, or comme toute transformation d'énergie, la conversion d'énergie électrique en énergie mécanique ne se fait pas sans pertes, le rendement est de l'ordre de 30%.

#### *1.4.7.2. Mesure chimique :*

Il s'agit de mesurer, en présence d'ultrasons, l'accélération d'une réaction chimique bien connue. Les plus utilisées sont l'oxydation de l'ion iodure, ou du tétrachlorure de carbone, cependant cette dernière est proscrite à raison de sa toxicité sur l'homme et l'environnement.

#### *1.4.7.3 Mesure électrochimique :*

Elle est basée sur la mesure du coefficient de transfert de matière, en régime diffusionnel à la surface d'une mini électrode placée dans une solution red/ox [Contamine, 1993].

#### *1.4.7.4. Mesure thermoélectrique :*

C'est une mesure locale de l'élévation de la température d'un matériau absorbant les ultrasons (silicone, liège), dans lequel est noyé un thermocouple.

#### *1.4.7.5. Mesure optique :*

Une sonde optique reliée à un photomultiplicateur mesure localement l'intensité de la lumière émise par sonoluminescence.

#### *1.4.7.6. Mesure de l'érosion :*

Son principe est de plonger une feuille d'aluminium dans le réacteur pendant un temps donné. Si la feuille n'est pas trop épaisse, la cavitation provoque l'érosion de la feuille de métal. Malgré sa simplicité, cette peut apporter des informations qualitatives sur la cavitation.

#### *1.4.7.7. Mesure thermique :*

La détermination de la quantité d'énergie ultrasonore dissipée dans le milieu est réalisée à l'aide de la méthode calorimétrique globale. Elle consiste à mesurer l'échauffement global d'une solution pour évaluer l'énergie dissipée dans le milieu et estimer la puissance acoustique globale reçue [Ratoarinoro, 1995]. En supposant que le réacteur est adiabatique et parfaitement agité, et en admettant que la puissance transmise par les ultrasons est intégralement transformée en chaleur, l'équation I-24 détermine directement l'énergie ultrasonore dissipée.

$$P_{th} = m_{eau} C_p \frac{dT}{dt} + hS(T - T_{ext}) \quad I - 24$$

En négligeant le terme de dissipation externe de chaleur pendant les premiers instants, l'équation I-24 se réduit à l'équation I-25:

$$P_{th} = m_{eau} C_p \frac{dT}{dt} \quad I - 25$$

Cette équation permet de calculer la puissance ultrasonore dissipée  $P_{th}$  dans une masse d'eau ( $m_{eau}$ ) de capacité calorifique  $C_p$  qui subit une élévation initiale de température  $dT$  pendant un temps  $dt$ . Cette méthode est celle qui a été retenue et sera détaillée dans le chapitre III.

#### I.4.8. Matériel utilisé en sonochimie (*Générateurs et émetteurs*)

##### I.4.8.1. Générateurs

Les ondes ultrasonores sont généralement le résultat de l'association d'un générateur de puissance et d'un transducteur. Ce dernier est un élément particulier, généralement, défini comme tout moyen de transformer une forme d'énergie en une autre. Dans notre cas, le transducteur assure la transformation d'énergie électrique ou mécanique en énergie ultrasonore. On distingue trois types de transducteurs (convertisseurs) pour produire des ultrasons de puissance : les transducteurs mécaniques, magnétostrictifs et les piézoélectriques. Seuls ces derniers ont été utilisés lors de notre étude.

- Transducteurs céramiques piézo-électriques

Le terme « piézoélectriques » vient du grec « piezin » qui signifie pression ; l'effet piézoélectrique direct a été découvert en 1880 par Pierre et Jacques Curie. Ce phénomène correspond à la propriété qu'ont les cristaux de quartz, convenablement orientés et soumis à une pression mécanique, de créer une polarisation électrique. L'année suivante, les frères Curie mettent en évidence l'effet inverse : lorsqu'un cristal de quartz est soumis à un champ électrique, il se comprime ou se dilate, ces deux effets sont indissociables. Lorsqu'une force de traction est appliquée sur le cristal, la polarité du courant s'inverse. Les matériaux piézoélectriques ont la propriété de transformer par déformation une onde électrique en onde mécanique de même fréquence (effet direct). La variation des dimensions des cristaux du matériau sous l'effet d'une tension électrique (effet inverse) peut provoquer la dilation et la compression périodique d'un matériau et donc générer des ultrasons. L'utilisation des céramiques ferroélectriques (titane de baryum ou titane zirconate de plomb) comme matériaux piézo-électriques à partir du milieu du vingtième siècle a entraîné un développement rapide des ultrasons. Il est en effet possible de générer des ultrasons dans un large domaine de fréquence avec une intensité acoustique élevée et un bon rendement énergétique. Au-delà d'un certain seuil de température appelé température de Curie, les propriétés piézoélectriques du matériau sont détruites définitivement. Il est recommandé par les constructeurs de ne pas dépasser la demi-température de Curie.

#### *1.4.8.2. Emetteurs ou sonoréacteurs*

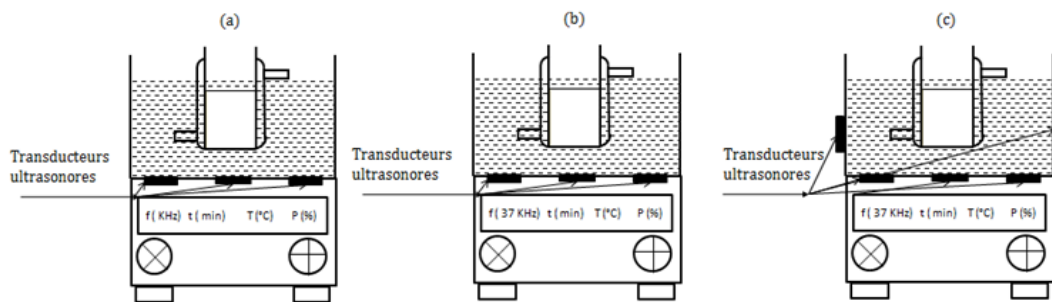
Plusieurs types de sonoréacteur sont utilisés à l'échelle laboratoire à savoir : sonde ultrasonore, réacteur cup-horn, réacteurs sifflets et bacs à ultrasons. Ce dernier type d'émetteur a été utilisé dans notre étude.

- Bacs à ultrasons

Ces émetteurs ultrasonores peu onéreux, de capacité variable (moins d'un litre à plusieurs m<sup>3</sup>) et de large gamme de puissance, sont très répandus dans les laboratoires où ils servent, par exemple, à briser ou créer des émulsions, à dissoudre des composés, à dégazer les solvants ou encore à nettoyer la verrerie. Ce type d'appareillage génère des fréquences comprises entre 20 et 80 kHz à de faibles intensités acoustiques, généralement comprises entre 1 et 5 W cm<sup>-2</sup>. Ces bacs généralement composés d'une cuve parallélépipédique, sont compacts ; le générateur se situe en dessous du bac. Des convertisseurs sont généralement placés au fond du bac, même si certaines alternatives existent (**Figure I.12**). L'irradiation ultrasonore se fait d'une manière indirecte (sonification indirect). Un liquide, généralement

l'eau, sert à transmettre l'énergie depuis la zone d'irradiation jusqu'au réacteur où se produit la réaction chimique.

Certains bains n'étant pas thermostatés, ils chauffent sous l'effet des ultrasons, faisant varier la température du milieu réactionnel au cours du temps. Ces appareils présentent donc certaines limites en termes de reproductibilité des expériences. Il est donc recommandé de travailler avec des bains thermostatés.



**Fig. I.12.** Différentes configurations de bacs à ultrasons :  
 a) Bac multifréquence b) Bac à ultrasons usuel c) Bac à faisceaux orthogonaux.

#### 1.4.9. Actions physiques des ultrasons (Applications)

L'action des ultrasons est, dans ce cas, surtout mécanique envers des corps solides cassage, nettoyage en surface (dépassivation) ou activation en surface par des microjets de liquide, lors de l'implosion ou de fragmentation des bulles. Par une action de micromélange, ils favorisent également l'imprégnation des réactifs sur un support catalytique solide. Les ultrasons rendent également possible un mélange intime permanent entre les deux phases comme pour la réalisation d'émulsions. Ils sont utilisés en sono-électrochimie en biotechnologies (réaction enzymatiques) et dans les réactions de transfert de phase, dans lesquelles ils peuvent accélérer la cinétique et le transfert de matière en présence ou en absence de catalyseur.

Des études, portant sur les effets des ultrasons sur le processus de biosorption, ont montré que les ondes ultrasonores accélèrent les phénomènes de transfert de matière et de ce fait augmentent et améliorent la vitesse de biosorption.

**Entezari et al., (2006)** ont étudié l'adsorption de Cd(II) sur le caoutchouc des pneus en l'absence et en présence d'ultrasons. Ils ont montré que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de l'intensité des ondes ultrasonores, du fait de l'augmentation de la surface spécifique du sorbant par la fragmentation des particules. Aussi, la capacité de

sorption de Cd(II) s'est avérée plus grande en présence d'ultrasons que par simple agitation. Dans les conditions silencieuses, le temps optimum de contact est de 2 h tandis qu'en présence des irradiations ultrasonores il est de 30 min. Ils ont également montré que la capacité de sorption du caoutchouc augmente avec l'élévation de la température dans les deux cas, ce qui indique que le processus de sorption est de nature endothermique. Le modèle de Langmuir décrit adéquatement la biosorption de Cd(II) en l'absence et en présence d'ultrasons. Ils ont montré aussi une concordance des résultats expérimentaux avec le modèle du pseudo- premier ordre et que la diffusion est l'étape limitante.

**Nouri et Hamdaoui, (2007)** ont examiné la sorption du cadmium par le son de blé en l'absence et en présence des ultrasons en solution aqueuse. L'étude de l'influence de divers paramètres opératoires (l'intensité ultrasonore, concentration initiale de cadmium, masse de sorbant, vitesse d'agitation, la température en l'absence et en présence des ultrasons et la combinaison ultrasons et agitation sur l'enlèvement du métal) a montré que l'augmentation de la concentration initiale, de la masse de sorbant, de la température a un effet positif sur l'élimination du cadmium en l'absence et en présence des ultrasons contrairement à l'intensité ultrasonore qui a un effet négatif sur la sorption. Ils ont montré aussi une concordance des résultats expérimentaux avec le modèle du pseudo- second ordre. De plus, les paramètres thermodynamiques déterminés révèlent que la biosorption du cadmium par le son de blé est spontanée, et endothermique.

**Oualid Hamdaoui, (2009)** a axé ses travaux sur l'étude de l'isotherme et de la cinétique d'adsorption de Cd(II) par les résidus d'olives en l'absence, en présence des ultrasons et en combinaison des ultrasons et agitation en utilisant une sonde ultrasonore opérant à 22,5 KHz (sonification directe). Les tests de biosorption effectués, ont montré que le biosorbant présente une grande affinité pour le Cd (II) avec une capacité d'adsorption de 51,34 mg g<sup>-1</sup> en combinant les deux processus. Ils ont montré que l'équilibre de biosorption est décrit par le modèle de Langmuir, et que la cinétique du processus de biosorption est du pseudo-premier ordre. La capacité maximale de biosorption est de 42,19, 55,87 et 64,90 mg g<sup>-1</sup> en l'absence, en présence et en combinant les deux méthodes, respectivement. En outre, l'étude thermodynamique a révélé que le processus de biosorption est spontané et endothermique.

L'influence du pH et de la concentration initiale sur la cinétique d'élimination du Cd (II) par un composite d'argile magnétique sous irradiations ultrasonores a été examiné par **Dankova et al., (2013)**. Les résultats obtenus montrent que la capacité maximale est de 63 mg g<sup>-1</sup> en l'absence des ultrasons tandis que en présence des ultrasons est de 96 mg g<sup>-1</sup>

L'application du modèle de pseudo-second ordre aux résultats expérimentaux donne un meilleur ajustement des cinétiques de sorption du cuivre par les feuilles de tournesol. L'isotherme de sorption du cadmium a été établie dans la gamme de concentration 0-700 mg L<sup>-1</sup> à 25 °C en l'absence et en présence des ultrasons. La linéarisation de l'isotherme de sorption par l'équation de Langmuir est adéquate. Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  indiquent que le processus d'adsorption du cadmium par le biocomposite élaboré est spontané et exothermique.

## **I.5. GENERALITES SUR LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES**

La méthode des plans d'expériences vise à organiser de façon économique et rationnelle une expérience dépendant de plusieurs paramètres. Cette méthode permet d'assurer la qualité des résultats de l'expérience tout en apportant le maximum de renseignements pour un minimum d'expériences à réaliser. Ils ont d'abord été utilisés en agronomie et peu à peu dans d'autres domaines, tels que les critères de qualité dans le développement industriel et la fabrication, en informatique, en chimie analytique et dans des domaines plus vastes pour découvrir les facteurs influents sur le résultat d'une méthode d'analyse, pour améliorer les essais circulaires et pour détecter des erreurs systématiques [Goupy, 2006 ; Antony, 2003].

Plusieurs types de plans d'expériences existent, qui sont classés en fonction du type de facteurs qu'ils peuvent contenir et du degré de modélisation. Il est donc question de choisir dans un premier temps le type de plan adéquat pour l'étude en fonction des spécifications recherchées, de décrire son principe fondamental et la méthodologie générale d'analyse statistique des résultats.

### **I.5.1. Plan d'expériences par les plans factoriels complets**

Le plan factoriel complet englobe de manière exhaustive toutes les combinaisons possibles des variables avec un nombre de facteurs finis (facteurs qualitatifs). Si on considère un nombre discret de variation par facteur, il permet d'envisager toutes les combinaisons possibles des niveaux des facteurs  $N_{total}$ .

Pour une matrice d'expérience symétrique, c'est-à-dire dans laquelle tous les facteurs (n) ont le même nombre de niveaux (s), le nombre total ( $N_{total}$ ) de combinaison distincts est égale à  $s^n$ .

Pour le plan à 3 facteurs à 2 niveaux, le plan factoriel complet comprendra  $2^3 = 8$  expériences à réaliser. Son intérêt est, de permettre d'estimer avec la même incertitude tous

les effets des différents facteurs, et de trouver directement la meilleure combinaison. La réponse mesurée « Y » peut s'exprimer selon l'équation I-26.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_{i,j} X_i X_j + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n a_{i,j,k} X_i X_j X_k \quad (I - 26)$$

## Conclusion

Il ressort de cette revue bibliographique que le cadmium, présent dans les eaux naturelles dans la phase dissoute et particulaire, n'est pas biodégradable et engendre une pollution persistante.

Face à ce préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution ont été développés pour éliminer ce type de polluants des effluents industriels ayant comme objectif la protection de l'environnement et l'éventuelle réutilisation des eaux notamment dans les pays arides. Néanmoins, la majorité de ces procédés demande des investissements et des coûts de fonctionnement très élevés, notamment lorsqu'ils sont appliqués pour les effluents à haut débit.

Parmi ces procédés la biosorption est un procédé attrayant et prometteur à raison du coût initial, de la simplicité de conception, de la facilité d'emploi et de l'insensibilité aux substances toxiques. De plus, de nombreux travaux portant sur la préparation de biocomposites par encapsulation de précurseurs d'origines diverses dans des alginates ont montré que ces biomatériaux sont très efficaces pour l'élimination des métaux lourds.

Par ailleurs l'importance des phénomènes associés aux ondes ultrasonores émis dans un liquide, nous a incités à étudier les effets des ultrasons sur la biosorption du cadmium.

Ainsi le chapitre suivant sera consacré à l'optimisation des conditions de préparation d'un biocomposite en vue de son utilisation pour l'élimination du cadmium en solution aqueuse et la caractérisation du biocomposite obtenu dans les conditions optimales, par diverses techniques d'analyse.

## **CHAPITRE II : ELABORATION, OPTIMISATION ET CARACTERISATION DU BIOCOMPOSITE**

Ce chapitre décrit dans un premier temps le biosorbant utilisé : c'est-à dire les billes biocomposites et les biomatériaux entrant dans leur composition (biomasse, alginate) ainsi

que le protocole de leurs synthèse. Il présente aussi la méthode de dosage utilisée pour quantifier le métal modèle choisi (cadmium (II)).

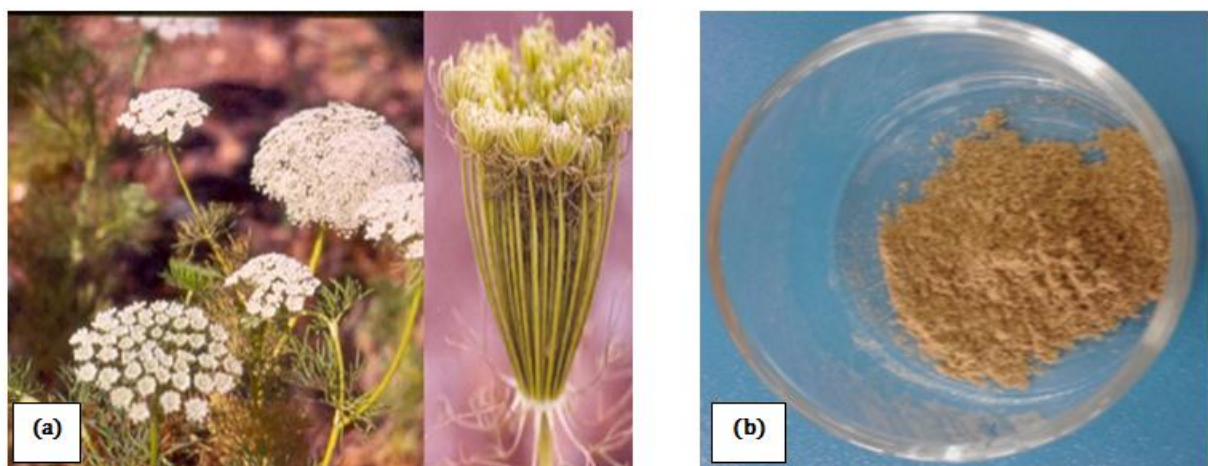
Dans un second temps, nous présenterons l'optimisation de la préparation du biocomposite en utilisant la méthode des plans d'expérience, particulièrement le plan factoriel complet à deux niveaux et la caractérisation des billes biocomposites préparées de manière optimale en termes de morphologie, de taille et de composition chimique.

## II.1. MATERIELS ET METHODES

### II.1.1. Produits

#### II.1.1.1. Biomasse

La biomasse, récupérée comme un déchet solide obtenu après l'extraction des huiles essentielles de la plante médicinale *Ammi Visnaga* (Extraction par hydro-distillation) et utilisée dans la préparation du biocomposite (*DSEAV/AC*) sans aucun traitement, a été lavée avec de l'eau distillée et séchée jusqu'à poids constant à l'air libre. Après broyage et tamisage, les particules de la biomasse de diamètre de 200 micromètre sont récupérées et stockées dans un dessiccateur pour une utilisation ultérieure. La **figure II.1**, représente la plante médicinale ainsi que son déchet d'extraction.



**Fig. II.1.** (a) Plante médicinale *Ammi Visnaga* [Tanji, 2005],  
(b) Déchet issu de l'extraction des huiles essentielles d'*Ammi Visnaga* .

#### II.1.1.2. Alginate de sodium (AS)

L'alginate de sodium utilisé lors de ce travail est commercialisé par Sigma Aldrich. Les caractéristiques de l'alginate de sodium utilisé dans cette étude sont regroupées dans le **tableau II-1**.

**Tableau II-1** : Principales caractéristiques de l'alginate de sodium.

<b>Paramètres</b>	<b>Alginate de sodium</b>
<b>N° Cas</b>	9005-38-3
<b>Couleur</b>	Blanc à beige clair
<b>Forme</b>	Poudre
<b>Formule</b>	$C_6H_7O_6Na$
<b>Masse molaire (g mol<sup>-1</sup>)</b>	198,1
<b>viscosité (Cps)</b>	20000-40000
<b>Odeur</b>	Inodore
<b>pH (10 g L<sup>-1</sup>) à 20 °C</b>	5,5-8,0
<b>Solubilité dans l'eau</b>	Soluble dans l'eau chaude
<b>Danger pour l'environnement</b>	Aucun

### *II.1.1.3. Cadmium*

Pour déterminer la capacité de biosorption du biocomposite élaboré (*DSEAV/AC*), le Cadmium ( $Cd^{2+}$ ), un élément métallique a été choisi comme modèle de polluant inorganique en raison de sa toxicité accrue même à de très faibles concentrations [Skröder et al., 2015].

## **II.1.2. Préparation des solutions et technique analytique**

### *II.1.2.1. Préparation des solutions*

Tous les produits chimiques sont de qualité analytique. L'alginate de sodium, le chlorure de calcium déshydraté ( $CaCl_2$ , 99,9%) et le sulfate de cadmium hydraté ( $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ ) ont été fournis par Sigma Aldrich. Toutes les solutions ont été préparées dans de l'eau distillée.

### *II.1.2.2. Spectrométrie d'absorption atomique*

Les mesures de la concentration en cadmium ont été effectuées à l'aide d'un appareil **SpectrAA Varian 110/210**, composé d'une lampe à cathode creuse servant de source lumineuse, d'un brûleur associé à un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un photodétecteur relié à un dispositif d'acquisition des données. Un étalonnage spécifique est effectué avant chaque série de mesures.

Après filtration et dilution adéquate de façon à ramener les concentrations de cadmium dans la gamme de dosage de 1 à 3 mg L<sup>-1</sup>, les solutions ont été analysées par SAA.

## II.2. SYNTHÈSE DU BIOCOMPOSITE (BILLES: *DSEAV/AC*)

La préparation des billes *DSEAV/AC* Comporte trois étapes :

### 1. Préparation du mélange de biomatériaux précurseurs

Une masse d'*DSEAV* de 2,5 g est ajoutée à 100 ml d'eau distillée et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 300 tr min<sup>-1</sup> durant 3h (solution 1 : S<sub>1</sub>). Une masse d'alginate de sodium (*AS*) de 4,34 g est ajoutée lentement à 100 ml d'eau est maintenue sous agitation à 300 tr min<sup>-1</sup> pendant 3h (solution 2: S<sub>2</sub>). Ensuite, les deux solutions S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> sont mélangées sous agitation jusqu'à obtention d'une solution homogène, qui sera plongée dans un bain ultrasonore de fréquence et de puissance égales à 37 KHz et 100% respectivement, pendant une demi-heure afin d'améliorer la dispersion du mélange (Figure II.2).

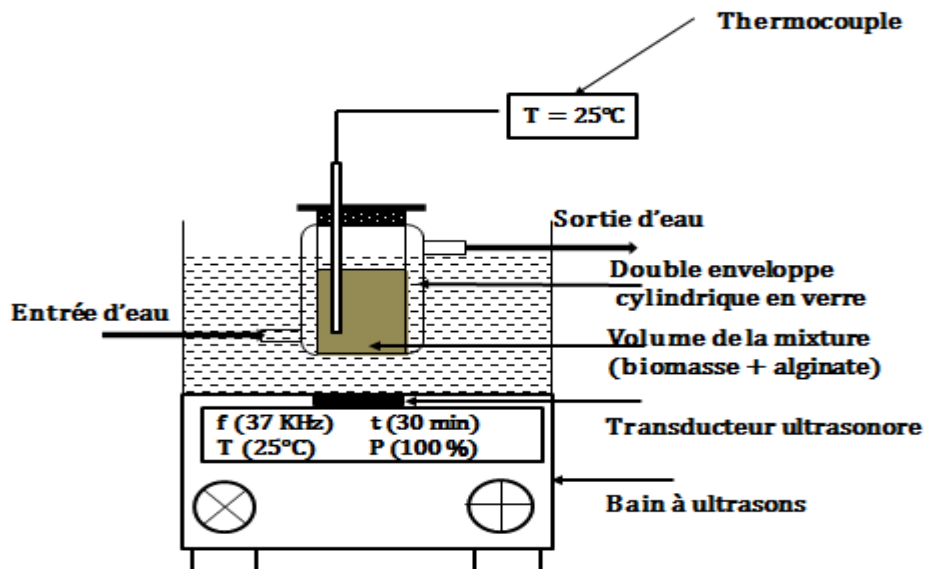


Fig. II.2. Dispositif expérimental de la dispersion de la mixture (biomasse - alginate).

### 2. Formation des billes

Une synthèse par extrusion a été mise en œuvre. Le mélange (*AS* et *DESAV*) est introduit grâce à une pompe péristaltique (Ismatec), à travers des capillaires calibrés afin de former des gouttes. Le débit de la pompe est de 8.00 ml min<sup>-1</sup> et la température du mélange est de 25°C. Ces gouttes tombent dans 100 ml d'une solution de chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub> (1,99 % m/v) sous agitation magnétique (Figure II.3). La gélification

dans la solution saline est instantanée et la formation des billes biocomposite se fait par agrégation de chaînes autour des cations  $\text{Ca}^{2+}$  selon le modèle boîte à œufs [Sikorski et al., 2007 ; Grant et al., 1973]. Les billes formées sont laissées au repos dans cette même solution et stockées à une température de 4°C durant une nuit. Ensuite elles sont lavées avec de l'eau distillée, et pesées pour déterminer leur masse.

### 3. Séchage des billes

Elles ont été séchées dans une armoire thermorégulatrice (AQUA LYTIC) à une température de 27°C pendant 24 h.

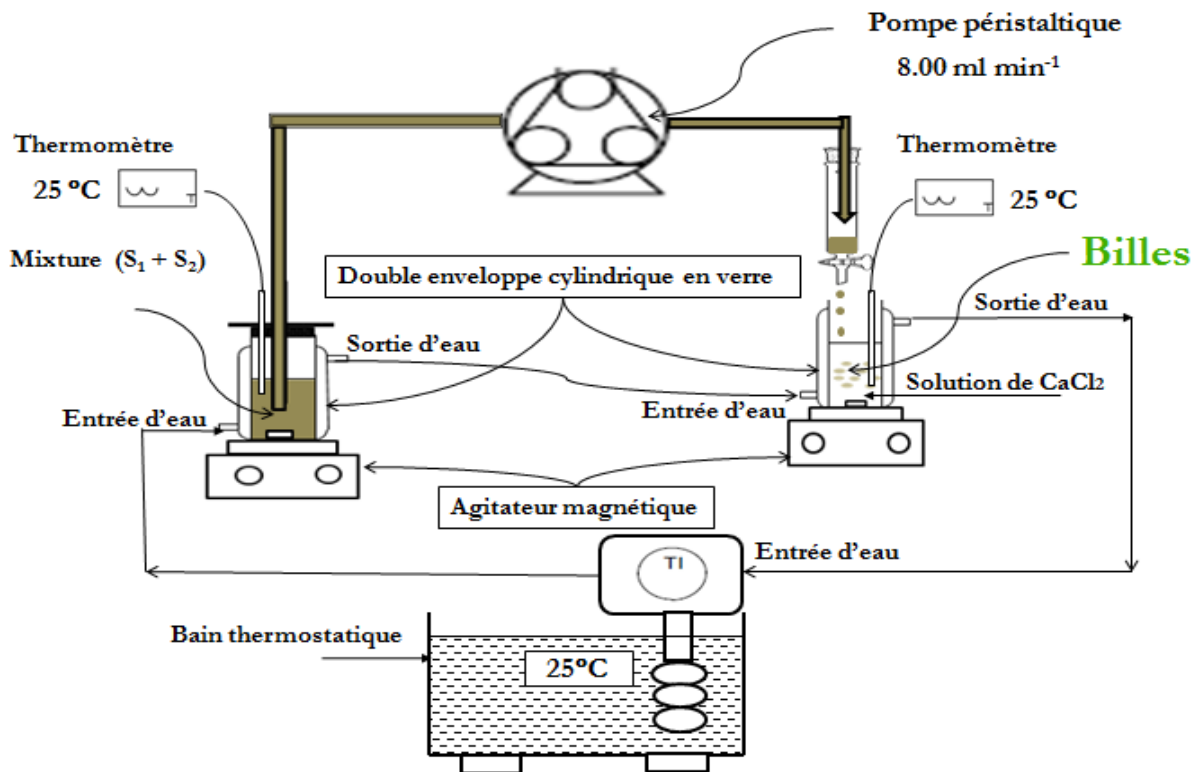


Fig. II.3. Dispositif expérimental de la synthèse des billes biocomposite par extrusion.

## II.3. OPTIMISATION DE LA PREPARATION DU BIOCOMPOSITE PAR LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

Le biocomposite optimal auquel nous voulons aboutir, est destiné au traitement des eaux polluées par les métaux lourds en l'occurrence le cadmium. De ce fait, nous avons été amenés à réaliser pour chaque biocomposite élaboré un essai de biosorption en mode batch selon le même protocole expérimental.

100 mL de solution aqueuse de métal ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) sont mis en contact avec 0,1g de biocomposite. Le mélange est ensuite agité ( $300 \text{ tr min}^{-1}$ ) à une température constante ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) à pH libre (sans ajustement) pendant 6 heures. Le rendement d'élimination est calculé à l'aide de la relation III-2.

### II.3.1. Technique d'expérimentation

Afin de déterminer les conditions optimales pour la préparation du biocomposite (*DSEAV/AC*), la méthodologie des plans d'expériences a été retenue en utilisant un plan factoriel complet à deux niveaux  $2^n$ .

A la lumière des études antérieures traitant de la préparation de biocomposite à partir de divers déchets [Nayak et al, 2012 ; Caballero et al, 2013], trois facteurs à savoir :  $X_1$  concentration en alginate de sodium,  $X_2$  concentration en biomasse et  $X_3$  concentration en  $\text{CaCl}_2$  ont été retenus en vue de leur optimisation. Les points expérimentaux ont pour coordonnées les niveaux bas notés (-1) et les niveaux hauts notés (+1) des paramètres à étudier. Le **tableau II- 2** résume les différents niveaux des facteurs.

**Tableau II-2 : Facteurs et niveaux associés.**

Facteurs	Niveau bas	Niveau haut
Concentration en alginate de sodium (% m/v)	3,5	4,5
concentration en biomasse (% m/v)	1,5	2,5
concentration en $\text{CaCl}_2$ (% m/v)	1	2

Le domaine expérimental constitué de l'ensemble des combinaisons de facteurs qu'il est possible de réaliser, est illustré par la **figure II.4**.

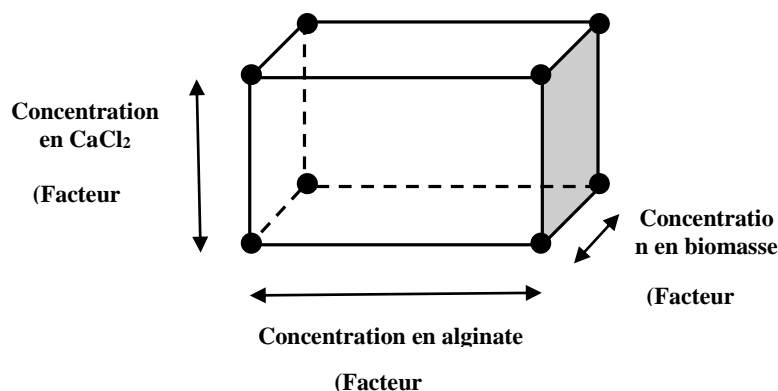


Fig. II.4. Représentation du domaine expérimental.

Le système obtenu, comportant 8 équations à 8 inconnus, représenté sous forme de produits matriciels, a été résolu par le logiciel «MODDE 6,0». Les résultats expérimentaux (réponses) ainsi que la matrice d'expériences représentée en coordonnées réelles et réduites, obtenus lors de la réalisation des 8 essais, sont consignés dans le **tableau II-3**.

**Tableau II-3** : Matrice d'expériences et résultats.

Essai n°.	Valeurs réelles et réduites des variables indépendantes						Réponse
	Concentration en Alginate de Sodium (AS) $X_1$ (% m/v)		Concentration en déchet solide de l'extraction <i>Ammi Visnaga</i> (DSEAV) $X_2$ (% m/v)		Concentration en Chlorure de calcium (CaCl <sub>2</sub> ) $X_3$ (% m/v)		Rendement de biosorption $Y$ (%)
1	3,5	-1	1,5	-1	1	-1	<b>58,13</b>
2	4,5	+1	1,5	-1	1	-1	<b>61,06</b>
3	3,5	-1	2,5	+1	1	-1	<b>59,02</b>
4	4,5	+1	2,5	+1	1	-1	<b>62,79</b>
5	3,5	-1	1,5	-1	2	+1	<b>65,92</b>
6	4,5	+1	1,5	-1	2	+1	<b>74,65</b>
7	3,5	-1	2,5	+1	2	+1	<b>68,20</b>
8	4,5	+1	2,5	+1	2	+1	<b>75,75</b>

## II.3.2. Analyse et discussion des résultats

### II.3.2.1. Modèle général

A partir des paramètres statistiques regroupés dans le **tableau II-4**, l'équation mathématique générale obtenue est ;

$$Y = 65,69 + 2,8725X_1 + 0,75X_2 + 5,44X_3 - 0,0425001X_1X_2 + 1,1975X_1X_3 + 0,0949989X_2X_3 - 0,2525X_1X_2X_3 \quad II - 1$$

Le coefficient avec un facteur représente la limite linéaire c'est-à-dire une combinaison d'un coefficient et d'un facteur  $X_i$  tandis que les coefficients avec deux et trois facteurs représentent le terme d'interaction qui signifie une combinaison de deux facteurs  $X_i$  et  $X_j$  ou trois facteurs  $X_i, X_j$  et  $X_k$  avec un coefficient conjoint, respectivement. Le signe positif des coefficients indique un effet synergique alors que le signe négatif indique un effet antagoniste. Les résultats obtenus indiquent que la concentration en  $\text{CaCl}_2$  ( $X_3$ ) est le paramètre le plus influent avec une probabilité de l'ordre de  $10^{-5}$ .

**Tableau II-4:** Effet des paramètres et de leurs interactions.

	<b>Coefficient</b>	<b>P</b>
Constant	65,69	0,00263097
$X_1$	2,8725	0,263975
$X_2$	0,749999	0,193706
$X_3$	5,44	0,0792622
$X_1X_2$	-0,0425013	0,883867
$X_1X_3$	1,1975	0,072224
$X_2X_3$	0,0950014	0,637211
$X_1X_2X_3$	-0,2525	

$$r^2 = 0,998, \quad r_{adj}^2 = 0,989 \text{ et } Q^2 = 0,898$$

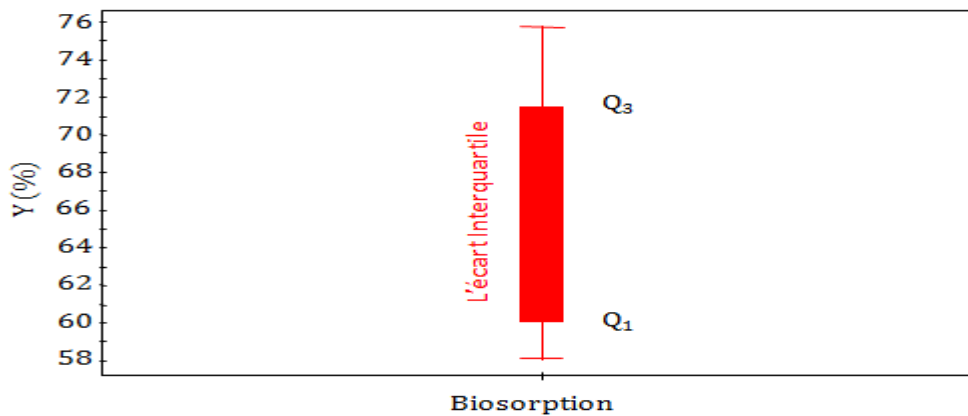
### *II.3.2.2. Analyse globale des résultats du modèle général*

Avant de procéder à la simplification du modèle général, un prétraitement des données de ce dernier est nécessaire. Dans ce sens, nous avons fait appel à un outil statistique qui est le box plot (boite à moustache), qui nous permettra d'observer rapidement l'étendue de la réponse, de comparer les valeurs observées et prédites et de vérifier l'intensité du lien linéaire.

#### a) Boite à moustache (à pattes)

La boîte à moustache recouvre une grande variété de diagrammes en forme de boîtes qui se différencient par leurs constructions, leurs interprétations et leurs usages. La boîte à pattes de **Tuckey** est la plus utilisée pour voir au mieux de manière graphique la répartition de la valeur numérique des réponses pour une variable choisie [**Guen, 2002**].

Nous constatons du box plot (**Figure II.5**) et de ses caractéristiques (**Tableau II-5**) que l'étendue de la réponse (Y) n'est pas homogène. En effet la longueur du Moustache supérieure (77,11) est nettement plus élevée que celle du Moustache inférieure (44,96) sans expériences aberrantes (réponses atypiques). En outre, nous observons que les moustaches s'étendent, jusqu'aux valeurs, minimale et maximale, et que les réponses présentent une distribution relativement symétrique (médiane  $\approx$  moyenne) et plus allongée vers les grandes valeurs du fait que la médiane est inférieure à la moyenne.



**Fig. II.5.** Représentation de la boîte à moustaches.

Nous notons également, que le corps de la boîte (l'écart interquartiles ( $Q_3 - Q_1$ )) est grand ce qui signifie que les valeurs du milieu sont dispersées.

**Tableau II-5 :** Statistiques des réponses.

Caractéristiques de la boîte à moustaches	Réponse (%)
Min	58,13
Max	75,75
Moyenne	65,69
Q(25%)	60,04
Q(75%)	71,42
Médiane	64,35
Min/Max	0,76
Longueur du Moustache inférieure	44,96
Longueur du Moustache supérieure	77,11
L'écart interquartile	11,38

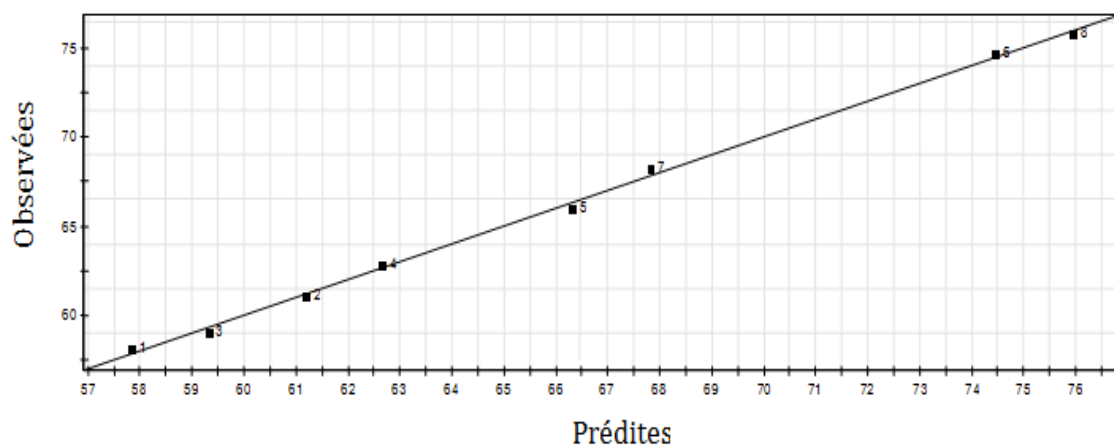
b) Comparaison des réponses observées et prédites

En général, un modèle décrit adéquatement les données expérimentales si la différence entre les valeurs observées et les valeurs prédites ( $e_i$ ) est très faible. Globalement pour tous les points considérés les faibles valeurs de  $e_i$  obtenues (**Tableau II-6**), suggèrent la fiabilité des expériences.

**Tableau II-6** : Estimation des résidus.

Essai N°	Rendement de biosorption observées (%)	Rendement de biosorption prédites (%)	$e_i =  Y_{i\text{Obs}} - Y_{i\text{Préd}} $
1	58,13	57,87	0,25
2	61,06	61,31	0,25
3	59,02	59,27	0,25
4	62,79	62,53	0,25
5	65,92	66,17	0,25
6	74,65	74,39	0,25
7	68,20	67,94	0,25
8	75,75	76,00	0,25

L'intensité du lien linéaire entre les deux réponses observée et prédites, est jugée à partir du tracé du graphe d'adéquation du modèle (**Figure II.6**) qui restitue le nuage de points défini à partir des valeurs des réponses observées et des réponses prédites par le modèle. Il ressort de cette figure que le nuage de points est aligné sur la première bissectrice indiquant, que le modèle général présente une forte corrélation linéaire ( $r^2 = 0,998$ ).



**Fig. II.6.** Réponses observées et prédites par le modèle.

En conclusion, nous constatons que le modèle général n'est pas homogène sans expériences atypiques, les expériences sont fiables et sa qualité descriptive est importante. Néanmoins, il possède des termes peu significatifs c'est-à-dire des coefficients avec des probabilités supérieures à 0,05 d'où une simplification du modèle est possible.

### II.3.2.3. Simplification du modèle général

Pour simplifier le modèle général, nous avons employé la méthode de régression descendante [Goupy, 2006]. En partant du modèle complet et en retirant un à un les termes, on élimine en premier le terme qui diminue le moins la somme des carrés due au modèle. Nous ôtons ensuite un deuxième terme qui est choisi en adoptant le même critère. A chaque étape, on réexamine les indicateurs statistiques de la méthode, à savoir :  $r^2$ ,  $r^2_{\text{Ajusté}}$  et la probabilité (p) pour qu'un coefficient soit non significatif. Le seuil de signification des paramètres principaux est fixé à  $p = 0,05$ .

La simplification du modèle en négligeant l'interaction ( $X_1X_2$ ) possédant le plus faible coefficient (-0,0425013) et la plus grande probabilité ( $p = 8,83 \cdot 10^{-1}$ ), conduit à un accroissement de  $r^2_{\text{adj}}$  et  $Q^2$ . Ainsi, le modèle général se réduit au modèle 1 (Tableau II-7).

**Tableau II-7 :** Effet des paramètres et de leurs interactions du modèle réduit 1.

Variables	Coefficient	P
Constant	65,69	$7,59675 \cdot 10^{-6}$
$X_1$	2,8725	0,00394941
$X_2$	0,749999	0,0536332
$X_3$	5,44	0,00110589
$X_1X_3$	1,1975	0,0221051
$X_2X_3$	0,095002	0,652147

$r^2 = 0,998$   $r^2_{\text{adj}} = 0,994$  et  $Q^2 = 0,974$

**Tableau II-8:** Effet des paramètres et de leurs interactions du modèle réduit 2.

Variables	Coefficient	P
Constant	65,69	$3,04989 \cdot 10^{-8}$
$X_1$	2,8725	0,000360845
$X_2$	0,749998	0,0176395
$X_3$	5,44	$5,35405 \cdot 10^{-5}$
$X_1X_3$	1,1975	0,00473694

$r^2 = 0,998$   $r^2_{\text{adj}} = 0,9963$  et  $Q^2 = 0,987$

Remarquons aussi que l'interaction de la concentration en biomasse et en alginate ( $X_2X_3$ ) avec une probabilité de  $6,52 \cdot 10^{-1}$  est statistiquement insignifiante et diminue l'effet de

la biomasse. En effet, l'élimination de ce paramètre, modèle réduit 2 (Tableau II.8), va accroître le  $r^2_{adj}$  de 0,994 à 0,9963 et le  $Q^2$  de 0,974 à 0,987.

Par conséquent, le modèle réduit (N° 2) résume de manière satisfaisante les résultats expérimentaux. L'équation générale (II-1) se réduit à :

$$Y = 65,69 + 2,8725X_1 + 0,749998X_2 + 5,44X_3 + 1,1975 X_1X_3 \quad II-2$$

#### *II.3.2.4. Evaluation de la qualité du modèle réduit (N° 2)*

##### a) Qualité descriptive

Le coefficient de détermination appartenant à l'intervalle  $0 \leq r^2 \leq 1$ , traduit la contribution du modèle dans la restitution de la variation de la réponse observée. En présence de plusieurs variables explicatives, notamment dans l'analyse des résultats d'essais provenant d'un plan d'expériences, l'utilisation du coefficient de détermination  $r^2$  pour pouvoir comparer la qualité descriptive de différents modèles est insuffisante. Ainsi il faut recourir à l'utilisation du coefficient de détermination ajusté  $r^2_{ajusté}$ , qui indique comment le modèle mathématique décrit le phénomène de biosorption, et détermine le degré de rapprochement par rapport aux valeurs réelles mesurées. Les résultats obtenus (**Tableau II-8**) montrent que les valeurs de  $r^2$  (0,998) et  $r^2_{ajusté}$  (0,9963) sont proches de 1 (100 %) suggérant que le modèle réduit décrit convenablement le phénomène.

##### b) Qualité prédictive

Le modèle réduit peut être utilisé pour prédire la valeur de la réponse. La qualité prédictive du modèle est définie à partir du coefficient noté  $Q^2$  (estimateur prédictif de qualité du modèle). Plus la valeur de ce coefficient est proche de 1, plus la qualité prédictive du modèle est satisfaisante. La valeur de  $Q^2$  obtenue égale à 0,987, montre que le modèle présente un bon pouvoir prédictif.

##### c) Analyse de la variance (ANOVA)

Afin de déterminer les effets significatifs et l'interaction des facteurs qui influent sur l'efficacité d'élimination du cadmium, une analyse de la variance (ANOVA) a été réalisée. La somme des carrés (SS), le carré moyen (MS), la valeur de la probabilité (p) et le test de Fisher (F), défini comme le rapport du carré moyen et de l'erreur quadratique moyenne, sont présentés dans le **tableau II-9**. La valeur élevée de F et ainsi que celle de la probabilité de 0,000 suggèrent un bon ajustement du modèle.

Tableau II-9: analyse de la variance(ANOVA) du modèle réduit N° 2.

<i>paramètres</i>	<i>Degree de liberté</i>	<i>Somme des carrés des écarts</i>	<i>Carrés moyens</i>	<i>F-Fisher</i>	<i>Probabilité p</i>
<b>Total</b>	8	34840,7	4355,09		
<b>Constant</b>	1	34521,4	34521,4		
<b>Réponses mesurées corrigées</b>	7	319,332	45,6189		
<b>Régression</b>	4	318,735	79,6838	400,621	0,000
<b>Résidus</b>	3	0,596703	0,198901		

d) Test de Student (t)

Afin de déterminer si les effets principaux et l'interaction ( $X_1X_3$ ) sont significativement différents de zéro, Le test de Student noté (t) a été effectué. L'histogramme de Pareto des effets principaux et d'interaction ( $X_1X_3$ ) est illustré par la **figure II.7**. Avec un intervalle de confiance de 95 %(niveau de signification de 95 %) et trois degrés de liberté, la valeur de **t** est égale à 2,353 (Table de Student annexe).

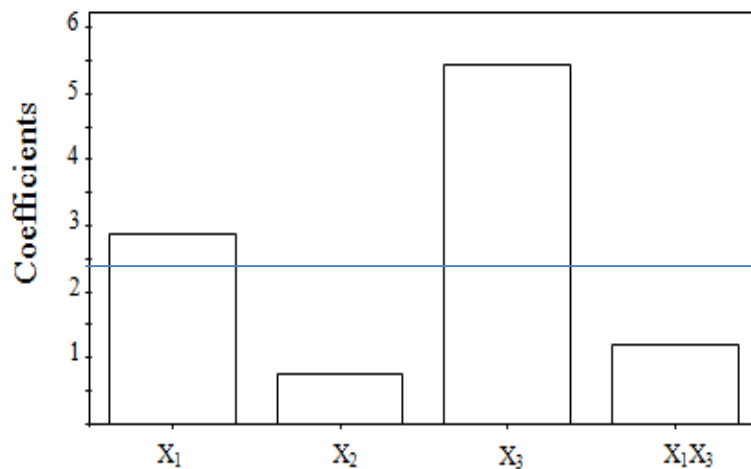


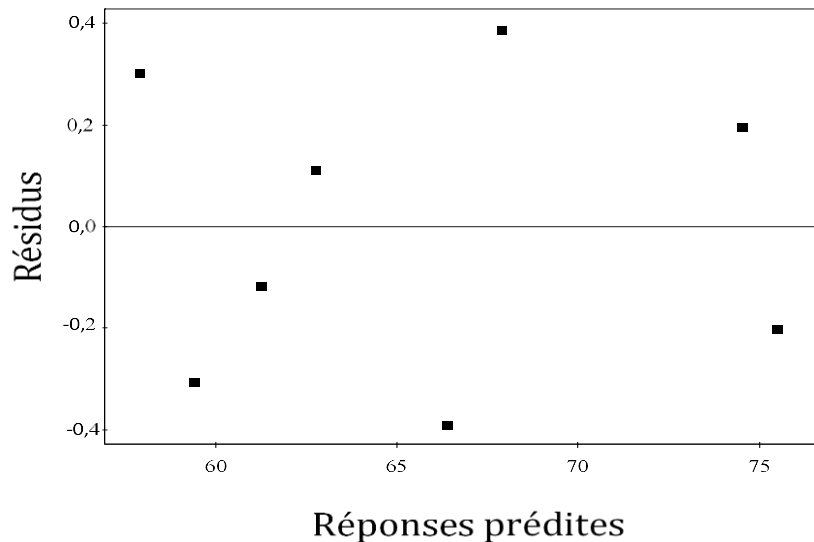
Fig. II.7. Représentation des effets des facteurs principaux ( $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ ) et de l'interaction ( $X_1X_3$ ), sur l'élimination du cadmium.

Tous les effets qui possèdent un coefficient supérieur à 2,353 sont significatifs. Par conséquent, les effets principaux  $X_1$  (concentration en alginate de sodium) et  $X_3$  (concentration en  $CaCl_2$ ) sont les paramètres les plus significatifs. Nous notons aussi une très nette influence de la concentration de  $CaCl_2$  sur l'élimination du cadmium qui est 2 fois plus importante que celle de la concentration d'alginate dans le domaine considéré. En outre, La

concentration en biomasse est jugée non influente à un niveau de signification de 95 %; ceci confirme l'intérêt de l'immobilisation de la biomasse. Nous constatons également une interaction non négligeable entre la concentration en  $\text{CaCl}_2$  et en alginate de sodium, sachant que l'effet de cette dernière a été jugé non influent.

e) Analyse des résidus

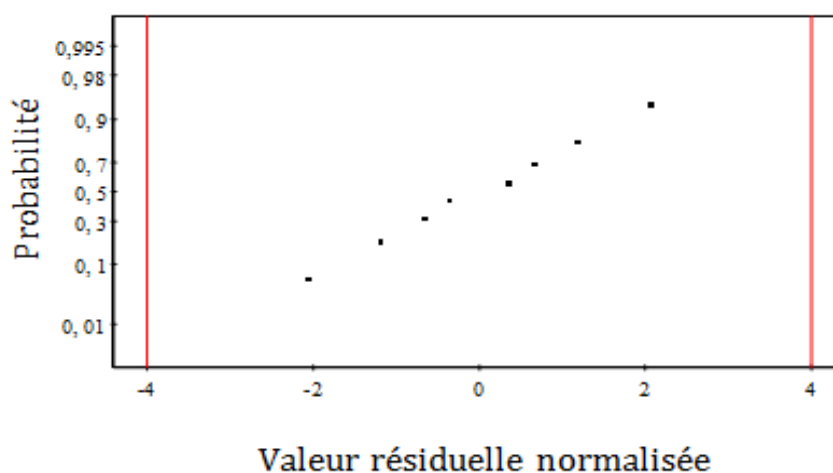
Pour mieux valider le modèle du premier degré, l'analyse des résidus a été adoptée. La **figure II.8** représente les valeurs des résidus en fonction des réponses prédites. Etant donné la faible valeur des résidus (-0,4 ; +0,4), leur dispersion ne présente pas vraiment de tendance particulière. Il apparaît que les résidus sont bien répartis au hasard suggérant que le modèle est adéquat.



**Fig. II.8.** Diagramme des résidus de la réponse.

f) Diagrammes de probabilité normale des résidus

Pour l'analyse statistique des données expérimentales, il est nécessaire de supposer que les données proviennent d'une distribution normale.



**Fig. II.9.** Diagramme de probabilité normale en fonction des résidus.

Le tracé de probabilité normale des valeurs résiduelles (**Figure II.9**) montre que l'ensemble des données se situe au voisinage d'une droite suggérant une distribution normale.

En conclusion, l'analyse de tous les tests statistiques examinés, confirme que l'ajustement du modèle réduit 2 est bon et qu'il représente adéquatement le comportement du système étudié dans le domaine expérimental choisi. Ainsi dans ce qui suit l'optimisation et la validation de ce modèle sera entreprise.

#### *II.3.2.5. Diagrammes des effets et d'interactions*

Les effets des facteurs principaux, coefficients des termes du premier degré du modèle mathématique, sont représentés par la **Figure II.10**.

L'examen de cette dernière et des coefficients de l'équation (II.2), révèle que la concentration en  $\text{CaCl}_2$  est la variable la plus importante puisque son coefficient est le plus élevé (5,44). Le signe positif de ce dernier signifie que le taux d'élimination du Cd (II) est favorisé au niveau haut, dû au fait qu'en absence de réticulant il n'ya pas de formation de billes. La concentration en biomasse a un effet moyennement considérable, ce qui peut être attribué à la disponibilité des sites actifs de biosorption lorsque la concentration de cette variable est à son niveau haut (2,5 g). De plus, le rendement de biosorption croît avec l'augmentation de la concentration en alginate de 3,5 a à 4,5, qui peut être expliqué par l'augmentation du nombre de groupes carboxyliques en augmentant la quantité des acides guluroniques et uroniques.

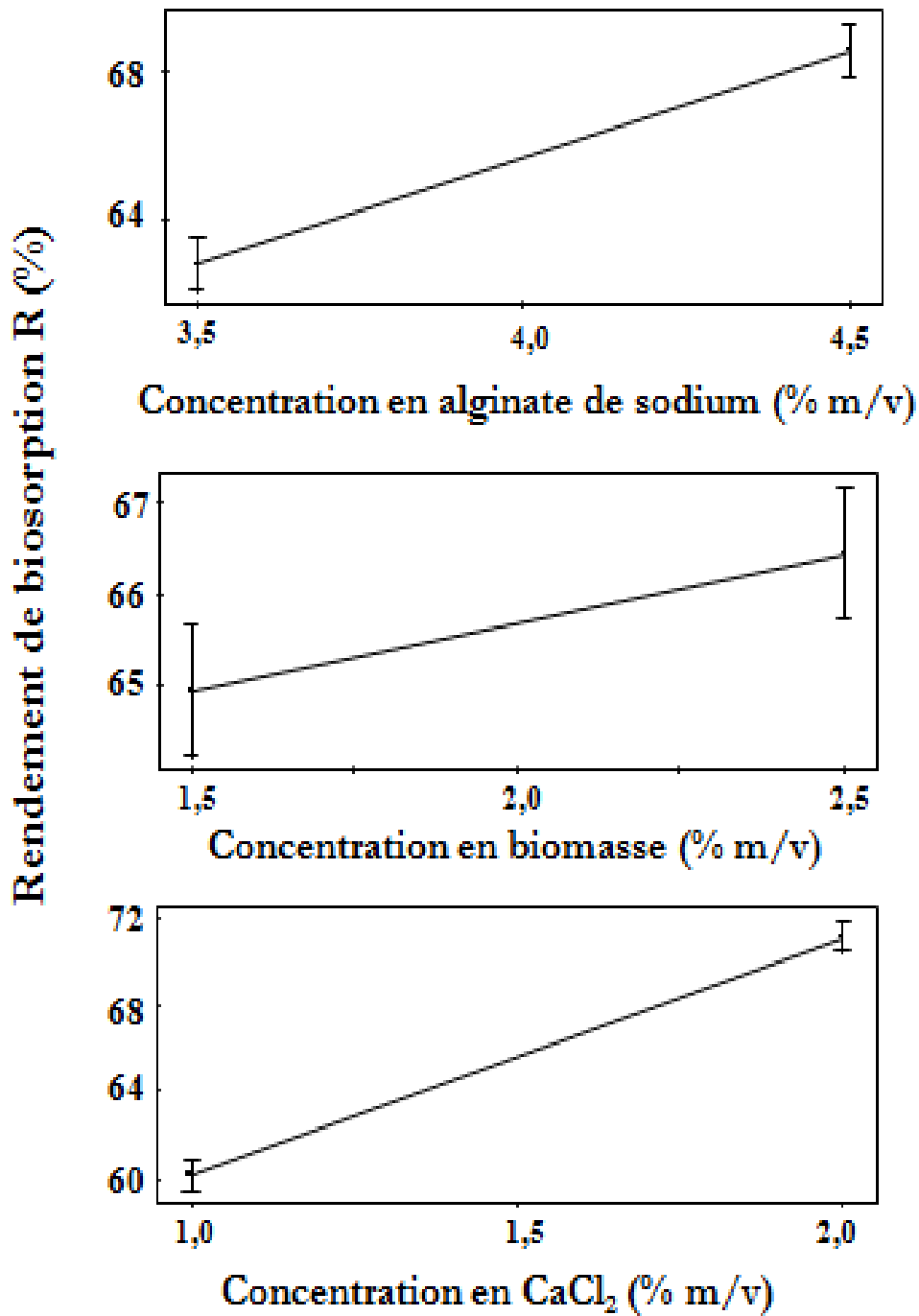
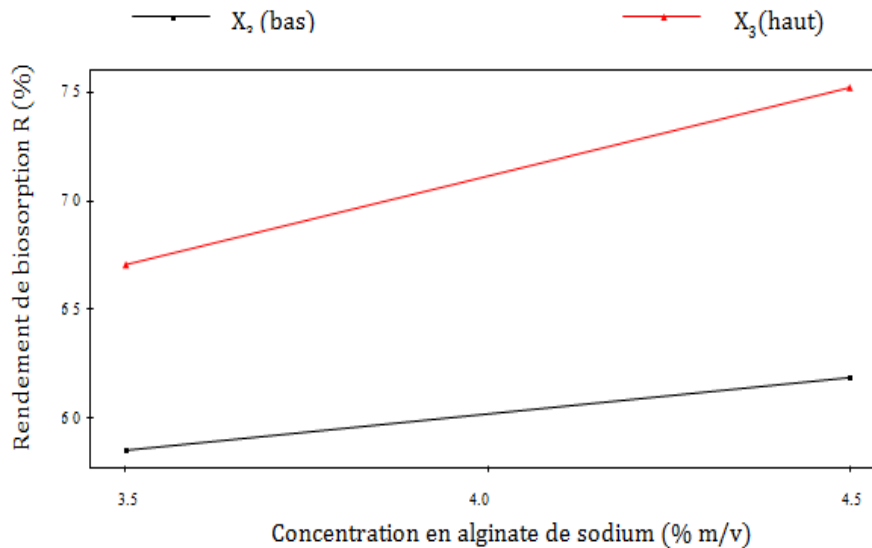


Fig. II.10. Effets des facteurs.

La figure II.11, illustrant le rendement de biosorption du cadmium en fonction de la concentration en alginate de sodium ( $X_1$ ) au niveau bas et haut de la concentration en  $\text{CaCl}_2$ , montre qu'à concentration élevée en alginate ( $X_1$ ), l'interaction  $X_1X_3$  présente un effet positif sur le rendement de biosorption, lorsque  $X_3$  est à son haut et bas.



**Fig. II.11.** Diagramme de l'interaction  $X_1X_3$ .

Pour juger de la force de la liaison de l'interaction  $X_1X_3$ , le coefficient de détermination  $r^2 (X_1, X_3)$  exprimant la part (en pourcentage) de la variance de  $X_1X_3$ , a été utilisé. La valeur de  $r^2$  obtenue égale à 0,035 (Tableau II-10) signifie que 0,35 % des variations de  $X_1$  sont expliquées par celle de  $X_3$ . Ainsi ces deux facteurs sont faiblement corrélés.

**Tableau II-10 :** Matrice de corrélation.

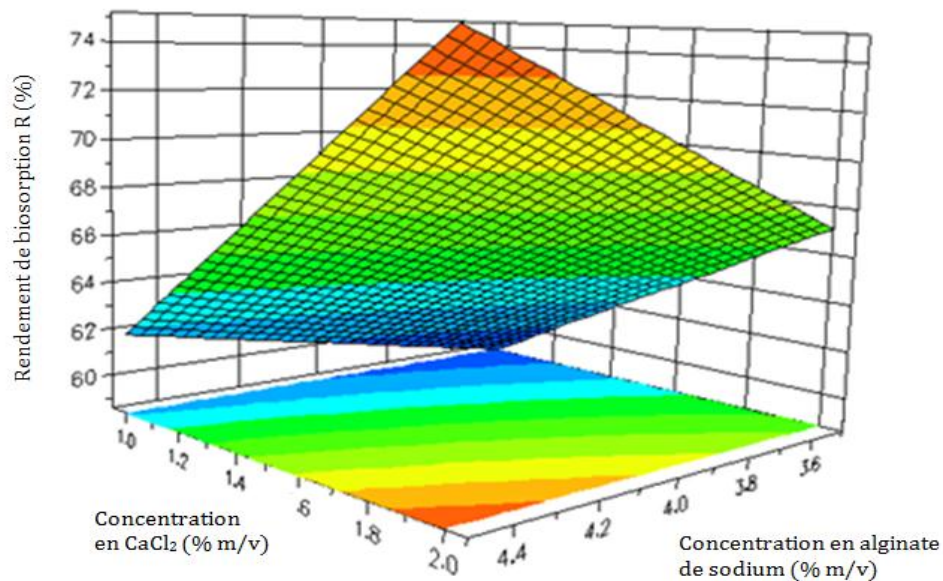
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_3$	$r$	$r^2$
$X_1$	1	0	0	0	0,454	0,206
$X_2$	0	1	0	0	0,118	0,014
$X_3$	0	0	1	0	0,861	0,741
$X_1X_3$	0	0	0	1	0,189	0,035

### II.3.2.6. Courbes iso et surfaces de réponses

Les courbes iso-réponses ou surfaces de réponses sont utiles pour juger de la sensibilité du rendement de biosorption aux variations des trois paramètres étudiés. Les courbes surfaces de réponses sont des graphiques à trois dimensions dont le plan horizontal matérialise le domaine de variation de deux facteurs alors que l'axe vertical matérialise la réponse à partir du modèle. Quant aux courbes iso-réponses, elles sont obtenues à partir de la projection de la surface dans le plan horizontal. Les deux représentations ne font intervenir que 2 facteurs à la fois, les autres étant fixés à un niveau constant (maximum).

La **figure II.12**, représente l'évolution du rendement de biosorption en fonction de la concentration en sodium alginate et en  $CaCl_2$  simultanément, tout en gardant la concentration en biomasse constante à son niveau haut. L'examen de Cette **figure**, montre

que la surface de réponse est linéaire, avec un sommet et que le rendement de biosorption croit avec l'augmentation de la concentration en alginate de sodium et en  $\text{CaCl}_2$ .



**Fig. II. 12.** Courbes iso et surfaces de réponses.

### II.3.2.7. Optimisation des paramètres étudiés

Les valeurs optimales des trois facteurs considérés conduisant à une biosorption maximale du cadmium, déterminées à l'aide du logiciel MODDE 6,0, sont consignées dans le tableau II.11.

**Tableau II-11:** Conditions optimales de la préparation du biocomposite.

Paramètres	Variables codée	Valeurs optimales
Concentration en alginate de sodium (% m/v)	X <sub>1</sub>	4,34
Concentration en biomasse (% m/v)	X <sub>2</sub>	2,5
Concentration en $\text{CaCl}_2$ (% m/v)	X <sub>3</sub>	1,99

Il ressort de ce tableau que les valeurs optimales se situent dans le domaine choisi, confirmant ainsi le choix judicieux des niveaux des facteurs et l'exactitude du modèle réduit pour décrire la corrélation entre les facteurs étudiés pour la préparation du biocomposite et son application dans la biosorption du cadmium.

### II.3.2.8. Validation du modèle réduit

Afin de valider le modèle, nous avons réalisé un essai de biosorption en utilisant les conditions optimales du modèle réduit dans le domaine étudié (modèle N°2). L'écart de la réponse observée par rapport à la valeur prédite, est déterminé à l'aide de la relation (II-3).

$$E (\%) = \left( \frac{|Y_{préd.} - Y_{obs.}|}{Y_{préd.}} \right) 100 \quad II - 3$$

**Tableau II-12 :** Validation du modèle réduit.

Facteurs			Réponses		écart
<i>AS</i> (% m/v) $X_1$	<i>DSEAV</i> (% m/v) $X_2$	<i>CaCl<sub>2</sub></i> (% m/v) $X_3$	Y (%)		(%)
			prédite	observée	
4,34	2,5	1,99	75,95	75,75	0,25

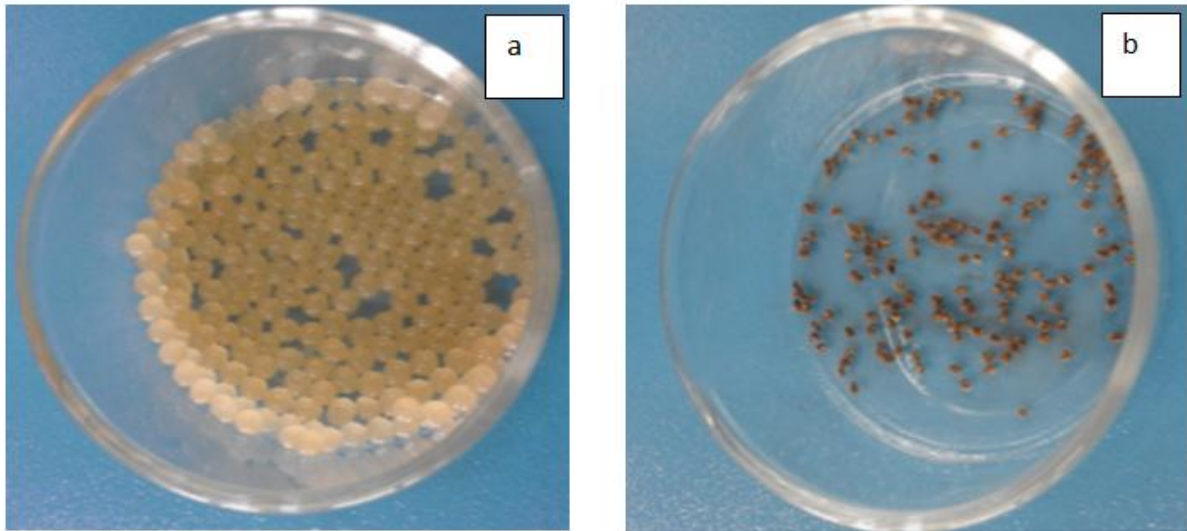
Le résultat d'essai de biosorption obtenu (**Tableau II.12**), indique que le modèle retenu représente bien les résultats expérimentaux, en effet, l'écart entre le rendement observé et celui prédit par le modèle est inférieur à 5% (0,25 %). Ainsi, on peut conclure que les prévisions sont bonnes et par conséquent, le modèle réduit est validé.

## II.4. CARACTERISATION DES BILLES ET DES MATERIAUX PRECURSEURS

Dans le but de préciser amplement la structure du biocomposite élaboré et de mieux cerner les mécanismes impliqués lors du processus de biosorption du cadmium, sur ce biomatériau, une caractérisation de ce dernier par diverses techniques d'analyse a été réalisée, au centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (CRAPC).

### II.4.1. Aspect physique

La **figure II.13**, montre que les billes (*DSEAV/AC*) humides sont sphériques et homogène (**Figure II.13a**). Alors que les billes sèches (**Figures II.13b**) deviennent brunes et montrent un rétrécissement important et perdent partiellement leurs sphéricités. Il s'agit d'un phénomène connu sous le nom de synérèse.



**Fig. II.13.** Aspect physique des billes (*DSEAV/AC*),  
(a) Humides (hydrogels) et (b) : Sèches (xérogels).

#### II.4.2. Taille des billes de la matrice

Le diamètre moyen des billes a été estimé en photographiant, les billes préparées lors des huit essais, en utilisant un microscope optique équipé d'une caméra (Coolingtech). Il ressort du **tableau II-13** que le diamètre des billes sèches varie de 1,25 à 2,62mm, et que le diamètre moyen des billes croît avec la hausse de la concentration en alginate ce qui peut être dû à l'augmentation de la viscosité de l'alginate de sodium, notamment lorsqu'il est maintenu à son niveau haut.

**Tableau II-13 :** Diamètre moyen des 8 billes  
de la matrice (*DSEAV/AC*).

Tests N°	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>D<sub>m</sub> (mm)</b>	1,25	1,48	1,55	2,62	1,49	1,73	1,70	1,98

#### II.4.3. Paramètres physiques

Quelques paramètres physiques tels que le taux de gonflement et d'humidité, la densité réelle et apparente ainsi que le diamètre du biocomposite élaboré dans les conditions optimales ont été déterminés.

##### II.4.3.1. Taux d'humidité à l'air libre

Une masse de 15 g de billes humides (*DSEAV/AC*), est soumise à un séchage à l'air libre à température ambiante ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ). L'évolution du taux d'humidité à l'air libre (**TH<sub>air libre</sub>**) en

fonction du temps est suivie par la pesée des billes à des intervalles de temps différents jusqu'à obtention d'une masses constante, indiquant l'évaporation de l'eau contenue dans les billes.

#### II.4.3.2. Taux d'humidité à 105°C

Les billes sèches contiennent encore un pourcentage non négligeable d'eau. Pour déterminer le taux d'humidité ( $TH_{105^{\circ}C}$ ), les billes séchées à l'air libre, sont ensuite séchées dans une étuve à 105°C jusqu'à poids constant.

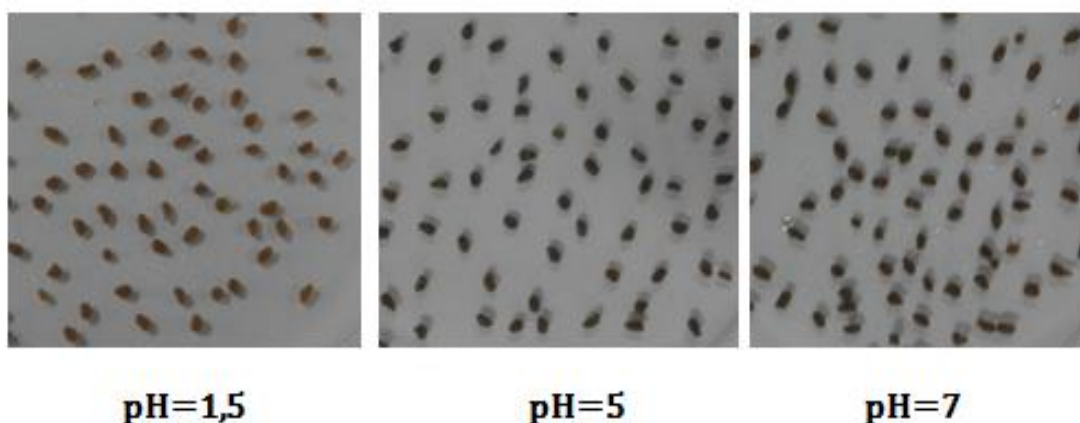
Le protocole expérimental de la densité réelle et apparente est décrit en annexe. Les résultats obtenus sont reportés dans le **tableau II-14**.

**Tableau II-14** : Paramètres physiques des billes sèches (*DSEAV/CA*).

Billes sèches	Densité réelle	Densité apparente	Diamètre (mm)	Taux d'humidité à l'air libre $TH_{air\ libre} (\%)$	Taux d'humidité à 105 °C $TH_{105^{\circ}C} (\%)$
<i>DSEAV/CA</i>	0,279	0,610	1,98	94,45	15,73

#### II.4.4. Effet du pH sur la stabilité des billes

Avant d'entreprendre l'étude des propriétés de biosorption des billes vis-vis du cadmium, il est important d'examiner l'effet du pH sur la stabilité des billes. De ce fait, des essais ont été réalisés en introduisant 0,2 g de billes dans des solutions ajustées à des pH de 1, 5, 7 et 12 par ajout de  $HNO_3$  ou de  $NaOH$ . L'ensemble est agité pendant environ 72 h.



**Fig. II.14.** Evolution de la taille des billes biocomposite en fonction du pH.

Dans le domaine de pH de 1,5 à 7, les billes ne semblent pas être détériorées, mais leur taille varie avec le pH (**Figure II.14**). En milieu acide, la taille des billes diminue alors qu'elle augmente en milieu basique.

Cette diminution en milieu acide s'explique par la protonation des fonctions carboxylate en milieu acide. Ainsi, les répulsions électrostatiques entre les chaînes d'alginate dues aux fonctions carboxylate diminuent induisant une diminution de la taille des billes qui sont devenues des billes d'acide alginique. Dans ce cas, ce sont des liaisons hydrogène-hydrogène entre les chaînes de polymère qui assurent la cohésion des billes.

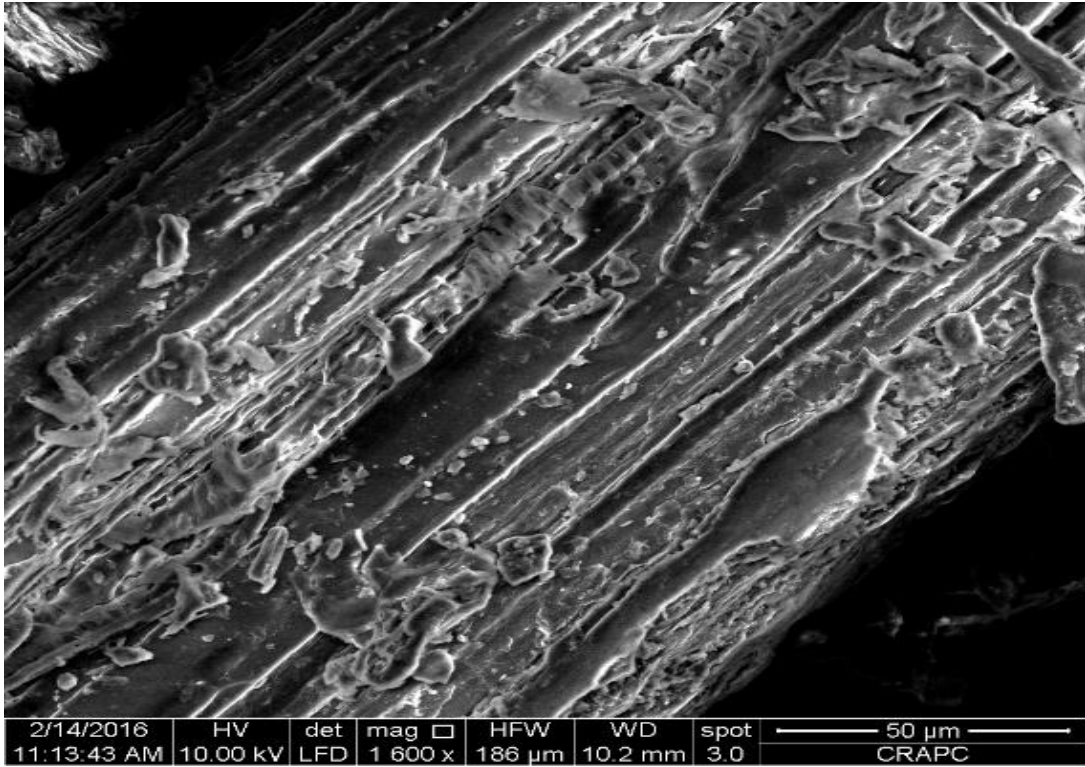
Par contre, selon la littérature, pour des valeurs de pH supérieures à 8, il se produit un échange ionique entre les ions  $\text{Ca}^{2+}$ , contre-ions des fonctions carboxylate des billes, et les ions  $\text{Na}^+$  apportés par la base ajoutée [Lim et Wan, 1997 ; Bajpai et Sharma, 2004]. Dans ce cas, les chaînes d'alginate sont moins maintenues avec les ions calcium, ce qui explique le gonflement des billes en milieu basique et l'augmentation de leur taille. En présence d'un excès important (pH= 12) d'ions  $\text{Na}^+$ , le réseau s'effondre.

#### II.4.5. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

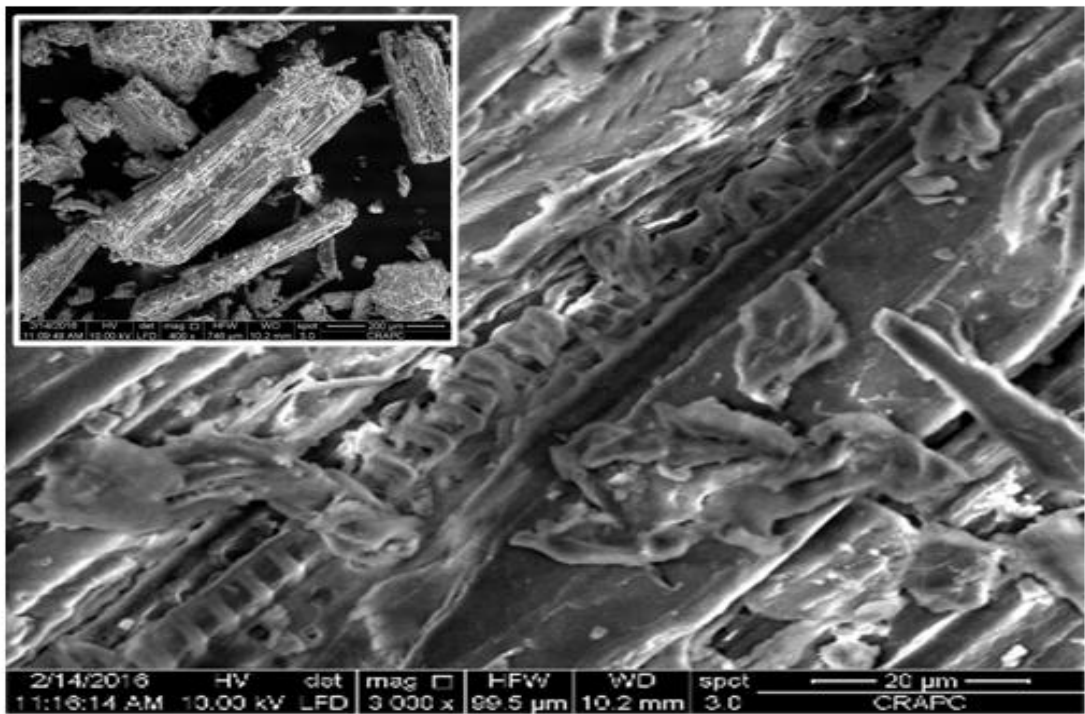
Dans le but d'apprécier et de préciser la structure apparente de la surface des billes une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de la biomasse, des billes d'alginate et du biocomposite (*DSEAV/AC*) a été effectuée à l'aide d'un appareil de type Quanta 250 à filament de tungstène (compagnie FEI) permettant à des agrandissements jusqu'à plus de 1000000 fois. Les micrographes obtenus sont représentés sur les figures II.15, II.16 et II.17. Les micrographes de la biomasse (Figure II.15) montrent une structure assez compacte, une rugosité assez importante et la présence de débris filamenteux.

Quant aux micrographes des billes d'alginate séchées à l'air (figure II.16), ils révèlent que ces dernières présentent une surface relativement lisse et régulière comportant des stries et que la structure est homogène.

Les micrographes du biocomposite (billes *DSEAV/AC*) (figure II.17) montrent que la surface de ce dernier diffère de celle des billes d'alginate. Nous observons également une surface irrégulière et rugueuse comportant des cavités et des particules liées à la présence de la biomasse de taille micrométrique (200  $\mu\text{m}$ ) dans les billes. La biomasse semble dispersée dans le réseau d'alginate de façon aléatoire. Cette différence de texture montre bien que la biomasse a été encapsulée dans l'alginate de sodium en modifiant la structure externe des billes d'alginate. Un aspect similaire a été observé par Jodra et al., (2003) pour des billes d'alginate encapsulant du charbon actif.

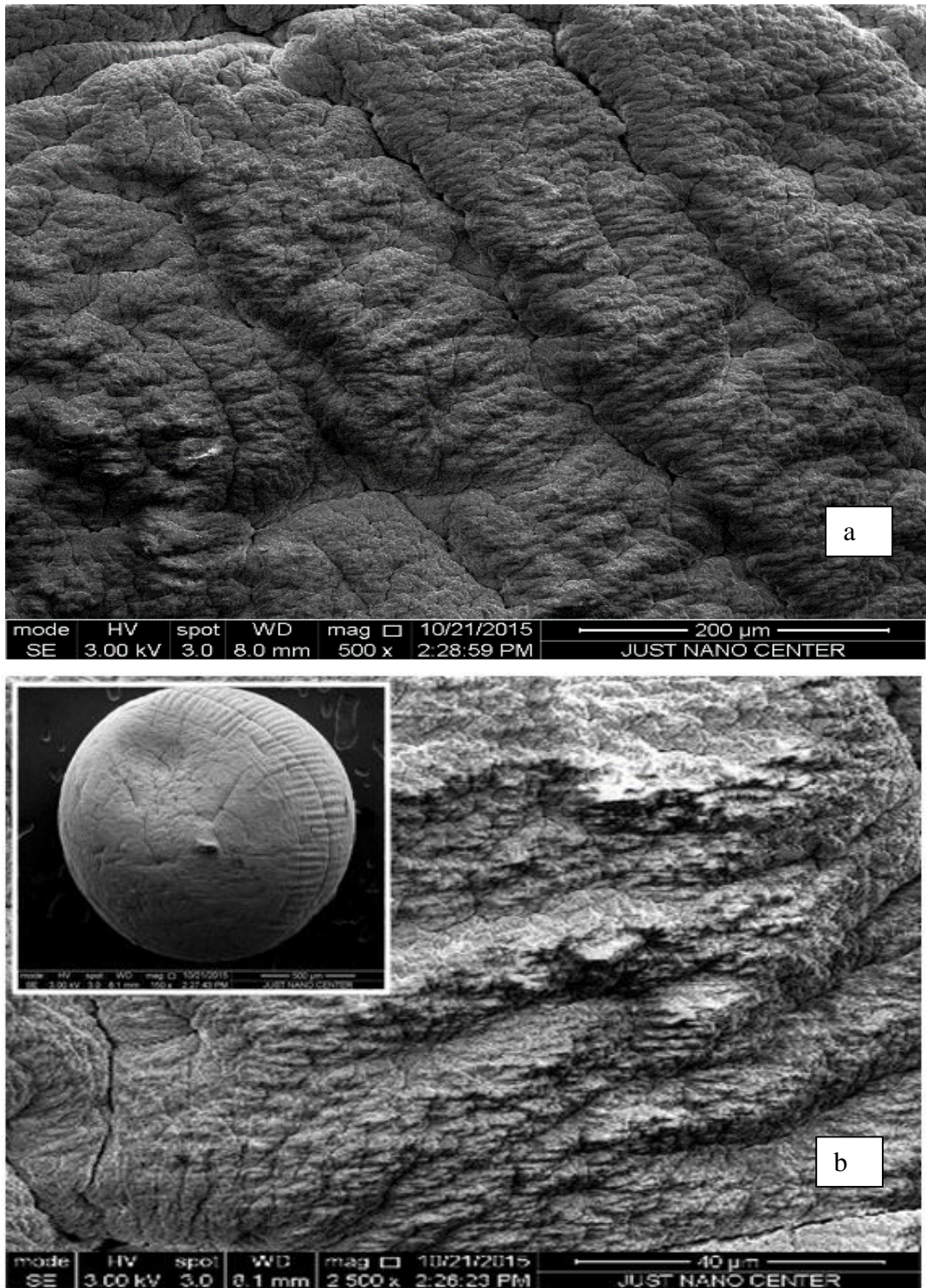


a



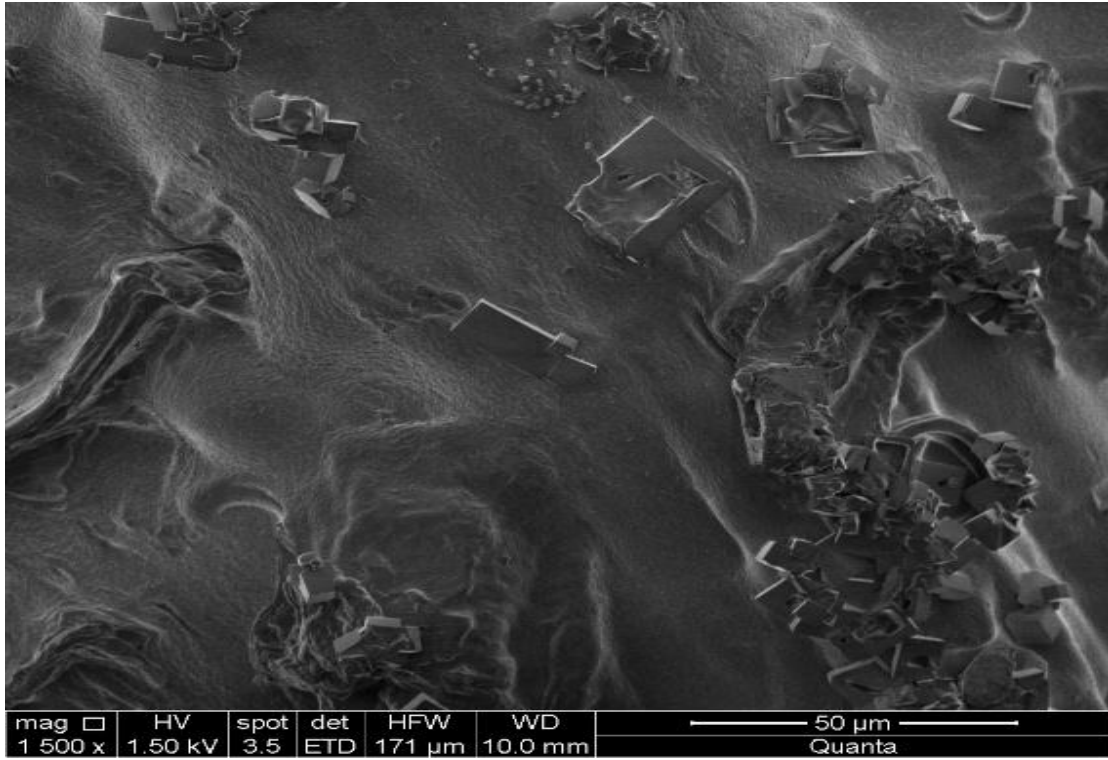
b

**Fig. II.15.** Micrographes de la biomasse *DSEAV*,  
(a) Agrandissement 1600x, (b) Agrandissement 3000x.



**Fig. II.16.** Micrographes des billes sèches AC,  
 (a) Agrandissement 500x, (b) Agrandissement 2500x.

a



b

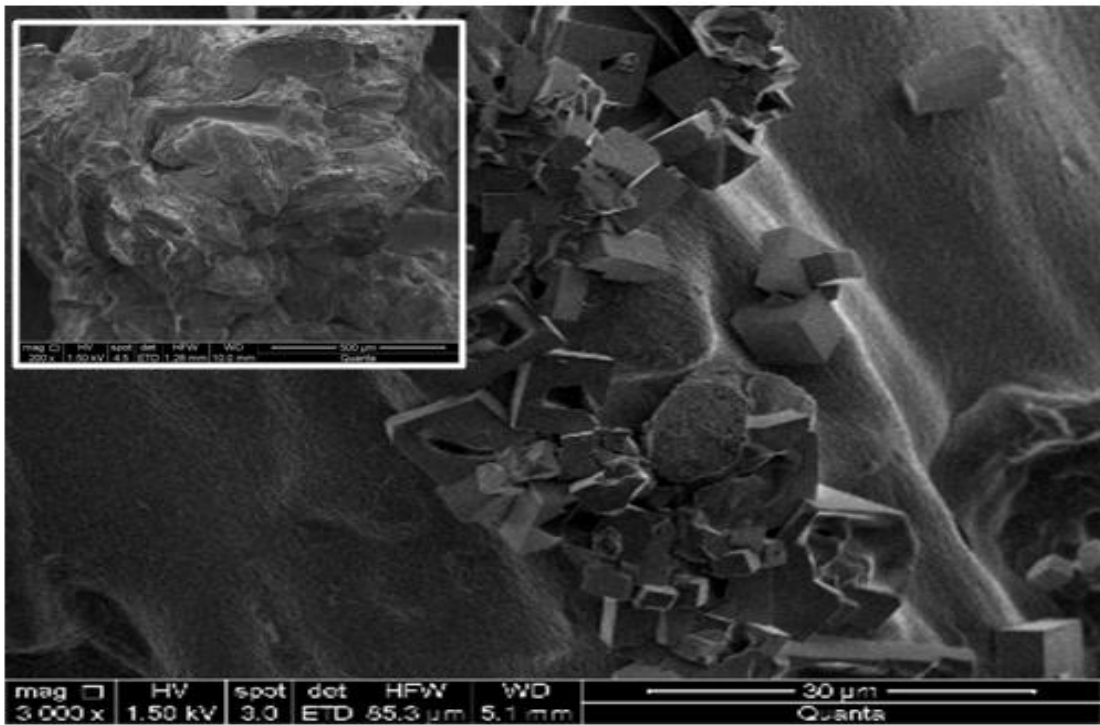


Fig. II.17. Micrographes des billes sèches *DSEAV/AC*,  
(a) Agrandissement 1500x, (b) Agrandissement 3000x.

#### II.4.6. Analyse chimique élémentaire (FRX)

L'analyse chimique élémentaire est une méthode qui permet d'évaluer la composition des échantillons en termes de pourcentage d'oxydes. Dans cette étude, elle a été effectuée pour la biomasse (*DSEAV*) et le biocomposite élaboré (*DSEAV/AC*) à l'aide d'un analyseur de type (ZSX Primus II). Les résultats obtenus regroupés dans le **tableau II-15**, montrent dans le cas de la biomasse une prédominance en CO<sub>2</sub>. Les taux des autres oxydes relativement faibles (Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>O) ou à l'état de traces (MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, ZnO et SrO), confirment la nature organique et basique de la biomasse. En outre, l'analyse du biocomposite montre une prédominance du CO<sub>2</sub> et l'apparition du bore qui provient de l'alginate de sodium.

**Tableau II-15** : Analyse élémentaire de la biomasse (*DSEAV*) et du biocomposite *DSEAV/AC*.

Éléments	<i>DSEAV</i> (%)	<i>DSEAV/AC</i> (%)
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	30,4397
CO <sub>2</sub>	95,1319	59,1058
Na <sub>2</sub> O	1,6831	2,6195
MgO	0,1493	0,0291
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0296	0,0168
SiO <sub>2</sub>	0,0793	0,0428
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2596	0,0748
SO <sub>3</sub>	0,1389	0,1517
K <sub>2</sub> O	0,049	0,007
CaO	1,7315	3,8206
MnO	0,0019	0,0018
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0162	0,0057
CuO	0,0006	0,0003
ZnO	0,0032	0,0006
SrO	0,0036	0,001
<b>Total</b>	<b>99,2777</b>	<b>96,3172</b>

#### II.4.7. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/DTG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Afin de connaître le comportement de la biomasse (*DSEAV*), les billes d'alginate de calcium purs (*AC*) et les billes biocomposites (*DSEAV/AC*) sous l'effet de la température

(température de désorption d'eau, déshydratation, température de dégradation et stabilité thermique) mais aussi les réactions de changement d'état (fusion, cristallisation), l'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/DTG) ainsi que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées simultanément à l'aide d'un analyseur de type SDT Q600 de TA Instruments. Les thermogrammes (Figures II.18, II.19 et II.20) sont obtenus en appliquant un chauffage de la température ambiante jusqu'à 800 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C par minute.

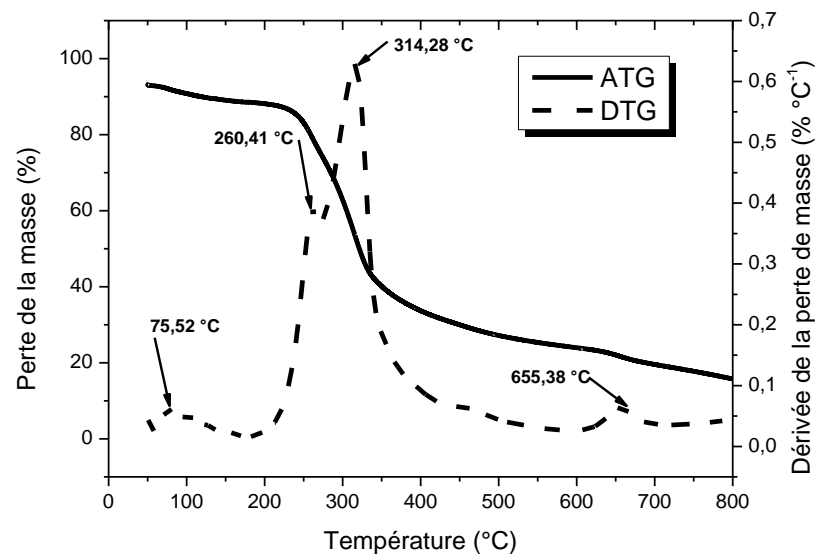


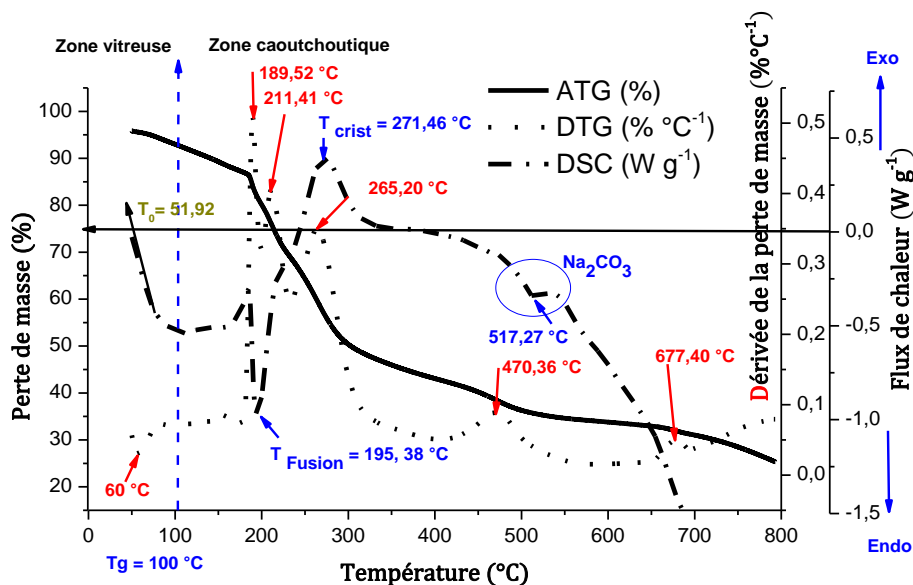
Fig. II.18. Thermogramme (ATG-DTG) de la biomasse (*DAEAV*).

L'évolution typique de la masse de la biomasse *DSEAV* en fonction du niveau de température, permet de visualiser et de découpler différentes phases (Figures II.18) :

- ✓ Phase de séchage ( $55 < T < 180^{\circ}\text{C}$ ) au cours de laquelle l'humidité résiduelle est évacuée, elle correspond à une perte de masse de 99,94% ( $m_1$ ) et  $T_1=77,99^{\circ}\text{C}$ .
- ✓ Dégradation des hémicelluloses ( $209,50 < T < 300^{\circ}\text{C}$ ), composés les plus instables thermiquement
- ✓ Dégradation des celluloses ( $271,20 < T < 438,67^{\circ}\text{C}$ )
- ✓ Dégradation de la lignine ( $613,80 < T < 700,39^{\circ}\text{C}$ ), correspondant à une perte de masse de 21,54% ( $m_2$ ) à une température de 655,38°C.
- ✓ Fin de la dégradation à  $T \approx 700,39^{\circ}\text{C}$ .

Il ressort du thermogramme **ATG/DTG** des billes de l'alginate de calcium (**Figures II.19**), que la dégradation se fait en six étapes. La première située entre 48,43°C - 100°C est attribuée à la désorption d'eau physiquement absorbée, la deuxième entre 200°C - 297,65°C, est due à l'élimination de l'eau structurale (réactions de déshydratation), la troisième et la quatrième situées respectivement entre 200,15 - 234,55 °C et 234,55 - 300 °C sont proportionnelles à la dépolymérisation accompagnée par la rupture des liaisons C-O et C-C dans les unités d'anneau aboutissant à la libération de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O quant aux deux dernières étapes, elles correspondent à la formation de structures polycycliques aromatiques et graphitiques carboniques.

Concernant le thermogramme **DSC** des billes d'alginate purs, il nous a permis de déterminer la température de début de dégradation  $T_0$  correspondant à 1% de perte de masse et celle correspondant à une perte maximale de masse  $T_{max}$ . Les valeurs obtenues sont égales respectivement à 51,92 et 517,27 °C. Nous observons également un premier palier correspondant à une transition vitreuse, un pic endothermique attribué à l'étape de fusion, un pic exothermique à 271,46°C relatif à l'étape de cristallisation et un autre pic endothermique à 517,27 °C lié à une étape supplémentaire dans la dégradation thermique des alginates. Selon **Ely et al., (2009)**, cette dégradation conduit à la formation de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



**Fig. II.19.** Thermogrammes ATG, DTG et DSC des billes d'alginate de calcium (**AC**).

A partir de la **figure II.20**, nous observons que l'encapsulation de la biomasse (**DSEAV**) avec l'alginate augmente la stabilité thermique des billes. Ceci peut être attribué à la haute

stabilité thermique de la biomasse et à la bonne combinaison entre les particules de la biomasse et la matrice polymérique [Abranyi A et al, 2006].

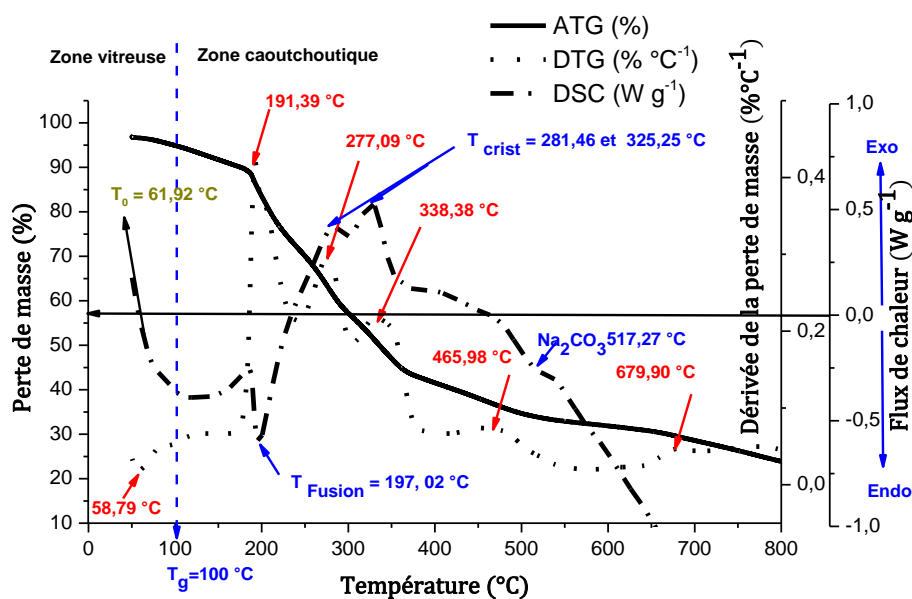
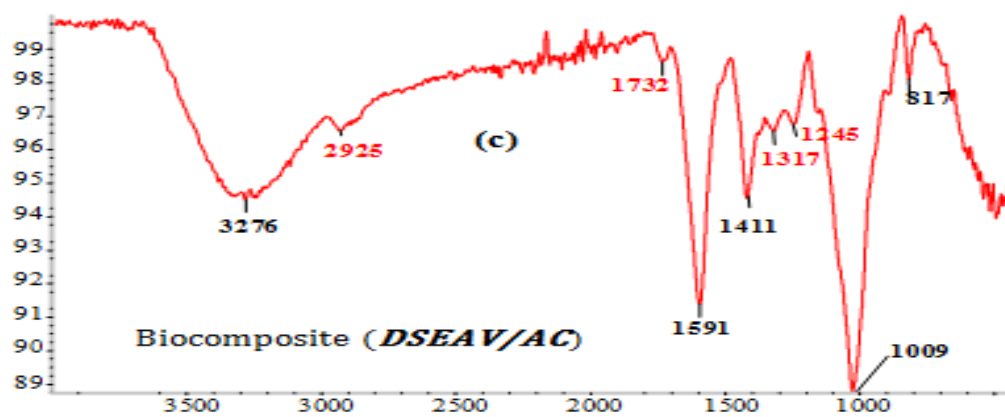
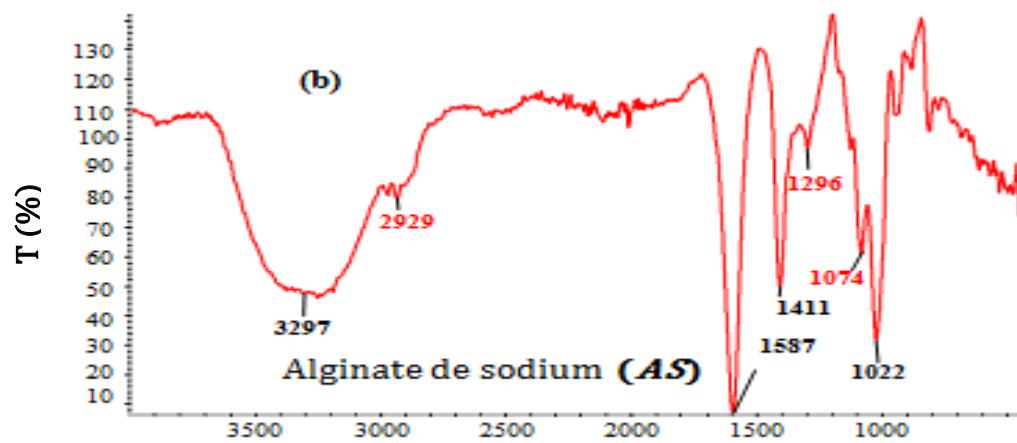
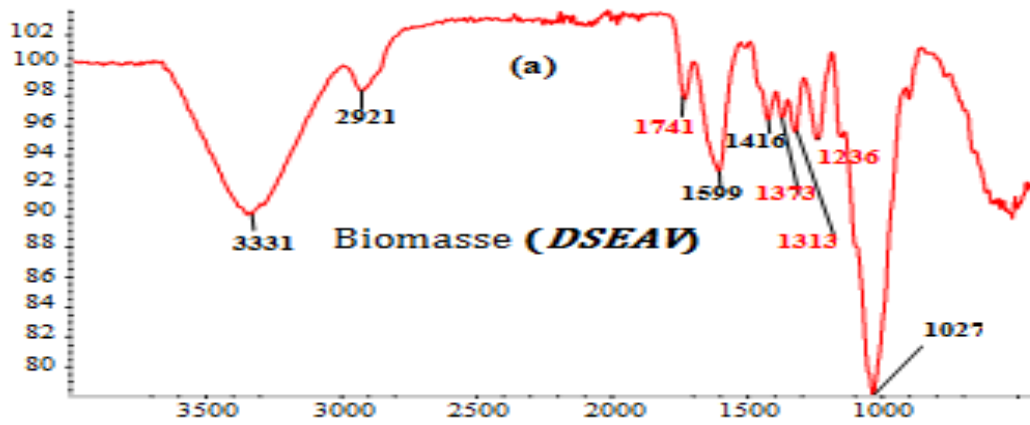


Fig. II.20. Thermogrammes ATG, DTG et DSC des billes biocomposites (*DSEAV/CA*).

#### II.4.8. Analyse par la spectroscopie infrarouge (ATR)

Dans le but d'identifier les principaux groupements fonctionnels de la surface de la biomasse (*DSEAV*), de l'alginate de sodium (*AS*) et du biocomposite (*DSEAV/AC*), une analyse par spectrophotométrie ATR a été réalisée à l'aide d'un appareil de type Brucker Alpha, sur une gamme de 4000 cm<sup>-1</sup> à 500 cm<sup>-1</sup>. Les spectres obtenus pour les trois biomatériaux sont présentés sur la figure II.21.

Le spectre de la biomasse (Figure II.21a) montre un large pic à 3331 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation du groupement OH des alcools secondaires. Deux faibles bandes, l'une à 2921 cm<sup>-1</sup> et l'autre à 1741 cm<sup>-1</sup> correspondent à la vibration asymétrique du groupement C-H des alcanes et à la vibration du groupement C=O des cétones, respectivement. Les deux bandes à 1599 cm<sup>-1</sup> et 1416 cm<sup>-1</sup> sont spécifiques du groupement C=C des aromatiques. Les deux faibles bandes à 1373 cm<sup>-1</sup> et 1313 cm<sup>-1</sup> sont spécifiques des groupements C-H et =C-O -C et φ-O -C des alcanes et des éthers, respectivement. Une faible bande à 1236 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration asymétrique du groupement OH des alcools secondaires. Une forte bande à 1027 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration du groupement C-O des éthers.



Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)

**Fig. II.21.** Spectres ATR de, (a) Biomasse (*DSEAV*), Alginate de sodium (*AS*) et (c) Biocomposite (*DSEAV/AC*).

Le spectre infrarouge de l'alginate de sodium (**figure II.21b**), met en évidence plusieurs bandes caractéristiques. Une bande large et forte à  $3297\text{ cm}^{-1}$  due à la vibration d'élongation du groupement OH des alcools secondaires caractéristiques des polysaccharides naturels et une faible bande à  $2929\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration asymétrique du groupement C-H des alcanes. Deux bandes, l'une de forte vibration d'élongation ( $1587\text{ cm}^{-1}$ ) et l'autre de faible vibration d'élongation ( $1411\text{ cm}^{-1}$ ) sont spécifiques des vibrations d'élongation du groupement C=O des carboxyles. Une bande à  $1296\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation du groupement OH des alcools et une autre à  $1074\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation du groupement C-O des alcools secondaire. Une bande à  $1022\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation du groupement C-O des éthers (des acides uronique G et M). Les différents groupements fonctionnels ont été confirmés par l'étude réalisée par **Papageorgiou et al., (2010)** portant sur l'analyse de l'acide alginique dans sa forme complexée par divers cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) par FTIR. Les bandes à  $1587\text{ cm}^{-1}$  et  $1411\text{ cm}^{-1}$  sont celles qui caractérisent le mieux l'alginate de sodium [**Gacesa, 1988 ; Nayak et al., 2012**]. La région aux alentours des ces deux bandes marque donc l'empreinte digitale de l'alginate de sodium.

Le spectre du biocomposite (**figure II.21c**) fait apparaître l'ensemble des bandes caractérisant la biomasse et l'alginate de sodium. Nous notons ainsi un décalage de la bande OH vers les nombres d'ondes inférieurs ( $3276\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui justifie l'action de combinaison entre l'alginate de calcium et la biomasse (*DSEAV*). Cette observation confirme que la biomasse a été immobilisée avec succès dans l'alginate de sodium.

## CONCLUSION

La méthode de synthèse par extrusion adoptée selon un protocole décrit dans la littérature a été utilisée pour préparer les billes biocomposites. Cette méthode simple et rapide facilitera le passage à une plus grande échelle pour la production des billes dont la formulation est maintenant tout à fait contrôlée. L'application du plan d'expériences moyennant un plan factoriel à deux niveaux à trois paramètres, nous a permis de déterminer les conditions expérimentales optimales de la préparation du biocomposite. Les conditions conduisant à une

biosorption maximale du cadmium sont obtenues avec une concentration en alginate de sodium, en biomasse et en CaCl<sub>2</sub> égales à 4,34, 2,5 et 1,99 (% m/v) respectivement. Il ressort des résultats de l'étude des propriétés physico-chimiques et structurales du biocomposite que les billes sont relativement sphériques et que leur diamètre varie avec la concentration en alginate de sodium.

L'encapsulation du déchet (*DSEAV*) est totale (100 %), il ne reste donc pas de déchets liés à la présence des particules dans l'environnement. En outre, l'observation par microscopie électronique à balayage des billes d'alginate a montré une surface lisse avec quelques stries et une structure homogène avec une surface partiellement régulière, par contre pour les billes de biocomposite une surface irrégulière et rugueuse comportant des cavités liées à la présence de la biomasse de taille micrométrique (200 µm) a été observée. Les résultats de l'analyse élémentaire confirment la nature organique et basique de la biomasse, quant à ceux de l'analyse thermique, ils montrent que l'encapsulation de *DSEAV* avec l'alginate augmente la stabilité thermique des billes. L'analyse infra rouge confirme la combinaison entre les deux biomatériaux encapsulés à savoir la biomasse et l'alginate.

Le prochain chapitre, sera consacré à l'étude expérimentale mettant à profit les propriétés de ce biocomposite, dans l'application d'un procédé de dépollution d'une eau contaminée par une substance inorganique (Cadmium), par biosorption en l'absence et en présence des ultrasons.

**CHAPITRE III :**

**ETUDE ET MODELISATION DE LA  
BIOSORPTION DU CADMIUM PAR LE  
BIOCOMPOSITE ELABORE EN L'ABSENCE ET EN  
PRESENCE DES ULTRASONS**

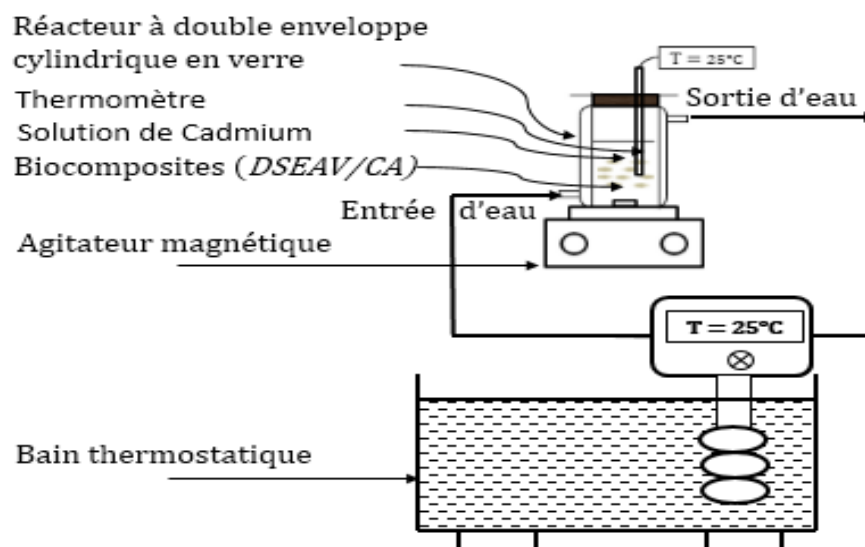
La biosorption des métaux lourds présents dans les eaux apparaît comme une technique émergente qui a suscité un intérêt particulier des chercheurs ces dernières décennies, particulièrement si le biosorbant en question est biodégradable. Dans cette étude, nous nous sommes proposés de mettre en œuvre un procédé de faible coût utilisant comme biosorbant un biocomposite : déchet solide d'extraction d'*Ammi Visnaga* /alginate de sodium. Le cadmium a été choisi comme un métal lourd modèle.

Les objectifs fondamentaux de ce chapitre sont d'étudier la biosorption du cadmium (II) à partir de solution aqueuse par le biocomposite élaboré (*DSEAV/CA*), en présence d'ultrasons à basse fréquence et d'examiner l'influence des irradiations ultrasonores sur les cinétiques et les isothermes de biosorption.

### **III. 1. MATERIELS ET METHODES**

#### **III. 1.1. Dispositif expérimental en l'absence des ultrasons**

Les essais de biosorption ont été réalisés dans un réacteur fermé, agité, à double paroi de capacité de 250 ml et thermostaté à l'aide d'un bain de type : thermostat thermomix 1441 ; max 150 °C (**Figure III.1**).



**Fig. III.1.** Dispositif expérimental en l'absence des ultrasons.

L'agitation est réalisée grâce à un agitateur magnétique (VELP scientifica), quant à la température, elle est mesurée à l'aide d'un thermomètre.

### III.1.2. Dispositif expérimental en présence des ultrasons

Les expériences de biosorption sont réalisées en utilisant le dispositif présenté sur la **figure III.2**, qui est constitué d'un réacteur de 250 mL à double enveloppe cylindrique en verre, permettant le refroidissement du réacteur. Le réacteur est immergé dans un bain à ultrasons (Elmasonic P) opérant à deux fréquences, 37 et 80 KHz et plusieurs puissances électriques comprises entre 30 et 100% (Sonification indirecte). Pour toutes les expériences, la détermination de l'énergie acoustique absorbée dans le réacteur est réalisée par la méthode calorimétrique [Ratoarinoro, 1995 ; Nouri et Hamdaoui, 2007].

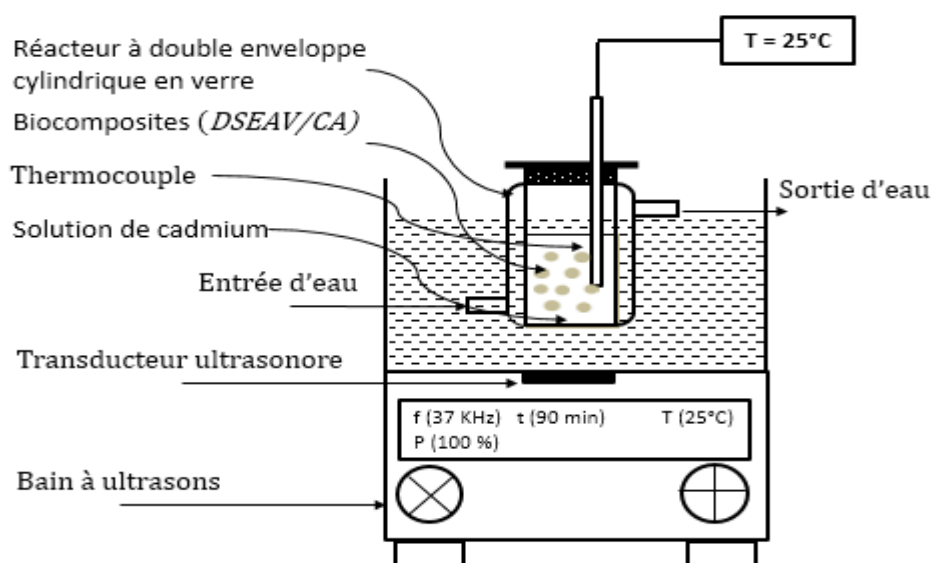


Fig. III.2. Dispositif expérimental en présence des ultrasons.

### III.1.3. Procédure expérimentale

#### III.1.3.1. Préparation des solutions de cadmium

Tous les produits chimiques employés dans ce travail sont des réactifs purs pour analyse. Toutes les solutions de cadmium sont obtenues par dilution à partir d'une solution mère préparée par dissolution sous agitation magnétique d'une masse définie de  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 112,411 \text{ g/mol}$ , pureté  $> 99 \%$ ) dans de l'eau distillée ayant un pH de 6,5 et une conductivité électrique de  $1,79 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

#### III.1.3.2 Technique analytique

Les mesures de la concentration résiduelle en cadmium sont effectuées par SAA à l'aide d'un appareil ICE série 3000 Thermo Fisher Scientific, composé d'une lampe à cathode creuse servant de source lumineuse, d'un brûleur associé à un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un photodétecteur relié à un dispositif d'acquisition des données. Un étalonnage spécifique a été effectué avant chaque série de mesures.

#### III.1.3.3. Biosorption du cadmium

Toutes les expériences ont été réalisées en régime statique (batch) suivant un même protocole expérimental. Une quantité définie de biocomposite préalablement séchée à l'air libre est mise en contact avec 100 ml d'une solution aqueuse de cadmium de concentration donnée et

agité. Les échantillons prélevés à l'aide d'une micropipette de 1mL à des temps réguliers, permettent de déterminer la concentration résiduelle en polluant. Après une filtration et une dilution adéquate les échantillons sont analysés par SAA. Chaque expérience est réalisée au minimum deux fois et les valeurs moyennes sont présentées. Un écart type maximum de  $\pm 2 \%$  a été obtenu.

La quantité de polluant biosorbé par le biocomposite a été déterminée via un bilan de matière. Le rendement d'élimination (R) et la quantité de polluant biosorbé à un instant t ( $q_t$ ) sont déterminés à partir des équations :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad III - 1$$

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \quad III - 2$$

## III.2. ETUDE DE LA BIOSORPTION DU CADMIUM

Dans cette partie, l'étude de la biosorption du cadmium (II) sur le biocomposite élaboré, est réalisée, elle comporte trois volets. La méthodologie adoptée est la suivante :

- Etude paramétrique
- Etude de l'équilibre
- Etude cinétique.

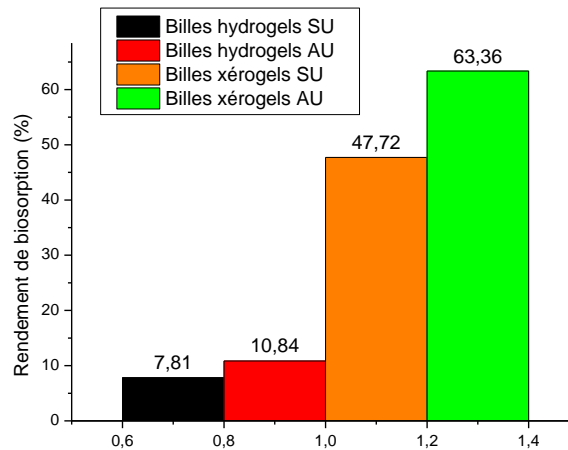
### III.2.1. Étude Paramétrique

Les essais de biosorption du cadmium (II) ont été réalisés en mode batch. Dans ce sens, une étude paramétrique a été entreprise afin de choisir le système à étudier après optimisation des paramètres d'étude tels que, le séchage des billes, le temps de contact, la fréquence et la puissance ultrasonore, la concentration initiale en cadmium, la concentration en biocomposite, la température, le pH du milieu et le mode des ultrasons (Pulse et Sweep).

#### *III.2.1.1. Effet de séchage des billes DSEAV/AC sur la biosorption du cadmium*

Après leur synthèse, les billes *DSEAV/AC* humides (appelées hydrogels en raison de l'eau qu'elles contiennent), peuvent être utilisées, soit directement, soit après séchage (appelées xérogels) à l'air libre pendant 24 h. Dans ce sens, l'effet du séchage sur la biosorption du cadmium par le biocomposite élaboré a été examiné en l'absence et en présence des irradiations ultrasonores. La **figure III.3** représente le rendement de biosorption du cadmium pour les deux types de bille.

Les essais de biosorption ont été menés selon le même protocole expérimental décrit précédemment, à une température ambiante de 25 °C, une concentration initiale en cadmium de 50 mg L<sup>-1</sup>, une masse de biocomposite de 0,2 g. Le volume de la solution à traiter est de 100 mL. La fréquence et la puissance des ultrasons ont été fixées à 37 KHz et 100 %, respectivement.

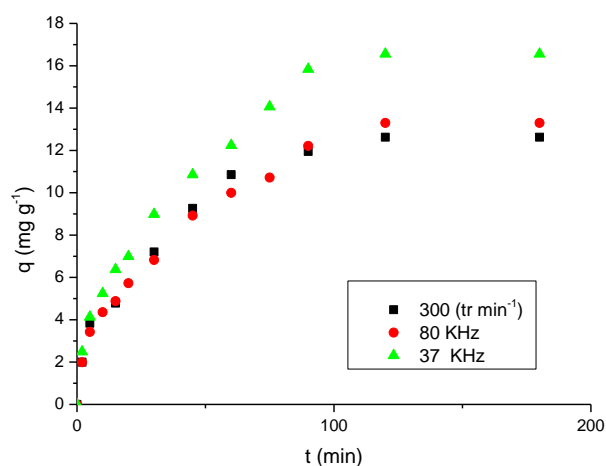


**Fig. III. 3.** Effet du séchage sur la biosorption de cadmium par le *DSEAV/CA* en l'absence et en présence des ultrasons ( $f = 37$  KHz ;  $P = 100$  % ou (30,47 W) ;  $v_{ag} = 300$  tr min<sup>-1</sup> ;  $pH = 5,2$  ;  $T = 25$  °C ;  $C_{0\text{Cd(II)}} = 50$  mg L<sup>-1</sup> ;  $m = 0,2$  g et  $V = 100$  mL).

Malgré la restructuration importante des billes suite au séchage, avec une diminution notable du diamètre, Les rendements de biosorption en présence de billes sèches sont nettement plus importants comparés à ceux obtenus en présence de billes humides et ce en l'absence et en présence des ultrasons. Ceci peut être dû au gonflement en solution de la matrice flexible des billes, ce qui la rend plus lâche et plus poreuse que la matrice des billes humides. Les billes xérogels ont été choisies pour la suite de tous les essais expérimentaux.

#### *III.2.1.2. Effet du temps de contact en l'absence et en présence des ultrasons*

Il apparaît des cinétiques de biosorption du cadmium, présentées sur la **figure III.4**, que l'efficacité de la biosorption augmente progressivement avec le temps de contact jusqu'à ce qu'on atteigne une quantité biosorbée constante. Le **tableau III-1** regroupe les valeurs correspondantes aux temps nécessaires pour atteindre l'équilibre en l'absence et en présence des ultrasons à 300 tr min<sup>-1</sup>, 80KHz et 37 KHz, respectivement.



**Fig. III.4.** Effet du temps de contact sur la biosorption de cadmium par le *DSEAV/CA* en l'absence et en présence des ultrasons ( $f = 37$  et  $80$  KHz ;  $P = 100$  % ;  $v_{ag} = 300$  tr  $\text{min}^{-1}$  ;  $\text{pH} = 5,2$  ;  $T = 25$  °C ;  $C_{0 \text{ Cd (II)}} = 50$  mg  $\text{L}^{-1}$  ;  $m = 0,2$  g et  $V = 100$  mL).

**Tableau III-1 :** Temps et pourcentage de la biosorption à l'équilibre en l'absence et en présence des ultrasons.

Paramètres	$t_e$ (min)	$q_e$ (mg $\text{g}^{-1}$ )	R (%)
Agitation	90	11,93	47,72
Ultrasons 80 KHz	120	13,3	53,20
Ultrasons 37 KHz	90	15,84	63,36

Pour tous les cas étudiés, le rendement de biosorption atteint est de 47,72, 53,20 et 63,36% en l'absence et en présence des ultrasons à 80 et 37 KHz, respectivement. En outre, en présence des ultrasons nous notons que le temps d'équilibre est de 120 pour une fréquence de 80 KHz alors qu'il n'est que de 90 min pour une fréquence de 37 KHz.

Ainsi le classement du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre  $t_e$  et du pourcentage de biosorption en l'absence et en présence des ultrasons est donné comme suit :

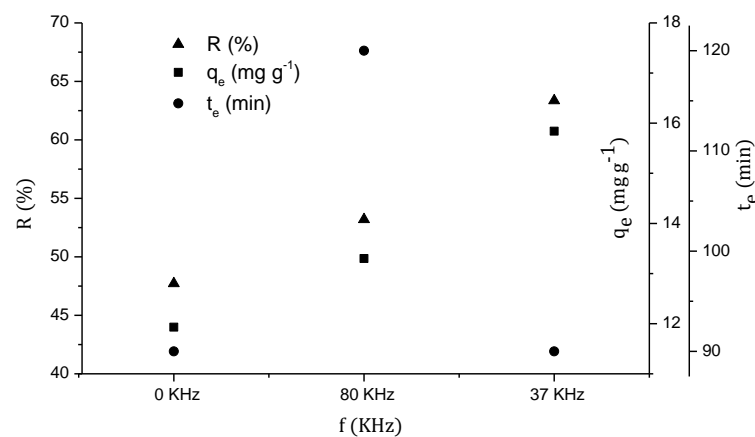
- ☒ Ultrasons 37 KHz = Agitation < Ultrasons 80 KHz
- ☒ Ultrasons 37 KHz > Ultrasons 80 KHz > Agitation

Nous constatons que la biosorption du cadmium sur le *DSEAV/CA* en l'absence et en présence des ultrasons est rapide, l'équilibre est atteint au bout de 90 minutes. [Mata et al., 2009] ont montré que l'équilibre de biosorption du cadmium en solution sur des xérogels d'alginate de calcium et vesiculosus *Fucus* est atteint après 480 minutes. L'étude menée par [Roh et al., 2015] a révélé qu'un temps d'équilibre de l'ordre de 240 minutes est atteint lors de la biosorption de

cadmium sur les billes sèches de biochar-alginate. En outre, les travaux effectués avec des billes *Chryseomonasluteola* (TEM05) immobilisées dans l'alginate ont montré que le rendement maximal de biosorption du cadmium est obtenu après une heure de contact [Ozdemir et al, 2005]. Il s'avère que le temps d'équilibre obtenu lors de cette étude est plus court comparativement à ceux obtenus par de nombreux chercheurs suggérant l'efficacité du biosorbant élaboré.

### III.2.1.3. Effet de la fréquence ultrasonore

L'effet de la fréquence sur la biosorption du cadmium par le biocomposite élaboré a été étudié en présence des irradiations ultrasonores en examinant deux fréquences 37 et 80 KHz à une puissance électrique de 100% (30,47 W) et en l'absence des ultrasons correspondant à une simple agitation (300 tr min<sup>-1</sup>).



**Fig. III.5.** Effet de la fréquence ultrasonore sur la biosorption du cadmium par le *DSEAV/CA* ( $f = 80$  et  $37$  KHz ;  $P = 100\%$  ;  $v_a = 300$  tr min<sup>-1</sup> ;  $pH = 5,2$  ;  $T = 25$  °C ;  $C_0 = 50$  mg L<sup>-1</sup> ;  $m = 0,2$  g et  $V = 100$  mL).

D'après la **figure III.5**, nous observons qu'en présence du champ ultrasonore et pour des fréquences acoustiques de 80 et de 37 KHz, la quantité biosorbée et le rendement de la biosorption sont plus élevées que celles obtenues en l'absence des ultrasons. Cette amélioration peut être expliquée par la formation des bulles de cavitation à proximité de la surface du biocomposite.

En effet, les bulles de cavitation, agissant comme des transformateurs d'énergie, croissent pendant plusieurs cycles acoustiques jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille critique, puis elles implosent durant une fraction de cycle et une importante énergie est libérée. Lorsqu'une bulle implose près d'une surface solide, dont la taille est beaucoup plus importante que celle de la bulle, la cavitation symétrique est gênée et l'implosion se produit asymétriquement. Au moment

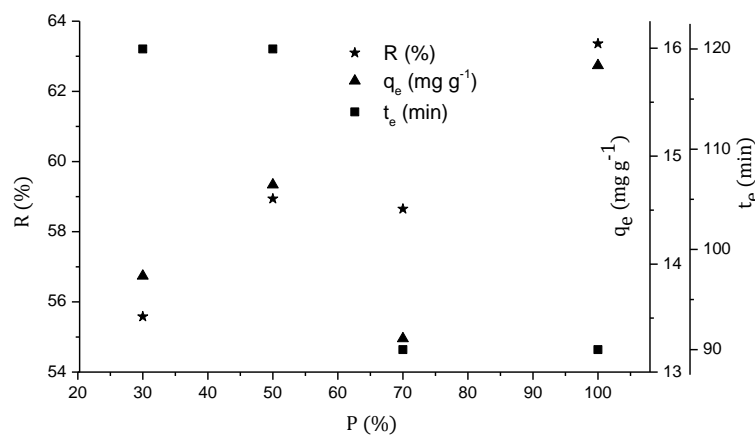
de l'implosion de la bulle, des secteurs localisés de températures et de pression très élevées sont générés dans la solution, ce qui provoque une légère élévation de la température du système et engendre la formation de microjets de grande vitesse [Mason et Peters, 2002 ; Stricker, 2013]. De plus, des ondes de chocs sont également produites au moment de l'implosion, ce qui offre des possibilités de créer une turbulence microscopique dans la couche limite entourant les particules de biocomposite, augmentant ainsi la vitesse de transfert de matière à proximité de la surface du biosorbant. Aussi, les événements de cavitation engendrent une microagitation acoustique (microstreaming) ou la formation de micro-tourbillons qui augmentent le transfert de matière et de chaleur à l'interface solide-liquide et dans les pores. Par conséquent, les ondes ultrasonores pourraient produire non seulement des microjets de grande vitesse mais également des ondes de chocs de haute pression et une microagitation par la formation de tourbillons acoustiques. Ceci améliore la biosorption suite à l'intensification des phénomènes de transfert de matière à travers la couche limite aussi bien que dans les pores. D'autre part, l'agitation acoustique, qui est le mouvement du liquide induit par l'onde ultrasonore, augmente et améliore le transfert de matière dans la solution et dans la couche limite.

La quantité de cadmium biosorbée par le biocomposite élaboré diminue avec l'augmentation de la fréquence ultrasonore de 37 à 80 KHz (**Figure III .5**). Ceci peut être attribué au fait que pour une fréquence de 80 KHz le diamètre moyen des bulles de cavitation diminue, entraînant ainsi une diminution de la pression maximale atteinte lors de l'implosion et par conséquent une diminution de la violence de la cavitation [Laborde et al, 1998]. Nous pouvons conclure qu'une fréquence inférieure est préconisée car la bulle a plus de temps pour se développer, produisant un effondrement plus violent. Cependant, au-dessous d'une certaine fréquence (<20 KHz), la durée plus longue de l'expansion donne à la bulle de cavitation le temps de se refroidir et la pression intérieure augmente l'occlusion de vapeur d'eau ce qui diminue la profondeur de pénétration de l'onde dans le volume soniqué. De plus, au-dessus d'une certaine fréquence (>40 KHz), [Stricker, 2013] la durée très courte de l'effondrement de la bulle diminue la température, la pression ultime ainsi que les ondes de choc associées. De ce fait, il y a une fréquence acoustique optimale, qui peut être appliquée pendant l'irradiation ultrasonore dans l'objectif d'obtenir des capacités de biosorption maximales. Une fréquence de 37 KHz qui est comprise entre 20 et 40KHz a été choisie pour la suite de tous les essais expérimentaux.<sup>3</sup>

#### *III.2.1.4. Effet de la puissance ultrasonore*

Dans le but de déterminer la puissance ultrasonore requise pour une biosorption maximale, nous avons fait varier ce paramètre de 30 à 100 %, la fréquence est maintenue

constante à 37 KHz. Les résultats des expériences de biosorption présentés sur la **figure III.6** montrent que la quantité du cadmium biosorbée croît avec l'intensité des ultrasons, dû au fait qu'aux intensités élevées plus d'événement de cavitation se produisent et par conséquent plus d'ions sont biosorbés. En effet, le nombre d'événement de cavitation, l'intensité des microjets de grande vitesse et les ondes de choc de haute pression produits par la cavitation acoustique, dépendent essentiellement de la puissance délivrée (fournie) au système. Plus la puissance acoustique est élevée, plus l'intensité du champ ultrasonore est grande, ce qui entraîne une hausse du transfert de matière, et une augmentation de la quantité biosorbée.



**Fig. III.6.** Effet de la puissance ultrasonore sur la biosorption de cadmium par le *DSEAV/CA* ( $f = 37$  KHz ;  $P = 30, 50, 70$  et  $100$  % ;  $pH = 5,2$  ;  $T = 25$  °C ;  $C_{0\text{ Cd (II)}} = 50$  mg L<sup>-1</sup> ;  $m = 0,2$  g et  $V = 100$  mL).

En outre une diminution du temps d'équilibre est observée avec la hausse de la puissance, suggérant que la biosorption du cadmium par le *DSEAV/CA* dépend de l'intensité du champ ultrasonore. Une puissance de 100 % a été choisie pour la suite des expériences.

La détermination de la quantité d'énergie ultrasonore dissipée dans le milieu de la puissance maximale (100%) est réalisée à l'aide de la méthode calorimétrique globale. Elle consiste à mesurer l'échauffement global de la solution (eau distillée ou eau distillée + biocomposites) pour déterminer l'énergie dissipée dans le milieu et estimer la puissance acoustique globale reçue. Un thermocouple plongé dans la solution permet de suivre l'évolution de la température en fonction du temps. Le volume d'eau distillée (100 mL) est le même que celui utilisé lors des essais de biosorption. La double enveloppe du réacteur est vidée pour minimiser les échanges de chaleur avec l'extérieur. L'évolution de la température en fonction du temps est enregistrée pendant 5 minutes avec une puissance électrique fixe de 100 %. La puissance thermique dissipée est calculée à partir de la pente à l'origine de la courbe  $T = f(t)$ . Les

puissances thermiques dissipées en l'absence et en présence du biocomposite sont regroupées dans le **tableau III-2**.

**Tableau III-2** : La puissance thermique dissipée en l'absence et en présence du *DSEAV/CA* pour une fréquence de 37 KHz et une puissance électrique de 100 %.

Puissance électrique (%)	Puissance thermique dissipée (W)	
	Eau distillée	(Eau distillée/ <i>DSEAV/CA</i> )
100	70,25	30,47

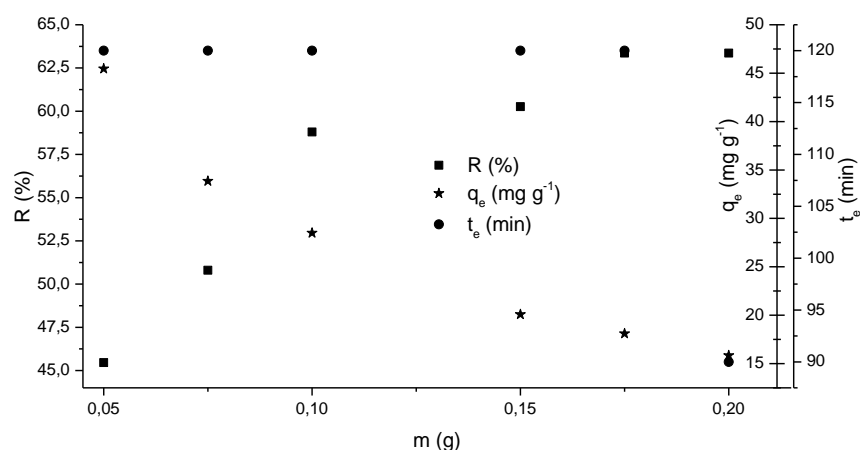
Nous notons que pour une puissance électrique de 100 %, La puissance acoustique mesurée en présence du biocomposite est inférieure à celle déterminée en l'absence du biomatériau, indiquant que le biocomposite peut absorber l'énergie ultrasonore conduisant à une amélioration du processus de biosorption du cadmium. En effet, des phénomènes de transfert de matière par la microagitation acoustique, les ondes de chocs, les microjets, les effets thermiques des ultrasons aussi bien que l'absorption d'énergie par le biocomposite peuvent-être responsables de cet accroissement et ce à forte intensité du champ ultrasonore (30,47 W).

#### *III.2.1.5. Effet de la masse du biocomposite*

L'influence de la masse du biocomposite sur la biosorption du cadmium en présence d'ultrasons a été étudiée pour des masses variant de 0,05 à 0,2 g. Le volume de la solution, la concentration initiale en cadmium (II) et la température ont été fixés respectivement à 100 mL, 50 mg L<sup>-1</sup> et 25 °C.

En représentant le rendement de biosorption ainsi que la quantité biosorbée en fonction de la masse de biocomposite (**Figure III.7**), nous constatons que pour le système considéré le rendement de biosorption croît d'une manière significative dans la gamme pondérale examinée. En effet, une augmentation de la masse de 0,05 à 0,2 g induit un accroissement du rendement de biosorption du cadmium(II) de 45,46 à 63,36 %. Ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface de contact offerte par le biocomposite. Un palier commence à apparaître à partir d'une masse de 0,175 g. Quant à la quantité biosorbée ( $q_e$ ), elle diminue avec l'accroissement de ce paramètre. Cette même tendance a été rapportée par [Li et al., 2011] qui ont montré qu'une augmentation de la masse de 0,02 à 0,17g conduit à un accroissement du rendement de biosorption du cuivre (II) de 51,45% à 96,03 %.

De ces résultats, nous retiendrons une masse de 0,2 g qui sera utilisée dans la suite des essais expérimentaux.

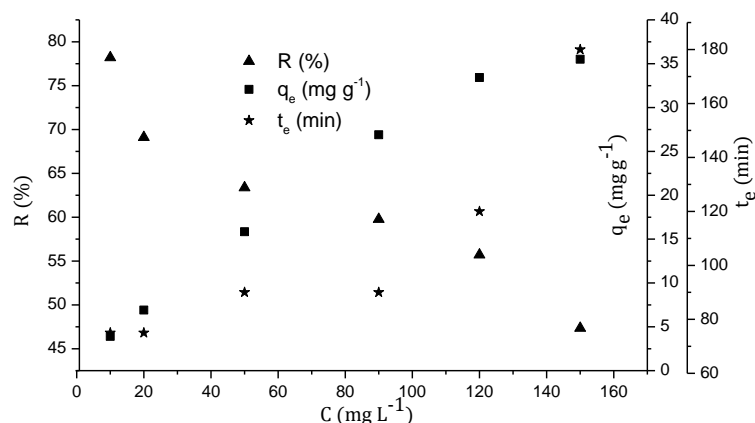


**Fig. III. 7.** Effet de la masse de biosorbant sur l'élimination du Cd (II) par le *DSEAV/CA* ( $f = 37$  KHz ;  $P = 100\%$  ;  $m = 0,050, 0,075, 0,100, 0,150, 0,175$  et  $0,200$  g ;  $pH = 5,2$  ;  $V = 100$  mL ;  $T = 25$  °C ;  $C_0 = 50$  mg L<sup>-1</sup>).

### III.2.1.6. Effet de la concentration initiale

Pour le système examiné, l'effet de ce paramètre est suivi pour des concentrations initiales en cadmium (II) comprises entre 10 et 150 mg L<sup>-1</sup>. Les autres paramètres sont maintenus constants. L'évolution du rendement de biosorption et de la quantité de cadmium (II), biosorbé par le biocomposite en fonction de la concentration initiale est représentée par la **figure III.8**.

Les résultats obtenus font apparaître une diminution du rendement avec l'augmentation de la concentration initiale en cadmium (II). Ce comportement s'explique par le fait qu'aux faibles concentrations en cadmium (II), la mobilité du milieu réactionnel s'intensifie ce qui favorise le phénomène de biosorption. Par ailleurs, aux concentrations élevées en biosorbant, l'accessibilité aux sites actifs est plus difficile ce qui défavorise le phénomène de biosorption. En outre, la quantité biosorbée augmente avec la hausse de la concentration initiale en cadmium (II). Cette même tendance a été rapportée par **Ozdemir et al., (2005)** dans le cas de la biosorption du cadmium sur les billes (*Chryseomonas luteola* TEM05/ alginate).



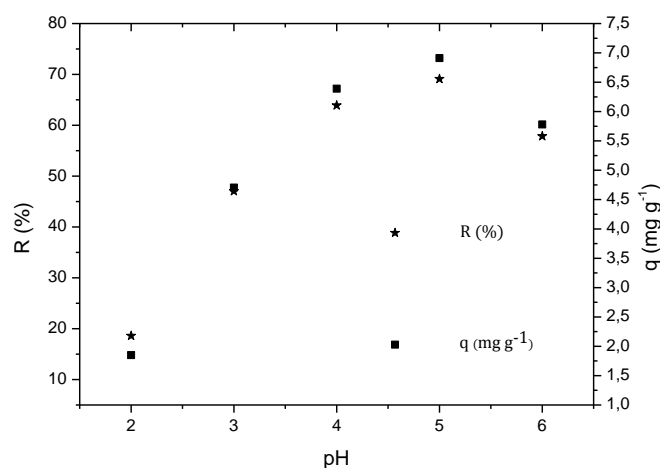
**Fig. III.8.** Effet de la concentration initiale sur la biosorption de Cd (II) par le *DSEAV/CA* en présence d'ultrasons ( $f = 37$  KHz ;  $P = 100\%$  ;  $m = 0,2$  g ;  $V = 100$  mL ;  $T = 25$  °C ;  $\text{pH} = 5,2$  ;  $C_{\text{Cd(II)}} = 10, 20, 50, 90, 120$  et  $150$  mg L<sup>-1</sup>).

### III.2.1.7. Effet du pH initial

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux polluées. Dans le processus de biosorption le pH est aussi un paramètre essentiel qui doit être pris en considération puisqu'il peut affecter aussi bien la charge superficielle du biosorbant, que le diagramme de prédominance des différentes espèces du cadmium se trouvant en solution (**Figure III.10**).

Afin d'examiner son effet, des essais expérimentaux ont été réalisés avec des solutions de cadmium (II) ajustées à des pH initiaux variant de 2 à 6 par ajout de HCl (0,1N) ou de NaOH (0,1N). Les autres paramètres ont été maintenus constants.

Les résultats obtenus, illustrés par la **figure III.9** montrent que le rendement de biosorption augmente dans le même sens que le pH jusqu'à atteindre une valeur maximale de 69,1 à  $\text{pH} = 5$  ceci indique que la disponibilité des sites destinés à fixer le cadmium est fortement dépendante du pH.

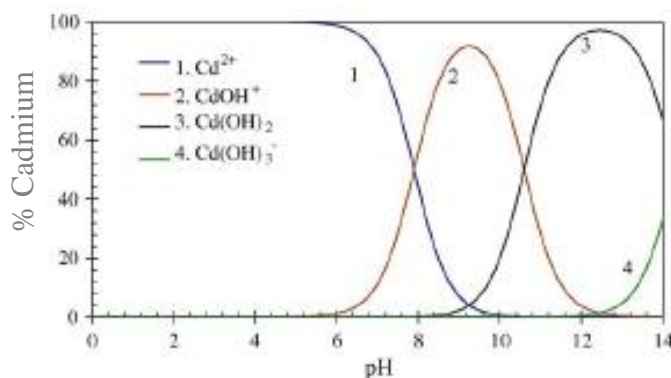


**Fig. III.9.** Effet du pH sur l'élimination de Cd(II) par le *DSEAV/CA* en présence d'ultrasons ( $f = 37$  KHz ;  $P = 100\%$  ;  $m = 0,2$  g ;  $V = 100$  mL ;  $C_{0Cd(II)} = 20$  mg L<sup>-1</sup> ;  $T = 25$  °C ; pH = 2, 3, 4, 5 et 6).

En outre, nous observons que la quantité biosorbée augmente dans le même sens que le pH jusqu'à atteindre une valeur maximale de 6,91 mg g<sup>-1</sup> à pH = 5. Pour des pH compris entre 2 et 3, nous constatons que la biosorption est faible. Ceci est dû à l'addition d'acide qui conduit à une protonation progressive des fonctions carboxylate entraînant ainsi une perte de leur charge négative ce qui engendre des forces de répulsions entre le cadmium et les sites carboxylates.

De plus, la quantité de biosorption élevée observée dans la gamme de pH variant entre 4 et 5, peut être attribuée à l'attraction entre le cadmium sous forme cationique et les sites carboxylate anioniques.

Par ailleurs pour des pH supérieurs à 6, la précipitation du cadmium, entraîne une diminution de la quantité biosorbée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par [Roh et al., 2015 ; Wei et al., 2016] dans le cas de la biosorption du cadmium sur les billes sèches de (Charbon de bois -alginate) et (poly (styrène acide sulfonique)-alginate), respectivement.



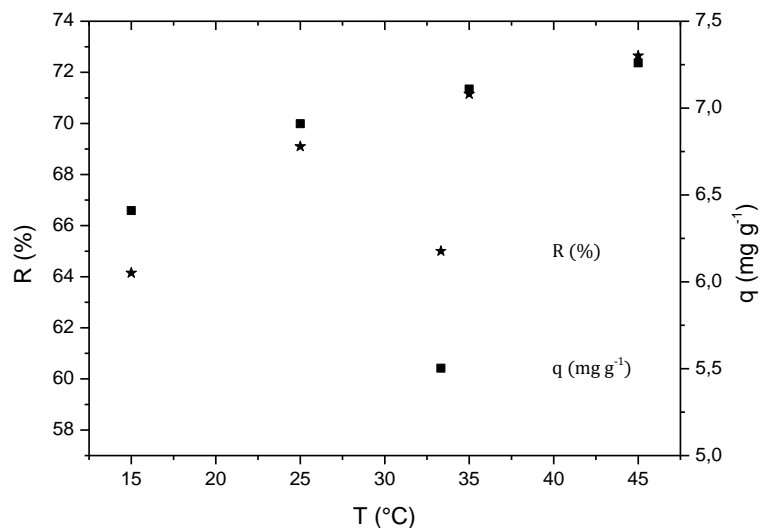
**Fig. III.10.** Diagramme de spéciation du cadmium (II).

Les travaux de **Lim et al., (2008)** ont montré une forte variation avec le pH de la quantité de cations Cu(II) adsorbés par des billes d'alginate encapsulant des nanoparticules de magnétite et une adsorption élevée de ce métal à pH basique lorsque les sites de l'alginate et la surface des nanoparticules de magnétite sont chargés négativement.

### III.2.1.8. Effet de la température

La température a une influence particulièrement marquée. En effet, les phénomènes de transport ainsi que la biosorption du polluant sur les parois des pores dépendent de la température.

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons déterminé le rendement de biosorption ainsi que la quantité biosorbée pour des températures comprises entre 15 et 45 °C dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment.



**Fig. III. 11.** Effet de la température sur l'élimination de Cd(II) par le *DSEAV/CA* élaboré en présence d'ultrasons ( $f = 37$  KHz ;  $P = 100\%$  ;  $m = 0,2$  g ;  $V = 100$  mL ;  $\text{pH} = 5,2$  ;  $C_{\text{Cd(II)}} = 20$  mg L<sup>-1</sup> ;  $T = 15, 25, 35$  et  $45$  °C).

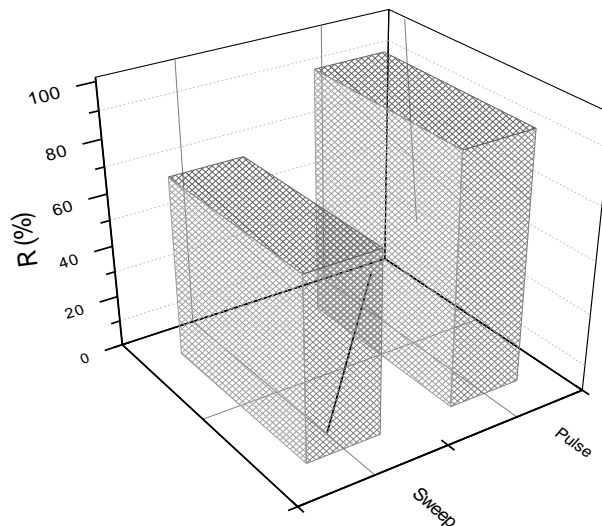
D'après la **figure III.11** nous observons que, la capacité de biosorption augmente avec l'élévation de la température. Ceci indique que le processus de biosorption est de nature endothermique. Il est évident que la vitesse de diffusion du biosorbat augmente avec la température, du fait de la diminution de la viscosité de la solution. De plus la diminution de cette dernière et de la tension superficielle du liquide, favorise la production de bulles de cavitations à haute température. Cet accroissement du processus de la biosorption avec l'élévation de la température peut-être également dû à la mobilité des ions du cadmium de la solution vers la surface des particules de biocomposite. Aussi, la biosorption du cadmium par le biocomposite,

qui est un processus endothermique, est favorisée si l'implosion des bulles se produit à proximité de la surface du biocomposite.

Les résultats précédents indiquent que l'influence des ultrasons sur l'accroissement du processus de biosorption consiste en leurs effets thermiques et non-thermiques. L'effet thermique est essentiellement produit par les points chauds (*hot spots*) localisés qui sont formés lors de l'effondrement des bulles aussi bien que par chauffage du transducteur piézoélectrique. Quant à l'effet non-thermique, il est principalement produit par la microagitation acoustique et par les microjets de grande vitesse et les ondes de choc de haute pression associés à la cavitation acoustique. Ce comportement montre que l'influence des ultrasons sur la biosorption est fortement dépendante de la substance examinée, du fait que la chaleur de biosorption détermine la quantité d'énergie exigée par un événement de cavitation afin d'améliorer les interactions entre le biocomposite et le biosorbat.

#### III.2.1.9. Effet du mode de l'onde ultrasonore (*sweep ou pulse*)

Le mode *sweep* permet d'assurer le déplacement continu de la pression sonore et contribue à une meilleure répartition des ondes dans l'ensemble de la cuve. Par contre, Le mode *pulse* permet d'améliorer la performance de l'appareil et d'augmenter l'efficacité des ultrasons de 20%. En effet, l'effet de cavitation est au maximum lorsque les ultrasons se propagent de manière optimale (mode *pulse*).



**Fig. III.12.** Effet du mode (*sweep* et *pulse*) sur l'élimination de Cd(II) par le *DSEAV/CA* élaboré ( $f = 37$  KHz ;  $P = 100\%$  ;  $m = 0,2$  g ;  $V = 100$  mL ;  $C_{Cd(II)} = 20$  mg L<sup>-1</sup> ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH} = 5,2$ ).

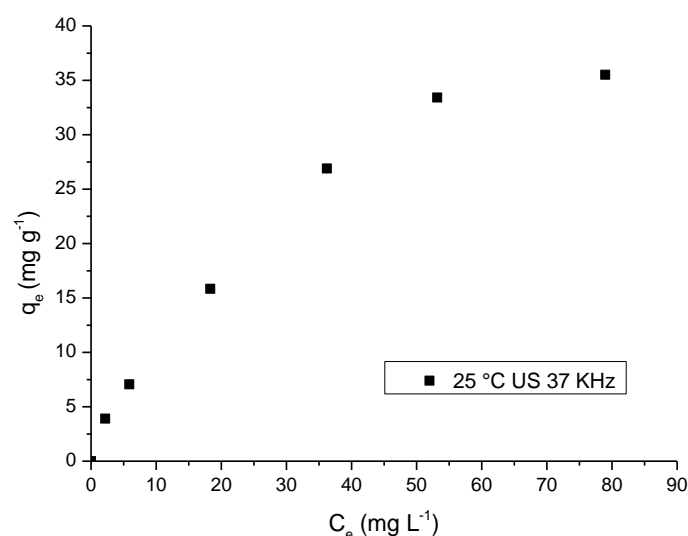
L'effet de ce paramètre est suivi pour une concentration initiale en cadmium (II) de 20 mg g<sup>-1</sup>. Les autres paramètres sont maintenus constants. L'évolution du rendement de biosorption du cadmium (II), biosorbé par le biocomposite en fonction des deux modes sweep et pulse est représentée par la **figure III.12**. Effectivement, le rendement de la biosorption du cadmium en mode pulse est amélioré par 25 % c'est à dire (94%).

### III.2.2. Isothermes de biosorption

#### III.2.2.1. Type d'isotherme de biosorption

La relation spécifique obtenue entre la concentration d'un soluté en solution et son degré d'élimination par un biosorbant à température constante est définie comme une isotherme de biosorption. L'isotherme de biosorption fournit des données physico-chimiques fondamentales afin d'évaluer l'applicabilité du procédé de biosorption comme une opération unitaire. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté biosorbée par unité de masse de biosorbant à l'équilibre  $q_e$  et la concentration de soluté en solution à l'équilibre  $C_e$ .

L'étude de l'équilibre isotherme de biosorption a été réalisée uniquement en présence des ultrasons en système batch selon le même protocole expérimental décrit précédemment. A cet effet, nous avons réalisé une série d'essais de biosorption à une température de 25 °C avec des concentrations variant de 10 à 150 mg L<sup>-1</sup>. Les autres paramètres ont été fixés aux valeurs optimales.



**Fig. III.13.** Isotherme de biosorption du cadmium sur le *DSEAV/CA* en présence des ultrasons ( $f = 37$  KHz ;  $P = 100$  % (30,47 W) ;  $pH = 5,2$  ;  $T = 25$  °C ;  $C_0 = 10, 20, 50, 90, 120$  et  $150$  mg L<sup>-1</sup> ;  $m = 0,2$  g et  $V = 100$  mL).

La **figure III.13**, représentant l'isotherme de biosorption du cadmium sur le *DSEAV/CA* en présence des ultrasons, montre une augmentation de la quantité biosorbée du cadmium (II) aux faibles concentrations d'équilibre. Un palier de saturation apparaît aux concentrations d'équilibre élevées, traduisant une biosorption en monocouche jusqu'à saturation des sites. Cette isotherme révèle selon la classification de **Giles et al., (1974)** une forme de type L. Généralement, ce type d'isothermes est associé à une biosorption ionique en solution avec une faible compétition avec les molécules du solvant.

Donc, l'encapsulation de la biomasse dans les billes d'alginate permet d'avoir un système sélectif, puisque la présence de charges négatives dans les billes permet de biosorber préférentiellement le cadmium chargé positivement.

Ces résultats sont en accord avec différentes études reportées dans la littérature, **Park et al., (2007)** ont étudié l'adsorption de métaux lourds ( $Pb^{2+}$  ;  $Cd^{2+}$  ;  $Zn^{2+}$  ou  $Mn^{2+}$ ) et de p-toluidate par des billes d'alginate encapsulant du charbon actif. Le p-toluidate, chargé négativement, est uniquement adsorbé par le charbon actif, sans perte d'efficacité par rapport au charbon actif non encapsulé, alors que les cations de métaux lourds sont adsorbés sur les sites carboxylate.

#### *III.2.2.2. Modélisation des isothermes de biosorption*

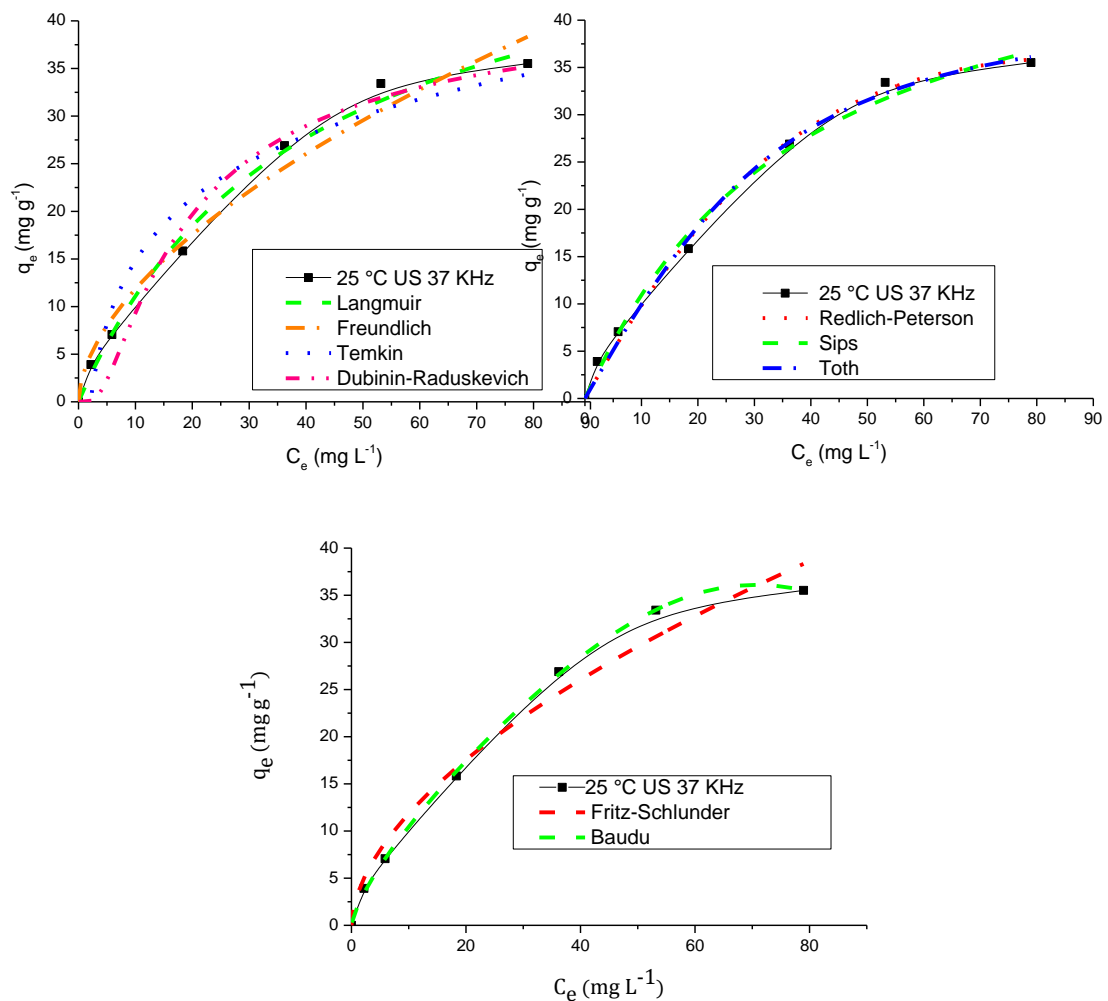
Plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés pour décrire les isothermes d'équilibre. Dans cette étude, une modélisation du phénomène par ajustement des données expérimentales aux modèles non linéaire à deux paramètres (Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich), à trois paramètres (Redlich-Peterson, Toth et Sips) et à quatre paramètres (Fritz-Shlunder et Baudu) a été entreprise dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre. Le choix du modèle qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales a été vérifié par la régression non linéaire (coefficient de détermination  $r^2$ ) et par trois fonctions d'erreurs les plus utilisées dans la littérature [**Hamdaoui, 2009 ; Ncibi, 2008 ; Papageorgiou et al., 2009**] ; la moyenne des pourcentages d'erreur (MPE), le test de Chi-square ( $\chi^2$ ) et La somme des carrés des écarts (SSE) (**Equations III-3, III-4 et III-5**).

$$MPE (\%) = \left( \frac{\sum_{i=1}^N |(q_{e,exp.} - q_{e,calc.})/q_{e,exp.}|}{N} \right) * 100 \quad III - 3$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{(q_{e,exp.} - q_{e,calc.})^2}{q_{e,calc.}} \right) \quad III - 4$$

$$SCE = \sum (q_{e,exp.} - q_{e,calc.})^2 \quad III - 5$$

L'ajustement des données expérimentales du cadmium (II) aux modèles examinés sous leurs formes non linéaires (**Figure III.14**) nous a permis de déterminer les principaux paramètres caractérisant chaque modèle (**Tableau III-3**). Concernant les modèles à deux paramètres le meilleur ajustement est obtenu avec le modèle de Langmuir avec une valeur de coefficient de corrélation supérieur à 0,991 et de très faibles valeurs des fonctions d'erreur. De plus, les valeurs des paramètres de  $R_L$  ( $0 \leq R_L \leq 1$ ) et de  $n_F$  ( $n_F \leq 1$ ), indiquent que la biosorption du cadmium par le *DSEAV/CA* est favorable. Du modèle de Freundlich nous notons une valeur élevée de  $K_F$  indiquant une capacité de biosorption élevée.



**Fig. III.14.** Modélisation des isothermes de biosorption de Cd(II) sur *DSEAV/CA* selon les neuf modèles non linéaires.

Dans une première approche, nous remarquons que les modèles à trois paramètres testés s'appliquent mieux aux résultats expérimentaux comparativement aux modèles à deux paramètres avec le modèle de Redlich Peterson le plus adéquat.

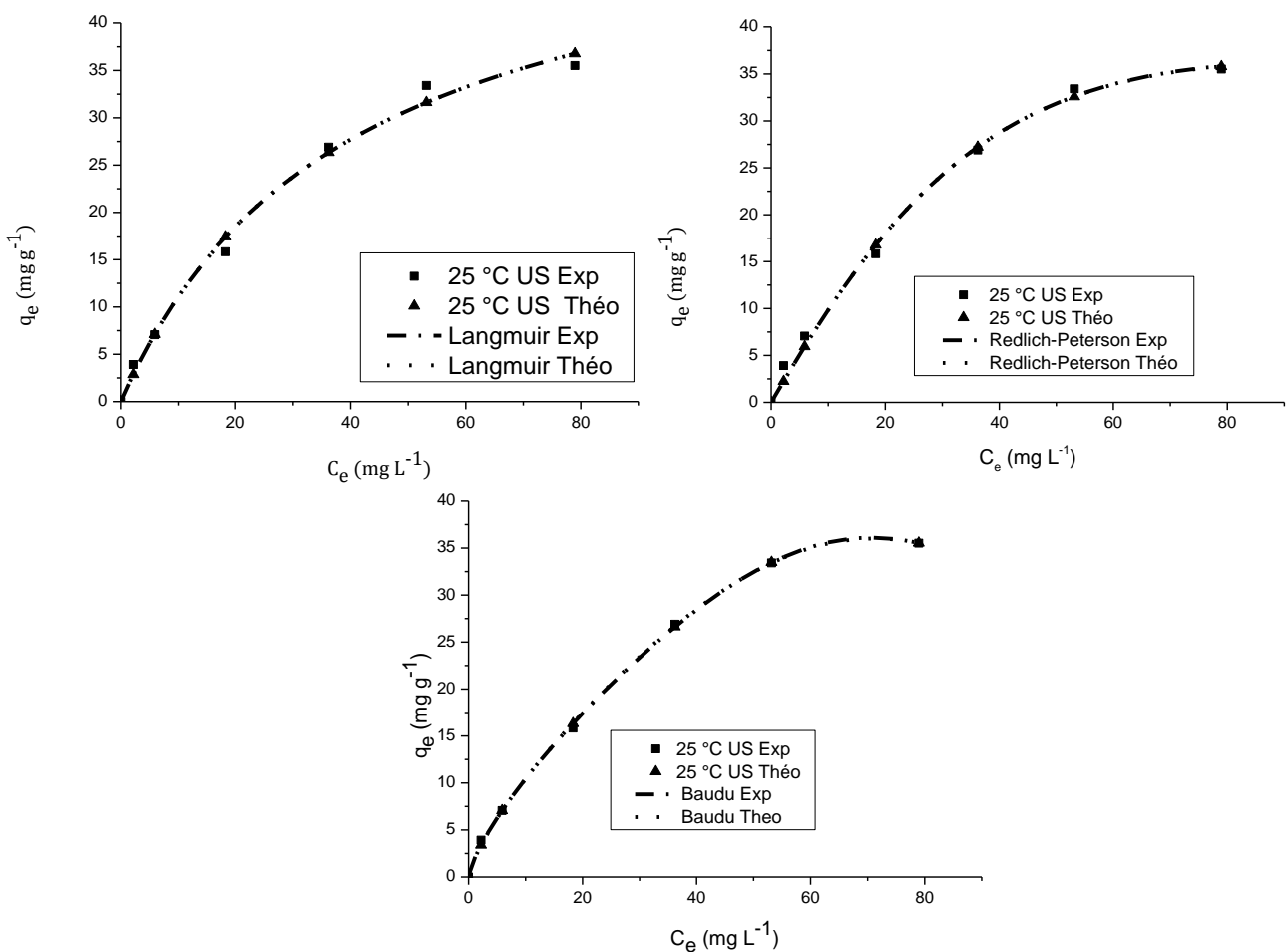
**Tableau III-3 : Comparaison des différents modèles d'isothermes de deux, trois et quatre paramètres de biosorption du cadmium sur le *DSEAV/AC*.**

Modèles d'isothermes	Paramètres	Modèles d'isothermes	Paramètres	
<b>Modèles à deux paramètres</b>				
<b>Langmuir</b>	$q_{e,exp}$	35,51	$q_{e,exp}$	35,51
	$q_{maxL}$	55,32	$K_F$	3,193
	$K_L$	0,025	$n_F$	0,568
	$R_L$	0,948	$r^2$	0,975
	$r^2$	0,991	$\chi^2$	0,557
	$\chi^2$	0,043	MPE	1,90
	MPE	0,507	SCE	22,44
<b>Temkin</b>	$q_{maxT}$	57,18	$q_{maxDR}$	43,09
	$K_T$	0,475	$\beta_{DR}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$
	$r^2$	0,9517	$r^2$	0,965
	$\chi^2$	7,002	$\chi^2$	1,332
	MPE	5,089	MPE	3,048
	SCE	160,059	SCE	57,49
<b>Modèles à trois paramètres</b>				
<b>Redlich Peterson</b>	$A_{RP}$	1,031	$q_{maxTo}$	40,89
	$B_{RP}$	0,0012	$K_{To}$	0,00087
	$\beta_{RP}$	1,57	$m_{To}$	1,913
	$r^2$	0,993	$r^2$	0,992
	$\chi^2$	0,0022	$\chi^2$	0,010
	MPE	0,113	MPE	0,230
	SCE	0,081	SCE	0,368
<b>Sips</b>	$q_{maxS}$	52,51		
	$K_S$	0,023		
	$m_S$	1,048		
	$r^2$	0,989		
	$\chi^2$	0,038		
	MPE	0,453		
SCE	1,355			
<b>Modèles à quatre paramètres</b>				
<b>Fritz-Schlunder</b>	$A_{FS}$	1,031	$q_{maxB}$	$2,27 \cdot 10^{+8}$
	$B_{FS}$	-0,67	x	-5,017
	$\beta_{FS}$	0,56	y	0,738
	$\alpha_{FS}$	$2,10 \cdot 10^{-5}$	$b_B$	$1,12 \cdot 10^{+8}$
	$r^2$	0,959	$r^2$	0,999
	$\chi^2$	0,208	$\chi^2$	$3,295 \cdot 10^{-8}$
	MPE	1,053	MPE	$4,351 \cdot 10^{-4}$
	SCE	7,996	SCE	$1,170 \cdot 10^{-6}$

En comparaison avec les différents modèles examinés, le modèle de **Tóth** est le plus approprié pour décrire les résultats expérimentaux. Toutefois, en examinant globalement les données calculées ( $q_{\max} r^2$ , MPE,  $\chi^2$  et SCE) par ces modèles, nous observons que le cadmium est biosorbé de manière homogène à l'aide d'interactions ioniques assurées par la surface du biocomposite, chargée négativement.

### III.2.2.3. Validation des modèles

Afin de vérifier la validité des meilleurs modèles (Langmuir, Redlich-Peterson et Baudu), il est intéressant de recalculer les quantités biosorbées en utilisant les valeurs de la concentration à l'équilibre et les paramètres déterminés par la régression non linéaire.



**Fig. III.15.** Comparaison des isothermes de biosorption expérimentale et calculée du cadmium selon l'expression non-linéaire de Langmuir, Redlich-Peterson et Baudu.

Les courbes simulées d'isothermes présentées dans la **figure III.15**, confirment la superposition des résultats expérimentaux et théoriques.

#### III.2.2.4. Evaluation des grandeurs thermodynamiques

Afin de déterminer la faisabilité et la nature du processus de biosorption du cadmium (II) sur le biocomposite, nous nous sommes proposés dans ce paragraphe d'évaluer les paramètres thermodynamiques tels que : l'énergie libre ( $\Delta G_{bios.}^{\circ}$ ), la chaleur de biosorption ( $\Delta H_{bios.}^{\circ}$ ) et l'entropie ( $\Delta S_{bios.}^{\circ}$ ). Ces paramètres peuvent être estimés en utilisant la constante d'équilibre  $K_D$  (**Equation III-6**) à différentes températures.

$$K_D = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \frac{V}{m} \quad III - 6$$

L'expression de l'enthalpie libre ( $\Delta G_{bios.}^{\circ}$ ) est donnée par l'équation (III-7) :

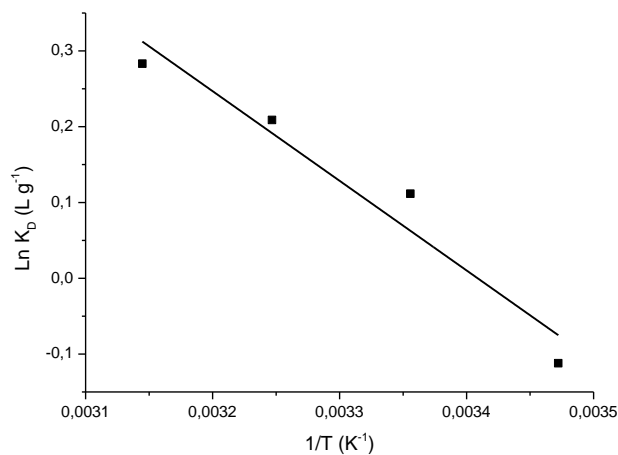
$$\Delta G_{bios.}^{\circ} = -RT \ln K_D \quad III - 7$$

La variation de l'enthalpie libre standard s'écrit également comme suit :

$$\Delta G_{bios.}^{\circ} = \Delta H_{bios.}^{\circ} - T \Delta S_{bios.}^{\circ} \quad III - 8$$

Les valeurs de  $\Delta H_{bios.}^{\circ}$  et de  $\Delta S_{bios.}^{\circ}$  sont données par la relation de Vant Hoff (équation III-9).

$$\ln K_D = \frac{\Delta S_{bios.}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{bios.}^{\circ}}{RT} \quad III - 9$$



**Fig. III.16.** Variation de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$ .

Les valeurs respectives de l'enthalpie et de l'entropie standards, déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant  $\ln K_D$  en fonction de  $(1/T)$  (**Figure III.16**) sont regroupées dans le **tableau III-4**.

L'analyse des paramètres thermodynamiques (**Tableau III-14**) révèle que la biosorption du cadmium par le *DSEAV/AC* est spontanée ( $\Delta G_{bios.}^0 < 0$ ). En outre la diminution de ( $\Delta G_{bios.}^0$ ) du système avec l'augmentation de la température, augmente la spontanéité du processus de biosorption du cadmium, ceci confirme le caractère chimique du processus de biosorption.

**Tableau III-4 :** Grandeurs thermodynamiques de biosorption du cadmium sur le *DSEAV/CA*.

T (°C)	$K_D$ ( $L g^{-1}$ )	$\Delta G_{bios.}^0$ ( $kJmol^{-1}$ )	$\Delta H_{bios.}^0$ ( $KJmol^{-1}$ )	$\Delta S_{bios.}^0$ ( $J mol^{-1}K^{-1}$ )
15	0,89400275	-19,491	9,835	33,526
25	1,11812298	-19,826		
35	1,2322357	-20,161		
45	1,32723948	-20,496		

La valeur positive de la variation d'enthalpie indique que le processus de biosorption est endothermique, et celle de la variation d'entropie traduit un accroissement du désordre à l'interface solide-liquide pendant la biosorption du cadmium et une affinité du biocomposite vers le cadmium. Pour le système solide-liquide examiné, nous notons une faible valeur de la variation standard d'entropie indiquant une augmentation du désordre due à la biosorption. En effet, l'adsorption des gaz conduit à une diminution de l'entropie du fait de l'arrangement des molécules de gaz sur la surface du solide. Cependant, ceci peut ne pas être le cas pour les systèmes complexes tels que la biosorption du cadmium en solution aqueuse par le *DSEAV/AC*. Des valeurs similaires de  $\Delta G_{bios.}^0$ , de  $\Delta H_{bios.}^0$  et de  $\Delta S_{bios.}^0$  ont été également obtenues par [Li et al, 2011] pour la biosorption du cuivre sur les billes (alginate/Kaolin).

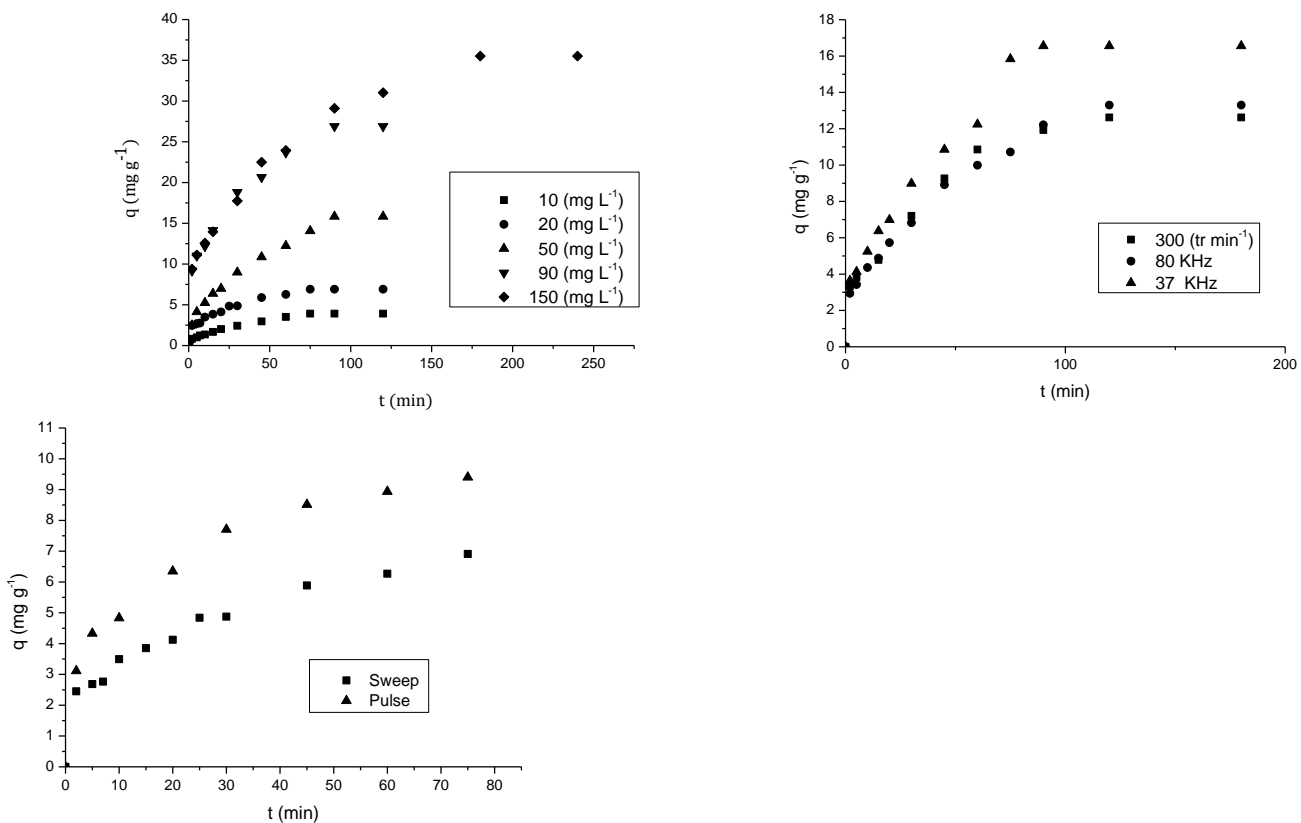
### III.2.3. Etude cinétique de biosorption

L'étude cinétique des processus de biosorption fournit des informations relatives au mécanisme de biosorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique de biosorption est contrôlée par plusieurs étapes impliquant des phénomènes de diffusion. Quatre étapes peuvent être énumérées et appliquées à la biosorption des métaux lourds.

1. Transfert du métal de la phase liquide vers le film liquide entourant la surface de la particule biosorbante (convection),
2. Transport du métal au travers de la couche limite à la surface des billes (diffusion externe),
3. Transfert du métal de la surface aux sites actifs (diffusion intraparticulaire),
4. Fixation des ions métalliques sur les sites actifs par des phénomènes de complexation, biosorption, d'échange d'ions et de précipitation intraparticulaire.

Cette dernière étape, étant considérée comme extrêmement rapide, on admet que les étapes de transfert de masse externe et interne sont celles qui imposent la vitesse globale de biosorption.

La vitesse globale de biosorption dépend des caractéristiques du système étudié tels que la concentration du soluté à biosorber, l'agitation du système, le nombre de sites disponibles ainsi que des caractéristiques du biosorbant (porosité, surface spécifique, ...).



**Fig. III.17.** Cinétiques de la biosorption du cadmium en fonction de la concentration initiale en cadmium, la fréquence et le mode de l'onde ultrasonore (Sweep et Pulse)

Dans ce paragraphe relatif à l'étude de la cinétique de biosorption du cadmium sur le biocomposite, nous présenterons d'abord les résultats expérimentaux ensuite, nous tenterons de déterminer les constantes de vitesse liées au transfert de matière interne et à la réaction de biosorption à partir de modèles non linéaire.

Les essais de biosorption ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires citées dans l'étude paramétrique. La quantité biosorbée a été déterminée en fonction du temps en faisant varier la fréquence (0, 37 et 80 KHz), la concentration initiale en cadmium (II) (10, 20, 50, 90, 150 mg L<sup>-1</sup>) et le mode de l'onde ultrasonore (sweep et pulse). Les résultats des cinétiques sont représentés sur la **figure III.17**.

#### *III.2.3.1. Modélisation des cinétiques de biosorption*

Plusieurs modèles cinétiques sont disponibles pour mieux comprendre le comportement du biocomposite, et examiner les mécanismes contrôlant la biosorption. Pour ajuster les données expérimentales de la biosorption de Cd<sup>2+</sup> les modèles de pseudo premier, de pseudo second ordre, de diffusion Intraparticulaire et d'Elovich ont été appliqués dans les mêmes conditions citées précédemment.

##### c) Modèles de réaction de surface

La cinétique de biosorption est principalement régie par le transfert de masse du métal à l'interface solide/liquide. La modélisation des cinétiques de biosorption du cadmium par le biocomposite à l'aide des modèles de pseudo premier ordre et pseudo second ordre est présentée sur la **figure III.18**. Les constantes de vitesse déterminées à partir de cette figure sont consignées dans les **tableaux (III-5, III-6 et III-7)**. L'examen de ces derniers indique que le modèle de pseudo-second ordre est le plus approprié pour décrire le processus de biosorption du cadmium par le biocomposite. Cette constatation est argumentée d'une part par les valeurs élevées du coefficient de corrélation et les faibles valeurs des fonctions d'erreurs ( $r^2 > 0,910$ , MPE <3,483 %, SSE <10,858 et  $\chi^2 < 0,337$ ) et d'autre part par la concordance des valeurs des capacités de biosorption à l'équilibre calculées à partir de ce modèle  $q_{e,calc}$  avec celles déterminées expérimentalement  $q_{e,exp}$  pour la plupart des expériences effectuées. En outre, nous notons que la valeur de la vitesse initiale de biosorption ( $h_2$ ) est plus importante au début du processus et ce en présence des ultrasons notamment quand le mode de l'onde ultrasonore est pulse et quelle augmente avec la hausse de la concentration initiale en cadmium.

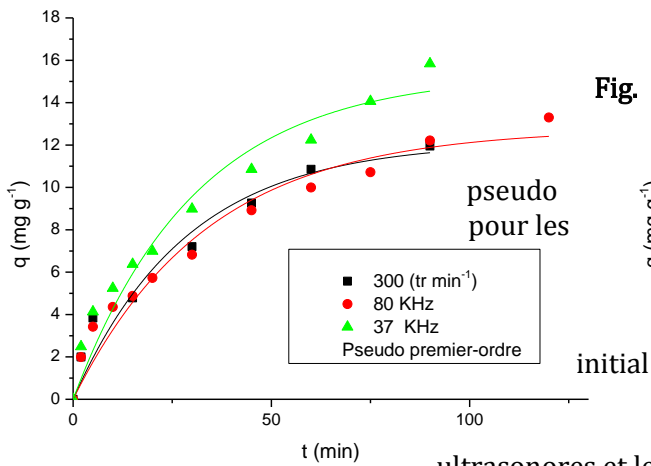
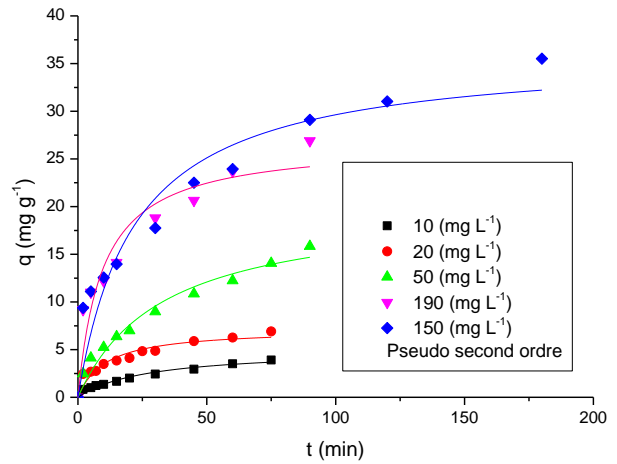
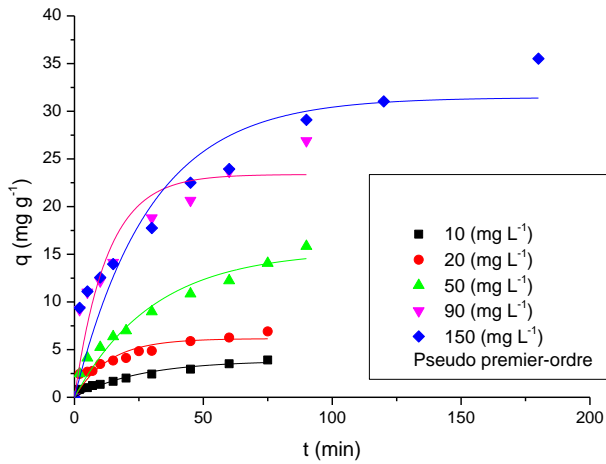
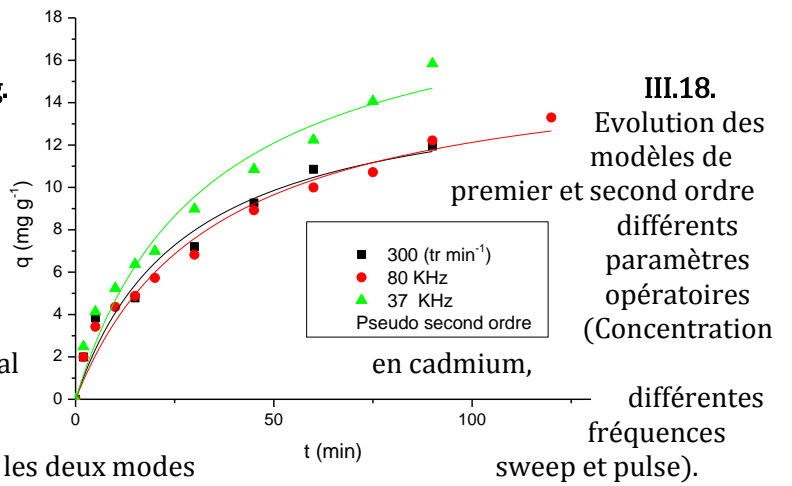


Fig.



**III.18.** Evolution des modèles de premier et second ordre différents paramètres opératoires (Concentration initial ultrasonores et les deux modes sweep et pulse).

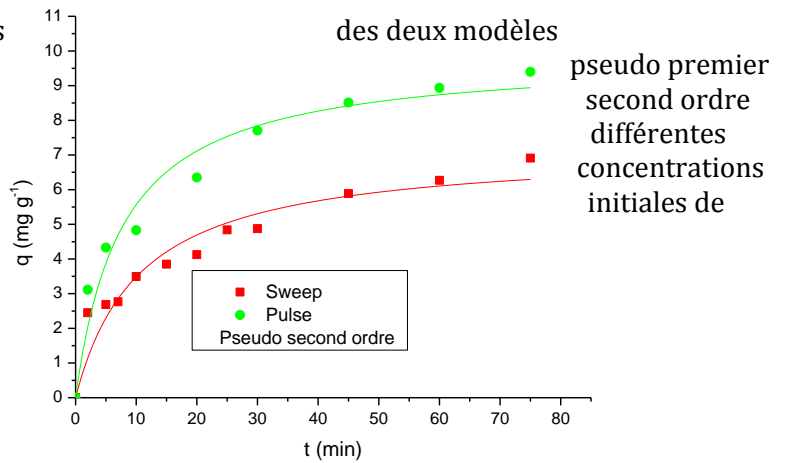
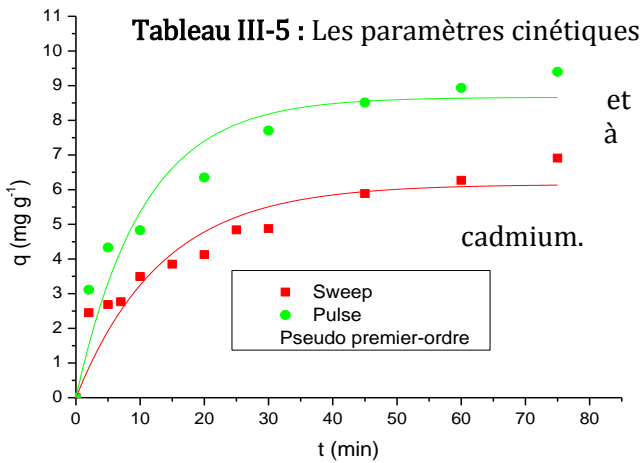


Tableau III-5 : Les paramètres cinétiques et à cadmium.

des deux modèles pseudo premier second ordre différentes concentrations initiales de

	Concentration initiale en cadmium (mg L <sup>-1</sup> )	<i>10</i>	<i>20</i>	<i>50</i>	<i>90</i>	<i>150</i>
	Paramètres Cinétiques	<b>Pseudo premier ordre</b>				
$q_{e,exp.}$ (mg g <sup>-1</sup> )		3,91	6,91	15,84	26,89	35,51
$q_{e, calc.}$ (mg g <sup>-1</sup> )		3,647	6,132	14,025	23,311	31,382
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )		0,040	0,075	0,033	0,079	0,034
$r^2$		0,947	0,866	0,951	0,849	0,858
MPE (%)		1,343	2,252	2,291	2,662	2,325
$\chi^2$		0,019	0,099	0,235	0,549	0,543
SCE		0,069	0,605	3,293	12,806	17,038
<b>Pseudo second ordre</b>						
$q_{e, exp.}$ (mg g <sup>-1</sup> )		3,91	6,91	15,84	26,89	35,51
$q_{e, calc.}$ (mg g <sup>-1</sup> )		3,685	6,295	14,685	24,181	32,215
$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		0,0101	0,0149	0,0021	0,0043	0,0014
$h_2$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		0,137	0,592	0,446	2,529	1,466
$r^2$		0,963	0,920	0,967	0,910	0,910
MPE (%)		1,148	1,779	1,458	2,015	1,856
$\chi^2$		0,014	0,060	0,091	0,304	0,337
SCE		0,050	0,378	1,333	7,341	10,858

**Tableau III-6 :** Les paramètres cinétiques des deux modèles Pseudo premier et second ordre à différentes fréquences.

	Vitesse d'agitation (tr min <sup>-1</sup> )	fréquence ultrasonore (KHz)		
		<i>300</i>	<i>80</i>	<i>37</i>
	Paramètres Cinétiques	<b>Pseudo premier ordre</b>		
$q_{e, exp.}$ (mg g <sup>-1</sup> )		12,62	13,3	15,84
$q_{e, calc.}$ (mg g <sup>-1</sup> )		11,638	12,410	14,579
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )		0,035	0,030	0,033
$r^2$		0,948	0,954	0,951
MPE (%)		2,594	2,230	2,654
$\chi^2$		0,083	0,064	0,109
SCE		0,964	0,792	1,591
<b>Pseudo second ordre</b>				
$q_{e, exp.}$ (mg g <sup>-1</sup> )		12,62	13,3	15,84
$q_{e, calc.}$ (mg g <sup>-1</sup> )		11,696	12,665	14,685
$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		0,00312	0,00229	0,00207
$h_2$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		0,427	0,368	0,446
$r^2$		0,961	0,970	0,967
MPE (%)		1,148	1,779	1,458
$\chi^2$		0,004	0,030	0,091
SCE		0,050	0,378	1,333

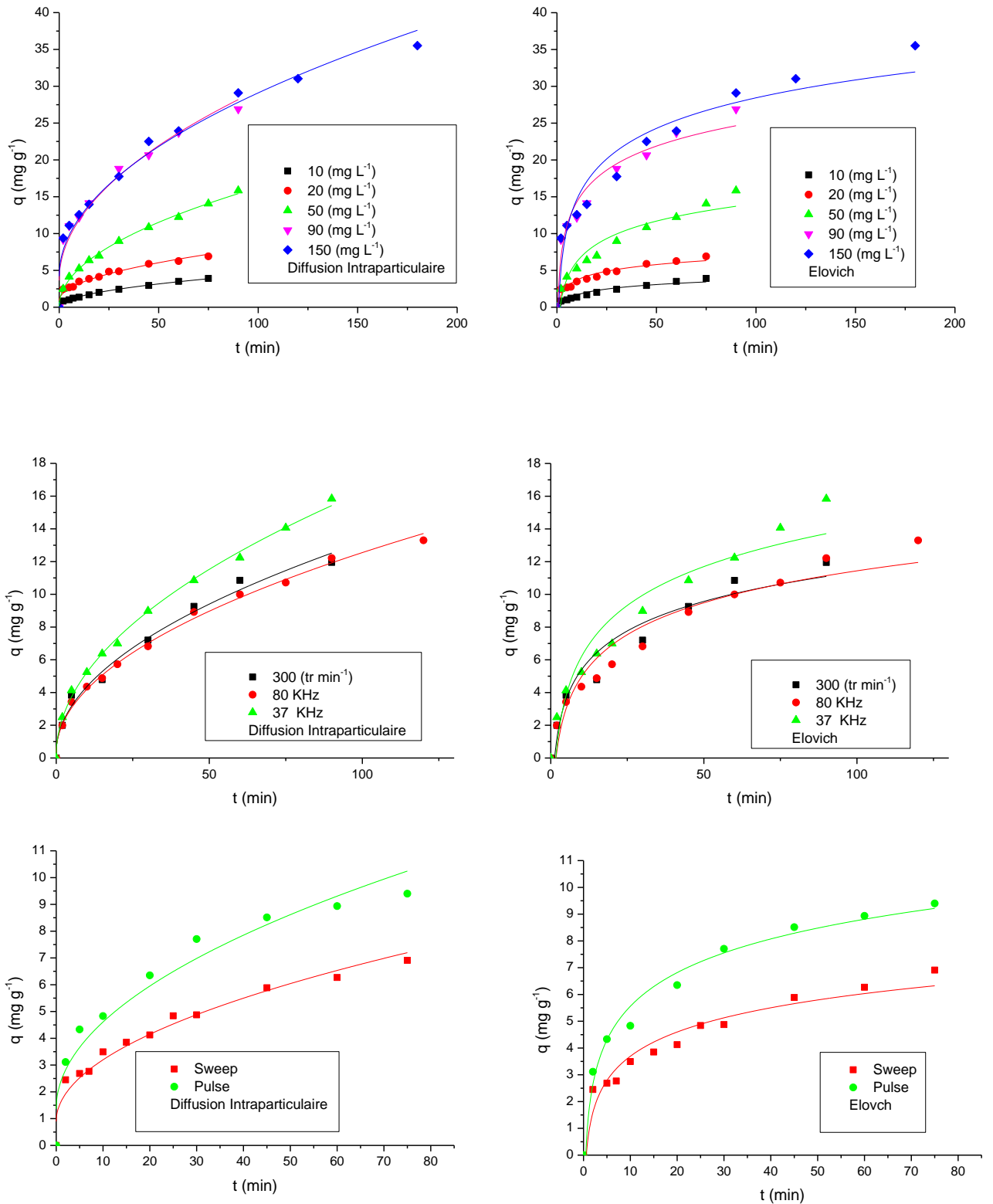
**Tableau III-7 :** Les paramètres cinétiques des deux modèles Pseudo premier et second ordre à différentes mode de l'onde ultrasonore.

	Mode de l'onde ultrasonore	<i>Sweep</i>	<i>Pulse</i>
	Paramètres Cinétiques	Pseudo premier ordre	
$q_e$ (exp.) (mg g <sup>-1</sup> )		6,91	9,4
$q_e$ (calc.) (mg g <sup>-1</sup> )		6,147	8,663
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )		0,075	0,09626
$r^2$		0,866	0,914
MPE (%)		5,522	3,921
$\chi^2$		0,095	0,063
SCE		0,582	0,543
Pseudo second ordre			
$q_e$ (exp.) (mg g <sup>-1</sup> )		6,91	9,4
$q_e$ (calc.) (mg g <sup>-1</sup> )		6,429	9,265
$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		0,015	0,014
$h_2$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		0,604	1,201
$r^2$		0,920	0,959
MPE (%)		3,483	0,720
$\chi^2$		0,036	0,002
SCE		0,232	0,018

#### d) Modèles de mécanisme physique

Les modèles les plus communément utilisés pour identifier le mécanisme impliqué dans la biosorption sont le modèle de diffusion Intraparticulaire qui est proposée par **Weber et Moris, (1963)** et celui d'Elovich.

L'ajustement des données expérimentales aux deux modèles choisis sous leur forme non-linéaire (**Figure III.19**) nous a permis de déterminer les différents paramètres caractérisant chaque modèle (Tableau **III-8**, **III-9** et **III-10** ). Il apparaît de ces résultats un meilleur ajustement avec le modèle de diffusion Intraparticulaire ( $0,953 < r^2 < 0,997$ ) comparativement avec le modèle d'Elovich ( $0,925 < r^2 < 0,955$ ) et ce pour différents concentrations initiales en cadmium et différents fréquences ultrasonores.



**Fig. III.19.** Evolution des modèles de diffusion Intraparticulaire et Elovich pour les différents paramètres opératoires (Concentration initiale en cadmium, différentes fréquences ultrasonores et les deux modes Sweep et Pulse).

**Tableau III-8 : Les paramètres cinétiques des deux modèles Intraparticulaire et Elovich à différentes concentrations initiales de cadmium.**

	Concentration initiale en cadmium (mg L <sup>-1</sup> )					
	10	20	50	90	150	
Paramètres Cinétiques	<b>Intraparticulaire</b>					
	q <sub>e</sub> (exp.) (mg g <sup>-1</sup> )	3,91	6,91	15,84	26,89	35,51
	q <sub>e</sub> (calc.) (mg g <sup>-1</sup> )	3,866	7,198	15,421	28,186	37,598
	K <sub>i</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,442	0,728	1,612	2,587	2,488
	I (mg g <sup>-1</sup> min <sup>1/2</sup> )	0,037	0,896	0,125	3,643	4,223
	r <sup>2</sup>	0,996	0,960	0,997	0,953	0,969
	MPE (%)	0,225	0,833	0,529	0,964	1,176
	χ <sup>2</sup>	0,001	0,012	0,011	0,060	0,116
	SCE	0,002	0,083	0,175	1,681	4,360
	<b>Elovich</b>					
	q <sub>e</sub> (exp.) (mg g <sup>-1</sup> )	3,91	6,91	15,84	26,89	35,51
	q <sub>e</sub> (calc.) (mg g <sup>-1</sup> )	3,435	6,324	13,712	24,651	31,955
	α (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,667	1,691	0,608	2,086	1,158
	β (g mg <sup>-1</sup> )	1,139	0,766	0,292	0,212	0,167
	r <sup>2</sup>	0,925	0,949	0,933	0,955	0,936
	MPE (%)	2,428	1,696	2,687	1,665	2,002
	χ <sup>2</sup>	0,066	0,054	0,330	0,203	0,395
	SCE	0,225	0,343	4,530	5,012	12,636

**Tableau III-9 : Les paramètres cinétiques des deux modèles Intraparticulaire et Elovich à différentes fréquences**

	Vitesse d'agitator (tr min <sup>-1</sup> )	fréquence ultrasonore (KHz)		
	300	80	37	
Paramètres Cinétiques	<b>Intraparticulaire</b>			
	q <sub>e</sub> (exp.) (mg g <sup>-1</sup> )	12,62	13,3	15,84
	q <sub>e</sub> (calc.) (mg g <sup>-1</sup> )	12,520	13,717	15,421
	K <sub>i</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1,291	1,223	1,612
	I (mg g <sup>-1</sup> min <sup>1/2</sup> )	0,277	0,323	0,125
	r <sup>2</sup>	0,986	0,995	0,997
	MPE (%)	0,158	0,627	0,529
	χ <sup>2</sup>	0,001	0,013	0,011
	SCE	0,010	0,174	0,175
	<b>Elovich</b>			
	q <sub>e</sub> (exp.) (mg g <sup>-1</sup> )	12,62	13,3	15,84
	q <sub>e</sub> (calc.) (mg g <sup>-1</sup> )	11,099	11,953	13,712
	α (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,791	0,581	0,608
	β (g mg <sup>-1</sup> )	0,384	0,355	0,292
	r <sup>2</sup>	0,947	0,941	0,933
	MPE (%)	2,410	2,026	2,687
	χ <sup>2</sup>	0,208	0,152	0,330

SCE	2,312	1,815	4,530
-----	-------	-------	-------

Tableau III-

10 : Les

paramètres cinétiques des deux modèles  
Intraparticulaire et Elovich à différentes modes ultrasonores (Sweep et Pulse).

Paramètres Cinétiques	Mode de l'onde ultrasonore	Sweep	Pulse
	<b>Intraparticulaire</b>		
	$q_e$ (exp.) (mg g <sup>-1</sup> )	6,91	9,4
	$q_e$ (calc.) (mg g <sup>-1</sup> )	7,198	10,244
	$K_i$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,728	1,025
	$I$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>1/2</sup> )	0,896	1,368
	$r^2$	0,96	0,94
	MPE (%)	2,083	4,489
	$\chi^2$	0,012	0,070
	SCE	0,083	0,712
<b>Elovich</b>			
	$q_e$ (exp.) (mg g <sup>-1</sup> )	6,91	9,4
	$q_e$ (calc.) (mg g <sup>-1</sup> )	6,324	9,214
	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1,691	2,142
	$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	0,766	0,551
	$r^2$	0,949	0,984
	MPE (%)	4,239	0,987
	$\chi^2$	0,054	0,004
	SCE	0,343	0,034

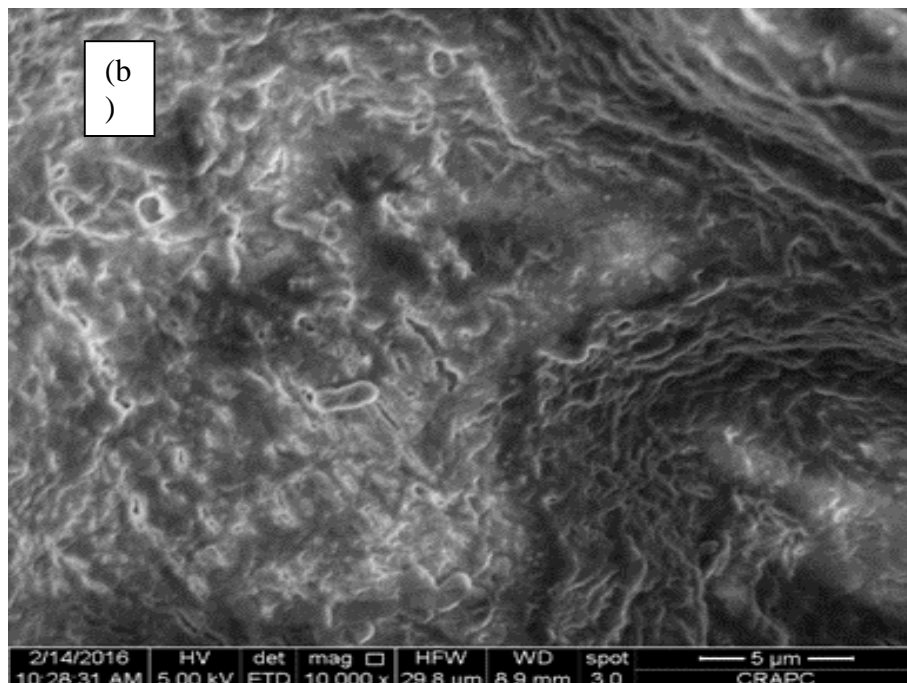
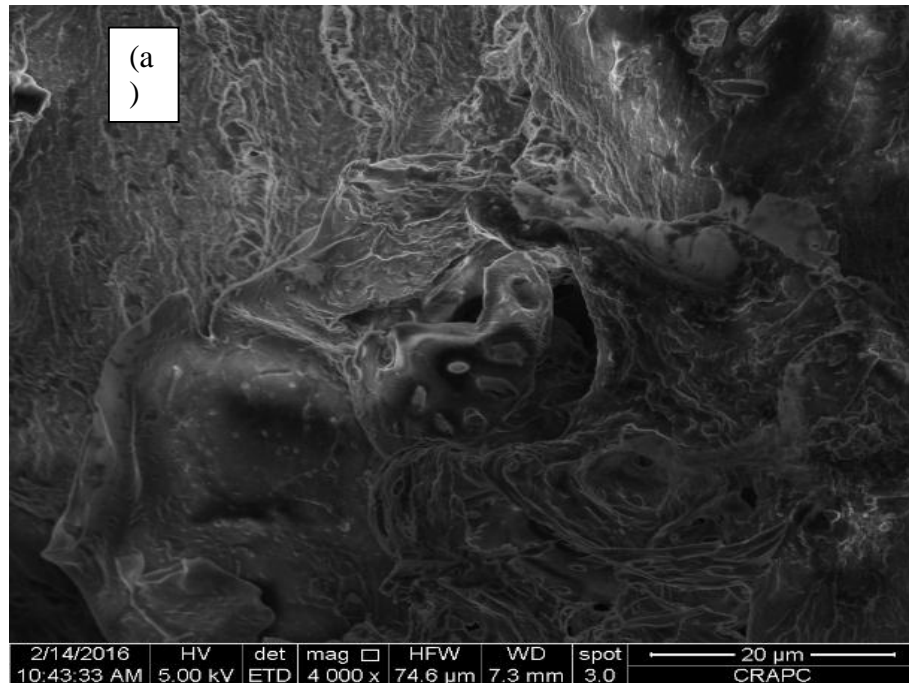
### III.3. CARACTERISATION DU BIOCOMPOSITE APRES BIOSORPTION DU CADMIUM

Afin de mieux cerner le mécanisme qui régie le processus de biosorption du cadmium par le biocomposite (*DSEAV/AC*), une caractérisation de ce dernier après biosorption par diverses analyses (MEB, FRX et ATR) a été entreprise.

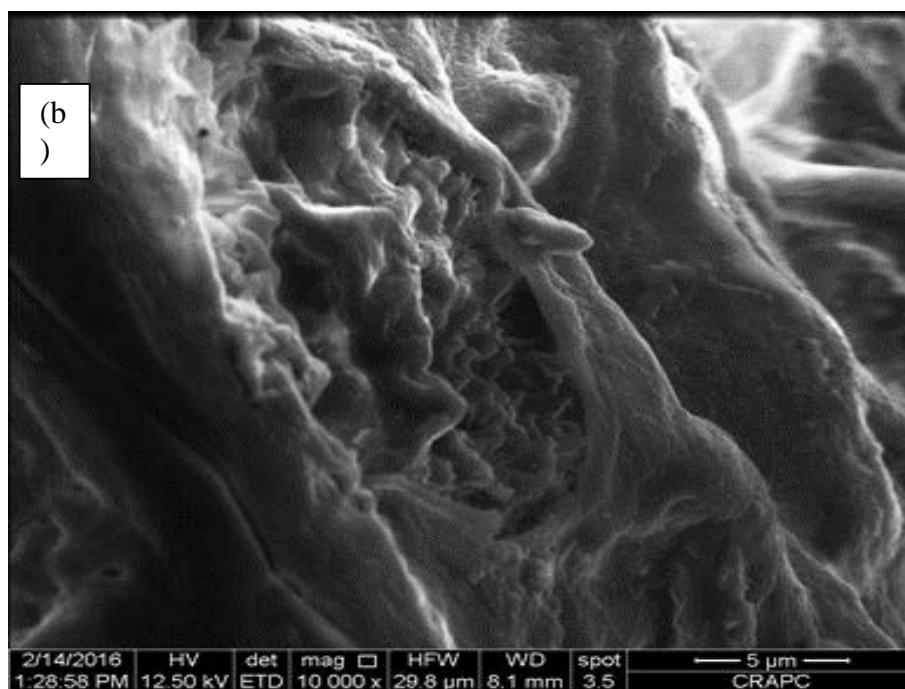
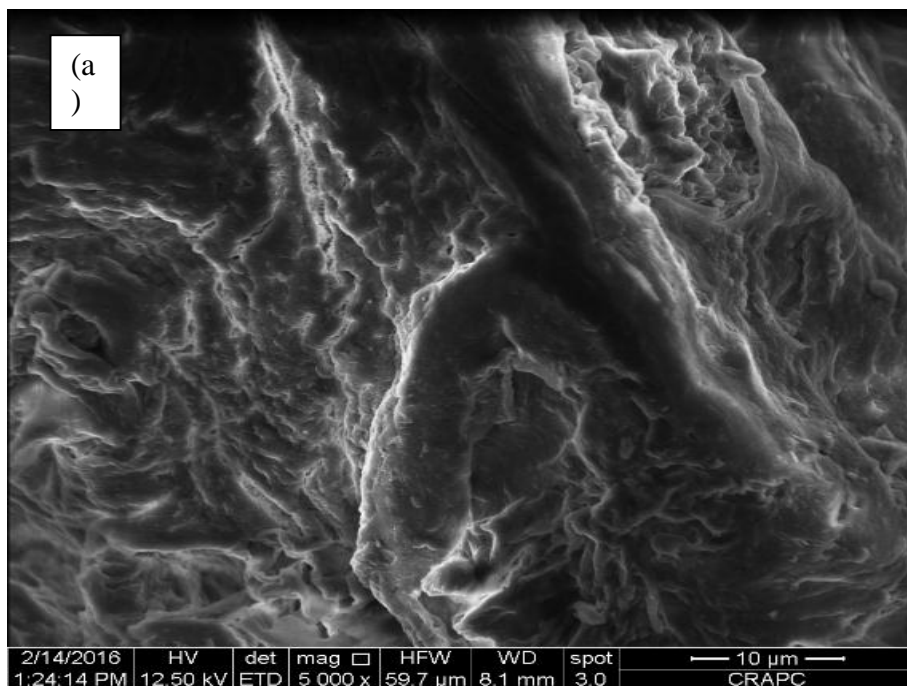
#### III.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage du biocomposite en l'absence et en présence des ultrasons (**Figure III.20 et III.21**) révèle que la morphologie externe de sa surface par simple agitation est différente de celle obtenu en présence des ultrasons, où une structure très irrégulière et plus poreuse est observée, suggérant une surface spécifique plus grande, et par conséquent une meilleure capacité de biosorption. En effet, les ondes de choc causées lors de l'implosion de bulles de cavitation, peuvent provoquer de violentes collisions entre les particules en suspension, qui se produisent à de telles vitesses, de telle sorte que les conditions de fusion sont réunies au point d'impact. Ces deux particules peuvent alors se retrouver «

soudées », induisant des changements de texture de la surface, de composition et de leur réactivité [Suslick, 1994].



**Fig. III.20.** Micrographes des billes sèches *DSEAV/CA* après biosorption du cadmium en l'absence des ultrasons : (a) Agrandissement 4000x, (b) Agrandissement 10000x



**Fig. III.21.** Micrographes des billes sèches *DSEAV/CA* après biosorption du cadmium en présence des ultrasons : (a) Agrandissement 5000x, (b) Agrandissement 10000x

### III.3.2. Analyse chimique élémentaire (FRX)

Afin de confirmer la biosorption du cadmium au sein du réseau du biocomposite, une analyse par FRX des billes après biosorption a été également réalisée.

Les résultats obtenus (**Tableau III-11**) montrent d'une part la présence du cadmium (0,4797 %), et d'autre part la diminution du taux de sodium (de 2,6195 à 0,3445 %) et de bore (30,4397 à 7,8200 %). Par ailleurs, nous constatons que le taux de calcium est pratiquement constant. Ainsi, la biosorption est probablement due aux interactions électrostatiques avec un échange ionique entre les contre ions sodium et bore du biocomposite et le cadmium.

**Tableau III-11** : Analyse élémentaire du biocomposite *DSEAV/AC* avant et après biosorption du cadmium.

	<i>DSEAV/AC</i>	<i>DSEAV/AC/Cd(II)</i>
<b>Éléments</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>30,4397</b>	<b>7,82</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>59,1058</b>	<b>85,2201</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>2,6195</b>	<b>0,3445</b>
MgO	0,0291	0,0234
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0168	0,0248
SiO <sub>2</sub>	0,0428	0,0849
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0748	0,0951
SO <sub>3</sub>	0,1517	0,1845
K <sub>2</sub> O	0,007	0,1217
<b>CaO</b>	<b>3,8206</b>	<b>4,1889</b>
MnO	0,0018	0,0018
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0057	0,0139
CuO	0,0003	0,0009
ZnO	0,0006	0,0011
SrO	0,001	0,0012
CdO	-	0,4797
<b>Total</b>	<b>96,3172</b>	<b>98,6065</b>

### III.3. 3. Analyse spectrale du biocomposite (ATR)

L'analyse des spectres ATR (**Figure III.22**) traduit des interactions entre les sites actifs du biocomposite et du cadmium. De plus elle révèle plusieurs changements à savoir : un décalage de la position du nombre d'onde et une modification de l'intensité de certains pics. A titre d'exemple, les pics des bandes O – H et C – O à 3288 et 1584 cm<sup>-1</sup> sont décalés à 3265 et 1411 cm<sup>-1</sup> respectivement. De plus, une diminution de l'intensité de vibration d'élongation C-O (1022 cm<sup>-1</sup>) est également observée. Ces changements observés traduisent la contribution des liens O – H et

C – O dans la biosorption du cadmium. Cependant, le mécanisme de biosorption est complexe, en effet, il dépend d'une part des groupements fonctionnels c'est-à-dire des sites actifs et d'autre part du pH du milieu.

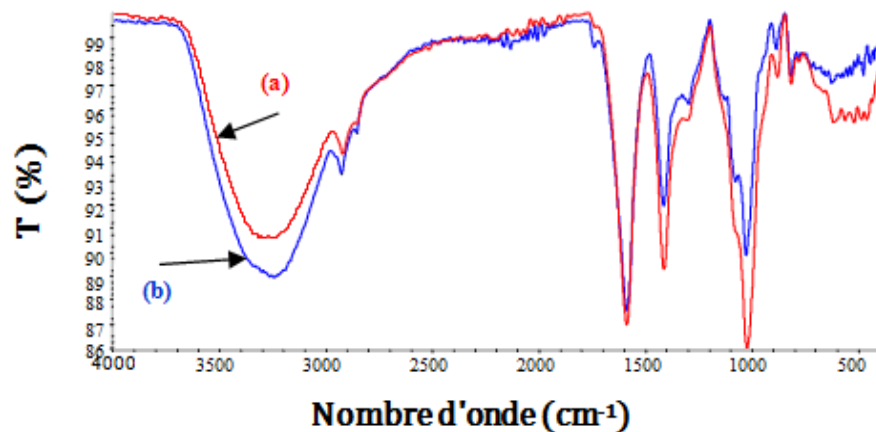


Fig. III.22. Spectre ATR du biocomposite (a) Avant et (b) Après biosorption du Cd (II).

#### III.4. EFFET DES ULTRASONS SUR LA DESORPTION DU CADMIUM

Nous avons montré précédemment que le biocomposite est un biosorbant efficace pour l'élimination du cadmium en solution aqueuse. Néanmoins, son utilisation n'est économiquement viable que si sa régénération est possible. Cette dernière a pour objet de rendre au biocomposite saturé sa capacité de biosorption initiale sans perte du biomatériau d'origine.

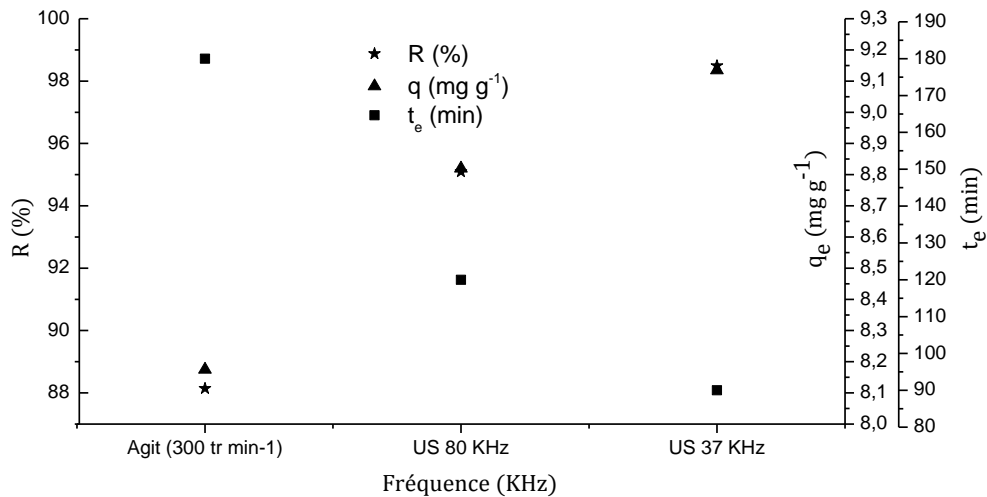
Des expériences de biosorption ont d'abord été réalisées en mettant dans un réacteur à double paroi 2 g de biocomposite en contact avec 1L d'une solution aqueuse de cadmium de concentration égale à 20 mg L<sup>-1</sup>, à température ambiante égale à 25 °C. Le mélange est soniqué à une fréquence de 37 KHz et une puissance de 100 %, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Le biocomposite saturé en cadmium dont la quantité biosorbée à l'équilibre déterminée à partir d'un bilan de matière (9,275 mg g<sup>-1</sup>), est séparé de la solution puis séché à l'air libre.

Ensuite pour les essais de désorption, ils sont réalisés en mettant une masse de 0.2 g de biocomposite saturé en ion métallique en contact avec 100 mL d'un éluant (CaCl<sub>2</sub>) de concentration 1 M en l'absence (300 tr min<sup>-1</sup>) et en présence d'ultrasons de différentes fréquences (37 et 80 KHz).

La quantité de polluant désorbée et le rendement de désorption ont été déterminés par les équations III-10 et III-11 respectivement :

$$q_{dés} = \frac{C_t}{m} V \quad \text{III - 10}$$

$$R_{dés} = \frac{q_{bios} - q_{des}}{q_{dés}} 100 \quad \text{III - 11}$$



**Fig. III.23.** Effet des ultrasons sur la désorption du cadmium  
(f = 80 et 37 KHz ; P = 100 % (30,47 W) ; v<sub>a</sub> = 300 tr min<sup>-1</sup> ; T = 30 °C ;  
C<sub>0Cd(II)</sub> = 18,55 mg L<sup>-1</sup> ; m = 0,2 g et V = 100 mL de CaCl<sub>2</sub> (1M)).

Les résultats obtenus (**Figure III.23**) montrent que les rendements de désorption sont élevés, ils sont de 88,14, 95,09 et 98,49 % en l'absence (300 tr min<sup>-1</sup>) et en présence des ultrasons (80 et 37 KHz) respectivement. Ces résultats sont en accord avec ce obtenu par [Wei et al., 2016].

Nous observons également que l'utilisation des ultrasons améliore considérablement le processus de désorption. En effet, par simple agitation, la quantité de Cd(II) désorbée est de 8,17 mg g<sup>-1</sup>, alors qu'en présence d'ultrasons elle atteint 9,113 et 8,820 mg g<sup>-1</sup> pour des fréquences de 37 et 80 KHz, respectivement. En outre, le temps d'équilibre est considérablement réduit en présence d'ultrasons ; il est de 180, 120 et 90 min en l'absence d'ultrasons et en présence d'ultrasons de fréquence 80 et 37 KHz respectivement. Quant à la vitesse de désorption, nous constatons une augmentation notable de cette dernière en présence d'ultrasons.

Ce phénomène peut être expliqué par un processus dynamique à l'échelle microscopique. L'effondrement symétrique des bulles engendre des conditions locales de températures et de pressions très élevées. Dans le cas où la bulle implorerait à proximité d'une surface solide, elle engendre une compression dissymétrique provoquant la pénétration de liquide au sein des cavités. De plus, l'effondrement de la bulle donne lieu à des ondes de choc qui génèrent une turbulence microscopique dans la couche limite entourant les particules solides, souvent appelée microagitation (*microstreaming*). Par conséquent, la cavitation acoustique pourrait produire non seulement des microjets de liquide de grande vitesse mais également des ondes de choc de haute pression, qui empiète constamment sur la surface du biocomposite. Cette action conduit à l'augmentation de la rupture des liaisons entre le cadmium et le *DSEAV/AC*, et entraîne le passage de plus d'ions biosorbés dans la phase fluide [Hamdaoui et al, 2003 ; Mason, 1991].

## CONCLUSION

Dans ce chapitre, les performances d'un biocomposite élaboré à base d'alginate et d'un déchet d'extraction dont les conditions de préparation ont été déterminées via une optimisation, vis-à-vis du cadmium ainsi que les effets des ultrasons sur le processus de biosorption ont été examinés. A l'issue des résultats obtenus nous pouvons conclure que le biocomposite est très efficace pour l'élimination du polluant choisi. En outre, l'étude paramétrique nous a permis de montrer que la quantité de cadmium biosorbé est influencée par divers paramètres liés au milieu. Ainsi, l'effet du séchage montre que le processus de séchage est accompagné par une diminution de la taille et une restructuration importante des billes, quant à la quantité biosorbée en présence d'ultrasons, elle est supérieure à celle observée en l'absence d'ultrasons par simple agitation (300 tr min<sup>-1</sup>). De plus, la biosorption est favorisée aux intensités élevées et à basse fréquence. La quantité de cadmium biosorbé augmente avec la hausse de la concentration initiale en cadmium, de la masse de biocomposite et de la température, ainsi que de l'utilisation du mode pulse.

Il ressort de cette étude que l'équilibre de biosorption est décrit de façon adéquate par l'ordre deux est bien adapté au système considéré et que globalement le phénomène de biosorption est régi par la diffusion Intraparticulaire à l'exception en mode pulse le mécanisme est décrit par le modèle d'Elovich. Les tests de désorption ont conduit à des taux et des vitesses de désorption élevés en présence d'ultrasons.

## CONCLUSION GENERALE

Cette étude qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux résiduaires et industrielles a eu pour objectifs :

☞ De préparer, d'optimiser et de caractériser un nouveau biocomposite à base d'alginate de sodium et d'un déchet solide issu de l'extraction des huiles essentielles d'une plante médicinale (*Ammi Visnaga*);

☞ D'examiner sa capacité de biosorption vis-à-vis du cadmium en l'absence et en présence d'ultrasons, d'étudier l'influence des ultrasons sur les cinétiques et les isothermes de biosorption et de proposer un mécanisme de la biosorption du cadmium ;

☞ D'étudier l'effet des ultrasons de faible fréquence sur la désorption du cadmium.

Pour préparer les billes biocomposites, nous avons utilisé une méthode de synthèse par extrusion en adoptant le protocole décrit dans la littérature. Cette méthode simple et rapide facilitera le passage à une plus grande échelle pour la production des billes dont la formulation est maintenant tout à fait contrôlée. L'application du plan d'expériences moyennant un plan factoriel à deux niveaux de trois paramètres, nous a permis de déterminer les conditions expérimentales optimales de la préparation du biocomposite. Les conditions assurant une biosorption maximale du cadmium sont obtenues avec une concentration en alginate de sodium, en biomasse et en  $\text{CaCl}_2$  égales à 4,34, 2,5 et 1,99 (% m/v) respectivement. Les billes (*DSEAV/AC*) sont relativement sphériques, leur diamètre varie de 1,25 à 2,62 mm en fonction de la concentration en alginate de sodium.

Il ressort de la caractérisation des billes de biocomposite élaboré dans les conditions optimales que l'encapsulation du déchet (*DSEAV*) est totale (100 %), il ne reste donc pas de déchets liés à la présence des particules dans l'environnement. Elles sont relativement sphériques et homogènes de diamètre de 1,98 mm. En outre, l'observation par microscopie électronique à balayage des billes d'alginate a montré une surface lisse avec quelques stries et une structure homogène avec une surface partiellement régulière, par contre pour les billes de biocomposite une surface irrégulière et rugueuse comportant des cavités liées à la présence de la biomasse de taille micrométrique (200  $\mu\text{m}$ ) a été observée. Les résultats de l'analyse élémentaire confirment la nature organique et basique de la biomasse, quant à ceux de l'analyse thermique, ils montrent que l'encapsulation de *DSEAV* avec l'alginate augmente la stabilité thermique des billes. L'analyse infrarouge confirme la combinaison entre les deux biomatériaux encapsulés à savoir la biomasse et l'alginate.

Les essais de biosorption du cadmium en mode batch en l'absence et en présence d'ultrasons, nous ont permis de constater que le rendement de biosorption est influencé par divers paramètres (séchage des billes, temps d'équilibre, fréquence et puissance ultrasonore, concentration initiale, masse du biocomposite, température, pH initial de la solution et mode Sweep et Pulse) Le séchage des billes montre que ce processus est accompagné par une diminution de la taille et une restructuration importante des billes. L'étude de l'équilibre de biosorption du cadmium a montré que le temps d'équilibre ( $t_e$ ) est de 90 min, en l'absence et en présence des ultrasons à une fréquence de 37 KHz et de 120 min en présence des ultrasons à une fréquence de 80 KHz. La quantité biosorbée obtenue en présence de l'irradiation ultrasonore (30,47 W) est largement supérieure à celle observée en l'absence d'ultrasons par simple agitation (300 tr min<sup>-1</sup>). Aussi, la quantité biosorbée à l'équilibre augmente avec l'augmentation de l'intensité des ultrasons de 30% à 100% et avec la diminution de la fréquence de 80 à 37 KHz. Il semble que la puissance et la fréquence acoustique jouent un rôle déterminant dans l'accroissement de l'enlèvement du cadmium par le biocomposite biosorbant. La quantité biosorbée par unité de masse d'*DSEAV/AC* diminue avec l'augmentation de ce dernier, par contre elle augmente avec la hausse de la concentration initiale. En outre, la biosorption du cadmium est favorisée aux températures élevées, aux pH acides (5,2). Le mode pulse a montré aussi une influence particulièrement marquée par rapport au mode sweep, le rendement augmente de 69,1 à 94 %.

L'étude de l'équilibre de biosorption examinée à l'aide de neuf modèles non linéaire ; à deux paramètres (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Raduskovich), à trois paramètres (Redlich-Peterson, Toth, Sips) et à quatre paramètres (Fritz-Shlunder et Baudu) révèle que le modèle de Toth est le plus approprié pour décrire le processus de biosorption du cadmium avec une capacité maximale de 40,89 mg g<sup>-1</sup>. L'examen de l'analyse thermodynamique révèle que le processus de biosorption du cadmium est spontané ( $\Delta G^\circ < 0$ ) et endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ). Cependant, la valeur faible de la variation d'entropie ( $\Delta S^\circ = 33,526$ ) traduit un accroissement du désordre à l'interface solide-liquide pendant la biosorption du cadmium

L'application des modèles cinétiques nous a permis d'évaluer l'ordre du processus de biosorption et de mieux cerner le mécanisme impliqué. En égard des résultats obtenus pour le système considéré la vitesse de biosorption en l'absence et en présence d'ultrasons suit l'ordre 2 et le mécanisme de transfert de matière à savoir la diffusion intraparticulaire semble être l'étape limitante.

Il ressort de la caractérisation de l'*DSEAV/AC*, par diverses méthodes d'analyse (MEB, FRX et ATR) que la morphologie externe de la surface du biocomposite après biosorption du cadmium par simple agitation est différente de celle obtenue en présence des ultrasons. Une structure très irrégulière et plus poreuse est observée en présence de ce dernier. L'analyse élémentaire a montré que le processus de biosorption du cadmium est de nature électrostatique avec un échange ionique entre les contre ions sodium et bore présents dans le biocomposite, quant à l'analyse spectroscopique ATR, elle a montré que Les groupements fonctionnels (OH, C=O et C-O) présent à la surface de l'*DSEAV/AC*, sont responsables de la biosorption du cadmium.

Les essais de désorption réalisés en présence du champ ultrasonore (80 et 37 KHz) ont montré que les quantités et les vitesses de désorption sont largement supérieures à celles observées en l'absence d'ultrasons (300 tr min<sup>-1</sup>).

Ce travail confirme l'intérêt de l'utilisation de biomatériaux biocomposites basés sur une encapsulation dans des alginates ainsi que de la possibilité de valorisation d'une matrice biosorbante issues de sous-produits de l'industrie sans pour cela prévoir des modifications coûteuses, pour l'élimination du cadmium. De plus les ultrasons s'avèrent très efficaces pour l'enlèvement du cadmium des effluents industriels par biosorption.

Les différents résultats obtenus lors de cette étude, ont permis de mieux cerner le mécanisme du processus, cependant la complexité du sujet laisse le champ libre à une poursuite les travaux dans ce domaine. Nous proposons alors comme perspectives :

- ☞ D'approfondir les mécanismes de biosorption et tenter de localiser le nombre de sites de carboxylates responsable de la biosorption de l'alginate de sodium et du *DSEAV/AC*,
- ☞ D'examiner l'influence de l'irradiation ultrasonore sur la biosorption en lit fixe,
- ☞ De déterminer l'influence de la géométrie du réacteur sur l'efficacité de biosorption,
- ☞ D'étudier les effets des irradiations ultrasonores sur les caractéristiques physico-chimiques de l'*DSEAV/AC*,
- ☞ D'étudier la régénération et approfondir les mécanismes de désorption de l'*DSEAV/AC*.

## REFERENCES

- Abdul-Jalil et al, 2010:** Z. T. Abdul-Jalil, K. Saour, A.-M. A. Nasser, Phytochemical Study of some Flavonoids Present in the Fruits of Two *Ammi* L. Species Wildly Grown in Iraq. *Iraqi J Pharm Sci.* 19, (1), 48-57.
- Abdulmanea et al, 2012:** K. Abdulmanea, E. A. Prokudina, P. Lanková, L. Vaní\_cková, R. Koblovská, V. Zelený. Immunochemical and HPLC identification of isoflavonoids in the Apiaceae family, *Old\_rich Lapčik. Biochemical Systematics and Ecology.* 45, 237–243.
- Abranyi et al, 2006:** A. Abranyi, L. Szazdi, B. Pukanszky, J. Vancso, B. Pukanszky. Formation and Detection of Clay Network Structure in Poly(propylene)/Layered Silicate Nanocomposites. *Macromol. Rapid Commun.* 27, 132–135.
- Adouane, 2016 :** S. Adouane. Etude ethnobotanique des plantes médicinales dans la région méridionales des Aurèse. Thèse.
- Algothmi et al, 2013:** W. M. Algothmi, N. M. Bandaru, Y. Yu, J. G. Shapter, A. V. Ellis. Alginate-graphene oxide hybrid gel beads: An efficient copper adsorbent material. *Journal of Colloid and Interface Science.* 397, 32–38.
- Amin et al, 2007:** N.K. Amin, E-S.Z. El-Ashtoukhy, O. Abdelwahab. Rate of cadmium ions removal from dilute solutions by cementation on zinc using a rotating fixed bed reactor. *Hydrometallurgy.* 89, 224–232.
- An et al, 2013:** B. An, H. Son, J. Chung, J. W. Choi, S. H. Lee, S. W. Hong, Calcium and hydrogen effects during sorption of copper onto an alginate-based ion exchanger: Batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal.* 232, 51–58.
- Andresen et al, 1977:** I.L. Andresen, O. Skipnes, O. Smidsrød, K. Østgaard, P.C. Hemmer. Some biological functions of matrix components in enthic algae in relation to their chemistry and the composition of seawater. *ACS Symp. Ser.* 48, 361-224.
- Annane et al, 2015:** K. Annane, A. Sahmoune, P. Montels, S. Tingry. Polymer inclusion membrane extraction of cadmium (II) with Aliquat 336 in micro-channelcell. *Chemical engineering research and design.* 94, 605–610.
- Antony, 2003:** J. Antony, Design of Experiments for Engineers and Scientists, India.
- Aouadhi, 2010 :** S. Aouadhi. Atlas des risques de la phytothérapie traditionnelle étude de 57 plantes recommandées par les herboristes. Thèse.
- Bajpai et Sharma, 2004:** S. K. Bajpai, S. Sharma. Investigation of swelling/degradation behaviour of alginate beads crosslinked with Ca<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> ions. *Reactive and Functional Polymers.* 59, 129-140.
- Baudu, 1990:** M. Baudu. Etude des interactions solute-fibres de charbon actif. Application et regeneration. Ph.D. Thesis, Université de Rennes I.

**Belgium, 2007:** Belgium. Cadmium oxide and cadmium metal Part I. European Union Risk Assessment Report. Environment.

**Bhattacharyya et al., 2010:** A. Bhattacharyya, S. Dutta, P. De, P. Ray, S. Basu. Removal of mercury (II) from aqueous solution using papain immobilized on alginate bead: Optimization of immobilization condition and modeling of removal study. *Bioresource Technology*. 101, 9421–9428.

**Blake, 1949:** F.G. Blake. Acoustics Research Laboratory. Harvard Univ. Cambridge. Massachusetts. USA. 12.

**Bordi et al., 2002:** F. Bordi, G. Paradossi, C. Rinaldi, B. Ruzicka. Chemical and physical hydrogels: two cases systems studied by quasi elastic light scattering. *Physica A*. 304, 119 – 128.

**Bråtveit et al., 2011:** M. Bråtveit, N. Magerøy, H. Gundersen, M. Vahter, B. E. Moen. Biomarker of chronic cadmium exposure in a population residing in the vicinity of a zinc producing plant. *Science of the Total Environment*. 409, 4222–4228.

**Brau, 2013 :** A. Brau, Introduction à l'acoustique et ses applications, Vuibert. Paris.

**Caballero et al., 2013:** F. Caballero, M. Foradada, M. Minaro, P. Pérez-Lozano, E. Garcia-Montoya, J.R. Tico, J.M. Suné-Negre. Characterization of alginate beads loaded with ibuprofen lysine salt and optimization of the preparation method. *International Journal of Pharmaceutics*. 10, 034.

**Chendke et Fogler, 1983:** P. K. Chendke, H. S. Fogler. Effect of Static Pressure on the Intensity and Spectral Distribution of the Sonoluminescence of Water. *J. Phys. Chem.* 87, 1644- 1648

**Chevellon, 1999 :** M. Chevellon. Etude expérimentale par visualisation et spectrométrie des caractéristiques physiques d'un réacteur sonochimique. Thèse de l'Université Jean Monnet. Saint-Etienne.

**Choi et al., 2014:** S.-Y. Choi, V. T. Nguyen, J.-C Lee, H. Kang, B.D. Pandey. Liquid–liquid extraction of Cd(II) from pure and Ni/Cd acidic chloride media using Cyanex 921: A selective treatment of hazardous leachate of spent Ni–Cd batteries. *Journal of Hazardous Materials*. 278, 258–266.

**Contamine, 1993 :** F. Contamine. Analyse d'un réacteur sonochimique: puissance. transfert de matière liquide-solide et réactions chimiques. Thèse INPT, Toulouse.

**Crum, 1979:** L.A. Crum. Surface oscillations and jet development in pulsating bubbles. *Journal de Physique*. 41, 285–288,

**Cum et al., 1992:** G. Cum, R. Gallo, A. Sparado. Role of frequency in the ultrasonic activation of chemical reactions. *Ultrasonics*. 30, 267-270.

**Danková et al., 2013:** Z. Danková, A. Mockovčíaková, M. Orolínová, Cd(II) Adsorption by Magnetic Clay Composite under the Ultrasound Irradiation. *Energy and Environmental Engineering* 1. (2), 74-80.

**Draget et al., 1994:** K.I. Draget, G. Skjåk Bræk, O. Smidsrød. Alginic acid gels: the effect of alginate chemical composition and molecular weight. *Carbohydrate Polymers*. 25, 31-38.

**Draget et al., 2001:** K. I. Draget, O. Gaserod, I. Aune, P. O. Andersen, B. Storbakken, B. T. Stokke, O. Smidsrod. Effects of molecular weight and elastic segment flexibility on syneresis in Ca-alginate gels, *Food Hydrocolloids*. 15, 485. 237.

- Edeline, 1998** : F. Edeline, L'épuration physico-chimique de l'eau. 4<sup>ème</sup> édition. Cebdoc Tec &Doc. Paris, 1998.
- Elder, 1958**: S. A. Elder. Cavitation microstreaming. Journal of Acoustical Sonochemistry of America. 31, 54-64.
- Ely et al, 2009**: A. Ely, M. Baudu, J.-P. Basly, M. O. S.'A. Ould Kankou. Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite/alginate Microcapsules. Journal of Hazardous Materials. 171, 405–409.
- Entezari et al, 2006**: M. H. Entezari, N. Ghows, M. Chamsaz. Ultrasound facilitates and improves removal of Cd(II) from aqueous solution by the discarded tire rubber. Journal of Hazardous Materials. B131, 84–89.
- Franchia et al, 1985**: G.G. Franchia, L. Bovalinib, P. Martellib, S. Ferria, E. Sbardellatib. High performance liquid chromatography analysis of the furanochromones khellin and visnagin in various organs of ammi visnaga (l.) lam. At different developmental stages. Journal Of Ethnopharmacology. 14, 203-212.
- Freundlich, 1906**: H. Freundlich. on biosorption in solution. Z. Physik. Chem. 57, 385-471.
- Fritz et Schlunder, 1974**: W. Fritz, E.U. Schlunder. Simultaneous biosorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solution on activated carbon. Chem. Eng. Sci, 29, 1279–1282.
- Fundueanu et al, 1998**: G. Fundueanu, E. Esposito, D. Mihai, A. Carpov, J. Desbrieres, M. Rinaudo, C. Nastruzzi. Preparation and characterization of Ca-alginate microspheres by a new emulsification method. International Journal of Pharmaceutics. 170, 11–21.
- Fundueanu et al, 1999**: G. Fundueanu, , C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres, M. Rinaudo. Physicochemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. Biomaterials. 20,(15), 1427-1435.
- Gacesa, 1988**: P. Gacesa. Alginates. Carbohydr Polymers. 8, 161–182.
- Gadd, 1992**: G.M. Gadd. Metal and microorganisms: A problem of definition. FEMS microbiology letters, 100, 197-204.
- Garrison, 1981**: S. Garrison. Trace metals in contaminated water. Environmental Science and Technology. 15, 4, 396-403.
- Gattefossé, 1952** : J. Gattefossé. L'Ammi visnaga et la Khelline. Revue internationale de botanique appliquée et d'agriculture tropicale. n°353-354, 116-123.
- Giles et al, 1974**: C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson. A general treatment and classification of the solute biosorption isotherm I Theoretical. Colloid Interface Science. 47, 755–765.
- Gimbert et al, 2008**: F. Gimbert, N.M. Crini, F. Renaut, P.M. Badot, G. Crini. Biosorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. Journal of Hazardous Materials. 157, 34–46
- Goupy et Creighton, 2006** : J. Goupy, L. Creighton. Introduction aux plans d'expériences. 3<sup>ème</sup>. Edition. Dunod. Paris.
- Goupy**: Plans d'expériences pour surfaces de réponse. 043993. Dunod.

- Grant et al, 1973:** G.T. Grant, E.R. Morris, D.A. Rees, P.J.C. Smith, D. Thom. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the “egg-box” model. *Febs Lett.* 32, 195–198.
- Guen, 2002 :** M. L. Guen, La boîte à moustache pour sensibiliser à la statistique. *Bulletin de méthodologie sociologique*, 73, 43-64.
- Günaydına et al, 2002:** K. Günaydına, F.B. Erimb. Determination of khellin and visnagin in *Ammi visnaga* fruits by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A.* 954, 291–294.
- Hambuckers-Berhina et al. , 1997:** F. Hambuckers-Berhina, A. Hambuckersb, J. Remaclea. Trace metal transfers between water and sediment in a freshwater system. Influence of microbial activity. *Freshwater and Extuarine Radioecology.* 353–368.
- Hamdaoui et Naffrerechoux, 2007 Partie I:** O. Hamdaoui, E. Naffrerechoux. Modeling of biosorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Hazardous Materials.* 147, 381-394.
- Hamdaoui et al, 2003:** Hamdaoui O., Naffrerechoux E., Tifouti L., Pétrier C. Effects of Ultrasound on Adsorption-Desorption of *p*-chlorophenol on Granular Activated Carbon. *Ultrason. Sonochem.* 10, 109.
- Hamdaoui et Naffrerechoux, 2007 Partie II:** O. Hamdaoui, E. Naffrerechoux. Modeling of biosorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials.* 147, 401–411.
- Hamdaoui, 2009:** O. Hamdaoui. Removal of cadmium from aqueous medium under ultrasound assistance using olive leaves as sorbent. *Chemical Engineering and Processing.* 48, 1157–1166.
- Hassan et al, 2014:** A.F. Hassan, A.M. Abdel-Mohsen, H. Elhadidy. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads. *International Journal of Biological Macromolecules.* 68, 125–130.
- Hinz, 2001:** C. Hinz. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma.* 99, 225-243.
- Hirst et al, 1939** E.L. Hirst, J.K.N. Jones, W.O. Jones. The structure of alginic acid. Part I, *J. Chem. Soc.* 1880-1885.
- Ho et McKay, 1998:** Y. S. Ho, and G. McKay. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection.* 76, 4, 332-340.
- Ho et McKay, 1999:** Y. S. Ho and G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry.* 34, 5, 451-465.
- Ho et McKay, 2000:** Y. S. Ho and G. McKay. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research.* 34, 3, 735-742.
- Jiang et al, 2013:** W. Jiang, J. Lv, L. Luo, K. Yang, Y. Lin, F. Hu, J Zhang, S. Zhang. Arsenate and cadmium co-adsorption and co-precipitation on goethite. *Journal of Hazardous Materials.* 262, 55– 63.

**Khan et al, 1997:** A.R. Khan, R. Atallah, A. Al-Haddad. Equilibrium biosorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbonat different temperatures. *J. Colloid Interface Sci.* 194, 154–165.

**Khan et al, 2014:** M. A. Khan, W. Jung, O.-H. Kwon, Y. M. Jung, K.-J. Paeng, S.-Y. Cho, B.-H. Jeon. Sorption studies of manganese and cobalt from aqueous phase onto alginate beads and nano-graphite encapsulated alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 20, 4353–4362.

**Kratochvil et Volesky, 1998:** D. Kratochvil, B. Volesky. Advances in the biosorption of heavy metals. *Tibtech* 16, 291-300

**Laborde et al, 1998 :** J-L. Laborde, C. Bouyer, J.-P. Caltagirone, A. Gkard. Acoustic bubble cavitation at low frequencies. *Ultrasonics.* 36, 589-594.

**Lagergren, 1998:** S. Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.* 24, 4, 1-39.

**Lamelas, 2005:** C. Lamelas, F. Avaltroni, M. Benedetti, K. J. Wilkinson, V. I. Slaveykova, Quantifying Pb and Cd Complexation by Alginates and the Role of Metal Binding on Macromolecular Aggregation, *Biomacromolecules*, 6, (2005), 2756.

**Langmuir, 1917:** I. Langmuir. The constitution and fundamental proprieties of solids and liquids. *Journal of the American chemicals society.* 38, 2221-95.

**Lauterborn et Ohl , 1997:** W. Lauterborn et C. D.Ohl. Cavitation bubble dynamics. *Ultrasonics.*

**Li et al, 2011:** Y. Li, B. Xia, Q. Zhao, F. Liu, P. Zhang, Q. Du, D. Wang, D. Li, Z. Wang, Y. Xia. Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin. *Journal of Environmental Sciences.* 23(3), 404–411.

**Lim et al, 2008:** S. F. Lim, Y. M. Zheng, S. W. Zou, J. P. Chen. Characterization of copper adsorption onto an alginate encapsulated magnetic sorbent by a combined FT-IR, XPS and mathematical modeling study. *Environmental Science & Technology.* 42, 2551.

**Lim et Wan, 1997:** L. Y. Lim, L. S. C. Wan. Propranolol Hydrochloride Binding in Calcium Alginate Beads. *Drug Development and Industrial Pharmacy.* 23 (10), 973-980.

**Limousin et al, 2007:** G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa. Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry.* 22, 249-275.

**Loterborn et Vogel, 1984:** W. Loterborn, A. Vogel, Modern optical techniques in fluid mechanistic, *Ann. Rev. fluid. Mech.* 16, (1984), 223-244.

**Loupy, 1996 :** A. Loupy .Effet de milieu en synthèse organique. Masson.

**Luche, 1992:** J.L. Luche. Developments of the new experimental theory of sonochemistry initiated in Grenoble. *Ultrasonics.* 30, 156-167.

**Mason et Lorimer , 2002:** T.J. Mason, J.P. Lorimer. Applied sonochemistry: Uses of power ultrasound in chemistry and processing. Wiley VCH.

**Mason et Lorimer, 1988:** T.J. Mason, J.P. Lorimer. Sonochemistry: theory, application and uses of ultrasound in chemistry. Ellis Horwood limited. 32.

**Mason et Peters, 2002,** T.J. Mason, D. Peters. Practical sonochemistry : Power ultrasound users and applications. Horwood. 2<sup>nd</sup> Edition, 2002.

**Mason, 1991:** Mason T.J. Practical Sonochemistry: User's Guide to Applications in Chemistry and Chemical Engineering; Ellis Horwood: Chichester, 1991.

**Mason, 2000:** T. J. Mason. Sonochemistry. Chemistry Primers. Oxford. 68.

**Mata et al., 2009:** Y.N. Mata, M.L. Blázquez\*, A. Ballester, F. González, J.A. Muñoz. Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. Journal of Hazardous Materials. 163, 555–562.

**Morch, 2006:** Y. A. Morch, I. Donati, B. L. Strand, G. Skjak-Brak. Effect of Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, and Sr<sup>2+</sup> on Alginate Microbeads. Biomacromolecules. 7, 1471.

**Nayak et al., 2012:** A. K. Nayak, B. Das, R. Maji, Calcium alginate/gum Arabic beads containing glibenclamide: Development and in vitro characterization. International Journal of Biological Macromolecules. 51, 1070– 1078.

**Ncibi, 2008:** M. C. Ncibi, Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. Journal of Hazardous Materials. 153, 207–212.

**Nelson et Cretcher, 1930:** W.L. Nelson, L.H. Cretcher. The isolation and identification of d-mannuronic acid lactone from the Macrocytis Pyrifera. J. Am. Chem. Soc. 52, 2130-2134.

**Neppiras, 1980 2:** E.A. Neppiras. Acoustic cavitation threshold and cyclic processes. Ultrasonics. 18, 201-209.

**Neppiras, 1980:** E.A. Neppiras. Acoustic cavitation. Physics Reports. North-Holland Publishing Company. 61, 159-251.

**Neppiras, Noltingk, 1950:** E.A. Neppiras, B.E. Noltingk. Cavitation produced by ultrasonics, Proc. Phys. Soc. 674-685.

**Nouri et Hamdaoui, 2007:** L. Nouri , O. Hamdaoui, Ultrasonication-Assisted Sorption of Cadmium from Aqueous Phase by Wheat Bran. J. Phys. Chem. A. 111, 8456-8463.

**Özcan et al., 2006:** A. Özcan, E. Mine Öncü, A. Safa Özcan. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of biosorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 277, 90–97.

**Ozdemir et al., 2005:** G. Ozdemir, N. Ceyhan, E. Manav. Utilization of an exopolysaccharide produced by *Chryseomonas luteola* TEM05 in alginate beads for adsorption of cadmium and cobalt ions. Bioresource Technology. 96, 1677–1682.

**Papageorgio et al., 2010 :** S. K. Papageorgiou, E. P. Kouvelos, E. P. Favvas, A. A. Sapolidis, G. E. Romanos, F. K. Katsaros. Metal-carboxylate interaction in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy, Carbohydrate Research. 345, 469-473.

**Papageorgiou et al, 2009:** S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Kouvelos, N.K. Kanellopoulos. Prediction of binary adsorption isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  on calcium alginate beads from single adsorption data. *Journal of Hazardous Materials*. 162, 1347–1354.

**Park et al, 2007:** H. G. Park, T. W. Kim, M. Y. Chae, I. K. Yoo (2007). Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics. *Process Biochemistry*. 42, (10), 1371-1377.

**Payet et al, 2002 :** L. Payet, A. Pontona, F. Agnely, P. Colinart, J. L. Grossiord, Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane : effet de la température. *Rhéologie*. 2, 46-51.

**Peretz et Cinteza, 2008:** S. Peretz, O. Cinteza. Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 319, 165.

**Peshkovsky et Peshkovsky, 2008:** Sergei L. Peshkovsky, Alexey S. Peshkovsky. Shock-wave model of acoustic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 15, 618–628.

**Pétrier et al, 1994:** C. Pétrier, M.F. Lamy, A. Franconny, A. Benahcene, B. David, V. Renaudin, N. Gondrexon. Sonochemical Degradation of Phenol in Dilute Aqueous Solutions: Comparison of the Reactor Rates at 20 kHz and 487 kHz. *J. Phys. Chem*. 98, 10514-10520.

**Plazinski, 2013:** W. Plazinski, Binding of heavy metals by algal biosorbents. Theoretical models of kinetics, equilibria and thermodynamics. *Advances in Colloid and Interface Science*. 197–198, 58–67.

**Poncelet et al, 1999:** D. Poncelet, V. Babak, C. Dulieu, A. Picot. A physico-chemical approach to production of alginate beads by emulsification-internal ionotropic gelation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 155, 171.

**Puguan et al, 2014:** J. M. C. Puguan, X. Yu, H. Kim. Characterization of structure, physico-chemical properties and diffusion behavior of Ca-Alginate gel beads prepared by different gelation methods. *Journal of Colloid and Interface Science*. 432, 109–116.

**Purkayastha et al, 2014:** D. Purkayastha, U. Mishra, S. Biswas, a comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*. 2, 105–128.

**Putterman, 1995:** S.J. Putterman. Sonoluminescence: sound into light. *Scientific American*. 32-37.

**Ratoarinoro, 1995:** Ratoarinoro, F. Contamine, A.M. Wilhelm, J. Berlan, H. Delmas. Power measurement in sonochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2, (1), S43-S47.

**Rehm et Valla, 1997:** B.H.A. Rehm, S. Valla, Bacterial alginates: biosynthesis and applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol*. 48, 281-288.

**Rodrigues et Lagoa 2006:** J. R. Rodrigues, R. Lagoa. Copper Ions Binding in Cu Alginate Gelation. *Journal of Carbohydrate Chemistry*., 25, 219.

**Rodrigues et Lagoa, 2007:** J. R. Rodrigues, R. Lagoa. Evaluation of Dry Protonated Calcium Alginate Beads for Biosorption: Applications and Studies of Lead Uptake. *Appl Biochem Biotechnol*. 143, 115.

- Roger et al, 2006:** S. Roger, D. Talbot, A. Bee. Preparation and effect of Ca<sup>2+</sup> on water solubility, particle release and swelling properties of magnetic alginate films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 305, 221–227.
- Roh et al, 2015:** H. Roh, M.-R. Yu, K. Yakkala, J. R. Koduru, J.-K. Yang, Y.-Y. Chang. Removal studies of Cd (II) and explosive compounds using buffalo weed biochar-alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26, 226–233.
- Santos et al, 2009:** H. M. Santos, C. Lodeiro, J.-L. Capelo-Martinez. *The Power of Ultrasound, Ultrasound in Chemistry. Analytical Applications.*
- Serp et Marison, 2000:** D. Serp, E. C. C. H. U. V. S. I. W. Marison. Characterization of an encapsulation device for the production of monodisperse alginate beads for cell immobilization. *Biotechnology and Bioengineering.* 70, 41.
- Sikorski et al, 2007:** P. Sikorski, F. Mo, G. Skjak-Braek, B. r. T. Stokke. Evidence for Egg-Box-Compatible Interactions in Calcium Alginate Gels from Fiber X-ray Diffraction. *Biomacromolecules.* 8, 2098.
- Sips, 1948:** R. Sips. On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.* 16, 490–495.
- Sirotyuk , 1962:** M.G. Sirotyuk. Ultrasonic cavitation. *Soviet physics acoustic.* 18, 255-272.
- Skröder, 2015:** H. Skröder, S. Hawkesworth, M. Kippler, S. El Arifeen, Y. Wagatsuma, S. E. Moore, M. Vahter. Kidney function and blood pressure in preschool-aged children exposed to cadmium and arsenic-potential alleviation by selenium. *Environmental Research.* 140, 205–213.
- Stanford, 1886:** E.C.C. Stanford. Algin and other useful products. US Patent #US, 349- 760
- Stricker, 2013:** L. Stricker. acoustic cavitation and sonochemistry.
- Suslick , 1994:** K. S. Suslick. *The Chemistry of Ultrasound.* Encyclopaedia Britannica Yearbook of Science and the Future. Britannica. Chicago. 138-155.
- Suslick ,1989:** K.S. Suslick. The chemical effects of ultrasound,. *Scientific American.* 260, .80-86.
- Swaddiwudhipong et al, 2012:** W. Swaddiwudhipong, P. Limpatanachote, P. Mahasakpan, S. Krintratun, B. Punta, T. Funkhiew. Progress in cadmium related health effects in persons with high environmental exposure in north western Thailand: A five-year follow-up. *Environmental Research.* 112, (2012), 194–198.
- Talaat et al, 2014:** I. M. Talaat, H. I. Khattab, A. M. Ahmed, Changes in growth, hormones levels and essential oil content of Ammi visnaga L. plants treated with some bioregulators. *Saudi Journal of Biological Sciences.* 21, 355–365.
- Tanji, 2005 :** A. Tanji. Adventices du blé et de l'orge au Maroc. Institut National de la Recherche Agronomique.
- Temkin et Pyzhev, 1940:** M.J. Temkin, V. Pyzhev. Recent modifications to Langmuir Isotherms. *Acta Physiochim. USSR* 12, 217–222.
- Thijssen et al, 2007:** S. Thijssen, J. Maringwa, C. Faes, I. Lambrichts, E. V. Kerkhove. Chronic exposure of mice to environmentally relevant, low doses of cadmium leads to early renal damage, not predicted by blood or urine cadmium levels. *Toxicology.* 229, 145–156.

**Tóth, 2000:** J. Tóth. Calculation of the BET-compatible surface area from any type isotherms measured above the critical temperature. *J. Colloid Interf. Sci.* 225, 378–383.

**Trevena, 1984:** D.H. Trevena. Cavitation and the generation of tension in liquids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 17, 2139-2164.

**Vanachayangkul et al, 2010 :** P. Vanachayangkul, K. Byer, S. Khan, V. Butterweck. An aqueous extract of Ammi visnaga fruits and its constituents khellin and visnagin prevent cell damage caused by oxalate in renal epithelial cells. *Phytomedicine.* 17, 653–658

**Vijayalakshmi et al, 2016:** K. Vijayalakshmi, T. Gomathi, S. Latha, T. Hajeeth, P.N. Sudhaa. Removal of copper(II) from aqueous solution using nanochitosan/sodium alginate/microcrystalline cellulose beads. *International Journal of Biological Macromolecules.* 82, 440–452.

**Volesky, 2007:** B. Volesky. Biosorption and me. *Water research.* 41, 4017 – 4029.

**Wang et Chen, 2014:** J. Wang, C. Chen. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource Technology.* 160, 129–141.

**Wang et Gar, 1998:** X. Wang, S. H. Gar. Calcium alginate gels: formation and stability in the presence of an inert electrolyte. *Poly.* 3, 2759-2764.

**Weber et Morriss, 1963:** Jr. W.J. Weber, J.C. Morriss. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.* 89, 31–60.

**Wei et al, 2016:** W. Wei, J. K. Bediako, S. Kim, Y.-S. Yun. Removal of Cd (II) by poly(styrenesulfonic acid)-impregnated alginate capsule. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 61, 188–195.

**Wong et al, 2014:** C.W. Wong, J. P. Barford, G. Chen, G. McKay. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2, 698–707.

**Yang et al, 2005:** W. W. Yang, G. S. Luo, X. C. Gong. Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336. *Separation and Purification Technology.* 43, (2), 175-182.

**Zhang et al, 2014:** W.-L. Zhang, Y. Du, M.-M. Zhai, Q. Shang. Cadmium exposure and its health effects: A 19-year follow-up study of a polluted area in China. *Science of the Total Environment.* 470–471, 224–228.

**Zouboulis et Katsoyiannis, 2002:** A. I. Zouboulis, I. A. Katsoyiannis. Arsenic Removal Using Iron Oxide Loaded Alginate Beads. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 6149-6155.

## ANNEXE

**Tableau de Student**

$\alpha=1-P$	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05	0.025	0.010	0.005	0.001
P	0.5	0.60	0.70	0.80	0.90	0.95	0.975	0.990	0.995	0.999
v										
1	0.000	0.325	0.727	1.376	3.078	6.314	12.706	31.82	63.657	318.3
2	0.000	0.289	0.617	1.061	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.33
3	0.000	0.277	0.584	0.978	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.22
4	0.000	0.271	0.560	0.941	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173
5	0.000	0.267	0.559	0.920	1.476	2.015	2.571	3.305	4.032	5.893
6	0.000	0.265	0.553	0.900	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208
7	0.000	0.263	0.549	0.896	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785
8	0.000	0.262	0.546	0.889	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501
9	0.000	0.261	0.543	0.883	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297
10	0.000	0.260	0.542	0.879	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144
11	0.000	0.260	0.540	0.876	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025
12	0.000	0.259	0.539	0.873	1.365	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930
13	0.000	0.259	0.538	0.870	1.350	1.771	2.160	2.650	3.013	3.852
14	0.000	0.258	0.537	0.868	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787
15	0.000	0.258	0.536	0.866	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733
16	0.000	0.258	0.535	0.865	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686
17	0.000	0.257	0.534	0.863	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646
18	0.000	0.257	0.534	0.862	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.611
19	0.000	0.257	0.533	0.861	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579
20	0.000	0.257	0.533	0.860	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552
21	0.000	0.257	0.532	0.859	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527
22	0.000	0.256	0.532	0.858	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505
23	0.000	0.256	0.532	0.858	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485
24	0.000	0.256	0.531	0.857	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467
25	0.000	0.256	0.531	0.856	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450
26	0.000	0.256	0.531	0.856	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435
27	0.000	0.256	0.531	0.855	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421
28	0.000	0.256	0.530	0.855	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408
29	0.000	0.256	0.530	0.854	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396
30	0.000	0.256	0.530	0.854	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385
40	0.000	0.255	0.529	0.851	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307
60	0.000	0.254	0.527	0.848	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.232
80	0.000	0.254	0.527	0.846	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	3.195
100	0.000	0.254	0.526	0.845	1.290	1.660	1.984	2.365	2.626	3.174
200	0.000	0.254	0.525	0.843	1.286	1.653	1.972	2.345	2.601	3.131
$\infty$	0.000	0.253	0.524	0.842	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090

**La densité**

La densité des billes sèches a été déterminée par un pycnomètre **Accupyc 1330**.

a) **Apparente** La masse volumique de la particule  $\rho_p$

FPO correspond à la masse de solide sec par unité de volume de particule.

La masse volumique apparente correspond à un volume sédimenté d'une masse connue de **DSEAV/AC** sèches. La mesure est effectuée sans tenir compte de la porosité extérieure au grain.

**b) Réelle.**

Elle est déterminée en utilisant un pycnomètre, selon la relation suivante :

$$\rho_{\text{réelle}} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_4 - (m_3 - m_2) - m_1 \frac{1}{\rho_{\text{méthanol}}}}$$

Avec :

M : masse du billes=0.442 g

m<sub>1</sub> : masse du pycnomètre vide (g) =42.001 g

m<sub>2</sub> : masse du pycnomètre + une quantité déterminée de **DSEAV/AC** (g) =80.139g

m<sub>3</sub> : masse du pycnomètre + **DSEAV/AC** + le liquide (méthanol) (g)

m<sub>4</sub> : masse du pycnomètre rempli de liquide (g)