



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE A. MIRA BEJAIA

FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

## MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Physique  
Option : Biophysique Imagerie

Présenté par

MEZIANE HABIBA et DOUBAL AHMED

### *Rétention des métaux lourds avec des espèces naturelles – Algues aquatiques –*

Soutenu le 30 juin 2015 devant le jury composé de :

Président :	M. Chouaib LABIOD	MCA, Université de Béjaia
Examineurs :	M. Ali AKSAS M. Hafid MENIGHER	MCA, Université de Béjaia MAA, Université de Béjaia
Rapporteur :	M. Mohammed KEMIHA	MCA, Université de Béjaia

ANNEE UNIVERSITAIRE 2014/2015

# *Remerciement*

*Le grand merci à Dieu le très haut qui nous a aidé à réaliser ce travail*  
*Je remercie Mr "Mohammed KEMIHA" maître de conférences à l'université de*  
*A.MIRA Bejaia pour sa disponibilité, pour son savoir-faire, ses conseils, son*  
*guide, sa tolérance et sa gentillesse. Il nous a permis de réaliser ce mémoire dans*  
*les meilleures conditions. Sa compétence, sa patience, son enthousiasme et*  
*l'attention particulière avec laquelle il a suivi et dirigé ce travail ont permis son*  
*aboutissement à temps.*

*Nous remercions vivement les membres du jury "Mr. Chouaib LABIOD " MCA*  
*à l'université de Bejaia, " Mr. Ali AKSAS" MCA à l'université de Bejaia,*  
*"Mr. Hafid MENIGHER" MAA à l'université de Bejaia, ainsi que*  
*"Mr. Mohammed KEMIHA" MCA à l'université de Bejaia, qui nous ont fait le*  
*grand honneur pour la lecture de ce mémoire et aussi d'avoir accepté de juger*  
*notre travail, qu'ils trouvent ici l'expression de nos sentiments les meilleures et nos*  
*remerciements les plus sincères en guise de notre humble reconnaissance pour la*  
*tension qu'ils ont prêtée à notre travail*

*Notre reconnaissance s'adresse à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont*  
*généreusement contribué à l'élaboration de ce mémoire.*

## *Dédicaces*

*Après une bonne durée de travail ce modeste manuscrit voit  
enfin le jour*

*Je le dédie à mes deux paternelles,*

*Mon défunt père et ma mère*

*Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de leurs*

*Sacrifices,*

*Et surtout à mon frère et à mes sœurs*

*Pour tout l'encouragement et le soutien que j'ai trouvé  
auprès d'eux.*

*a mon binôme*

*A mes amis qui ont toujours été à mes cotés*

*Leurs encouragements constants ont toujours été pour moi des plus  
Précieux.*

*Ahmed*

# *Dédicace*

*Un grand merci c'est à dieu le très haut qui m'a aidé de  
réaliser ce travail*

*A mes deux adorables et agréables parents, mon  
guide dans ma vie, le symbole de tendresse*

*Ma chère mère et le généreux père*

*A ma petite sœur Liza*

*Et surtout mes deux frères Fayçal et Sofiane*

*A mon binôme*

*A ma tante nadira*

*A mes cousines Sonia, Numidia, benmammam Louiza, Souad,*

*Samia et Lili*

*A mes amies Numidia, Djamila, Miha, Samia, maryama et*

*yasmine*

*A toute ma famille MEZIANE*

*Et la famille MEKHLOUF*

*A tous ceux qui me sont chers*

# Sommaire

---

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

---

## **Chapitre I : généralités sur les métaux lourds et les algues**

I.1. Métaux lourds .....	3
I.1.1. Définition des métaux lourds.....	3
I.1.2. Origine des métaux lourds.....	4
I.2. Pollution par les métaux lourds.....	6
I.2.1. Impact sur l'environnement. ....	6
I.2.1.1. Pollution de sol.....	6
I.2.1.2. Pollution de l'air.....	6
I.2.1.3. Pollution de l'eau.....	6
I.2.2. Impact sur l'homme .....	7
I.3. Le plomb.....	8
I.3.1. Généralités.....	8
I.3.4. Contamination de l'eau par le plomb.....	9
I.3.5. Toxicité du plomb.....	9
I.4. Le cuivre.....	10
I.4.1. Généralités.....	10
I.4.2. origine des contaminations.....	10
I.4.3. propriétés chimique du cuivre.....	11
I.4.4. Effets du Cuivre sur l'homme et l'environnement.....	11

I.5. Le cadmium .....	12
I.5.1. Généralités.....	12
I.5.2. Origine de contamination .....	13
I.5.3. propriétés chimiques .....	14
I.5.4. toxicité de cadmium .....	14
I.6. Les algues .....	15
I.6.1. Définition des algues .....	15
I.6.2. L'utilisation des algues .....	15
I.6.3. Les grands groupes des algues marines.....	16
I.6.3.1. Les Chlorophytes.....	16
I.6.3.2. Les Chromophytes .....	17
I.6.3.3. Les Rhodophytes .....	17
I.6.3.4. Les Cyanobactéries.....	18
I.7. Conclusion .....	18

---

## **Chapitre II : L'adsorption avec des différents biosorbants**

II.1. Introduction .....	19
II.2. Le phénomène de biosorption .....	19
II.3. Les biosorbants.....	20
II.4. Les causes de la biosorption .....	20
II.5. Propriétés des biosorbants .....	21
II.5.1. Propriétés physiques .....	21

II.5.2. Propriétés chimiques des biosorbants .....	23
II.5.3. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants .....	25
La cellulose .....	26
Les hémicelluloses.....	26
La lignine .....	27
Les tanins .....	28
La chitine/chitosane .....	28
Les pectines .....	29
II.6. Capacité de rétention d'eau .....	29
II.7. Les paramètres influençant la biosorption .....	30
II.7.1. Les paramètres intrinsèques .....	30
II.7.2. Les paramètres extrinsèques .....	31
II.8. Définition et description générale de l'adsorption .....	32
II.9. Paramètres influant l'adsorption.....	33
II.10. Type d'adsorption.....	34
II.10.1. Physisorption (non spécifique) .....	34
II.10.2. Chimisorption (spécifique).....	34
II.11. Conclusion .....	35

---

## **Chapitre III : Analyse bibliographique de la rétention des métaux lourds par des matrices naturelles – algues aquatiques**

III.1. Introduction .....	36
III.2. Présentation des articles sélectionnés .....	37
La présentation de l'article 1 .....	39
La présentation de l'article 2 .....	41
La présentation de l'article 3 .....	44
La présentation de l'article 4 .....	44
III.3. Influence des paramètres expérimentaux sur la rétention des métaux lourds... ..	45
III.3.1. Influence du pH du milieu .....	46
III.3.2. Influence de la salinité .....	48
III.3.3. Influence de la concentration en solution métallique .....	49
III.3.4. Influence de la nature de matrice (type d'algue) .....	40
III.3.5. Le temps du contact .....	53
III.3.6. Influence du régime d'exposition (mono- métal et multi-métaux).....	54
III.4. Récapitulatif des conditions de rétention .....	56
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>58</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>60</b>



## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : sources industrielles des métaux lourds.....	5
<b>Tableau I.2</b> : Caractéristiques physico-chimiques de plomb .....	8
<b>Tableau I.3</b> : Propriétés chimiques du cuivre.....	11
<b>Tableau I.4</b> : Propriétés chimiques du cadmium.....	14
<b>Tableau II.1</b> : Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs.....	22
<b>Tableau II.2</b> : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels .....	23
<b>Tableau II.3</b> : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol/g).....	24
<b>Tableau II.4</b> : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.....	25
<b>Tableau II.5</b> : Capacités d'adsorption de sous-produits agricoles disponibles pour l'élimination des ions de cuivre .....	20
<b>Tableau III.1</b> : présentation de l'article (1) de Tayer et al (2015).....	38
<b>Tableau III.2</b> : présentation de l'article (2) de Monica Patron et al (2009..).....	40
<b>Tableau III.3</b> : présentation de l'article (3) de Monica Patron-Prado et al (2013).....	42
<b>Tableau III.4</b> : présentation de l'article (4) de Isaa W.M Wangi,J et al (2013).....	43
<b>Tableau III.5</b> : Le maximum d'adsorption avec la variation de pH dans le cas d'algues modifiées et non modifiées .....	45
<b>Tableau III.6</b> : Les résultats obtenus à partir des conditions de l'article 1 .....	48
<b>Tableau III.7</b> : Accumulation de mélange des trois métaux (Cu, Cd, Pb) par des algues rouges et vertes à 1000ppb.....	51

## *Liste des tableaux*

---

<b>Tableau III.8 :</b> Accumulation de mélange des trois métaux (Cu, Cd, Pb) par des algues rouges et vertes à 100ppb.....	51
<b>Tableau III.9 :</b> L'analyse élémentaire des algues vertes modifiées et non modifiées.....	52
<b>Tableau III.10 :</b> La vitesse d'adsorption des métaux lourds (Cu, Cd, Pb) avec les algues modifiées et non modifiées.....	52
<b>Tableau III.11 :</b> Accumulation des métaux lourds (Cu, Cd, Pb) en régime mono-métal et multi-métaux par des algues vertes à 100ppb de chaque.....	55

## Liste des figures

<b>Figure II.1</b> : Schématisation de la biosorption .....	21
<b>Figure II.2</b> : Structure du cellobiose.....	26
<b>Figure II.3</b> : Illustration schématique des unités formant la lignine.....	27
<b>Figure II.4</b> : Structure de lachitine/chitosane.....	28
<b>Figure II.5</b> : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide.....	33
<b>Figure II.6</b> : Schéma de l'adsorption physique.....	34
<b>Figure III.1</b> : Effet de l'augmentation de la salinité sur la rétention des ions par S.Sinicola.....	46
<b>Figure III.2</b> : Accumulation de métal (ppb) dans les algues vertes et rouges après exposition à un mélange de trois métaux de 10, 100, et 1000pp .....	50
<b>Figure III.3</b> : Cinétique de biosorption des métaux par sinicola de S.....	54

## Introduction Générale

La qualité de l'eau, à travers l'histoire, est 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 essentiel est en détérioration à cause des déchets et des rejets des différentes industries, déversés dans la nature [1]. Ces différents rejets sont chargés de divers micro polluants (métaux lourds, résidus pharmaceutiques, hydrocarbures polycycliques ...), qui représentent des dangers potentiels, pour l'équilibre écologique et pour la santé publique. La nécessité de préserver des milieux aquatiques (lacs, rivières, ruisseaux, mer ...) passe par le contrôle de ces industries et la dépollution de ces milieux. Plusieurs méthodes sont développées et appliquées actuellement, en utilisant des techniques de traitement et dépollution des eaux sont physico-chimiques, biologiques, .....etc.

Parmi les micropolluants présents de ces sites aquatiques figure les métaux lourds, qui sont des micropolluants de nature à entraîner des nuisances même lorsqu'ils sont rejetés en quantités très faibles (traces), car leur toxicité se développe par bioaccumulation. Cependant, l'industrie reste responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux, sous leurs différentes formes dans l'eau. Les métaux qui se trouvent dans les eaux usées sont en général le ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant des longues périodes.

Plusieurs techniques sont utilisées pour capter (fixer) des cations métalliques : l'électrodéposition, l'électrocoagulation, l'osmose inverse, la précipitation à la chaux, l'échange d'ions, la cimentation et l'adsorption sur charbon actif, etc.

Parmi ces techniques, l'adsorption qui est l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Par exemple, elle s'est

avérée très simple et efficace pour l'élimination de certains métaux lourds véhiculés par certains effluents industriels. Cependant la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc. [2]

# Chapitre I

## Généralités sur les métaux lourds (Cu, Cd, Pb) et les algues

### I.1. Les métaux lourds

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

Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à causer des problèmes même sous formes de traces de l'ordre du micro d'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>.
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11).
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques. Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques; Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N). Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), et le zinc (Zn). Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn).

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en avec de très faibles quantités. Certain de ces éléments comme le cuivre, le zinc et le sélénium, sont essentiels à l'ensemble des organismes vivants ou à de grands groupes d'organismes. D'autres ont des fonctions plus ou moins importantes comme le nickel pour l'uréase, mais aussi l'arsenic et le chrome dans certains constituants. Enfin, certains n'ont pas de fonctions biologiques reconnues (oligo-élément), mais ils peuvent pour des teneurs élevées et sous forme chimique bio disponible, devenir toxique. Par ordre décroissant de toxicité spécifique, les métaux sont classés comme suit: Hg > Cr > Ti > Mo > Cu > Ni > Pb > Zn.

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à diminuer les émissions en fixant des teneurs. Donc, il est indispensable d'utiliser des procédés de dépollution afin de les éliminer ou le réduire [3].

### **I.1.2. Origines des métaux lourds**

La présence de métaux lourds dans l'atmosphère, les flores et les sols peut être d'origine naturelle ou anthropique.

➤ **Origine naturelle**

L'origine naturelle de métaux lourds est fonction du fond pédo-géochimique local et des apports de poussières et aérosols libérés dans l'atmosphère par l'activité volcanique, les embruns marins, les roches...etc. La composition chimique de la rochemère va influencer la richesse future du sol en métaux [4].

➤ **Origines anthropiques**

Elles sont liées à l'exploitation et au traitement des minéraux, à la fabrication et l'utilisation d'engrais et de pesticides, à l'industrie chimique, aux décharges et à l'incinération de déchets ménagers et industriels, etc. L'accomplissement des cycles biogéochimiques des métaux dans les sols et les plantes modifie la forme chimique des éléments traces métalliques et participe à leur évolution dans l'environnement. Enfin, les transferts pédologiques verticaux et latéraux vont entraîner le lessivage des métaux vers les horizons profonds et les nappes phréatiques. Ainsi, les métaux se trouvent dispersés dans les différents horizons.

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds,

Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciation) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres compartiments [4].

**Tableau I.1** : sources industrielles des métaux lourds [5]

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

## I.2. Pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds, ou éléments en traces, (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se...), sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement : l'air, l'eau, et les sols. Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration, et leur spéciation par le biais de nouveaux modes de dispersion (fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères ou de déchets industriels, voitures...), les rendant ainsi potentiellement dangereux [6].



## **I.2.1. Impact sur l'environnement**

### **I.2.1.1. Pollution de sol**

Les métaux peuvent être soit fixés dans les roches et les sédiments, soit mobiles. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infimes et elles n'ont aucune signification sur l'environnement. Mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de l'augmentation de leur disponibilité pour les plantes. En outre, depuis quelques années, les pluies acides augmentent la mobilité des métaux dans le sol et causent donc une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles [6].

### **I.2.1.2. Pollution de l'air**

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant des combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [6].

### **I.2.1.3. Pollution de l'eau**

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexations, etc.) qui dépendent fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonctionnée de nombreux paramètres

- la forme chimique initiale du métal,
- la perméabilité du sol et du sous-sol,
- la porosité du sol,
- le pH: dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- l'activité biologique: certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogénèse,

- le potentiel redox du sol, la composition minéralogique du sol: il peut y avoir formation de composés, a teneur en matières organiques du sol: (complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes: les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc. [6].

### **I.2.2. Impact sur l'homme**

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres. L'organisation mondiale de la santé, (OMS) déclarait qu'environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale [5].

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine ou par inhalation (via le système respiratoire) [6].

## I.3. Le plomb

### I.3.1. Généralités

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (Galène). Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (Cérosite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique [6].

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II. Le degré +IV n'existe que dans des conditions oxydantes. Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique.

Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels de plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux des chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates. Quant au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences [6].

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau I.2 [6]

<b>Numéro atomique</b>	<b>82</b>
<b>Masse atomique</b>	<b>207.2 g /mol</b>
<b>Masse volumique</b>	<b>11,35 g·cm<sup>-3</sup> (20 °C)</b>
<b>Température de Fusion</b>	<b>327,46 °C</b>
<b>Température d'ébullition</b>	<b>1 749 °C</b>

### **I.3.2. Contamination de l'eau par le plomb**

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...). Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Éliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure), ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH. Néanmoins, d'importantes quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique. Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension [6].

En moyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppb. L'eau de mer contient de faibles quantités de plomb de 2 à 30ppt [6]

### **I.3.3. Toxicité du plomb**

La toxicité du plomb est depuis l'antiquité. Il y a 2400 ans, que les vaches passant à proximité des mines de plomb de Laurion, près d'Athènes, encouraient la mort et l'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse. Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [6].

## I.4. Le Cuivre

### I.4.1. Généralités

Elément chimique de numéro atomique  $Z = 29$ . C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés.

En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques. Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacale, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [6].

### I.4.2. Origine des contaminations

Le cuivre est un métal très employé dans les alliages, parmi lesquels le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, zinc et nickel), et dans l'industrie électrique. Il est également répandu dans les réseaux de distribution du fait de sa résistance à la corrosion. Les sels de cuivre sont largement utilisés dans l'agriculture en tant qu'insecticides, fongicides, algicide, et dans l'industrie textile et photographique, la fabrication de pigments, les tanneries, les traitements de surface et la céramique. Les activités anthropiques constituent de ce fait la principale cause de pollution cuprique des eaux naturelles.

En dehors des pollutions industrielles ou du traitement agricole, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (0,5 à 1 mg/L), plus rarement il constitue le résidu d'un traitement des algues par les sels de cuivre. Du point de vue industriel, l'acide cyanhydrique et l'ammoniacale sont très agressifs pour le cuivre, car ils donnent naissance à des complexes très stables. Le premier se rencontre surtout dans l'industrie

pétrolière; quant au second, il peut provenir de la décomposition thermique des amines utilisées pour la protection de certaines tuyauteries. Le cuivre est susceptible de perturber l'épuration des eaux résiduaires par les boues activées, cela à des teneurs faibles (1 mg/L) et la digestion des boues avec des teneurs plus élevées (100 mg/L) [6].

### I.4.3. Propriétés chimiques du cuivre

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous :

**Tableau I.3** : Propriétés chimiques du cuivre [6]

<b>Numéro atomique</b>	<b>29</b>
<b>Masse atomique</b>	<b>63.546 g/mol</b>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	<b>1,9</b>
<b>Masse volumique</b>	<b>8,9 g/cm<sup>3</sup> à 20°C</b>
<b>Température de fusion</b>	<b>1083°C</b>
<b>Température d'ébullition</b>	<b>2595°C</b>

### I.4.4. Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement

Le cuivre est un métal nuisible pour l'environnement, il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate (dans les eaux dures), alors que par ingestion, le cuivre métallique n'est pas toxique, ses sels minéraux et principalement les sels solubles, donnent des intoxications sévères, la mort pouvant survenir après l'ingestion de 10 g de sulfate de cuivre ou de 15 g d'hydrogencarbonate de cuivre. Lors d'une exposition répétée, le cuivre entraîne des vomissements verdâtres, des douleurs abdominales, une diarrhée, une atteinte du rein et du foie. L'intoxication chronique est marquée par un amaigrissement et des difficultés à la respiration. La présence d'une certaine quantité de cuivre dans l'eau potable peut donner à

l'eau une saveur très désagréable pour des concentrations comprises entre 1-2 mg/L et rend l'eau non potable si la concentration dépasse 5 mg/L [6].

## **I.5. Le cadmium**

### **I.5.1. Généralités**

Le Cadmium a une grande résistance à la corrosion ; son point de fusion est bas ; il a une bonne conductivité de l'électricité ; ses produits dérivés ont une bonne résistance aux fortes températures ; il présente des caractéristiques chimiques proches de celles du Calcium, en particulier le rayon ionique, facilitant ainsi sa pénétration dans les organismes.

Les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejet du Cadmium dans l'atmosphère.

Dans l'eau, le Cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols (engrais phosphatés) ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines. Le Cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoques des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées [3].

### I.5.2. Origine des contaminations

Le cadmium semble quantitativement absorbé d'abord par inhalation et moindrement par absorption gastro-intestinale. Il n'est pas absorbé par la peau. En dehors de l'exposition professionnelle, on peut y être exposé via :

- Les fumées et les poussières perdues par certaines industries (métallurgie, recyclage des batteries au cadmium, engrais phosphorés);
- La fumée de cigarette (la source principale de contamination de la population générale);
- Les engrais phosphorés de synthèse (ou naturels parfois), qui en contiennent beaucoup et qui polluent le sol et les nappes;
- Les effluents et boues d'épuration urbaine et/ou industrielles épandues sur les champs ou en forêt sont des sources parfois importantes de cadmium. Deux cultures expérimentales sur champ suite à un épandage de boues d'épuration ont montré que ces épandages ont conduit à des teneurs proches des maxima autorisés;
- Certains aliments (dont par exemple les champignons, ou les organes tels le foie et les reins en contiennent souvent des taux supérieurs aux normes parce que ces organes ont pour rôle justement de capter et réduire les concentrations de cadmium circulant dans le système. Le blé et certains végétaux (e.g. épinards) semblent pouvoir l'accumuler plus que d'autres. Certains légumes et céréales peuvent concentrer le cadmium. Les cultures de céréales sur sols acides favorisent la contamination du grain, avec cependant des différences significatives selon les variétés plantées;
- Les cendres et résidus d'incinération, après combustion d'objets contenant du cadmium (Peintures, PVC, etc.) Comme colorant, additif ou catalyseur;
- l'air urbain (niveaux parfois très élevés près des centres de production). Les lichens, les mousses et les champignons peuvent en accumuler des doses très élevées, voire mortelles, de même que d'autres métaux lourds, faisant de ces espèces de bons indicateurs de l'état de pollution de l'environnement (quand elles y ont survécu) [3].



### I.5.3. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cadmium sont données dans le tableau ci-dessous :

**Tableau I.4:** Propriétés chimiques du cadmium

<b>Numéro atomique</b>	<b>48</b>
<b>Masse atomique</b>	<b>112,4 g/mol</b>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	<b>//</b>
<b>Masse volumique</b>	<b>8 650 kg/m<sup>3</sup></b>
<b>Température de fusion</b>	<b>320,9 °C</b>
<b>Température d'ébullition</b>	<b>767 °C</b>

### I.5.4. Toxicité de cadmium

Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec des aliments. Chez l'homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension artérielle. Dans les années 1500, au Japon, une intoxication aiguë au cadmium a donné une maladie des reins et des os, nommée « *itai-itai* » (qui signifie « *j'ai mal, j'ai mal* », la phrase souvent répétée par les malades). Le cadmium est concentré par la chaîne alimentaire (Les mollusques bivalves concentrent 300 000 fois le cadmium, voire plus [3]).

## I.6. Les algues

### I.6.1. Définition

Les algues regroupent un ensemble de végétaux photosynthétiques très divers et dont l'appareil végétatif relativement simple est appelé « thalle », elles ont des formes et des dimensions très variables. Certaines sont microscopiques et d'autres mesurent plusieurs mètres de longueur, mais elles ont toutes des caractères communs. Elles sont essentiellement aquatiques dans les eaux douces ou marines, et certaines vivent sur la neige ou la glace des régions polaires et des hautes montagnes. D'autres au contraire supportent dans les eaux des sources thermales des températures élevées (algues thermophiles). Elles comprennent 20 000 à 30 000 espèces dans le monde, soit 18% du règne végétal

Les algues sont liées à l'eau et peuvent dès lors s'installer dans tous les types d'habitat suffisamment humides et éclairés. On peut les retrouver en eau douce, en mer, sur sol humide et même sur la neige. Les algues étant photosynthétiques, elles sont dépendantes de la présence de la lumière. Aussi, Les algues nécessitent d'être fixées à un substrat, par conséquent, la texture, le degré de cohésion et la nature chimique du substrat ont une importance sur la répartition spatiale des espèces [7]

### I.6.2. L'utilisation des algues

Les algues ont été utilisées depuis longtemps : au début dans l'alimentation des populations des rivages asiatiques, ou comme engrais en Europe ou encore pour le bétail. Depuis le XVIII<sup>ème</sup> siècle l'iode est extrait industriellement des algues au Japon. Au XX<sup>ème</sup> siècle la production industrielle de phycocolloïdes est en plein essor eu égard à la diversification de leur utilisation. Le besoin de récoltes de plus en plus importantes a développé la culture d'espèces plus productives.

A cause des propriétés de plusieurs de leurs éléments, les algues ont été et sont encore utilisées à de nombreuses fins :

- Agro-alimentaire : Gélose et alginates utilisées comme agents émulsifiants, épaississants, stabilisants, gélifiants (additifs d'E400 à E408), excipients
- Agriculture : utilisées comme engrais (goémon) ou amendement (maërl).

- Dentisterie : pâtes pour les empreintes dentaires.
- Industries chimiques : les frustules (enveloppes externes des diatomées) siliceux, sont utilisés comme abrasifs, ou isolants phoniques ou thermiques. Les colles, peintures, résines, caoutchoucs, savons utilisent des produits d'algues
- Médecine : en thalassothérapie on utilise les bains d'algue (algorithérapie) pour traiter les rhumatismes ou certaines affections de l'appareil locomoteur, en chirurgie ou en gynécologie on utilise des stipes de laminaires (pour leurs propriétés à retenir l'eau tout en se dilatant) pour débrider une plaie ou dilater une voie naturelle
- Pharmacie : on utilise les propriétés laxatives ou vermifuges (Hypnea Carragheen), anticoagulantes (Phyllophora) [7]

### **I.6.3. Les grands groupes des algues marines**

En général, les algues regroupent quatre groupes qui sont différenciées par rapport à la couleur. Chaque groupe contient des classes, et chaque classe contient des centaines d'espèces [7].

#### **I.6.3.1. Les Chlorophytes**

Les Chlorophytes sont des algues vertes dont le thalle est de couleur typiquement vert en raison des chlorophylles a et b dominant dans les chloroplastes. Toutefois, l'exposition prolongée aux fortes intensités lumineuses provoque la synthèse de pigments photoprotectants (caroténoïdes), qui confèrent aux thalles de couleurs orangées à jaunâtres. Ce groupe d'algues peu diversifié dans les eaux tempérées est au contraire riche en espèces et en formes dans les eaux tropicales. Les algues vertes sont présentes dans tous les systèmes aquatiques depuis les milieux marins jusqu'aux eaux douces [7].

### **I.6.3.2. Les Chromophytes**

Au sein des Chromophytes, les algues brunes sont regroupées dans la classe des Fucophycées appelées autrefois les Péophycées. Ce sont des algues presque exclusivement marines. Leur couleur est due à l'abondance des pigments bruns, la fucoxanthine, qui masque les chlorophylles a et c. Les Phéophycées montrent une grande diversité morphologique depuis les formes filamenteuses relativement simples aux grandes algues brunes dont l'organisation morphologique complexe évoque les tiges feuillées des végétaux supérieurs. Les algues brunes se sont principalement diversifiées dans les mers froides et tempérées où elles forment les grandes forêts sous marines. Dans les eaux tropicales, elles sont moins nombreuses en espèces, mais représentent les plus grands thalles et forment les populations les plus denses [7].

### **I.6.3.3. Les Rhodophytes**

Les Rhodophytes ce sont des algues rouges, elles montrent une originalité particulière avec leur pigments surnuméraires rouges (Phycoérythrines) et bleus (Phycocyanines) qui viennent masquer la chlorophylle. Les proportions relatives entre les différents pigments, conjuguées avec la forme du thalle, donnent à la lumière du jour toutes les couleurs imaginables depuis le brun noirâtre jusqu'au rose très clair en passant par les rouges pourpres et les orangés. De plus, pour une même espèce, la couleur varie en fonction de l'exposition aux rayons lumineux : souvent les individus qui se développent aux forts éclaircissements montrent des couleurs délavées, où dominant les jaunes orangés en raison de la forte concentration en pigments caroténoïdes photoprotectants [7].

#### **I.6.3.4. Les Cyanobactéries**

Les cyanobactéries ou les algues bleues sont constituées des colonies de taille, de forme et de couleur très variables. Comme les algues rouges, elles possèdent des pigments surnuméraires bleus (Phycocyanines) et rouges (Phycoérythrine) qui masquent la chlorophylle a. En dépit de leur nom ancien d'algues bleues, elles sont rarement bleues mais plus souvent rouges, vertes avec des reflets bleutés, violets, bruns, jaunes ou orangés. La plupart d'entre elles ont une consistance gélatineuse voire gluante en raison des mucilages qu'elles sécrètent [7]

#### **Conclusion**

La mise en point de cette synthèse bibliographique a permis de décrire les métaux lourds, leurs origines et l'impact qu'ils ont sur l'environnement.

## **Chapitre II**

### **L'adsorption avec des différents biosorbants**

#### **II.1 Introduction**

Le procédé de séparation par adsorption avec des espèces naturelles constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur la bio-sorption et l'adsorption avec des différentes espèces naturelles pour mieux définir l'importance des propriétés chimiques et physiques de chaque biosorbant .

#### **II.2. Le phénomène de biosorption**

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption.

La mise en œuvre de la biosorption fait appel aux technologies déjà existantes dans le secteur de l'échange d'ions ou de l'adsorption sur charbon actif. La biosorption met en jeu des mécanismes complexes et variables qui sont le reflet à la fois de la diversité chimique du matériau biosorbant mais aussi du type de métal à adsorber [6].

Les matrices biosorbantes peuvent être, des déchets solides municipaux, la sciure de bois, des herbes, des déchets issus des transformations des produits alimentaires, des plantes aquatiques ou des déchets des animaux. L'intérêt de ces composés vient du fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique que pour les propriétés d'adsorption des biosorbants. .

### II.3. Les biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale  $C_X (H_2 O)_Y$ . Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires.

Dans les travaux de recherche on utilise des supports d'adsorption pour fixer des ions métalliques dans les milieux aqueux parmi ces matériaux on trouve les épluchures de grenadier, déchet de thé et cendre d'enveloppe de riz et aussi pour éliminer les colorants basiques les tiges de banane, la sciure de bois, des écorces d'ail, marc de café, et des fibres marines.

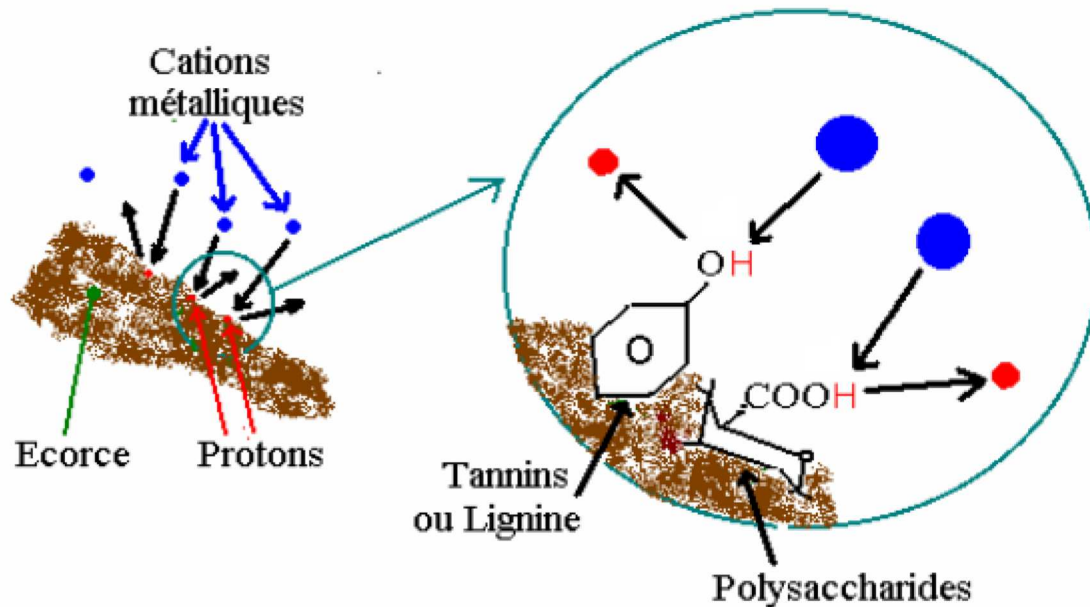
Dans la plupart des cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès et dans certains cas les capacités et les vitesses d'adsorption sont assez proches de celles des charbons actifs commerciaux.

L'utilisation des espèces naturelles est une méthode la plus favorable par rapport à d'autres méthodes grâce à son faible coût, son rendement élevé, son rôle de minimisation des boues chimiques ou biologiques, la régénération du biosorbant sans aucune condition nutritive additionnelle [8].

### II.4. Les causes de la biosorption

La biosorption est définie comme un état d'équilibre entre un biosorbant et un cation métallique en solution. Le phénomène de biosorption est souvent présenté comme un échange d'ion où les cations métalliques présents en solution sont échangés contre un proton à la surface du biosorbant tel que la biomasse Figure II.1. Un tel mécanisme trouve son origine dans la composition chimique de la biomasse où les fonctions acide carboxylique des pectines [5,9], les fonctions phénoliques des tanins condensés [10] et des lignines [11] sont désignées comme les principaux sites d'adsorption. L'adsorption sur les autres constituants de biomasse est aussi envisageable. C'est notamment le cas des hémicelluloses [12] et de la cellulose [13].

D'autres types d'interactions existent avec d'autres grandes classes de molécules telles que les protéines ; cependant, ces dernières n'interviennent que de manière négligeable du fait de leur très faible proportion dans les biomasses.



**Figure II.1** : Schématisation de la biosorption [5]

## II.5. Propriétés des biosorbants

### II.5.1. Propriétés physiques

#### La structure poreuse et surface spécifique

Poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en  $\text{m}^2/\text{g}$  et  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectivement. Le tableau (II.1) regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux, en prenant comme base de comparaison, les valeurs de surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) de 1100 et de  $1006\text{m}^2/\text{g}$  obtenues par Kang [14] et Swiatkowski[15], respectivement pour deux échantillons de charbon actif en grains et en poudre. Le faible développement de la surface spécifique des biosorbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse. En effet, des études ont montré capacités d'adsorption



( $q_m$ ) pour la carapace de crabe vis-à-vis du plomb, du cadmium, du cuivre et du chrome respectivement 16, 59, 12, et 26 fois supérieure à celles d'un charbon actif en grain, évaluées dans les mêmes conditions opératoires, et dont la surface spécifique ( $1032 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est 76 fois plus élevée que celle de la carapace de crabe ( $13.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [16]. La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents.

**Tableau II.1** : Les principales caractéristiques physiques de quelques biosorbants natifs [8].

Matériau	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_t$ pore ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\rho$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
Ecorce de mandarine	119,3	0,38	—
Fibre de noix de coco	$1,186 \cdot 10^{25}$	3,9	—
Peau des tiges du tournesol	1,6— 3,9	—	—
Ecorce de pain	22— 26	—	—
Ecorce de cyprès	11— 18	—	—
Déchet de maïs	37— 43	0,31— 0,65	—
Noyau d'olive	0,187	—	1,25
Enveloppe de blé (épie)	0,67	—	0,032
Enveloppe de riz	0,83	—	0,038
Ecorce de bois dur	25— 32	—	—

## II.5.2. Propriétés chimiques des biosorbants

### II.5.2a. Composition élémentaire

Les principaux éléments constituant quelques biosorbants sont récapitulés dans le tableau II.2. Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs

en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées pour les biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Comme rapporté dans la littérature [14], l'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grains au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Ainsi la forte teneur en oxygène des biosorbant suggère une forte présence des groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux [8].

**Tableau II.2 :** Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels [8]

Matériau	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)
Déchet de maïs	46,1±0,04	6,1±0,04	-	1,2±0,02
Fibre de noix coco	45,94	5,79	42,84	0,3
Écorce de bois dur	55,7	1,7	19,5	0,2
vigne	49,01	6,17	42,77	1,93
Bagasse de canne de sucre	47	5,98	46,8	0,21
Coquilles de graine	36,623	5,785	49,501	1,625
Charbon actif	97,05	-	1,48	-
Écorce de manioc	43,7	5,5	48,8	1,9
Système vasculaire de manioc	50,6	5,9	42,8	0,7
Moelle de manioc	51,3	5,9	42	0,8

### II.5.2b. Chimie de surface

Le tableau II.3, montre que les biosorbants natifs et les charbons actifs commerciaux présentent des groupements fonctionnels de surface similaires. Les échantillons des biosorbants considérés présentent toutefois un potentiel acide important, qui est égal ou supérieur à celui des échantillons de charbon actif en grains ou en poudre [14,15] , en

considérant les groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. En particulier, l'existence des complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, donne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromène induit un caractère basique [17]. Selon leurs natures et leurs concentrations, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption ainsi que sur le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de la charge nulle, la valeur du pH pour laquelle la charge surface est nulle, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente [18].

**Tableau II.3 :** Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol / g) [8]

Matériaux	carboxyle	lactone	phénol	carbonyle	Acidité totale	Alcalinité totale	PH
Enveloppe de blé	0,146	0,02	0,842	-	1,008	0	6,1
Enveloppe de riz	0,166	0,076	1,212	-	1,454	0	6
Pulpe de Betterave	0,246	0,22	0,109	-	0,575	-	5,5
Coquille de lentille	0,434	0,051	0,586	-	1,071	0	5
Charbon actif grain	0,08	0,37	0,17	-	0,62	1,06	7,8
Charbon actif poudre	0,225	0,063	-	0,134	0,422	0,395	7,2
Déchet de céréale calciné	0,00	1,42	1,58	-	-	-	-

### II.5.3. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine, insoluble dans l'eau. Les données présentées dans le tableau II.4, regroupent majoritairement les résultats issus des travaux de quelques auteurs [19,20], menés sur un total de douze biosorbants. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables [21,22], la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les

hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes [22].

Les plus grandes catégories d'hydrate de carbone qui sont prépondérants dans la composition de ces biomasses sont la cellulose et les hémicelluloses (holocellulose).

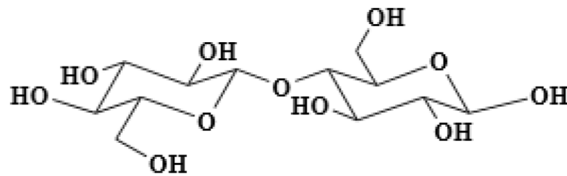
**Tableau II.4** : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants [8]

Biosorbants	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)
Ecorce de manioc	23,3	47,7	1,9
Système vasculaire de manioc	51,6	18,6	5,3
moelle de manioc	51,4	27,5	5,3
Coque de coton	48,7	18,5	22,3
Epi de maïs	38,4	40,7	9,1
Enveloppe de riz	13	7,2	43
Coque de soja	67,6	13,7	4,9
Ecorce de pin	29,2	1,1	54,8
Fibre de noix de coco	64	-	22
Tronc de papaye	34,1	-	37,33
Bagasse de cane à sucre	50,69		13,21
Pulpe de betterave	22 à 24	-	2

## La cellulose

Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur terre en représentant au moins la moitié de la biomasse, c'est une macromolécule à très longue chaîne stéréo régulière, formée de maillons de glucose, dont la formule brute est  $(C_6 H_{10} O_5)_n$  (n compris entre 200 et 14000). La cellulose est le constituant le plus abondant du bois. C'est un polymère pur de la famille des glucides, consistant en unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante

(figure II.2)[5].



**Figure II.2 :** Structure du cellobiose [5].

### Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont d'une classe de polysaccharides hétérogènes plus ou moins ramifiés dont les unités osidiques sont de nature variée, reliant les fibres de cellulose par des liaisons osidiques et assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire. Ces monomères essentiellement présents sous forme pyranose, sont des hexoses (glucose, galactose, mannose), des pentoses (rhamnose, xylose), des déoxyhexoses (rhamnose, fucose) et des acides uroniques (acide galacturonique, acide glucuronique). La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose elle sont le deuxième polysaccharide le plus abondant après la cellulose.

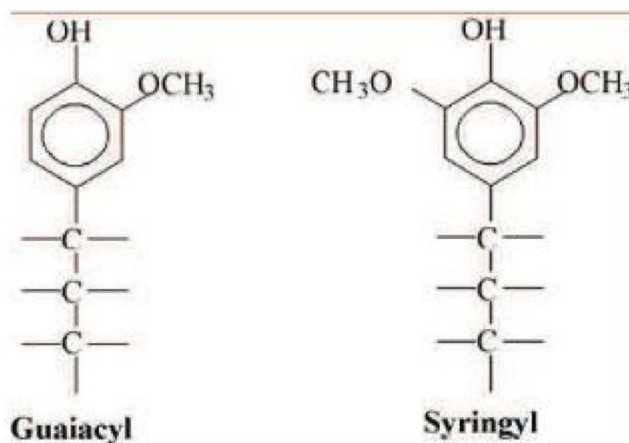
En raison de la morphologie amorphe, les hémicelluloses sont partiellement solubles dans l'eau. Elles sont dérivées principalement des chaînes des sucres de pentose, et agissent comme le ciment liant les micelles et la fibre de cellulose [5].

### La lignine

La lignine étant très résistante à la compression, elle confère aux cellules végétales leur solidité. La structure de ce composé est partiellement représentée sur la figure II.4.

Ce bio polymère est constitué en majorité d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. En termes de qualité, il est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisé par les végétaux. La cellulose et la lignine représentent environ 70% de la biomasse végétale. Grâce à ces groupements fonctionnels oxygénés (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants.

En effet, la lignine a une forte résistance aux réactions chimiques, une surface spécifique élevée ( $180\text{m}^2/\text{g}$ ) [22]. Le poids moléculaire de la lignine polymère change de 2000 en 15,000 g/mol [23]. Ces propriétés de lignine indiquent son grand potentiel comme matériau d'adsorption pour retenir les métaux lourds des eaux résiduaires. Sa structure comporte une variété de groupements fonctionnels, comme l'hydroxyle, le méthoxyl et le carbonyle, qui lui confèrent une polarité élevée [23,5, 24]. La lignine est d'ailleurs isolée et extraite de certains biosorbants, pour être utilisée comme biosorbant. C'est le cas, entre autre, de la lignine extraite de la bagasse [25], dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb et du cadmium est de 0,519 et 0,338 mmol/g respectivement. Pour leur part, d'autres chercheurs ont obtenu des capacités d'adsorption respective de 1,37 et de 1,22 mmol/g vis-à-vis du cuivre et du cadmium pour une lignine préparée à partir d'un extrait de pulpe d'eucalyptus.



**Figure II. 3 :** Illustration schématique des unités formant la lignine [24]

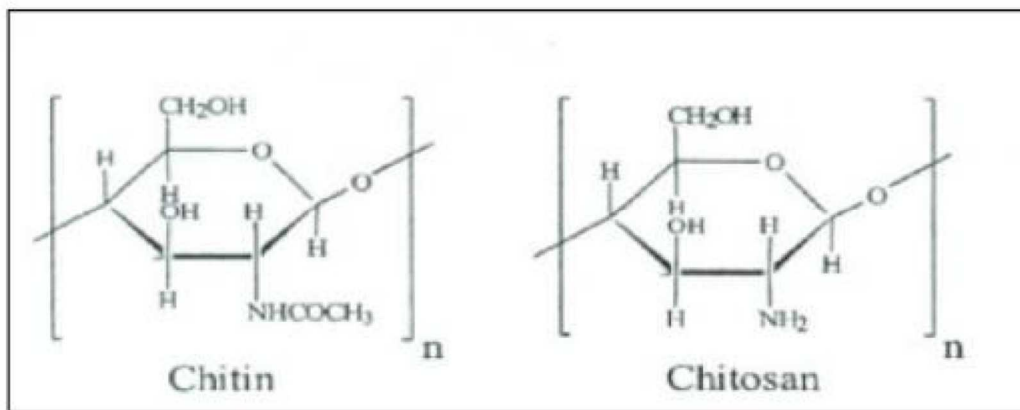
### Les tanins

Les tanins proviennent de l'estérification des fonctions alcools du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polyphénoliques. Parfaitement solubles dans l'eau les tanins se trouvent dans pratiquement toutes les parties d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits) et comportent toujours des groupements phénoliques, qui confèrent des propriétés adsorbantes aux biosorbants. L'efficacité des sous-produits dérivés de l'industrie du bois pour l'adsorption est déterminée par leur contenu en tanin et en lignine [25].

En effet, les groupements polyphénoliques des tanins constituent une espèce chimique très active dans les processus d'adsorption des sous-produits dérivés de l'industrie du bois vis-à-vis des métaux lourds [27]. Cependant, leur présence peut entraîner la coloration de l'effluent traité.

### La chitine/chitosane

La chitine, dont la structure chimique est représentée sur la figure II.5 est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés [29]. Elle est le constituant du squelette des arthropodes (crustacés, insectes, etc.) et se trouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons.



**Figure II.4** : Structure de la chitine/chitosane [32]

Par exemple, la carapace de crabe a été utilisée comme adsorbant [31] et a montré une capacité maximale d'adsorption de 243,9 mg/g pour le cuivre. Cependant le dérivé dé-acétyle de la chitine, le chitosane, est le plus utilisé comme adsorbant, en raison de l'existence de groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption [31].

Il importe aussi de souligner que ce matériau présente un potentiel d'adsorption remarquable pour une grande variété de colorants avec des capacités d'adsorption souvent supérieures à celles des charbons actifs commerciaux [27].

### Les pectines

Les composés pectiques constituent un ensemble complexe de macromolécules voisines des hémicelluloses. Ils sont constitués d'une chaîne principale et de chaîne secondaires. Les

monomères et les types de branchement sont variés. La chaîne principale est constituée d'acide galacturonique. Le rôle des pectines est mis en évidence de façon plus spécifique

[6], lors de l'étude de la fixation des cations métalliques sur les pulpes de betteraves. Ainsi, en raison de la présence de fonctions carboxyliques, l'acide galacturonique confère de bonnes propriétés adsorbantes aux substances pectiques vis-à-vis des ions métalliques en solution aqueuse. Cependant, leur potentiel de biosorption a été seulement étudié jusqu'à un degré limité malgré leur disponibilité abondante au coût minimal [8].

## II.6. Capacité de rétention d'eau

L'évaluation de la capacité de rétention d'eau (CRE) d'un biosorbant correspond à la mesure de son affinité pour l'eau. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres intrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en masse d'eau retenue par unité de masse de biosorbant. La forte affinité d'un matériau pour l'eau peut constituer un facteur limitant de sa capacité d'adsorption des polluants. Le tableau II.5 présente la capacité d'adsorption du cuivre pour quelques sous-produits agricoles [8].

**Tableau II.5** : Capacités d'adsorption de sous-produits agricoles disponibles pour l'élimination des ions de cuivre [8]

Biosorbants	q (mg /g)	Biosorbants	q (mg/g)
Cendres volantes	1,39	Feuilles de tournesol	89,37
Scories activé	30	Ecorce de café	7,5
Boue rouge	19,72	Bois de papaye	19,9
Coque de soja	38,7	Ecorce de tabac	14,3
Coque de graine de coton	19,1	Bagasse de canne à sucre	0,3
Tourbe de mousse de sphaigne	16,4	Coquille de noix de coco	2,6
Moelle de banane	13,5	Fibre de tabac	10,5
Déchet de pomme	10,8	Coque d'arachide	8
Sciure	1,74	Peau d'orange	3,7
Fougère d'arbre	11,7	Peau d'orange modifiée	70,67
Son de riz	33,58	Peau de banane	4,8
Peau d'orange	50,94	Solide de moulin d'olive	5



## II.7. Les paramètres influençant la biosorption

La biosorption est due à deux types de facteurs: les facteurs intrinsèques liés directement aux caractéristiques des biosorbants et les facteurs extrinsèques liés aux conditions expérimentales.

### II.7.1. Les paramètres intrinsèques

Ces paramètres sont dus au couple biosorbant / métal en solution considérée, dans l'étude sur la biosorption des cations métalliques par les écorces brutes, il a été montré que les capacités et l'affinité des écorces pour les métaux étaient sélectives et dépendantes [32],

- ✓ d'une part pour les métaux: de leurs caractéristiques physicochimiques (polarisabilité, enthalpie d'hydratation, nombre d'électrons célibataires),
- ✓ d'autre part pour les écorces: de leur composition chimique et plus précisément de la présence de fonctions carboxyliques (pectines et hémicelluloses) ou hydroxyles phénoliques (lignines) désignées comme responsables de l'adsorption.

Outre les interactions coulombiennes qui sont proportionnelles à la charge électrique de chaque entité et inversement proportionnelles au carré de la distance qui les sépare, un tel comportement peut être expliqué par la théorie HSAB établie par Person [33]. En effet, outre la classification de Bronsted qui caractérise les acides et les bases par leurs aptitudes respectives à donner ou fixer un proton, et la classification de Lewis qui caractérise les acides et les bases par leurs aptitudes respectives à attirer ou donner un doublet d'électrons, la classification selon la force (dure ou molle) renvoie aux propriétés intrinsèques du site acide ou basique. Cette classification est établie selon la taille du site, la charge électronique de la couche de valence et l'électronégativité des éléments. Par conséquent, un acide fort sera de faible électronégativité, de petite taille et de charge positive importante; de même une base forte sera de forte électronégativité, de petite taille et de charge négative. Il découle de cette classification la règle suivante: les acides forts réagissent principalement avec les bases fortes et les acides faibles avec les bases faibles. L'affinité du plomb (acide de force moyenne) est donc meilleure pour des sites basiques moyens tels que les amines conjuguées à un cycle aromatique et les sulfates que pour des sites carboxylates (sites basiques forts). A l'inverse, le cadmium présente une meilleure affinité pour les sites acides forts.

## II.7.2. Les paramètres extrinsèques

Contrairement aux paramètres intrinsèques pour lesquels l'expérimentateur ne peut agir, les paramètres extrinsèques ont fait l'objet de nombreuses recherches afin d'identifier les conditions expérimentales optimales. Ces études portent sur la taille des particules, la nature des ions en solution, la présence d'autres contaminants susceptibles de s'adsorber, le PH des solutions ou encore le rapport solide/liquide dans le cas d'une adsorption en batch.

- ✓ Si la taille des particules ne devrait pas, en théorie, influencer les propriétés d'adsorption, de manière générale, plus la granulométrie est faible, plus la capacité de rétention est élevée [34].

La nature des contre ions en solution conditionne la disponibilité des cations métalliques en solution [35]. En effet, au cours de l'échange d'ions, les protons relargués dans le milieu vont s'apparier avec les anions; les paires d'ions formées sont d'autant plus dissociées que l'acide conjugué est fort: dans ce cas, les protons seront plus disponibles pour l'adsorption et entreront davantage en compétition avec es cations métalliques. C'est pourquoi les solutions de chlorure, sulfate ou nitrate défavorisent l'adsorption par rapport aux solutions d'acétate par exemple.

- ✓ La compétition avec d'autres éléments limite la biosorption; elle peut avoir lieu avec des composés organiques [36] ou des solutions métalliques multiéléments [37].
- ✓ Le pH conditionne la forme d'une espèce en solution [38]. Les ions métalliques doivent être présents sous forme soluble (non précipités sous forme d'hydroxydes par exemple) en milieu légèrement acide. Cependant, l'activité des protons ne doit pas être trop forte pour ne pas trop interférer avec les cations à adsorber. La plupart des expériences mises en place dans la littérature sont effectuées pour des pH compris entre 4 et 6 avec des différences fonction des cations métalliques.
- ✓ Si dans le cas d'une adsorption en colonne, la masse de biosorbant est fixée, en batch la quantité de biosorbant en solution influe sur les capacités de rétention [39]. La littérature distingue deux cas: plus la quantité de biosorbant en solution est élevée, plus la capacité de rétention est faible; à l'inverse plus la quantité de biosorbant est élevée, plus la solution est dépolluée (la concentration résiduelle en ions métalliques à l'équilibre est faible).

## II.8. Définition et description générale de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide –gaz.

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions [40].

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface qui permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention.

L'adsorption est un phénomène de surface correspondant à des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques: acido-basiques, d'oxydoréduction ou de complexation, ou à leur combinaison. Selon les liaisons chimiques mises en jeu deux types d'adsorptions peuvent être distingués : l'adsorption non spécifique et l'adsorption spécifique [40].

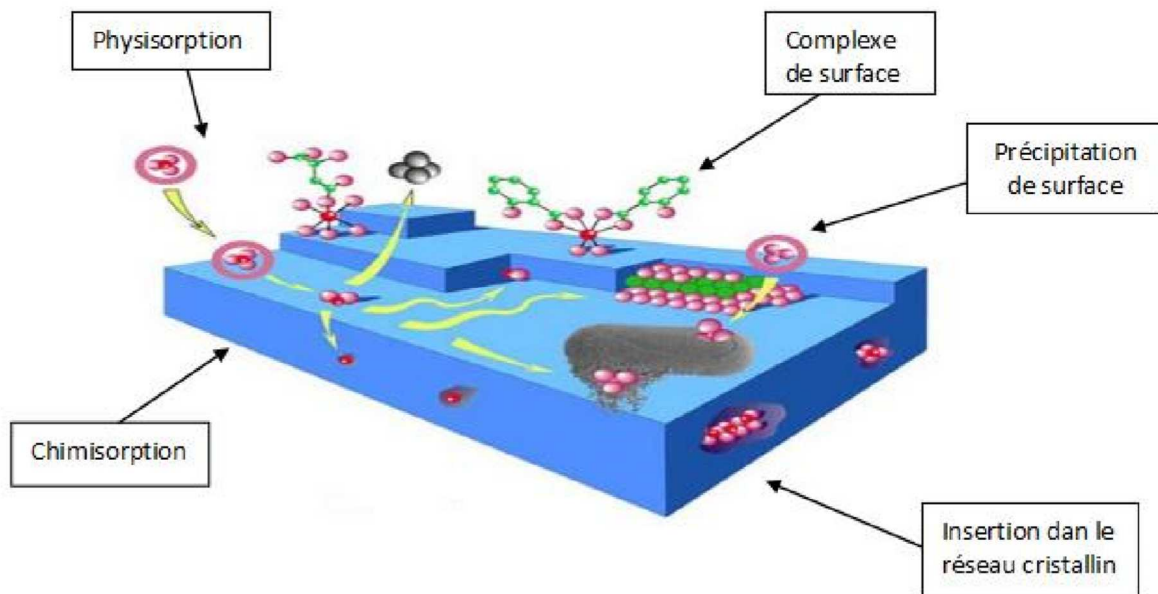


Figure II.5 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide [42]

## II.9. Paramètres influant l'adsorption

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger : surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité... Un mélange de composés à traiter va impliquer une compétition d'adsorption (sélectivité) entre les différents constituants et réduire les capacités unitaires d'adsorption (adsorption d'un composé pur). Ainsi, une humidité importante lors du piégeage de traces de solvant sera néfaste tandis qu'une humidité relative forte en présence d'une concentration élevée ( $C > 10 \text{ g.Nm}^{-3}$ ) de polluant n'aura aucun effet [42].

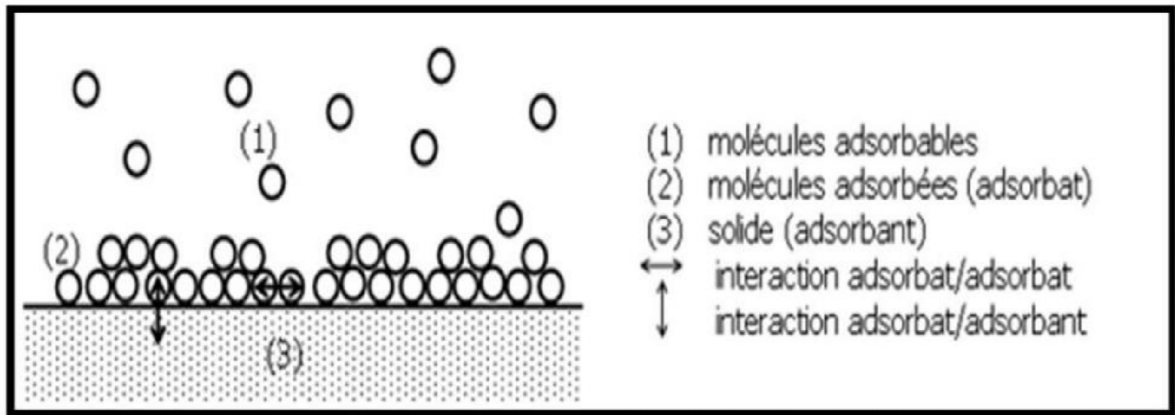
## II.10. Type d'adsorption [43]

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

### II.10.1. Physisorption (non spécifique) [44]

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- la rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide
- une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé
- une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité



**Figure II.6 :** Schéma de l'adsorption physique [44]

### II.10.2. Chimisorption (spécifique) [44]

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption on se caractérise par :

- un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- la non-réversibilité.
- une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

## **II.11. Conclusion**

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption et la bio-sorption comme étant essentiellement une réaction de surface avec deux types différents la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les propriétés physiques et chimiques de certains espaces naturels (biosorbant).

## **Chapitre III : Analyse bibliographique de la rétention des métaux lourds par des matrices naturelles d'algues aquatiques**

### **III.1. Introduction :**

Dans ce chapitre nous avons analysé quelques articles sélectionnés dans le but de mettre en évidence les principaux paramètres influençant la rétention des métaux lourds en milieux aqueux par des algues aquatique (matrices de biosorption). Ces paramètres concernent d'une part la nature et les caractéristiques physico-chimiques de la matrice (type de matrices, forme, surface spécifique, ...) et du milieu rétention (le métal lourd, pH, température, concentration...), et d'autre part, les conditions opératoires qui constituent l'interaction entre la matrice et le milieu chargé ou métaux lourds (temps de rétention,...). Pour ce, nous avons choisi de suivre trois métaux lourds à savoir le plomb (Pb), le cuivre (Cu) et le cadmium (Cd) et sélectionné quatre articles pour cette analyse bibliographique.

Dans un premier temps, on présente les différents articles sélectionnés dans des tableaux récapitulatifs donnant ainsi les informations essentielles de chaque article pour réaliser les comparaisons et l'analyse bibliographique, en particulier, la démarche expérimentale et paramètres principaux des expériences, les méthodes d'analyses et les résultats obtenus.

Par la suite, on réalise une analyse paramétrique des influences en présentant les résultats en fonction des paramètres étudiés. Chaque paramètre fera l'objet d'une comparaison entre deux ou plusieurs articles afin de ressortir l'effet de ce paramètre sur la rétention de métaux lourds par les algues. Ceci conduira à définir les conditions favorisant la rétention des métaux lourds par ces matrices naturelles de rétention pour chaque paramètre.

### **III.2. La présentation des articles sélectionnés**

Dans ce chapitre nous avons sélectionné quatre articles (Annexes) que nous présentant chacun sous forme d'un tableau qui résume l'essentiel des conditions et des résultats de l'article. Ces articles, cités ci-après, traitent en générale la rétention par des matrices d'algues aquatiques d'un ou plusieurs métaux lourds parmi le cuivre, le cadmium et le plomb.

**Article 1 :** Accumulation and effects of metal mixtures in two seaweed species. Tayler A. Jarvis, Gretchen K. Bielmyer-Fraser. Comparative biochemistry and physiology, Part C, 171, 28-33. (2015)

**Article 2 :** Copper and Cadmium Biosorption by Dried Seaweed *Sargassum sinicolain* Saline Wastewater. Mónica Patrón-Prado & Baudilio Acosta-Vargas & Elisa Serviere-Zaragoza & Lía C. Méndez-Rodríguez. Water Air Soil Pollut, 210:197-202. (2010)

**Article 3 :** Efficiency of copper removal by *Sargassum sinicola* in batch and continuous systems. Mónica Patrón-Prado & Pablo Lodeiro & Daniel B. Lluch-Cota & Elisa Serviere Zaragoza & Margarita Casas-Valdez & Tania Zenteno-Savín & Lía Méndez-Rodríguez. J. Appl. Phycol, 25:1933-1937. (2013)

**Article 4 :** Removal of heavy metals from contaminated water using ethylenediamine modified green seaweed (*Caulerpa serrulata*). Isaac W. Mwangi, J. Catherine Ngila. Physics and Chemistry of the Earth, 50-52, 111-120. (2012)



**Tableau III.1** : présentation de l'article 1 de Jarvis et al. (2015)[45].

<b>Thème / année / Auteur</b>	<b>Conditions des expériences</b>	<b>Méthodes d'analyses et de calculs</b>														
<p><b>Titre</b> Accumulation et effets des métaux mixtes dans les deux types d'algues</p> <p><b>Année</b> : 2015</p> <p><b>Auteurs</b> Tayler A. Jarvis, Gretchen, k. Bielmyer-Fraser</p>	<p><b>Démarches expérimentales</b> d'U. lactuca et le subulata d'A. ont été exposés concurremment à des concentrations différentes des trois métaux différents durant 48H La qualité de l'eau a été mesurée :</p> <p>pH=8.12±0.2 T=20.3±0.1°C Salinité= 32.3±0.6g/l DO=8.12±0.2mg /L</p> <p>IL= 33.7µmol ph /ms durant PEL=12H</p>	<p><b>Méthode d'analyse</b> : la fluorométrie de PAM de formation image un spectrophotomètre d'absorption atomique</p>														
<p><b>Matrice d'adsorption</b> :</p> <p>Algues vertes (U.lactuca) Algues rouges (A.subulata)</p> <p><b>Métaux</b> :</p> <p>Pb (Plomb)  Cu (Cuivre)  Cd (Cadmium)</p>	<p><b>Expériences avec le plomb (Pb)</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th><u>Condition</u></th> <th><u>Résultat</u></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Algues vertes 10 µg/L</td> <td>AM =9.37 µg /g dw</td> </tr> <tr> <td>Algues vertes 100 µg/L</td> <td>AM (pb)=2.93µg/g dw</td> </tr> </tbody> </table>	<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>	Algues vertes 10 µg/L	AM =9.37 µg /g dw	Algues vertes 100 µg/L	AM (pb)=2.93µg/g dw									
<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>															
Algues vertes 10 µg/L	AM =9.37 µg /g dw															
Algues vertes 100 µg/L	AM (pb)=2.93µg/g dw															
<p><b>Variation des paramètres</b> :</p> <p>1- La concentration de la solution en métal 2- Le régime d'exposition 3- Le type d'algue</p>	<p><b>Expériences avec le cuivre (Cu)</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th><u>Condition</u></th> <th><u>Résultat</u></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Algues vertes 10 µg/L</td> <td>AM =26.6µg /g dw</td> </tr> <tr> <td>Algues vertes 100 µg/L</td> <td>AM =6.82µg /g dw</td> </tr> </tbody> </table>	<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>	Algues vertes 10 µg/L	AM =26.6µg /g dw	Algues vertes 100 µg/L	AM =6.82µg /g dw									
<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>															
Algues vertes 10 µg/L	AM =26.6µg /g dw															
Algues vertes 100 µg/L	AM =6.82µg /g dw															
<p><b>Nomenclature</b> :</p> <p>S : Salinité DO : oxygène dissous IL : intensité de la lumière moyenne PE : période d'exposition</p>	<p><b>Expériences avec le cadmium (Cd)</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th><u>Condition</u></th> <th><u>Résultat</u></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Algues vertes 10 µg/L</td> <td>AM =0.02µg /g dw</td> </tr> <tr> <td>Algues vertes 100 µg/L</td> <td>AM =4.78µg /g dw</td> </tr> </tbody> </table> <p><b>Expériences de mélange (Cd + Cu + Pb)</b></p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>Algues vertes 100ppb</td> <td>AM = 4.5 µg /g dw</td> </tr> <tr> <td>Algues rouges 100ppb</td> <td>AM = 6.5 µg /g dw</td> </tr> <tr> <td>Algues vertes 1000ppb</td> <td>AM = 51.5 µg /g dw</td> </tr> <tr> <td>Algues rouges 1000ppb</td> <td>AM = 29 µg /g dw</td> </tr> </tbody> </table>	<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>	Algues vertes 10 µg/L	AM =0.02µg /g dw	Algues vertes 100 µg/L	AM =4.78µg /g dw	Algues vertes 100ppb	AM = 4.5 µg /g dw	Algues rouges 100ppb	AM = 6.5 µg /g dw	Algues vertes 1000ppb	AM = 51.5 µg /g dw	Algues rouges 1000ppb	AM = 29 µg /g dw	
<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>															
Algues vertes 10 µg/L	AM =0.02µg /g dw															
Algues vertes 100 µg/L	AM =4.78µg /g dw															
Algues vertes 100ppb	AM = 4.5 µg /g dw															
Algues rouges 100ppb	AM = 6.5 µg /g dw															
Algues vertes 1000ppb	AM = 51.5 µg /g dw															
Algues rouges 1000ppb	AM = 29 µg /g dw															

## **La présentation de l'article 1 :**

Dans cet article 1 (tableau III.1), les auteurs ont utilisé des algues de types différents (différentes natures) pour étudier la rétention de ces métaux lourds plomb (Pb), cuivre (Cu) et cadmium (Cd) en milieu aqueux par ces différentes algues. Les paramètres étudiés sont :

- La concentration de la solution métallique (milieu)
- Le type d'algue (nature)
- Le régime d'exposition

**Tableau III. 2 :** présentation de l'article 2 de Patron-Prado et al. (2009)[46].

<b>Thème / année / Auteur</b>	<b>Conditions des expériences</b>	<b>Méthodes d'analyses et de calculs</b>								
<p><b><u>Titre</u></b> La biosorption du cuivre et du cadmium par l'algue sèche sargassum sinicola dans l'eau saline utilisée.</p> <p><b>Année:2009</b></p> <p><b><u>Auteurs</u></b> Mónica Patrón-Prado et Baudilio Acosta-Vargas Et Elisa Serviere-Zaragoza Et Lía C. Méndez-Rodríguez</p>	<p><b><u>1<sup>er</sup> étape :</u></b> 100g de macro algue Traité avec 0.2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaOH 0.2 (1L) pour 1H Dimension des particules 0.2-0.5mm</p> <p><b><u>2<sup>eme</sup> étape :</u></b> 50ml de solution métallique Les mélanges ont été incorporés un dispositif vibratoire (centrifugeuse) à 100t/mn durant 24H La biomasse d'algues a été alors filtrée avec un filtre en nylon (400 µm)</p>	<p><b><u>Méthode d'analyse :</u></b></p> <p>spectrophotomètre d'absorption atomique</p>								
<p><b><u>Matrice :</u></b> Algue sèche (sargassum sinicola)</p> <p><b><u>Métaux :</u></b> Cadmium et Cuivre</p>	<p><b><u>Expériences avec le Cadmium (Cd)</u></b></p> <table border="0"> <thead> <tr> <th><u>Condition</u></th> <th><u>Résultat</u></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>S=0psu</td> <td>R (Cd)=81.8 %</td> </tr> <tr> <td>t<sub>eq</sub>=60min</td> <td>R (Cd) =97%</td> </tr> <tr> <td>b=0.01</td> <td>q<sub>max</sub>(Cd)= 3.44mg /g</td> </tr> </tbody> </table>	<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>	S=0psu	R (Cd)=81.8 %	t <sub>eq</sub> =60min	R (Cd) =97%	b=0.01	q <sub>max</sub> (Cd)= 3.44mg /g	
<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>									
S=0psu	R (Cd)=81.8 %									
t <sub>eq</sub> =60min	R (Cd) =97%									
b=0.01	q <sub>max</sub> (Cd)= 3.44mg /g									
<p><b><u>Variation des paramètres :</u></b> 1-salinité 2-temps d'équilibre</p>	<p><b><u>Expériences avec le Cuivre (Cu)</u></b></p> <table border="0"> <thead> <tr> <th><u>Condition</u></th> <th><u>Résultat</u></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>S=5psu</td> <td>R (Cu)=89%</td> </tr> <tr> <td>t<sub>eq</sub>=90min</td> <td>R(Cu)=93%</td> </tr> <tr> <td>b=0.004</td> <td>q<sub>max</sub> (Cu)=116mg /g</td> </tr> </tbody> </table>	<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>	S=5psu	R (Cu)=89%	t <sub>eq</sub> =90min	R(Cu)=93%	b=0.004	q <sub>max</sub> (Cu)=116mg /g	<p><b><u>Formule de calcul de rétention :</u></b></p> $q = (q_{\max} \times b \times C_f) / (1 + [b \times C_f])^{-1}$ <p>b : est une constante liée à l'énergie de désorption d'adsorption</p> <p>q<sub>max</sub> : la biosorption maximum C<sub>f</sub> : la concentration d'équilibre</p>
<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>									
S=5psu	R (Cu)=89%									
t <sub>eq</sub> =90min	R(Cu)=93%									
b=0.004	q <sub>max</sub> (Cu)=116mg /g									
<p><b><u>Nomenclature :</u></b> S : Salinité R :Rétention t<sub>eq</sub> : temps d'équilibre</p>	<p><b><u>Expériences avec le mélange des deux (Cu+Cd)</u></b></p> <p>Biosorption du cadmium est diminuée dans le mélange cuivre-cadmium dans la solution q<sub>max</sub> = 1.47mg /g b=0.02 biosorption du Cu est diminuée dans le (Cd+Cu) q<sub>max</sub>= 37.46mg /g l'affinité des algues pour le cuivre est changée (b=0.11)</p>									

## **La présentation de l'article 2 :**

Dans ce tableau III.2 de l'article (2), les auteurs ont traité l'adsorption, en milieu aqueux, de deux métaux lourds séparément (métal seul) à savoir le cadmium et le cuivre, et aussi l'adsorption du mélange des deux métaux par une matrice algue sèche (Sargassum).

Les paramètres variés dans ce travail sont :

- La salinité.
- Le temps de contact (temps d'exposition).
- La concentration de la solution en métal

**Tableau III. 3 :** présentation de l'article 3 de Monica Patron-Prado et al (2013) [47]

<b>Thème / année / Auteur</b>	<b>Conditions des expériences</b>	<b>Méthodes d'analyses et de calculs</b>												
<p><b><u>Titre</u></b> Efficacité du déplacement de cuivre par sinicola de Sargassum dans le groupe et les systèmes continus</p> <p><b><u>Année: 2013</u></b></p> <p><b><u>Auteurs :</u></b> Mónica Patrón-Prado et Pablo Lodeiro et Daniel B. Lluch-Cota et Elisa ServiereZaragoza et Margarita Casas-Valdez Et Tania Zenteno-Savín et Lía Méndez-Rodríguez</p>	<p><b><u>1<sup>er</sup> étape :</u></b> Volume de Cu<sup>2+</sup>=50ml 0.5g de macroalgue Les mélanges ont été incorporés un dispositif trembleur orbitale (centrifugeuse) à 100t/mn pour 24H La biomasse d'algues a été alors filtrée à l'aide d'un filtre de maille en nylon taille de pore de filtre 400 µm pH=5.5 pendant 2H NaOH de 0.1M ou HCL de 0.1M Diamètre interne de la colonne de laboratoire 1.85cm Emballée avec la biomasse à une taille=19cm</p>	<p><b><u>Méthode d'analyse :</u></b>  Spectrophotométrie d'absorption atomique</p>												
<p><b><u>Matrice :</u></b> Algue brune frais de sinicola de sargassum <b><u>Métaux :</u></b> Cu</p>	<p>La capacité max de biosorption 49.63 ±0.88 Td=10ml /min Si =200mg Cu /L dc =150g /L rm de Cu=62.39±1.91mg /g</p>	<p><b><u>Formule de calcul de rétention :</u></b> q=V S-1 (C I-C f) q : quantité d'ions en métal adsorbés sur le biosorbent V : le volume de métal qui est en contact avec le biosorbent S : quantité d'ions en métal adsorbés sur le biosorbent Ci : la concentration initial des ions Cf : la concentration d'équilibre Le modèle de l'adsorption de langmuir q= (Qmax b Cf) (1+b Cf)-1 b : est une constante liée à l'énergie d'adsorption/désorption Qmax:est le biosorption maximum avec la saturation complète de la surface Cf:est la concentration d'équilibre de Cu q : l'adsorption maximum en métal par le biosorbent</p>												
<p><b><u>Variation des paramètres :</u></b> 1- La concentration initiale</p>	<p><b><u>Expériences avec le Cuivre (Cu)</u></b></p> <table border="0"> <thead> <tr> <th><u>Condition</u></th> <th><u>Résultat</u></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>b=0.023±0.001 L / mg</td> <td>q=49.63±0.88 mg /g</td> </tr> <tr> <td>système continue</td> <td>ds= 10ml /min</td> </tr> <tr> <td>ds=5 mL /min</td> <td>qc= 60.36±4.15 mg /g</td> </tr> <tr> <td>ds=10ml /min</td> <td>qc=62.39±1.91 mg / g</td> </tr> <tr> <td>Ci= 100 mg / L</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>	b=0.023±0.001 L / mg	q=49.63±0.88 mg /g	système continue	ds= 10ml /min	ds=5 mL /min	qc= 60.36±4.15 mg /g	ds=10ml /min	qc=62.39±1.91 mg / g	Ci= 100 mg / L		
<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>													
b=0.023±0.001 L / mg	q=49.63±0.88 mg /g													
système continue	ds= 10ml /min													
ds=5 mL /min	qc= 60.36±4.15 mg /g													
ds=10ml /min	qc=62.39±1.91 mg / g													
Ci= 100 mg / L														
<p><b><u>Nomenclature :</u></b> Tb : Taux de débit si : La solution initial dc : La densité de couche rm : La rétention max ds : débit de solution</p>														

### **La présentation de l'article 3 :**

Dans ce tableau III.3, l'article traite la rétention d'un métal (le cuivre) par des algues fraîches en utilisant le système continu en milieu aqueux. Dans l'étude concerne l'effet de la concentration initiale en métal est considéré.

**Tableau III.4 :** présentation de l'article 4 Wangi et Ngila (2013) [48]

<b>Thème / année / Auteur</b>	<b>Conditions des expériences</b>	<b>Méthodes d'analyses et calculs</b>												
<p><b>Titre</b> Déplacement des métaux lourds d'eau pollué utilise ethylenediamine Pour modifier l'algue verte <b>Année: 2013</b> <b>Auteurs :</b> Isaac W.M Wangi, J. Catherine Ngila</p>	<p><b>Démarches expérimentales</b> <u>1<sup>er</sup> étape :</u> Poids=10g, T=80°C, t=12H produit chimique : 35ml de SOCL2 200ml de DMF CA=2. <u>2<sup>ème</sup> étape :</u> poids=5g, T=80°C, t=4H produit chimique : - yd d'ammonuim <u>3<sup>ème</sup> étape :</u> P=10g, pH=neutre,T=80°C,t1= 12H,t2=4H produit chimique : - 5ml deSOCL2 - yd d'ammonium P=5g t= 3H produit chimique : 5ml d'ethylene-1-2-diamine</p>	<p><b>Méthode d'analyse :</b> ICP-OES</p>												
<p><b>Matrice d'adsorption :</b> Algues vertes <b>Métaux :</b> Pb (Plomb) Cu (Cuivre) Cd (Cadmium)</p>	<p><b>Expériences avec le plomb (Pb)</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th><u>Condition</u></th> <th><u>Résultat</u></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Algues vertes modifiée (EDA)</td> <td>CA(Pb)=2.16mg /g</td> </tr> <tr> <td>Algues vertes non modifiées</td> <td>CA(Pb)=1.06mg /g</td> </tr> </tbody> </table> <p><b>Expériences avec le plomb (Cd)</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th><u>Condition</u></th> <th><u>Résultat</u></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Algues vertes modifiée (EDA)</td> <td>CA(Cd)= 2.21mg /g</td> </tr> <tr> <td>Algues vertes non modifiées</td> <td>CA(Cd)= 4.57mg /g</td> </tr> </tbody> </table>	<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>	Algues vertes modifiée (EDA)	CA(Pb)=2.16mg /g	Algues vertes non modifiées	CA(Pb)=1.06mg /g	<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>	Algues vertes modifiée (EDA)	CA(Cd)= 2.21mg /g	Algues vertes non modifiées	CA(Cd)= 4.57mg /g	<p><b>Formule de calcul</b>  <math>\ln(C_0 - C_t) = Kt + A</math>  <math>1/q_e = kt + A</math>  <math>C_e/q_e = (1/K_L + a_L C_e / K_L)</math>  <math>q_e = K_F C_e / (1 + a_L C_e b_F)</math>  <math>q_e = K_F C_e b_F</math>  <math>\ln q_e = \ln K_F + b_F \ln C_e</math></p>
<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>													
Algues vertes modifiée (EDA)	CA(Pb)=2.16mg /g													
Algues vertes non modifiées	CA(Pb)=1.06mg /g													
<u>Condition</u>	<u>Résultat</u>													
Algues vertes modifiée (EDA)	CA(Cd)= 2.21mg /g													
Algues vertes non modifiées	CA(Cd)= 4.57mg /g													

## **La présentation de l'article 4**

Dans ce tableau III.4, la capacité d'adsorption des métaux lourds a été étudiée en milieu aqueux, en faisant une comparaison entre des algues modifiées et non modifiées. Les métaux lourds considérés dans l'étude sont le cuivre(Cu), le cadmium(Cd) et plomb(Pb) Les paramètres variés dans l'étude sont :

- le type ou la nature des algues
- le temps de contact
- le pH

### **III.3. Influence des paramètres expérimentaux sur la rétention des métaux lourds par des matrices d'algues**

Dans ce qui suit, on aborde les différents paramètres qui influencent la rétention des trois métaux lourds le plomb (Pb), le cuivre(Cu) et cadmium (Cd) par des matrices différents, et ce par analyse et comparaison des quatre articles choisis et présentés ci-dessus.

Nous avons considéré les effets des paramètres suivants :

- 1)- Le pH de milieu
- 2)- La salinité du milieu
- 3)- La concentration de la solution en métal
- 4)- Le type d'algues
- 5)- Le temps de contact

### **III-3-1. Influence du pH du milieu**

Pour montrer l'influence du pH de la solution (milieu aqueux) sur la rétention des trois métaux lourds (Pb, Cu, Cd) par les algues bio-adsorbants comme, nous avons choisi les articles (3) et (4).

#### **Dans le tableau III.4 (de l'article 4)**

Pour cet article, la variation de l'adsorption (taux maximum) en fonction du pH est présentée dans le tableau III.5 (ci-dessus).

**Tableau III.5 :** Le maximum d'adsorption avec la variation de pH dans le cas d'algues modifiées et non modifiées

<b>Type d'algue</b>	<b>Métaux lourds</b>	<b>pH</b>	<b>Maximum d'adsorption</b>
<b>Algues non modifiées</b>	Cadmium	5.2	9mg /g
	Plomb	4.4	16mg /g
	Cuivre	5.6	3mg /g
<b>Algues modifiées</b>	Cadmium	6.3	7 mg /g
	Plomb	5	17 mg /g
	Cuivre	5.6	9.7mg /g

Le tableau III.5 montre que les maximums d'adsorption pour les trois métaux sont atteints pour des pH inférieurs à 6,5 (milieu acide) et les deux matrices d'algues. Aussi, pour le cadmium et pour le plomb sont atteints à des valeurs de pH inférieures pour les algues non modifiées que pour les algues modifiées. Par contre pour le cuivre, le maximum de l'adsorption correspond à un pH de 5,6 pour les deux matrices. En comparant les trois métaux l'adsorption du plomb se fait à des pH relativement plus bas (pH = 4,4) pour les algues non modifiées et le cuivre pour des pH plus élevé (pH =5,6) ce qui est peut être attribué à la taille plus petite des ions de cuivre ce qui lui donne une puissance de polarisation élevée sur des électrons des algues.



### Dans le tableau III. 3 (de l'article 3)

D'après le tableau III.3 les auteurs ont fixé la valeur du pH à 5,5. Ils ont trouvé que la capacité maximum de la biosorption ( $Q_{max}$ ) du cuivre ( $Cu^{2+}$ ) par la matrice d'algues brunes (*Sinicola*) dans un système fermé batch est de l'ordre de 49.6 mg/g. On constate, ainsi, que cette valeur est très élevée par rapport à celle obtenue dans le tableau III.5 de l'article (4) pour un pH du même ordre (~5,6). Cette différence peut être expliquée par la différence des autres paramètres expérimentaux en particulier le type d'algues utilisées....

### III.3.2. Influence de la salinité

Pour montrer l'influence de la salinité de la solution sur la rétention des trois métaux lourds (Pb, Cu, Cd) par les algues nous avons choisi l'article (2) et l'article (1)

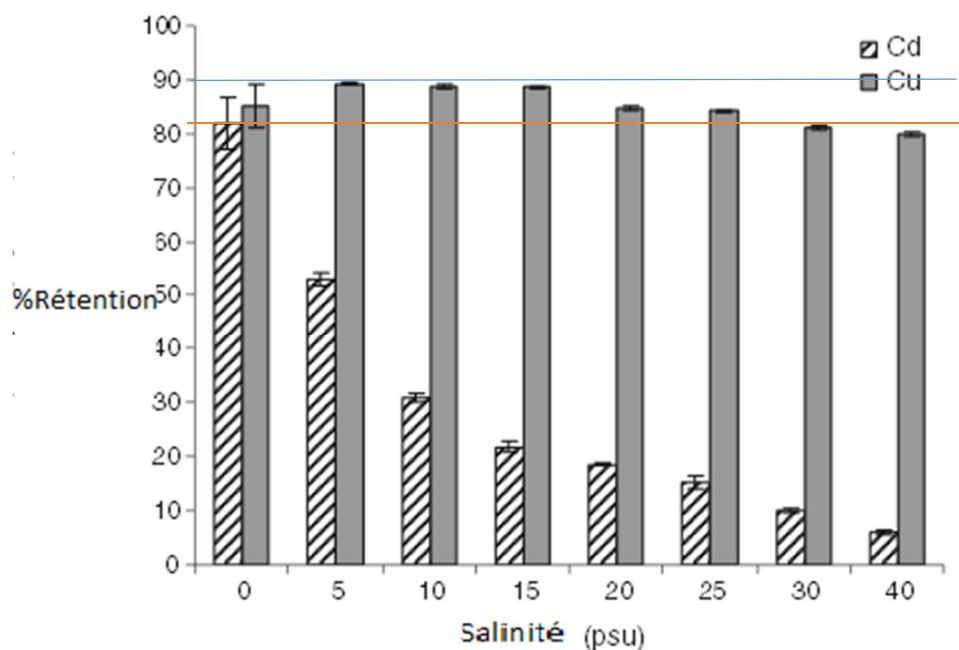


Figure III.1 : Effet de l'augmentation de la salinité sur la rétention des ions par *S.Sinicola*

### **Dans le tableau III.2 : (de l'article 2)**

Donc pour l'article (2), les auteurs de cet article ont utilisé l'eau à plusieurs valeurs de salinité pour considérer l'effet de cette dernière sur la rétention de deux métaux lourds, le cadmium et le cuivre par des algues.

- le cas du cadmium :

D'après les résultats de la figure III.1 on constate que la capacité des algues brunes a sensiblement diminué avec l'augmentation de la salinité.

Pour une salinité de 0 psu, le pourcentage de rétention est égal à 81.8% c'est le maximum pour cadmium (Cd). Ce pourcentage diminue progressivement avec l'augmentation de la salinité pour atteindre 5.8% à 40psu, c'est le minimum de rétention pour le cadmium.

- le cas du cuivre :

Dans le cas du cuivre on observe une petite différence entre le pourcentage de rétention pour les différentes valeurs de salinité. De 0 à 15 psu, le pourcentage de rétention est de l'ordre 90% (valeur maximale) une baisse du pourcentage est constatée à partir de 20psu pour atteindre 80% à 40 psu.

### **Pour le tableau III.1 : (de l'article 1)**

Les auteurs ont utilisé des différentes matrices de rétention pour réaliser des expériences dont la salinité de l'eau utilisée est de 32.3 g /l. A cette valeur de salinité, ils ont trouvé les résultats résumés dans le tableau III.6.

**Tableau III.6 :** les résultats obtenus à partir des conditions de l'article 1

<b>Métal</b>	<b>Type d'algues</b>	<b>Accumulation de métal</b>
Pb	Algues vertes 10 µg/L	AM = 9.37 µg /g dw
	Algues vertes 100 µg/L	AM = 2.93µg /g dw
Cu	Algues vertes 10 µg/L	AM = 25.6µg /g dw
	Algues vertes 100 µg/L	AM = 6.82µg /g dw
Cd	Algues vertes 10µg/L	AM = 0.02µg /g dw
	Algues vertes 100µg/L	AM = 4.78µ g /g dw

Les résultats sont expliqués par la spéciation chimique des ions métalliques dans la solution. Ainsi, on trouve que la fraction des ions de  $Cd^{2+}$  diminue de 92.2% dans l'eau de rivière à cause de complexe fort avec le chlorure, ce qui reflète la diminution rapide du pourcentage de rétention du cadmium par une matrice de rétention dans le milieu salin.

Ainsi, la matrice de rétention n'a pas sensiblement changé par la présence des ions de calcium (Ca), de magnésium (Mg), de sodium (Na) ou de potassium (K). Ainsi, la spéciation chimique de l'ion de cuivre est expliquée parce qu'elle ne peut pas former des complexes avec l'ion de chlorure, ceci permet à une plus grande fraction d'ions de cuivre libres d'être adsorbés par la matrice de rétention de macroalgues. Dans ce cas, la légère diminution d'adsorption du cuivre peut être attribuée au complexe du cuivre avec des sulfates et des carbonates en eau de mer.

### **III.3.3. Influence de la concentration de la solution métallique**

Pour montrer l'influence de la concentration de la solution métallique (milieu d'adsorption) sur la rétention des métaux lourds plomb, cuivre et cadmium (Pb, Cu, Cd) par des bioadsorbants (algues aquatiques) nous avons choisi l'article (1) et l'article (3).

### **Dans le tableau III.1 (de l'article 1)**

D'après les résultats de leur étude, les auteurs de l'article 1 ont constaté que les concentrations ont été élevées dans des algues exposées aux différents métaux. Le métal s'est accumulé de manière significative dans les algues vertes exposées à  $10\mu\text{g/l}$  de chaque métal individuellement, par rapport à des algues avant l'exposition et on a également observé une croissance significative dans la concentration en métal dans les algues vertes exposés à  $100\mu\text{g/l}$  de chacun des trois métaux. Les résultats sont présentés dans le tableau III.6

Pour une solution de  $10\mu\text{g/L}$ , l'accumulation en métal est plus élevée dans le cas du plomb et du cuivre par rapport à celle du cadmium. L'importance de concentration en métal dans cette étude était semblable entre les algues vertes et les algues rouges après exposition à  $100\text{ppb}$  de mélange en métal.

### **Dans le tableau III.3 (de l'article 3)**

Les isothermes de la biosorption du cuivre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) obtenus des données expérimentales de cet article ont montré que la capacité de la biosorption maximum ( $q_{\text{max}}$ ) du cuivre par la matrice d'algues brunes (*Sinicola*) en un système fermé (batch) est égale à  $49.63\text{ mg/g}$  avec  $b$  constant de  $0.023\text{ mg/l}$ .

En système continue, les valeurs moyennes de la capacité pour deux valeurs de débit sont :

- pour  $5\text{ml/min}$   $q_c = 60.36 \pm 4.15\text{ mg/g}$ .
- pour  $10\text{ml/min}$   $q_c = 62.39 \pm 1.19\text{ mg/g}$ .

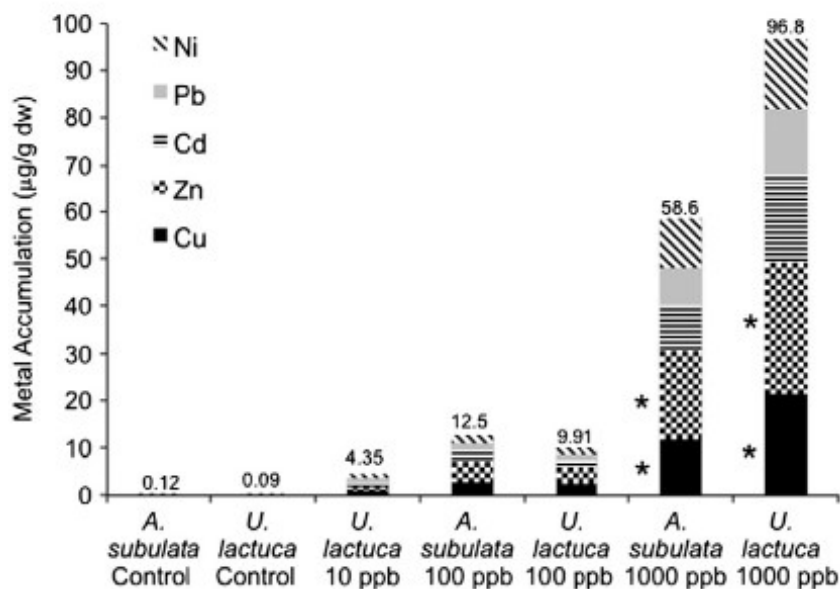
Donc les capacités moyennes de rétention du cuivre  $\text{Cu}^{+2}$  par la matrice d'algues brunes (*Sinicola*) pour les deux débits  $5$  et  $10\text{ ml/min}$  sont du même ordre de  $62\text{ mg/g}$ . Ainsi, le débit n'affecte pas la capacité de rétention des métaux lourds.

### III.3.4. Influence de la nature de la matrice (type d'algue)

Pour montrer l'influence de la nature de la matrice (algues) sur la rétention des métaux lourds Plomb, Cuivre et Cadmium par des algues nous avons choisi l'article (1) et l'article (4).

#### Dans le tableau III.1 : (de l'article 1)

Pour l'article (1), deux matrices d'algues sont utilisées : algues vertes et algues rouges. Les auteurs ont étudiée la rétention des métaux lourds (Cu, Zn, Cd, Pb et Ni), ce tableau ne considère que ces trois métaux lourds (Cu, Cd et Pb).



**Figure III.2 :** Accumulation de métal (ppb) dans les algues vertes et rouges après exposition à un mélange de trois métaux de 10, 100, et 1000ppb.

Donc pour l'article (1), on constate que les concentrations des algues vertes sont élevées après l'exposition à un seul métal et au mélange des différents métaux. Dans ce travail, les auteurs ont étudié la rétention des métaux lourds dans le mélange des métaux (Cu, Zn, Cd, Pb et Ni). Dans les deux tableaux III.7 et III.8 on ne considère que les trois métaux lourds (Cu, Cd et Pb).

**Tableau III.7 :** Accumulation de mélange des trois métaux (Cu, Cd, Pb) par des algues rouges et vertes à 1000ppb

Type d'algue	Métaux lourds	Accumulation de métal
<b>Algues vertes 1000ppb</b>	Cu	21 µg /g dw
	Cd	18 µg /g dw
	Pb	12.5 µg /g dw
<b>Algues rouges 1000ppb</b>	Cu	11 µg /g dw
	Cd	9 µg /g dw 9
	Pb	µg /g dw

**Tableau III.8 :** Accumulation de mélange des trois métaux (Cu, Cd, Pb) par des algues rouges et vertes à 100ppb

Type d'algue	Métaux lourds	Accumulation de métal
<b>Algues vertes 100ppb</b>	Cu	3 µg /g dw 1
	Cd	µg /g dw
	Pb	0.5 µg /g dw
<b>Algues rouges 100ppb</b>	Cu	4 µg /g dw 2
	Cd	µg /g dw
	Pb	0.5 µg /g dw

D'après les résultats des tableaux III.7 et III.8, on constate que les concentrations en métal dans les deux espèces d'algues vertes et rouges sont du même ordre après l'exposition au mélange des trois métaux de 100 ppb. Mais dans un mélange des trois métaux de 1000 ppb, la concentration totale des métaux considérés dans les algues vertes sont plus grande que celle de ces métaux dans les algues rouges.

**Dans le tableau III.4 : (de l'article 4)**

Plusieurs travaux ont étudié la possibilité de modifier les matrices d'algues pour augmenter leurs capacités de rétention des métaux lourds et diminuer la fraction soluble comme c'est le cas de l'article (4). Dans le tableau (III.4), la solubilisation des algues vertes passe par une modification substantielle de leurs propriétés physico-chimiques. La méthode de modification utilisée étant l'ajout d'éthylènediamine (EDA).

**Tableau III.9 : L'analyse élémentaire des algues vertes modifiées et non modifiées**

Type d'algue	H(%)	C(%)	N(%)
Algues vertes modifiées	19,86	3,09	4,14
Algues vertes non modifiées	14,42	4,68	9,90

Les résultats obtenus à partir de l'analyse élémentaire sont exposés dans le tableau (III.9). Aussi, les auteurs ont trouvé que la vitesse d'adsorption donc la capacité d'accumulation des algues modifiées pour le cuivre est plus élevée par rapport aux algues non modifiées, dans le cas de plomb est presque du même ordre pour les deux types d'algues et pour le cadmium on remarque que la vitesse d'adsorption d'algues non modifiées est plus grande que celle des algues modifiées, c'est le cas de tableau III.7.

**Tableau III.10 : La vitesse d'adsorption des métaux lourds (Cu, Cd, Pb) avec les algues modifiées et non modifiées.**

Type d'algue	Vitesse d'adsorption du (Cu) mg /g	Vitesse d'adsorption du (Cd) mg /g	Vitesse d'adsorption du (Pb) mg /g
Algues modifiées	5.27	2.12	1.02
Algues non modifiées	3.29	4.57	1 .06

D'après les résultats de l'article 1 on peut faire une comparaison entre les algues modifiées et non modifiées. La vitesse d'adsorption du cuivre par les algues modifiées est plus élevée que celle des algues non modifiées, dans le cas de plomb ils n'ont pas trouvé une différence entre l'utilisation des algues modifiées et non modifiées, les valeurs sont des mêmes ordres.

Finalement dans le cas du cadmium, la vitesse d'adsorption des métaux lourds par des algues non modifiées est plus grande que celle avec des algues modifiées.

Aussi, d'après les résultats de l'article 4, on a utilisé des algues rouges et vertes pour définir le meilleur type pour la rétention des métaux lourds. On constate que les deux types ont une accumulation en métal de même ordre dans le cas d'exposition à 100ppb, mais après exposition à une solution de 1000ppb, les algues vertes ont une capacité d'adsorption plus élevée que celle les algues rouges.

### **III.3.5. Influence du temps de contact**

Pour montrer l'influence du temps de contact sur l'adsorption des trois métaux lourds suivis plomb, cuivre et cadmium par des matrices d'algues, nous avons choisi l'article (4) et l'article (2).

#### **Dans le tableau III.4 : (de l'article 4)**

Les taux d'adsorption d'ions métalliques sont liées à l'efficacité de l'adsorbant ce qui commande le temps de séjour à l'interface de l'adsorbant en pleine solution.

Les auteurs de l'article ont utilisé un système fermé (batch) pour étudier le profil du temps d'adsorption afin de comprendre son influence sur la rétention des trois métaux lourds (Cu, Cd, Pb) par des algues modifiées et d'autres non modifiées. Ils ont observé que le taux de rétention est de 90% et que l'adsorption se produit lors des 10 premières minutes, ceci peut être dû à l'adsorption physique et à d'autres mécanismes tels que la complexation, la microprécipitation ou la saturation rapide des sites disponibles.

D'après les analyses, les auteurs de l'article(4) ont prouvé qu'un temps de contact de 10 minutes est suffisant pour réaliser le taux maximum d'adsorption, car il n'y avait aucun autre changement observé de la concentration après ce temps.



### Dans le tableau III.2 : de l'article(2)

Dans le cas d'un mélange de cadmium et de cuivre :

Les courbes de la figure III.2, montrent que le maximum de la saturation de la matrice de rétention en métaux lourds est de l'ordre de 90 % à 60 min pour les deux métaux lourds Cuivre et Cadmium. On constate que la migration (fixation) des métaux lourds (Cu, Cd) de la solution vers la matrice est rapide dans les dix (10) premières minutes par des espèces d'algues brunes de Sargassum dans l'eau douce.

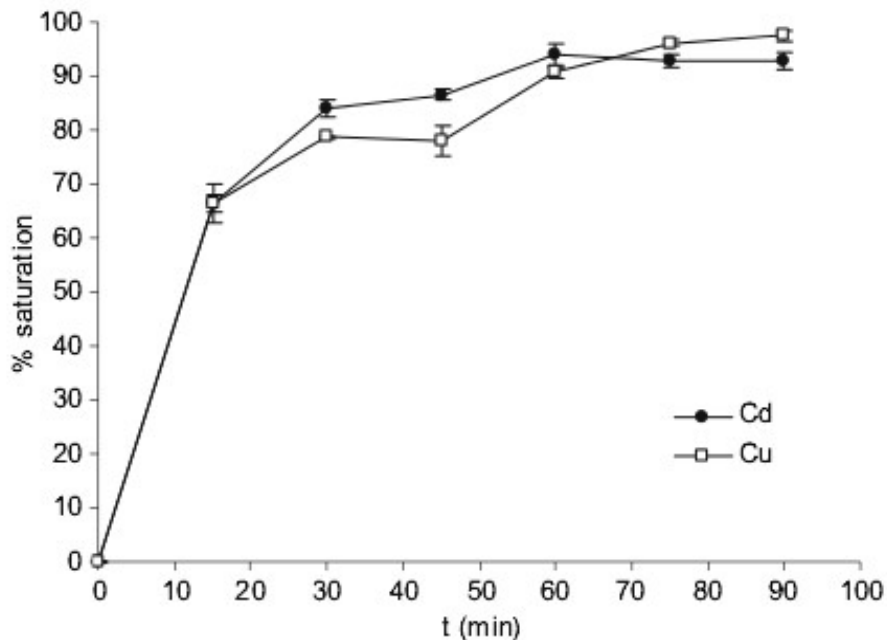


Figure III. 3 : Cinétique de biosorption des métaux par la matrice d'algues brunes

### III.3.6. Influence du régime d'exposition (mono- métal et multi-métaux)

Dans l'article 1, les travaux de rétention sont menés avec des matrices d'algues vertes exposées à un mélange des trois métaux cuivre, cadmium et plomb (Cu+Cd+Pb). Les résultats exposés

dans le tableau III.11 et qui concernent l'accumulation à un seul métal (régime monométal) et dans un mélange (régime multi-métal) respectivement pour les mêmes matrices d'algues vertes à 100 ppb de chaque métal.

**Tableau III.11 :** Accumulation des métaux lourds (Cu, Cd, Pb) en régime mono-métal et multi-métaux par des algues vertes à 100ppb de chaque métal

<b>Métal</b>	<b>Régime mono métal</b>	<b>Régime multi métaux</b>	<b>% de mutli /mono</b>
Pb	2,93 µg /g dw	0,5 µg /g dw	17%
Cu	6,82 µg /g dw	3,0 µg /g dw	44%
Cd	4,78 µg /g dw	1,0 µg /g dw	21%

La comparaison des résultats des deux tableaux, montre que les algues vertes ont des capacités d'accumulation en métal plus élevées après exposition à des solutions en régime mono métal (à un seul métal) par rapport à l'exposition dans une solution à plusieurs métaux (régime multi-métaux) et ce pour les trois métaux. Le pourcentage du taux de rétention dans le régime multi-métaux par rapport au régime mono-métal est de l'ordre de 17%, 21% et 44% pour le plomb, le cadmium et le cuivre respectivement. La rétention pour le cuivre étant plus grande par rapport aux deux autres, et celle du plomb est la plus faible dans les deux régimes.

La présence de plusieurs métaux lourds inhibe la rétention à cause des interactions entre ces cations de métaux lourds (répulsions) et donc compétition à la rétention.

### **III.4. Récapitulatif des conditions de rétention**

D'après les comparaisons entre les quatre articles sélectionnés, on peut définir des conditions favorables à la rétention des métaux lourds, en particulier pour les trois métaux : plomb, cuivre et cadmium par des matrices d'adsorption d'algues aquatiques.

En comparant les trois métaux lourds, les différents résultats dans les quatre articles ont montré que le cuivre présente une meilleure rétention avec les différentes algues aquatiques par rapport aux autres métaux (plomb et cadmium). Et à l'inverse du cuivre, le plomb est faiblement retenu par rapport aux deux autres métaux lourds (cuivre et cadmium).

Pour avoir le maximum de rétention de ces métaux lourds, les auteurs ont étudié plusieurs paramètres du milieu aqueux tels que le pH, la concentration et la salinité. Ainsi, les meilleures conditions d'après ces travaux de recherche :

Pour la salinité, la rétention du cuivre semble ne pas affectée par l'augmentation de la salinité du milieu de rétention. Par contre dans le cas de cadmium, lorsque la salinité augmente le pourcentage de rétention diminue exponentiellement.

Concernant le pH du milieu, ses valeurs donnant un maximum de rétention (le maximum d'adsorption) pour chacun des métaux plomb, cuivre et cadmium sont 4,4, 5,6 et 5,2 respectivement. La rétention de ces métaux est favorisée en milieu acide ( $\text{pH} < 6,5$ ).

Pour l'effet de la concentration en métal dans la solution semble affecter le cadmium où il est faiblement adsorbé par rapport aux autres métaux (plomb et cuivre) à une faible concentration de  $10\mu\text{g}/\text{l}$  en métal. Par à une concentration plus grande ( $100\mu\text{g}/\text{l}$ ), le taux de rétention pour les trois métaux est du même ordre.

Pour l'interaction entre les algues et les trois métaux lourds, le temps de contact a une influence sur le taux d'adsorption où il est de l'ordre de 60% pendant les dix (10) premières minutes et atteint les 90% après une heure pour l'ensemble des matrices.

L'influence de la nature et les caractéristiques physico-chimiques de la matrice de rétention sont considérés à travers deux types d'algues vertes et rouges. Les résultats ont montré que les algues vertes ont une capacité de rétention plus élevée pour les trois métaux Cu, Cd et Pb. Enfin pour le régime de rétention d'un métal seul en solution (mono-métal) ou en présence d'autres métaux (multi-métaux), la rétention est diminuée de plus de 55%, et différemment pour ces trois métaux lourds, dans le régime multi-métaux par rapport au régime mono-métal à cause des interactions entre les cations des trois métaux lourds.

## Conclusion générale

Dans ce travail nous avons présenté une analyse bibliographique sur la dépollution des milieux aqueux chargés en polluants métalliques par des espèces naturelles en particulier les algues aquatiques. L'intérêt et le pouvoir de la rétention des métaux lourds par ces matrices naturelles ont été mis en évidence, à travers leurs avantages économiques et leur large gamme de rétention ainsi que leur adaptation aux différents milieux aqueux.

L'étude des paramètres expérimentaux influençant la rétention de trois métaux lourds (plomb, cuivre et cadmium) par des matrices d'algues aquatiques a fait l'objet d'une analyse de quatre travaux de recherche récents. Les paramètres considérés sont : le pH et la salinité du milieu aquatique, la concentration de ce dernier en métaux lourds, le temps de contact de la matrice avec le milieu et la nature de la matrice.

Concernant, le pH du milieu, les travaux analysés dans ce mémoire ont montré que les taux de rétention maximums de ces trois métaux par ces algues sont atteints pour des pH inférieurs à 6,5 soit dans des milieux acides.

Les résultats des analyses ont montré que la salinité du milieu affecte défavorablement la capacité des algues à piéger (retenir) le cadmium à cause de complexe fort avec le chlorure, à l'inverse du cuivre où la présence de sel n'a pas d'effet sur sa rétention par les algues.

La capacité de rétention des métaux lourds par les matrices d'algues aquatiques exposées à des métaux lourds individuellement est plus importante par rapport à celle obtenue pour les mêmes métaux se trouvant dans un mélange.

La nature des matrices d'algues (vertes, rouges et brunes) n'a pas d'influence sur la rétention des trois métaux lourds dans un milieu chargé d'un seul métal lourds, donc les taux de rétention sont équivalents. Par contre, pour une rétention dans un mélange des trois métaux, les matrices d'algues vertes sont plus actives que celles des algues rouges.

Pour le cadmium et le cuivre, la rétention se réalise à 60% dans les premières 15 minutes pour atteindre un taux de 90% après une heure de temps de contact entre la matrice d'algues et le milieu chargé de ces métaux. Ce temps peut être considéré comme référence pour la saturation de la matrice d'algues.

Enfin, les différents paramètres discutés lors de cette analyse bibliographique permettront de définir les conditions favorables à la rétention des métaux lourds par ces espèces naturelles et d'optimiser les futures études expérimentales dans le domaine à travers des plans d'expériences bien définis.

En complément de ce court travail de mémoire, nous proposons comme perspectives de considérer :

- plusieurs articles dans le domaine afin de pouvoir généraliser les résultats de cette analyse
- d'autres paramètres expérimentaux tels que : la température et le cas de milieu basique
- des matrices de rétention identiques afin de minimiser l'effet important de sa nature, et des matrices modifiées pour améliorer la rétention.

## Références bibliographiques

- [1] Ferhat M. Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2012
- [2] Tizaoui K. élimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes, Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen, 2013
- [3] Ghali S. Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux, Mémoire de Magister, Université 20 août 1955 – Skikda, 2008
- [4] Vanobberghen F. La phytoremédiation en Wallonie : Evaluation du potentiel d'assainissement des sols contaminés en métaux lourds, Mémoire de Magister, Université Libre de Bruxelles ,2010
- [5] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed-Chérif Messaidia S/A, 2013
- [6] Saouti H. Etude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur de phosphates de calcium, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2008
- [7] Ainane T. Valorisation de la biomasse algale du Maroc : Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*, Thèse de doctorat, Université Hassan II – Casablanca, (2011)

- [8] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, thèse du doctorat, université Mentouri de Constantine, 2012
- [9] M. Khotimchenko, V. Kovalev, Y. Khotimchenko Equilibrium studies of sorption of Journal of Hazardous Materials, 2007, 149, 693–699
- [10] N. Ratola, C. Bothelo, A. Alves, Influence of metals on lindane adsorption onto pine bark, Water, Air, and Soil Pollution, 2003, 3, 181-188.
- [11] M.T. Kart el, L. A. Kupchik, B. K. Veisov, Evaluation of pectin binding of heavy metal ions in aqueous solutions, Chemosphere, 1999, 38, 2591-2596.
- [12] X. Guo, S. Zhang, X. Shan, Adsorption of metal ions on lignin, Journal of Hazardous Materials, 2008, 151, 134–142.
- [13] G. Hu, S. Huang, H. Chen, F. Wang, Binding of four heavy metals to hemicelluloses from rice bran. Food Research International, 2010, 43, 203-206.
- [14] M. A. Al-Ghouti, J. Li, Y. Salamh, N. Al-Laqtah, G. Walker, M. N. M. Ahmad, Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176, 510-520.
- [15] Kang K. C., Kim S. S., Choi J. W., Kwon S. H., Sorption of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Vol. 14, 131-135 (2007)
- [16] Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., Walczyk M., "Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electro chemical behaviour in the presence of lead(II) ions", Carbon, vol. 42, pp. 3057-3069 (2004).
- [17] An H. K., Park B. Y., Kim D. S., "Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution", Water Research, vol. 35, pp. 3551-3556 (2001)
- [18] María P. Elizalde-González, W. Geyer, María R.G. Guevara-Villa, J. Mattusch, Alejandra A. Pelàez-Cid, R. Wennrich, Characterization of an adsorbent prepared from maize waste and adsorption of three classes of textile dyes, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 278, 89–97 (2006).
- [19] Wartelle L. H., Marshall W. E., "Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents", Advances in Environmental Research, 2000, vol. 4, pp. 1-7 (2000)



- [20] C.M. Antonio-Cisneros, M.P. Elizalde-González, Characterization of Manihot residues and preparation of activated carbon, *Biomass and Bioenergy*, 34, 389–395 (2010).
- [21] Palmisano A. C., Barlaz M. A., “Microbiology of solid waste”, 1996, pp. 223
- [22] Aguilar-Juarez, O., Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au cours de la d'exploitation d'un casier d'un centre d'enfouissement technique. Thèse de doctorat, spécialité Génie des Procédés: INSA de Toulouse(2000).
- [23] E. Sjötröm, *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*, Academic Press Inc., New York, (1981).
- [24] G.R. McDonald, *The Pulping of Wood*, vol. 1, second ed., 56–63 (1992).
- [25] A. Hashem, R.A. Akasha, A. Ghith, D.A. Hussein, Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review, *Energy Edu. Sci. Technol.* 19, 69–86 (2007).
- [26] A. Demirbas, M.M. Kucuk, Delignification of *Ailanthus altissima* and spruce *orientalis* with glycerol or alkaline glycerol at atmospheric pressure, *Cellulose Chem. Technol.* 27, 679–686 (1993).
- [27] Ayhan Demirbas, “Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review”, *Journal of Hazardous Materials* 157, 220–229 (2008).
- [28] Mohan D., Pittman JR. C. U., Steele P. H., “Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 297, pp. 489-504 (2006).
- [29] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33, 2469–2479 (1999).
- [30] Chiou M. S., Ho P. Y., Li H. Y., “Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads”, *Dyes and Pigments*, vol. 60, pp.69-84 (2004).
- [31] A. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels, *Water Sci. Technol.* 47, 185–190 (2002).
- [32] Crini G., “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review”, *Bioresource Technology*, vol. 97, pp. 1061-1085 (2006).
- [33] F.Martin-Dupont, Valorisation chimique d'un produit de la filière bois, Thèse de Doctorat Université de Technologie de Compiègne, 2003, 156 p.
- [34] R. G. Pearson, Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases, *Journal of Chemical Education*, 1987, 64, 561-564.

- [35] P. King, K. Anuradha, S. Beena Lahari, Y. Prasanna Kumar, V.S.R.K.Prasad, Biosorption of zinc from aqueous solution using *Azadirachta indica* bark: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152, 324-329.
- [36] J. M. Randall, R. L. Bermann, V. Garrett, A. C. Jr. Waiss, Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions, *Forest Products Journal*, 1974, 24 (9), 81-84.
- [37] N. Ratola, C. Bothelo, A. Alves, Influence of metals on lindane adsorption onto pine bark, *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 3, 181-188.
- [38] F. Pagnanelli, S. Mainelli, S. De Angelis, L. Toro, Biosorption of protons and heavy metals onto olive pomace: Modelling of competition effects, *Water Research*, 2005, 39, 1639-1651.
- [39] P. Lodeiro, J.L. Barriada, R. Herrero, M.E. Sastre de Vicente, The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies, *Environmental Pollution*, 2006, 142, 264-273.
- [40] V. S. Munagapati, V. Yarramuthi, S. K. Nadavala, S. R. Alla, K. Abburi, Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by *Acacia leucocephala* bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157, 357-365
- [41] Magali S. (2007). «Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique» Université Paul Cézanne Aix-Marseille III. France.
- [42] [http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Charbon\\_actif&oldid=75679853](http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Charbon_actif&oldid=75679853)
- [43] C.E. Chitour, *Physico-chimie des surfaces*, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger. (1992).
- [44] E. Koller, *Aide-mémoire Génie chimique*, 2<sup>ème</sup> Edition Dunod. Avril (2005) 364-366.
- [45]: Accumulation and effects of metal mixtures in two seaweed species. Taylor A. Jarvis, Gretchen K. Bielmyer-Fraser. *Comparative biochemistry and physiology, Part C*, 171, 28-33.  
(2015)
- [46]: Copper and Cadmium Biosorption by Dried Seaweed *Sargassum sinicola* in Saline Wastewater. Mónica Patrón-Prado & Baudilio Acosta-Vargas & Elisa Serviere-Zaragoza & Lía C. Méndez-Rodríguez. *Water Air Soil Pollut*, 210:197-202. (2010)
- [47]: Efficiency of copper removal by *Sargassum sinicola* in batch and continuous systems.

Mónica Patrón-Prado & Pablo Lodeiro & Daniel B. Lluch-Cota & Elisa Serviere-Zaragoza &

Margarita Casas-Valdez & Tania Zenteno-Savín & Lía Méndez-Rodríguez. *J. Appl. Phycol*, 25:1933-1937. (2013)

[48]: Removal of heavy metals from contaminated water using ethylenediamine-modified green seaweed (*Caulerpa serrulata*). Isaac W. Mwangi, J. Catherine Ngila. *Physics and Chemistry of the Earth*, 50-52, 111-120. (2012)

# Annexe

# Copper and Cadmium Biosorption by Dried Seaweed *Sargassum sinicola* in Saline Wastewater

Mónica Patrón-Prado · Baudilio Acosta-Vargas ·  
Elisa Serviere-Zaragoza ·  
Lía C. Méndez-Rodríguez

Received: 4 June 2009 / Accepted: 29 September 2009 / Published online: 13 October 2009  
© Springer Science + Business Media B.V. 2009

**Abstract** Rates of biosorption of cadmium and copper ions by nonliving biomass of the brown macroalga *Sargassum sinicola* under saline conditions were studied. Batch experiments show that the ability to remove cadmium is significantly diminished (from 81.8% to 5.8%), while the ability to remove copper remains high (from 89% to 80%) at a range of salinity from 0 to 40 psu. Maximum capacity of biosorption at 35 psu was 3.44 mg g<sup>-1</sup> for cadmium and 116 mg g<sup>-1</sup> for copper. The presence of salt did not significantly affect the rate of biosorption, which was about 90% of saturation in 60 min for both metals. There is an antagonistic effect on biosorption when both metals are present in the solution.

**Keywords** Cooper · Cadmium · Biosorption · *Sargassum* · Gulf of California

## 1 Introduction

On the borders of the Gulf of California, human activities have resulted in greatly increased pollutants discharged into coastal waters. Among the sources of pollution are copper mining at Santa Rosalia and

phosphorite mining near La Paz on the eastern shore of the Baja California Peninsula, adding copper and cadmium to sediments and organisms in these areas (Shumilin et al. 2000; Rodríguez-Figueroa et al. 2008; Méndez et al. 2006).

The effects of heavy metals on functions of ecosystems vary considerably and are of concern to the economy and public health (Cañizares-Villanueva 2000). In cases, governments may consider it necessary to remove some pollutants from the ecosystem; however, the economic cost of treatment may be very high, based on volume, concentration of metals, and salinity of wastewaters, making it impossible to use conventional technologies, such as precipitation and sludge separation, chemical oxidation or reduction, ion exchange, reverse osmosis, electrochemical treatment, and evaporation. In the last two decades, biosorption has drawn attention because of its low cost, sometimes high efficiency, and minimization of chemical or biological sludge. According to Gadd (2008), biosorption may be simply defined as the removal of substances (including heavy metals) from solution by biological material (biosorbent): It is a property of both living and dead organisms (and their components). Biosorbents exhibit this property, acting just as a chemical substance, as ion exchanger of biological origin. Besides, biosorbents may be reused and the metals may be recovered (Kratochivil and Volesky 1998; Lodeiro et al. 2004). Among the biosorbents are some species of the brown algae *Sargassum* that have proved to be a highly effective biosorbent because of their capacity to remove

---

M. Patrón-Prado · B. Acosta-Vargas ·  
E. Serviere-Zaragoza · L. C. Méndez-Rodríguez (✉)  
Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste (CIBNOR),  
Mar Bermejo 195, Colonia Playa Palo de Santa Rita,  
La Paz, Baja Sur California 23096, Mexico  
e-mail: lmendez04@cibnor.mx

high metals at a relatively rapid rate (Schiewer and Volesky 1999; Davis et al. 2000; Lodeiro et al. 2004).

In the Gulf of California, the genus *Sargassum* is an untapped resource that could be used for treating effluents from mining activity. This brown macroalga showed a tendency to incorporate higher concentrations of elements from marine environments than red and green algae present in the region (Sánchez-Rodríguez et al. 2001; Huerta-Díaz et al. 2007). Moreover, on the eastern coast of the Baja California Peninsula, the biomass of *Sargassum* was estimated around 180,000 t; besides, at present, there is technology to harvest, dry, and mill this seaweed (Casas-Valdez 2009). Determining the removal efficiency of metals under common conditions of production of these effluents, including high salinity, could have a positive economic and ecological value. Currently, very few studies focused on biosorption performance under saline conditions. The objective of this study was to determine whether dried seaweed *Sargassum sinicola* could remove copper and cadmium in seawater and parameters that influence the rate of biosorption.

## 2 Materials and Methods

### 2.1 Biomass and Treatment

Fresh samples of the brown marine macroalga *S. sinicola* were collected from rocky seashores near San Carlos, Nuevo Guaymas, Sonora, Mexico (27°57' N, 111°01' W). The material was rinsed with freshwater to remove external salt and sand. Pretreatment of the biomass involved: A sample of 100 g of the macroalga was treated with 0.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH 0.2 M solutions (1 L) for 1 h with slow stirring, with the purpose of removing divalent ions present in the native alga and replacing them with sodium ions (which can be easily displaced by metal ions); the biomass was then washed several times with deionized water to remove excess of solutions. The samples were then dried to a constant weight and roughly chopped (particle size 0.2–0.5 mm) and stored in polyethylene bottles until they need to be used.

### 2.2 General Procedure

A 50-mL volume of metallic solution was placed in a propylene tube containing 0.5 g of treated macroalga.

The mixtures were stirred in an orbital shaker at 100 rpm for 24 h. The algal biomass was then filtered through a 400- $\mu$ m pore size nylon mesh filter. The filtrates were analyzed for concentrations of cadmium and copper ions with an atomic absorption spectrophotometer (Avanta, GBC Scientific Equipment, Melbourne, Australia). All experiments were performed in triplicate.

### 2.3 Effect of Salinity

To predict biosorption performance in marine environments, chloride salts (analytical grade) of the two metals were used to prepare standard solutions of copper (Cu<sup>2+</sup>) and cadmium (Cd<sup>2+</sup>) by molecular weight calculation. This provided single metal ion solutions at concentrations of 30 mg L<sup>-1</sup> in water at several salinities (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, and 40 psu). We proceeded with the assay as described in Section 2.2.

### 2.4 Equilibrium Time

To determine equilibrium time for each ion species, solutions of Cd<sup>2+</sup> 2 mg L<sup>-1</sup> and Cu<sup>2+</sup> 30 mg L<sup>-1</sup> were prepared in seawater at 35 psu. We proceeded with the assay as described in Section 2.2. Samples of solutions were taken at fixed time intervals (15, 30, 45, 60, 75, and 90 min) for cadmium and copper concentration analyses.

### 2.5 Equilibrium Studies

To compare biosorption rates between the ion species, the results from Langmuir adsorption equations were plotted. For this, single metal ion solutions of each metal were prepared at concentrations of 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, and 256 mg L<sup>-1</sup> by dissolving chloride salts (analytical grade) in seawater at 35 psu. We proceeded with the assay as described in Section 2.2.

For confirmation of metals present in the algal biomass following the biosorption process, the metal mass balance was also assayed by analyzing the biomass for metal content. For extraction, the biomass was collected from filters, dried at 50°C for 16 h, and then digested in HNO<sub>3</sub>. Water was added to the resulting solutions until reaching 50 mL. The same digestion procedure was performed for native biomass to determine the basal value of the procedures; the results showed negligible contamination.

## 2.6 Competition in Metal Ion Uptake

To study the effect of competing ions on the sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ , a solution of eight  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  simultaneous metals at several concentrations (2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, and 256  $\text{mg L}^{-1}$ ) was prepared by dissolving chloride salts (analytical grade) in seawater at 35 psu. We proceeded with the assay as described in Section 2.2.

## 2.7 Data Analysis

Metal uptake ( $q$ ) was determined as follows:

$$q = [V(C_i - C_f)]S^{-1}, \quad (1)$$

where  $q$  (milligrams per gram) is the amount of metal ions adsorbed on the biosorbent,  $V$  (liters) is the volume of metal-containing solution in contact with the biosorbent,  $C_i$  and  $C_f$  (milligrams per liter) are the initial and equilibrium (residual) concentrations of metal ions in the solution, respectively, and  $S$  (grams) is the amount of added biosorbent on a dry weight (grams) basis.

The Langmuir adsorption model was used for estimating maximum metal adsorption by the biosorbent. The Langmuir adsorption isotherm can be expressed as:

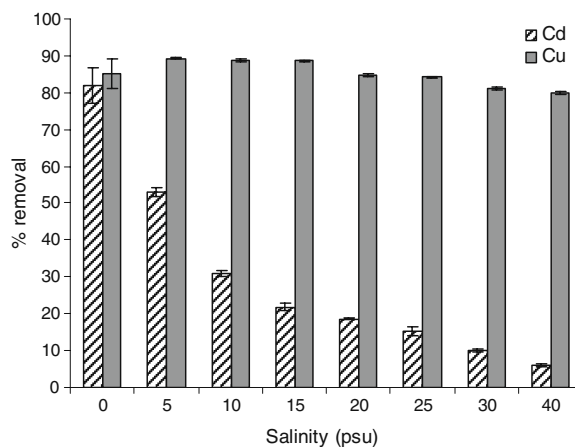
$$q = (q_{\max} \times b \times C_f)(1 + [b \times C_f])^{-1}, \quad (2)$$

where  $b$  is a constant related to the adsorption/desorption energy,  $q_{\max}$  is the maximum biosorption upon complete saturation of the surface, and  $C_f$  is the equilibrium concentration, as defined in the previous paragraph.

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Effect of Salinity

The ability of the *S. sinicola* biomass to remove cadmium is significantly diminished with increasing salinity, ranging from 81.8% at 0 psu to 5.8% at 40 psu (Fig. 1). The results are explained by the chemical speciation of metal ions in the solution; the fraction of uncomplexed  $\text{Cd}^{2+}$  decreases from 92.2% in river water to 4.4% in seawater by the strong chloride complex (Pivovarov 2003), which is reflected in the rapid decline in the biomass to remove cadmium. The same effect was reported by Dönmez



**Fig. 1** Effect of increasing salinity on the ability of ion removal by *S. sinicola*

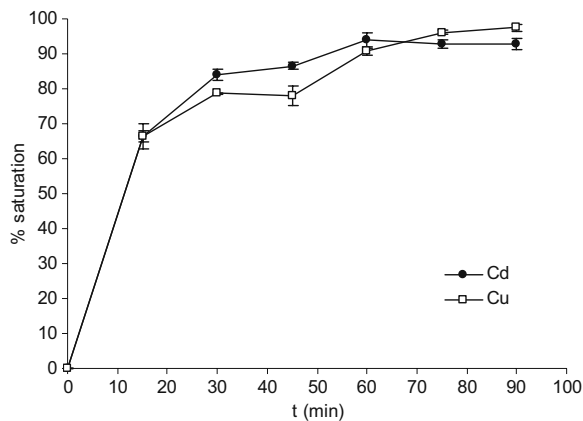
and Aksu (2002); they found that the efficiency of chromium (VI) removal by *Dunaliella* sp. decreases when salt concentration increased from 0% to 20% (w/v).

The ability of the *S. sinicola* biomass to remove copper is slightly affected by increased salinity, ranging from 89% to 80%. These results are consistent with the report by Kaewsarn (2002), who found that the efficiency of copper removal on treated *Padina* sp. biomass is not significantly altered by the presence of Ca, Mg, Na, or K ions. Again, chemical speciation of the copper ion is explained because it does not form complexes with chloride ion, allowing a greater fraction of free copper ion to be adsorbed by the macroalga biomass. In this case, the slight decrease in copper removal can be attributed to complexing of copper with sulfates and carbonates in seawater (Pivovarov 2003).

Similar differences in the effect of salinity in biosorption of different metals was observed by Yun et al. (2001) who found that the ability to remove chromium and vanadium by treated crab shell in the presence of salt (NaCl) is diminished and that the effect of the concentration of salt on removing vanadium was far less than on removing chromium. This suggests that the ability of the chloride ion to form complexes with certain metal ions is the main interference in biosorption under saline conditions.

### 3.2 Equilibrium Time

We found 66% saturation after 15 min of processing with the treated alga (Fig. 2) and 90% saturation in slightly more than 1 h for both metals. Sheng et al.



**Fig. 2** Kinetics of metal biosorption by *S. sinicola*

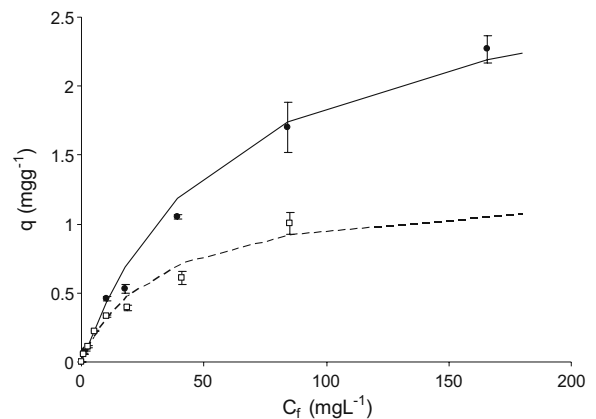
(2004) reported that 90% of the total sorption of Pb, Cu, Cd, Zn, and Ni by *Sargassum* sp. is reached in 60 min, and Antunes et al. (2003) reported the rapid removal of copper ( $\text{Cu}^{2+}$ ) during the first 10 min by *Sargassum* sp. in freshwater.

Several reports indicate that biosorption during the first 2 h of exposure to metal ions is very fast, attributed to surface anion exchange; this is followed by slow absorption, which is attributed to diffusion of ions into cell structures (Volesky and Holan 1995; Stirk and Van Staden 2000). In our study, the elapsed time for removing the two metals is short; this is especially important because it indicates that the presence of salt does not significantly affect the speed of biosorption.

### 3.3 Equilibrium Studies

Under saline conditions (35 psu), the maximum capacity of biosorption ( $q_{\text{max}}$ ) for cadmium, according to the Langmuir adsorption isotherm, was  $3.44 \text{ mg g}^{-1}$  with the  $b$  constant of 0.01; experimental and estimated data obtained using Langmuir equation are shown in Fig. 3. By contrast, Volesky et al. (1999) reported that  $q_{\text{max}} = 80 \text{ mg g}^{-1}$  for *Sargassum fluitans*, and Holan et al. (1993) reported that  $q_{\text{max}} = 215 \text{ mg g}^{-1}$  for *Ascophyllum nodosum*, values which are much higher than that found in this work; however, these high  $q_{\text{max}}$  values were obtained by bioassays without salt interference.

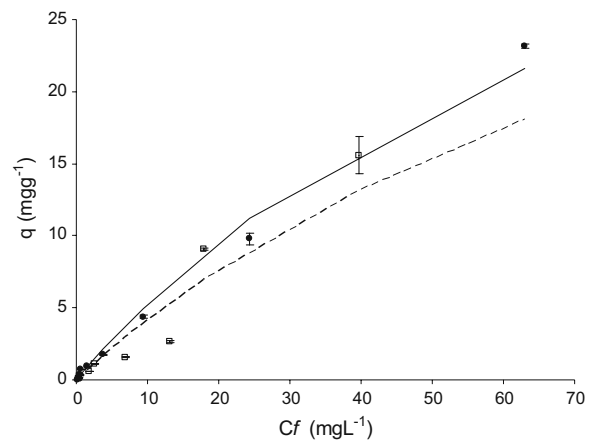
Under the same saline conditions, the maximum capacity of biosorption for copper was  $q_{\text{max}} = 116 \text{ mg g}^{-1}$  with the  $b$  constant of 0.004, which is higher than the  $q_{\text{max}}$  value reported for other species of *Sargassum*; Fig. 4 shows copper biosorption isotherms



**Fig. 3** Sorption isotherms for cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) in single metal system (circle) and mixed metal system (square). Lines show results calculated using the Langmuir model (Eq. 2)

by *S. sinicola*; Volesky et al. (1999) reported that  $q_{\text{max}} = 59, 51, \text{ and } 56 \text{ mg g}^{-1}$  for *Sargassum vulgare*, *S. fluitans*, and *Sargassum filipendula*, respectively, when using freshwater.

Brierley et al. (1986) suggested that competing with existing technologies for the removal of heavy metals in freshwater, the efficiency of removal of a biomass has to be greater than 99% and the ability to biosorption must be greater than  $15 \text{ mg g}^{-1}$ . Thus, *S. sinicola* would have a low capacity for biosorption of the cadmium ion and would be inappropriate for the removal of this metal under salt water conditions. However, *S. sinicola* has a high capacity to remove copper compared to efficiencies of other biosorbents.



**Fig. 4** Sorption isotherms for cadmium ( $\text{Cu}^{2+}$ ) in single metal system (circle) and mixed metal system (square). Lines show results calculated using the Langmuir model (Eq. 2)



### 3.4 Competition in Metal Ion Uptake

Biosorption of cadmium declined when mixed with copper in solution ( $q_{\max}=1.47 \text{ mg g}^{-1}$  with  $b=0.02$ ); Fig. 3 shows the adsorption isotherms obtained under conditions of single and mixed metal. There was a reduced biosorption of copper when the solution contained cadmium,  $q_{\max}=37.46 \text{ mg g}^{-1}$ , and the affinity of algae by copper changed to  $b=0.11$ , which was statistically significant. Figure 4 shows the comparison between the biosorption isotherms of copper obtained under single and mixed metal conditions. Zhou et al. (1998) also observed reduction of the biosorption capacity of cadmium and copper by *Laminaria japonica* and *Sargassum kjellmanianum* when both metals are in the same solution. Similarly, Sheng et al. (2007) reported that copper decreased cadmium biosorption by *Sargassum* sp. Therefore, it appears that there is an antagonistic effect when both metals are present in the environment and the presence of salts does not change this behavior.

### 4 Conclusion

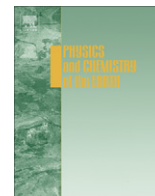
Saline conditions affect adversely the ability *S. sinicola* to remove cadmium while the ability to remove copper is maintained. The speed of biosorption is not affected by the presence of salt, suggesting that *S. sinicola* can be used as a low-cost biosorbent to remove copper from seawater, but not as a biosorbent for removing cadmium.

**Acknowledgments** We thank Griselda Peña Armenta at CIBNOR for laboratory assistance and Ira Fogel and Diana Fischer for editorial improvements. This research was supported by Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste (project grant PC 2.1). Mónica Patrón-Prado received a doctoral grant fellowship from CONACYT of Mexico.

### References

- Antunes, W. M., Luna, A. S., Henriques, C. A., & Costa, A. C. (2003). An evaluation of copper biosorption by brown seaweed under optimized conditions. *Electronic Journal of Biotechnology*. [http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0717-34582003000300003&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-34582003000300003&lng=es&nrm=iso). Accessed 3 Jun 2009
- Brierley, J. A., Goyak, G. M., & Brierley, C. L. (1986). Considerations for commercial use of natural products for metals recovery. In H. Eccles & S. Hunt (Eds.), *Immobilization of ions by biosorption* (pp. 105–117). Chichester: Ellis Horwood.
- Cañizares-Villanueva, R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42, 131–141.
- Casas-Valdez, M. (2009). El alga marina *Sargassum* (*Sargassaceae*) en el desarrollo regional. In: J. Urciaga-García, D. Lluch-Belda, L. F. Beltrán-Morales (Eds.), *Recursos marinos y servicios ambientales en el desarrollo regional* (pp. 139–156). La Paz, México: CIBNOR.
- Davis, T. A., Volesky, B., & Vieira, R. H. S. F. (2000). *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research*, 34, 4270–4278.
- Dönmez, G., & Aksu, Z. (2002). Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry*, 38, 751–762.
- Gadd, G. M. (2008). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13–28.
- Holan, Z. R., Volesky, B., & Prasetyo, I. (1993). Biosorption of Cd by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, 41, 819–825.
- Huerta-Díaz, M. A., De León-Chavira, F., Lares, M. L., Chee-Barragán, A., & Siqueiros-Valencia, A. (2007). Iron, manganese and trace metal concentrations in seaweeds from the central west coast of the Gulf of California. *Applied Geochemistry*, 22, 1380–1392.
- Kaewsarn, P. (2002). Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine algae *Padina* sp. *Chemosphere*, 47, 1081–1085.
- Kratochvil, D., & Volesky, B. (1998). Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass. *Water Research*, 32, 2760–2768.
- Lodeiro, P., Cordero, B., Grille, Z., Herrero, R., & Sastre de Vicente, M. E. (2004). Physicochemical studies of cadmium (II) biosorption by the invasive alga in Europe, *Sargassum muticum*. *Biotechnology and Bioengineering*, 88, 237–247.
- Méndez, L., Palacios, E., Acosta, B., Monsalvo-Spencer, P., & Alvarez-Castañeda, T. (2006). Heavy metals in the clam *Megapitaria squalida* collected from wild and phosphorite mine-impacted sites in Baja California, Mexico. *Biological Trace Element Research*, 110, 275–287.
- Pivovarov, S. (2003). Physico-chemical modeling of heavy metals (zinc, cadmium, copper) in natural environments. In A. Hubbard & P. Somasundaran (Eds.), *Encyclopedia of surface and colloid science*. New York: Marcel Dekker.
- Rodríguez-Figueroa, G. M., Shumilin, E., & Sanchez-Rodriguez, I. (2008). Heavy metal pollution monitoring using the brown seaweed *Padina durvillaei* in the coastal zone of the Santa Rosalía mining region, Baja California Peninsula, Mexico. *Journal of Applied Phycology*, 21, 19–26.
- Sánchez-Rodríguez, I., Huerta-Díaz, M. A., Choumiline, E., Holguín-Quiñones, O., & Zertuche-González, J. A. (2001). Elemental concentrations in different species of seaweed from Loreto bay (Baja California del Sur), Mexico. Implications for the geochemical control of metals in algal tissues. *Environmental Pollution*, 114, 145–160.
- Schiewer, S., & Volesky, B. (1999). Advances in biosorption of heavy metals. In M. C. Flickinger & S. W. Drew (Eds.),

- Encyclopedia of bioprocess engineering* (pp. 433–453). New York: Wiley.
- Sheng, P. X., Ting, Y. P., Chen, J. P., & Hong, L. (2004). Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal Colloid and Interface Science*, *275*, 131–141.
- Sheng, P. X., Ting, Y. P., & Chen, J. P. (2007). Biosorption of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from aqueous solutions by the marine alga *Sargassum* sp. in single and multiple-metal systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *46*, 2438–2444.
- Shumilin, E. N., Rodríguez-Figueroa, G., Morton-Bermea, O., Lounejeva-Baturina, E., Hernández, E., & Rodríguez-Meza, G. D. (2000). Anomalous trace element composition of coastal sediments near the copper mining district of Santa Rosalia, Peninsula of Baja California, Mexico. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, *65*, 261–268.
- Stirk, W. A., & Van Staden, J. (2000). Removal of heavy metals from solution using dried brown seaweed material. *Botanica Marina*, *43*, 467–473.
- Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress*, *11*, 235–250.
- Volesky, B., Weber, J., & Vieira, R. (1999). Biosorption of Cd and Cu by different types of *Sargassum* biomass. *Process Metallurgy*, *9*, 473–482.
- Yun, Y. S., Niu, H., & Volesky, B. (2001). The effect of impurities on metal biosorption. International Biohydrometallurgy Symposium, Brazil, pp. 181–187.
- Zhou, J. L., Huang, P. L., & Lin, R. G. (1998). Sorption and desorption of Cu and Cd by macroalgae and microalgae. *Environmental Pollution*, *101*, 67–75.



## Removal of heavy metals from contaminated water using ethylenediamine-modified green seaweed (*Caulerpa serrulata*)

Isaac W. Mwangi, J. Catherine Ngila \*

University of Johannesburg, Department of Chemical Technology, Doornfontein Campus, P.O. Box 17011, Doornfontein 2028, Johannesburg, South Africa

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Available online 13 September 2012

#### Keywords:

Dissolved organic carbon  
Ethylenediamine  
Metal sorption  
Modified adsorbent  
Seaweeds  
Wastewater

### ABSTRACT

The demand for clean water is on the increase as the population increases. One of the ways to address the water shortage is to treat the polluted water through removal of the contaminants. The use of adsorbents for pollutant removal is one of the promising methods. Seaweed is an aquatic plant and its sorption ability for selected metals in water was investigated in this study. We report the performance of the seaweed (*Caulerpa serrulata*) before and after modification with ethylenediamine (EDA), on adsorption of copper, lead and cadmium in aqueous solution. The adsorption capacities for Cu, Cd and Pb were  $5.27 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $2.12 \text{ mg g}^{-1}$  and  $2.16 \text{ mg g}^{-1}$ , respectively, with the EDA-modified seaweed, and  $3.29 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $4.57 \text{ mg g}^{-1}$  and  $1.06 \text{ mg g}^{-1}$ , with the unmodified weed, respectively. The pH for maximum adsorption was found to be within the range of pH 4–pH 6. In a separate investigation, it was found that 0.1 g of dried seaweed leached 20 mg of dissolved organic carbon (DOC) using 100 ml of distilled-deionised water. The resulting solution was green. The leaching phenomenon contributes to secondary pollution. Modification of the seaweed with EDA reduced the DOC content by half (50%) and also removed the green colouration. Kinetic studies showed that the adsorbent was able to take up to 95% of the metals (in synthetic standard solutions) in less than 10 min. The adsorbed metals were then stripped using a solution of 0.5 M  $\text{HNO}_3$  indicating that the adsorbent can be regenerated. In addition, the study revealed that modification improved the thermal stability of the adsorbent such that even when the temperature was raised to  $1000^\circ\text{C}$ , more than 80% (compared to <50% for unmodified weed) of the modified adsorbent was not degraded, indicating that modification had a significant influence on the thermal stability of seaweed. The modified seaweed has been shown to have great potential for the removal of metals and DOC in polluted water. The modified adsorbent can therefore be applied for the removal of metals in polluted waters hence suitable for treatment of water for domestic consumption at a point of use.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Anthropogenic activities generate large volumes of contaminated water with a myriad of different components such as organic compounds, synthetic chemicals, nutrients, organic matter and heavy metals. Wastewaters from the heavily urbanised and industrialised areas contain a high concentration of heavy metals (Selivanovskaya and Latypova, 2003; Singh et al., 2004). Effluents from food-processing factories and agricultural areas contain not only nutrients and organic matter but also contaminants such as metals and synthetic materials which have the potential to enhance several soil characteristics and increase mobilisation of toxic trace metals by solubilisation of metals (Selivanovskaya and Latypova, 2003; Henry and Cole, 1997; Losada et al., 2001). This implies

that there is a danger of heavy-metal pollution associated with such wastes. When the discharged effluents interact with natural water systems, the quality of the water becomes compromised. Clean water is scarce and the supply is insufficient, thus methods to mitigate the effects of pollution should be explored and applied for remediation of this vital commodity. The removal of metals from water had been previously achieved by methods such as precipitation, coagulation, evaporation, and conventional membrane processes which are expensive (Cha et al., 1997). These conventional techniques are not effective when the concentrations are in trace levels ranging from  $1 \text{ mg l}^{-1}$  to  $20 \text{ mg l}^{-1}$  (Lodeiro et al., 2006). A need therefore arises for the development of cost-effective methods to remove heavy metals in waste purification processes. In the recent past, sorbents from biological origin have received increasing attention for the removal and recovery of heavy metals in aqueous media (Hsien and Rorrer, 1995). The biosorbents contain a variety of functional groups capable of metal complexation within their cellular structure. This provides a green and low-cost

\* Corresponding author. Tel.: +27 11 5596196, mobile: +27 716320106; fax: +27 11 5596425.

E-mail addresses: [jcngila2002@yahoo.com](mailto:jcngila2002@yahoo.com), [jcngila@uj.ac.za](mailto:jcngila@uj.ac.za) (J.C. Ngila).

method as an alternative for water purification (Inoue et al., 1993; Chen et al., 1996; Chui et al., 1996).

Most plants, algae and cyanobacteria contain a green pigment known as chlorophyll, which is sparingly soluble in water. When such biomaterials are applied to water treatment, organic matter is leached out that affects the taste and colour of the treated waters. This affects the water quality leading to secondary pollution. Furthermore, seaweed contains a variety of common metal ions, which can be released into the water when raw biomaterial is used (Sheng et al., 2004). This means that total dissolved solids and hardness of the water could increase during the biosorption process, contributing to a negative impact of the water treatment process (Figueira et al., 2000; Sheng et al., 2004). A solution to this problem can be achieved by modification of the surface or encapsulation of the raw biomaterial (Chen et al., 2002). Studies have been carried out on the modification of seaweed with acidic and basic solutions with a view to improve sorption properties. Figueira and co-workers (2000) modified sulphated polysaccharide seaweed at a pH value of 2 and observed that it exhibited a low uptake of Cu (II) ions but increased the uptake of Cr (III) ions. They reported that the sulphate groups at that pH environment favour the uptake of trivalent cations. In another study, it was also reported that the seaweed became fragile upon exposure to mineral acids (Davis et al., 2000). Mehta and co-workers also reported when pre-treatment of seaweed with basic solution removes the originally adsorbed cation, the adsorption of heavy metal ions is lowered due to the competition with alkali ions for the available binding sites. In a previous study (Mwangi et al., 2012), we used maize tassel which was modified with ethylenediamine, for removal of copper, cadmium and lead. The present work reports a different plant, the green seaweed (*Caulerpa serrulata*). In addition to metal removal, we sought to remove the DOC. Comparing the previous and current study, we found the modified maize tassel to show similar but slightly higher adsorption capacities than those obtained with the green seaweed.

This study reports the results of a biosorption process for the removal of copper, lead and cadmium on the modified and unmodified seaweeds. The effects of modification on secondary pollution, influence of pH, initial metal-ion concentration (this is metal concentration before subjecting it to the sorbent. The purpose is to use the information for determining adsorption capacity), sorption behaviour and kinetics, were tested. The objective was to chemically modify functional groups found in seaweeds with ethylenediamine. The modified material was then employed for the removal of heavy metals in contaminated water as well as their potential to minimise secondary pollution.

In line with the objectives of integrated water resource management (IWRM) to harness knowledge for social-economic development, this project aimed to address the availability of clean water to the rural communities who source their water from rivers, dams, boreholes and shallow wells whose water quality is not known. The adsorbent is intended to be applied for purification of water by removal of heavy metals for domestic consumption at a small scale, particularly in the rural areas. This will offer a cheap solution to metal-related toxicity and improve the health and wellbeing of the consumers and hence the economy. This simplified method for water treatment at point of use offers a sustainable water management approach.

## 2. Material and methods

### 2.1. Chemicals and reagents

All the solutions were prepared in double distilled water and the reagents were of analytical grade. Metal standard solutions

were prepared in 0.1 M sodium acetate solution to maintain a constant ionic strength. Standard reference solutions for ICP-OES analysis were supplied by Associated Chemical Supplies Ltd Fluka Analytical (Buchs, Switzerland). Thionyl chloride and ethylenediamine was obtained from Riedel-de Haën® (Seelze, Germany) while sodium acetate, hydrochloric acid and ammonia were supplied by Rochelle Chemicals Ltd. (Johannesburg, South Africa).

### 2.2. Instrumentation

The metal content in solution was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES; model OPTIMA 5300DV) (Shelton, CT, USA). The attached functional groups on the sorbent were characterised using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy (Perkin Elmer 100 made in Waltham, MA, USA). The thermal stability of both modified and unmodified adsorbents was carried out on a Perkin Elmer differential scanning calorimetry/thermal gravimetric analysis, DSC-TGA, model: SDT Q600 made in Newcastle DE, USA. This was done to determine the effects of temperature on degradation of the biomaterial (Pielichowski and Pielichowski, 2007). The TGA technique gives information on the changes in weight as a function of temperature, enabling the determination of the decomposition temperatures, moisture content, the level of inorganic and the organic components in materials. The adsorbent was also characterised by solid state  $^{13}\text{C}$  NMR that has a cross-polarisation/magic angle spinning (CP/MAS). The instrument used was a Bruker 600  $^{13}\text{C}$  NMR spectrometer (Hanau, Germany) operating at a frequency of 10 MHz. The cross-polarisation (CP) was adjusted with glycine at 10 kHz, and the spinning rate was set at 10,000 Hz. The contact time for CP was set at 1 ms and the delay time for acquisition was 5 s. A comparison of percentage composition of nitrogen in both the unmodified and modified seaweeds was established through elemental analysis on a LECO 932 CHNS elemental analyser (GmbH, Mönchengladbach, Germany). This was done to determine the percentage ratios of carbon, hydrogen and nitrogen in the sample. The results obtained would establish if ethylene-1,2-diamine was chemically anchored onto the adsorbent, in order to ascertain adsorption site modification (Zang et al., 2009).

### 2.3. Experimental procedures

#### 2.3.1. Modification of green seaweed

A 10 g sample of the biomaterial previously activated at 80 °C for 12 h was suspended in 200 ml of N,N-dimethylformamide (DMF), followed by a drop-wise addition of 35 ml of thionyl chloride ( $\text{SOCl}_2$ ) at 80 °C, under mechanical stirring. After the addition was complete, stirring was continued at the same temperature for another 4 h. The chlorinated seaweed was then washed with several aliquots of dilute ammonium hydroxide solution until the pH of the supernatant was neutralised. The solid was then separated by filtration and dried under vacuum at room temperature (Tashiro and Shimura, 1982).

A 5.0 g sample of the neutralised chlorinated seaweed was reacted with 25.0 ml of ethylene-1,2-diamine under reflux while performing mechanical stirring for 3 h. The solution was then filtered through a sintered glass filter and the solid dried under vacuum at room temperature for 24 h. The dried modified seaweed was used for adsorption experiments.

#### 2.3.2. Batch sorption experiments

Sorption studies were carried out on a Lab-line mechanical reciprocating shaker model SSL2 (Harrogate, UK) using plastic screw cap bottles. The pH of the model solutions, containing a known concentration of the metal ion was adjusted to values between pH 3 and pH 7. Known weights (0.04 g) of the adsorbent

were added to each of the mixtures and then left to equilibrate allowing sufficient time for adsorption. The resulting mixture was filtered through Whatman No. 42 filter paper and the metal ions in the filtrate were determined by ICP-OES.

### 2.3.3. Optimisation of pH on the modified and unmodified seaweeds

Batches of seaweed of approximately 0.04 g each were weighed and placed in 100 ml polythene screw cap bottles. Thereafter, 10 ml of the metal model solutions ( $50 \text{ mg l}^{-1}$ ; prepared in an appropriate buffer solution (0.1 M sodium acetate/acetic acid) and adjusted to the desired pH values of between pH 2 and pH 7, were added. The mixtures were equilibrated for 1 h after which the metal in solution was analysed by ICP-OES.

### 2.3.4. Optimisation of adsorption time

Aliquots of 10 ml model solutions ( $50 \text{ mg l}^{-1}$ ) were dispensed into 100 ml polyethylene bottles containing approximately 0.04 g of each of the sorbent namely the modified and unmodified seaweed. The initial pH of the model solutions was adjusted to the optimum pH value for each respective metal under study. Copper was adjusted to a pH value of 5.5 for both the modified and unmodified adsorbents; cadmium was adjusted to pH 6.2 and pH 5.0, for the modified and unmodified adsorbent, respectively, while lead was adjusted to pH 4.5 and pH 5.0 for the modified and unmodified adsorbents in the same order. The respective mixtures were allowed to equilibrate and then removed from the shaker at different time intervals. The biomaterial was filtered off through suction and the concentration of the metal ions in the filtrate was determined by ICP-OES.

### 2.3.5. Determination of leached dissolved organic carbon (DOC) in water

The determination of DOC was performed according to the procedure proposed by Owczkin and co-workers (1996) where they used ICP-OES to determine dissolved organic carbon present in solutions from soil samples. Carbon standard solutions were prepared from sucrose in the range of  $10\text{--}100 \text{ mg l}^{-1}$ . The sample was prepared by placing a known weight of the biosorbents (0.1 g) into a 250 ml round-bottomed flask containing 100 ml of double distilled-deionised water. The mixture was placed on a magnetic stirrer and agitated for a period of 1 h to extract soluble organic compounds. The solid was filtered off and the dissolved organic carbon content determined by ICP-OES.

### 2.3.6. Determination of adsorption capacity of ethylenediamine-modified and unmodified seaweed

The adsorption capacity was determined by varying initial metal-ion concentrations contained in batches of 10 ml of model solutions containing approximately 0.04 g of each biomaterial. The pH was adjusted to the desired value for each respective metal and the mixtures agitated for 1 h on a mechanical shaker. Thereafter, the mixture was filtered and the content of the metals in the filtrate analysed by ICP-OES.

### 2.3.7. Analysis of environmental water samples

River-water samples were collected and known concentrations of lead, copper and cadmium ions were spiked separately into each sample (50 ml). The respective mixtures were loaded onto the solid-phase extraction (SPE) column containing 0.40 g of adsorbent and the retained metal stripped with 0.5 M nitric acid.

## 3. Results and discussions

### 3.1. Characterization and optimization studies

#### 3.1.1. FTIR characterisation

The modified and unmodified adsorbents were characterised with FTIR and the resulting spectra are presented in Fig. 1.

The FT-IR spectra show the evidence of many functional groups capable of metal sorption. Fig. 1A shows a strong band at  $3404.31 \text{ cm}^{-1}$  attributed to either  $\text{—OH}$  or  $\text{—NH}$  groups (Stuart, 1996). But the band appears as two peaks, thus an indicator that it is most likely due to  $\text{—NH}$  groups (Stuart, 1996). The band at  $2928.72 \text{ cm}^{-1}$  was assigned to  $\text{C—H}$  stretches while the band at  $1612.13 \text{ cm}^{-1}$  was assigned to stretching  $\text{—OH}$  or  $\text{N=C}$  (Stuart, 1996). The band at  $1728.91 \text{ cm}^{-1}$  could be as a result of a carbonyl,  $\text{C=O}$ , functional group. The band at  $1317.11 \text{ cm}^{-1}$  could be as a result of an amide or sulphamide group (Matheickal and Yu, 1996; Kapoor and Viraraghavan, 1997). The band at  $1227.29 \text{ cm}^{-1}$  was assigned to the organic sulphates (Khazaei et al., 2007). This indicates the presence of sulphur in the adsorbent. The displacement of the band at  $1612.13\text{--}1626.65 \text{ cm}^{-1}$  (after modification) and appearance of a band at  $1531.12 \text{ cm}^{-1}$  (shown in Fig. 1B) is due to the angular deformation of the  $\text{N—H}$  (amine group) which is an indicator of ethylene-1,2-diamine immobilisation on the seaweed (Silvertein et al., 1991; Pavia et al., 1996). The band at  $1317.11 \text{ cm}^{-1}$  was also shifted to  $1331.45 \text{ cm}^{-1}$  due to the same reason (Silvertein et al., 1991; Pavia et al., 1996). The band at  $1728.91 \text{ cm}^{-1}$  earlier suggested to be as a result of a carbonyl functional group is absent in the modified material. This is due to the fact that the oxygen was replaced during the chlorination process, paving the way for the anchoring of ethylenediamine.

#### 3.1.2. NMR characterisation

Results from  $^{13}\text{C}$  NMR characterisation of the the seaweed adsorbent are reported in Fig. 2 where (A) represents unmodified seaweeds; and (B) modified seaweeds.

The  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum shown in Fig. 2A indicates the possibility of the adsorbent having a cyclic structure similar to that of cellulose (Koch et al., 2000). The peak at  $178.6\delta$  is assigned to  $\text{—CO}$  group which could be contributed by a carboxylate ion (Sciuto et al., 1988; Koch et al., 2000; Tavares et al., 2004). The small peak at  $130\delta$  could be as a result of  $\text{C=C}$  bond (Sciuto et al., 1988; Koch et al., 2000; Tavares et al., 2004). The signal between  $20.0\delta$  and  $30.0\delta$  was assigned to carbon in methyl groups. The biosorbent is likely to be a polysaccharide with repeated units along its backbone containing sulphur and nitrogen within its structure. The presence of nitrogen and sulphur has been postulated to be a type of linkage between the carbohydrate and peptide part of the molecules in a glycosidic bond (Korn and Northcote, 1960; Nickerson, 1963). This implies that the seaweed may be a sulphated polysaccharide which is usually extracted from marine algae or glycosaminoglycan or both, as shown in Scheme 1A and B representing structures of seaweed (A) Sulphated polysaccharide and (B) glycosaminoglycan (Love and Percival, 1964; Matsubara et al., 2001).

The results agree with observations by Zang and co-workers (2001) who characterised yeast cell walls by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR. They reported that signals between  $74.0\delta$  and  $105.0\delta$  are due to carbohydrates, whereas paraffinic carbon signals are expected between  $0\delta$  and  $45.0\delta$ , and olefinic carbons between  $125\delta$  and  $130.0\delta$ . The carboxyl carbons signals are expected at  $178.65\delta$  which corresponds to the primary composition of algae. The band observed at  $178.65\delta$  disappeared after chlorination, confirming that it was derived from a carbonyl ( $\text{—CO}$ ) group which was replaced by a chlorine atom. A new strong signal observed at between  $36\delta$  and  $42.0\delta$  after modification, was assigned to a nitrogen-bearing carbon atom

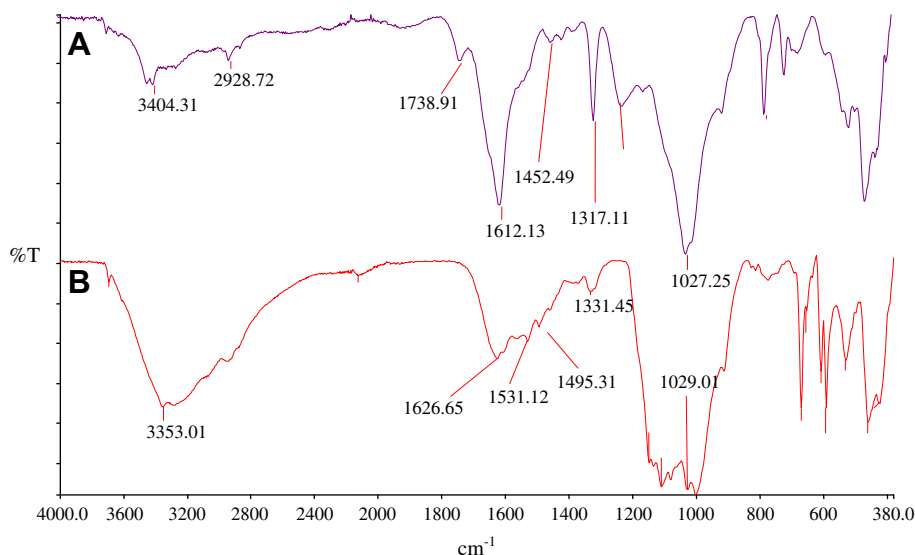


Fig. 1. FTIR spectra of seaweed: (A) unmodified and (B) ethylenediamine modified.

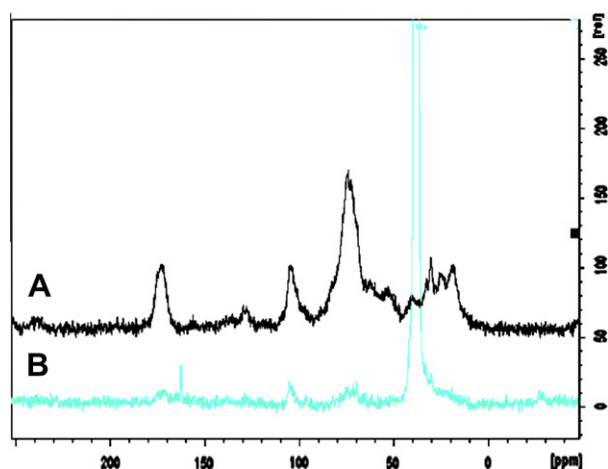


Fig. 2. Overlaid  $^{13}\text{C}$  NMR spectra: (A) unmodified and (B) modified seaweeds.

as a result of  $\text{N}-\text{CH}_2$  groups (Torigoe et al., 1988). This indicates a successful anchoring of ethylenediamine on the adsorbent. A comparison of the two spectra shows that the various carbon environments found in the raw material also exist in the modified adsorbent. However, signals of low intensity were observed in the modified materials due to suppression influenced by the carbon atoms from the anchored functional group. A similar phenomenon attributed to nitrogen attached carbon atoms was reported

by Schluter (1988) as he studied the treatment of poly[1.1.]propylene with lithium organic initiators and subsequent investigation of its rigidity.

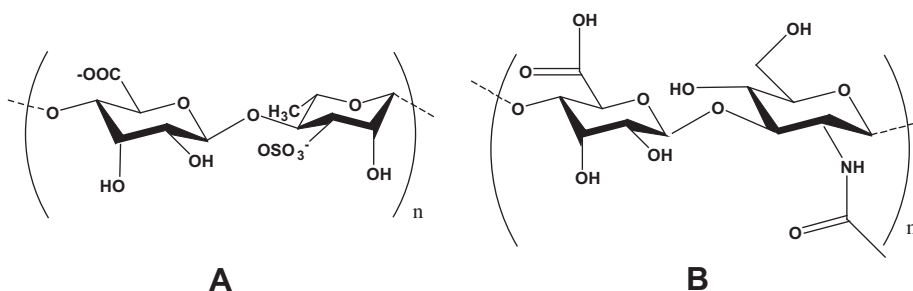
### 3.1.3. Thermal stabilities and moisture content

Approximately 10 mg of sample was heated at a rate of  $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  using TGA under a nitrogen purge. The results on both the modified and unmodified seaweeds are presented in Fig. 3. The thermograms show the per cent change in mass ( $\% \Delta m$ ) as a function of sample temperature.

The results show that both modified and unmodified seaweeds undergo weight loss but at different rates of degradation. The rate of deterioration of the unmodified adsorbent was very high such that 50% of the weight was lost before the temperature reached  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Within the same temperature range only 10% of the modified material is lost. The study revealed that even when the temperature was raised to  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , less than 20% of the modified adsorbent was degraded indicating that the modification had a significant influence on the thermal stability of the seaweed (Maya et al., 2007).

### 3.1.4. Determination of dissolved organic matter (DOC)

The organic matter content in form of DOC was determined by ICP-OES method (based on carbon) with sucrose standard solution as a source of carbon. The analysis was carried out at a wavelength of  $247.85\text{ cm}^{-1}$ . A linear plot ( $y = 485.9x + 283.8$ ) over the concentration range  $10\text{--}100\text{ mg l}^{-1}$ , with a slope of 485.9 and a correlation coefficient ( $R^2$ )  $\geq 0.999$  was obtained. The samples had DOC



Scheme 1. Sulphated polysaccharide (A) and glycosaminoglycan (B) structures of seaweed.

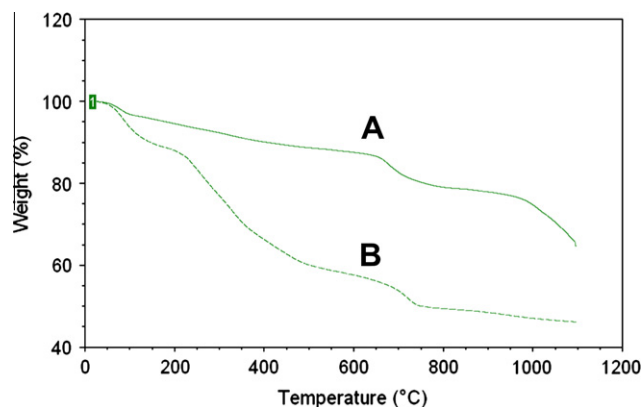


Fig. 3. Thermograms of seaweeds: (A) unmodified and (B) modified.

contents ranging between  $19.55 \pm 1.02$  and  $9.85 \pm 0.03$  mg l<sup>-1</sup>, for the unmodified and modified weed, respectively. This implies that modification has a significant effect on the reduction of leaching out of organic matter from the biosorbent, into the treated water (Chen and Yang, 2005; Maya et al., 2007). The findings in our study agree with observation made by other researchers who reported a DOC content of 3.8–19.0 mg l<sup>-1</sup> when the modified *sargassum* sp. and applied it for metal remediation (Chen and Yang, 2005).

### 3.1.5. Elemental analysis

Results obtained from elemental analysis indicated that the seaweeds had a percentage composition of 19.86%, 3.09% and 4.14% C, H and N, respectively. Upon modification, the percentage content of C, H and N changed to 14.42%, 4.68% and 9.90% in the same order. This confirms that nitrogen was chemically anchored on the structure of the modified seaweeds (Zang et al., 2009).

### 3.1.6. Effect of pH on adsorption

The sorbent has nitrogen atoms (with a lone pair of electrons) as well as other functional groups, all of which may be influenced by pH. At low pH, the adsorbent is positively charged because the pH is lower than the isoelectric point or point of zero charge (PZC), i.e.  $\text{pH} < \text{PZC}$ . At such low pH range, adsorption is poor due to the charge on the adsorbent (Tripath and Ranjan, 2006). At high pH ( $\text{pH} \geq \text{PZC}$ ) the adsorbent is negatively charged contributing to a high adsorption (Singh et al., 2006). This arises from the fact that when the metal is in solution, it is positively charged and will be attracted to the surface of the negatively charged adsorbent at that pH ( $\text{pH} > \text{PZC}$ ), favouring adsorption. At  $\text{pH} > 6$ , there is metal hydrolysis, leading to precipitation due to formation of hydroxyl metal ion (Li et al., 2008). The chemistry of each individual metal also determines the pH of maximum adsorption with respect to its properties. Results for the adsorption experiments at different pH values are presented in Fig. 4.

The unmodified biosorbent had a maximum adsorption for cadmium at pH 5.2 while the modified adsorbent had a value of pH 6.3 at maximum adsorption. This agrees with the results reported by Singh and co-workers (2006) as they investigated adsorption of cadmium using phosphatic clay. They observed maximum adsorption at pH 5.4. In this study, the pH values for maximum adsorption of lead by both unmodified and modified adsorbents were found to be 4.4 and 5.0, respectively. Copper, unlike the other two metals, showed a similar maximum adsorption at pH 5.6 with the modified and unmodified adsorbents. This could be attributed to the smaller size of copper ions giving it a high polarising power on electrons of the adsorbent (Richardson, 1967).

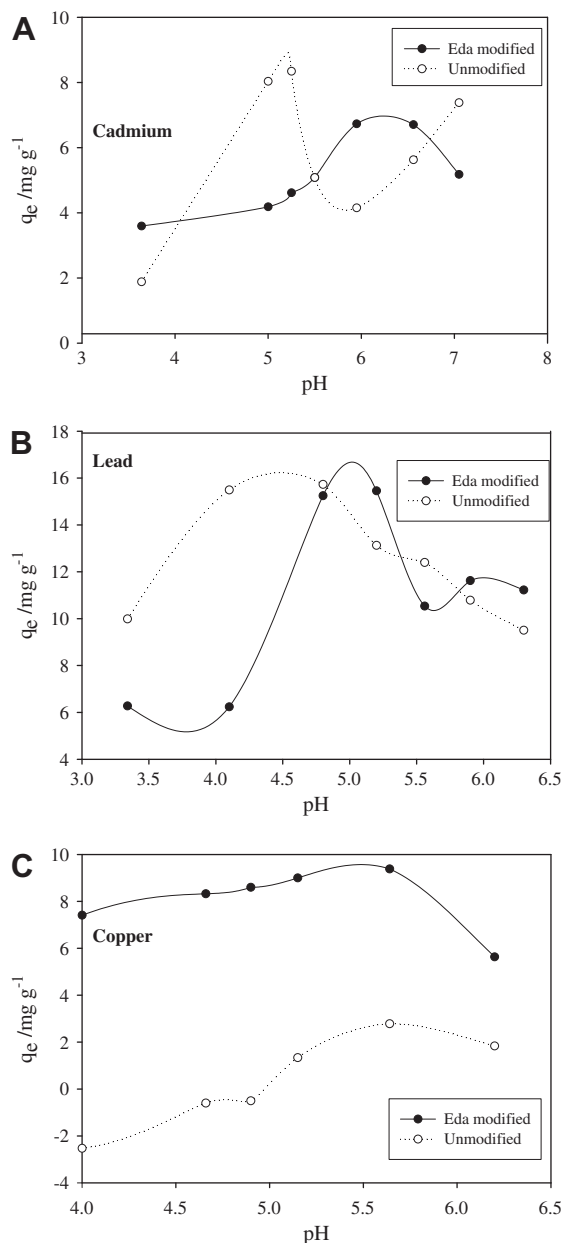


Fig. 4. Effect of pH on adsorption of: (A) cadmium; (B) lead; and (C) copper, on ethylenediamine modified seaweed.

### 3.1.7. Effect of contact time

The rates of metal ion adsorption is related to the efficiency of the adsorbent and activity of the metal and therefore controls the residence time of adsorbate at the solid–solution interface (Demirbasa et al., 2004). The adsorption time profile was studied using batch adsorption experiments so as to understand the sorption time dependence of the metal under study, for the modified and unmodified seaweeds. The results of time-dependent adsorption are presented in Fig. 5.

It was observed that the general uptake rate was fast since 90% of the adsorption occurred within 10 min after which a steady-state adsorption was realised (Fig. 5). The initial rapid uptake rate within the first 10 min may be due to physical adsorption or ion exchange at the cell surface and the subsequent slower phase may be due to other mechanisms such as complexation, micro-precipitation or saturation of the binding sites (Khani, 2006). The experimental data obtained for the adsorption of the metal

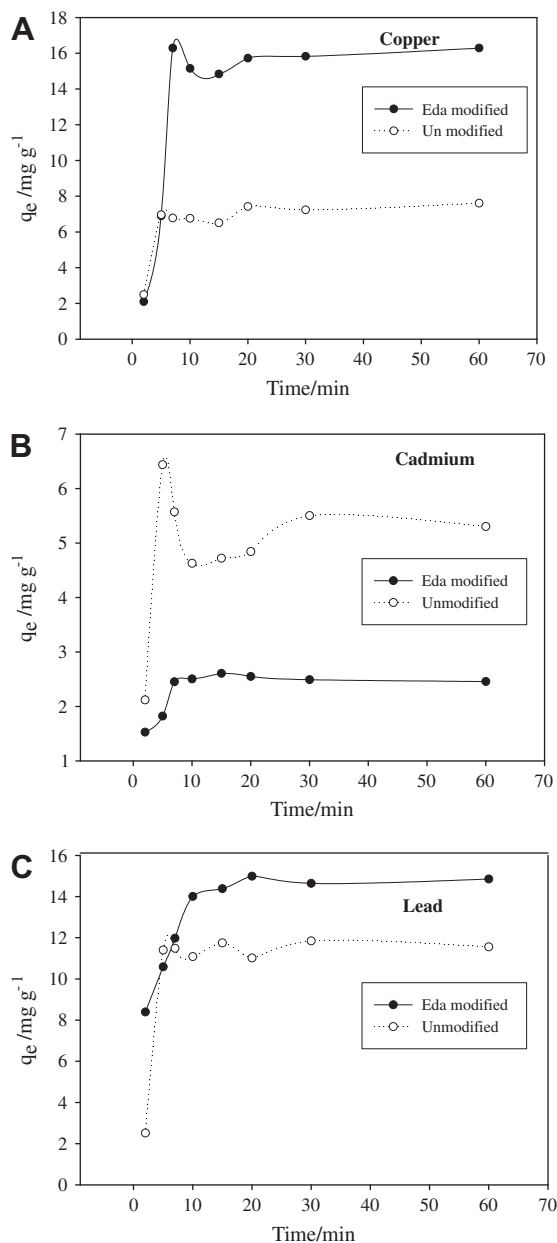


Fig. 5. Effect of contact time on adsorption of metal ions on modified seaweed (A) copper; (B) cadmium; and (C) lead.

analytes showed that a contact time of 10 min was sufficient to achieve maximum adsorption as there was no further change observed in concentration with time. However, in this study, in order to allow sufficient time, equilibration was set at 30 min. It was noted that the adsorption of cadmium by the modified adsorbent was extremely low as shown in Fig. 5B. A decrease in cadmium uptake was observed which suggested that the functional groups responsible for binding cadmium were affected by the modification. An example of affected functional group is the carbonyl group whose peak appeared at  $1738.91\text{ cm}^{-1}$  as shown in Fig. 1A, and was then removed by modification as shown in Fig. 1B. The same phenomenon is observed in Fig. 2A and B. This implies that the carbonyl group has a significant influence on the binding ability for cadmium by the adsorbent which explains why the removal of carbonyl site through chlorination decreased the binding ability of the sorbent towards cadmium (Drake et al., 1996). The sorption capacities of copper and lead were improved in all other respects by ethylenediamine modification of the seaweed.

### 3.1.8. Kinetic studies

The rates of metal adsorption studies were analysed using Lagergren first-order and Ho's second-order kinetics (Lagergren, 1898; Ho et al., 2000). This gave an insight into the number of molecules taking part in each step of the adsorption.

The experimental data were fitted to both the Lagergren first-order and Ho's second-order kinetic expression with a view to investigate the molecularity of the adsorption mechanism and the rate-controlling steps (Lagergren, 1898; Ho et al., 2000). The Lagergren first-order and Ho et al.'s second-order kinetic models are given in Eqs. (1) and (2), respectively:

$$\ln(C_0 - C_t) = Kt + A \quad (1)$$

$$\frac{1}{q_e} = Kt + A \quad (2)$$

where  $C_0$  is the adsorption per unit mass of adsorbent at equilibrium;  $K$  is the adsorption rate constant;  $A$  is the intercept; and  $C_t$  is the concentration at time  $t$ .

The experimental data for lead were fitted to the Lagergren first-order and Ho et al.'s second-order kinetic models. A summary of the results from the kinetic data for the metals under study is presented in Table 1.

Copper and cadmium adsorption was observed to be of pseudo-first-order kinetics indicating that only one species was involved in the rate determination step (Agrawal and Sahu, 2006), whereas pseudo-second-order kinetics provided the best correlation for the adsorption of lead ions.

### 3.1.9. Effect of initial metal ion concentration for determination of adsorption capacity

In order to investigate the adsorption capacity of both ethylenediamine-modified and unmodified seaweeds, 20 ml model solutions of concentrations ranging between  $40\text{ mg l}^{-1}$  and  $200\text{ mg l}^{-1}$  were transferred into 100 ml polystyrene screw-cap bottles containing approximately 0.04 g of the adsorbent and placed on a mechanical shaker for 30 min. The mixture was filtered and the resulting solution analysed for metals by ICP-OES. The results obtained (Fig. 6) were plotted as mg of metal adsorbed per gram of adsorbent ( $q_e$ ) against the initial metal concentration,  $C_0$ .

A linear pattern of metal uptake was observed followed by a plateau as the concentration of the metal in the solution was increased. This may be due to the saturation of binding sites, resulting in a steady state (Benhima et al., 2008). This is attributed to the fact that concentration is the driving force for the metal ions to occupy available adsorption sites (Ilhan et al., 2004).

## 3.2. Adsorption isotherms

Adsorption isotherms describe how the adsorbate interacts with adsorbents. The model isotherms applied in this study were Langmuir and Freundlich adsorption isotherms (Langmuir, 1918; Freundlich, 1906). These models were applied to evaluate factors such as adsorption capacity and mechanism of adsorption.

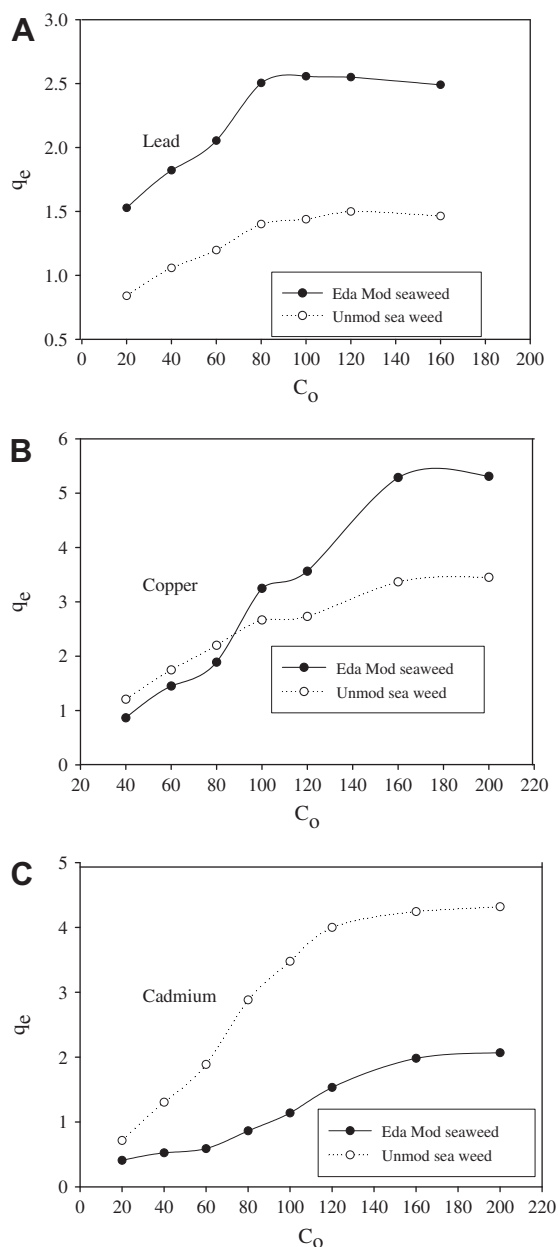
### 3.2.1. Langmuir isotherms

Langmuir considered adsorption of an ideal gas on an ideal surface. It is based on the assumption that adsorption can only occur at fixed sites and can only hold one adsorbate molecule (monolayer) at a time. All sites are equivalent with no interaction between adsorbed molecules and the adsorption sites (Langmuir, 1918). The Langmuir equation was derived from the Gibbs approach which takes the form shown in Eq. (3) (Langmuir, 1918; Yang, 1987):



**Table 1**  
Table of Lagergren first-order and Ho et al.'s second-order kinetics data.

Metal	Pseudo-first-order		Pseudo-second-order	Reaction order
	Adsorbent	$R^2$		
Lead	Modified	0.377	0.743	Pseudo-second-order
	Unmodified	0.411	0.550	Pseudo-second-order
Copper	Modified	0.950	0.730	Pseudo-first-order
	Unmodified	0.904	0.884	Pseudo-first-order
Cadmium	Modified	0.550	0.297	Pseudo-first-order
	Unmodified	0.894	0.568	Pseudo-first-order



**Fig. 6.** Effect of initial metal-ion concentration on adsorption for determination of adsorption capacity: (A) lead; (B) copper; and (C) cadmium.

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

where  $C_e$  is the equilibrium concentration;  $K_L$  is the equilibrium constant;  $q_e$  is the metal concentration on the sorbent phase at equilibrium in  $\text{mg g}^{-1}$ ; and  $a_L$  is a Langmuir constant.

Eq. (3) can be linearised and is often referred to as the linearised Langmuir equation as shown in the following equation:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L C_e}{K_L} \quad (4)$$

The experimental data were applied to the equation above and a plot of  $\frac{C_e}{q_e}$  against  $C_e$  gave a linear regression. This indicates that the Langmuir model (Langmuir, 1918) describes the adsorption process, where the gradient ( $\frac{a_L}{K_L}$ ) is the theoretical saturation capacity (units in  $\text{mg g}^{-1}$ ) and the intercept is  $\frac{1}{K_L}$  (Langmuir, 1918; Ng et al., 2003).

### 3.2.2. Freundlich isotherms

This is a multi-site adsorption isotherm for heterogeneous surfaces and has a general form as shown in the following equation:

$$q_e = K_F C_e^{b_F} \quad (5)$$

The equation was linearised by taking logarithms and then applying them to determine whether the systems are heterogeneous with highly interactive species (Freundlich, 1906):

$$\ln q_e = \ln K_F + b_F \ln C_e \quad (6)$$

where  $q_e$  and  $C_e$  have the same meaning as in Eq. (3); numerical value of  $K_F$  presents adsorption capacity;  $b_F$  indicates the energetic heterogeneity of adsorption sites (Freitas et al., 2008).

A linear plot of  $q_e$  vs.  $\ln C_e$  indicates that the Freundlich model best describes the adsorption process.

For the three metals under study, the experimental data obtained were fitted to Langmuir and Freundlich isotherms and the results are recorded as shown in Table 2.

The results reveal that lead prescribed to the Freundlich model which is in agreement with an observation made by Ng and co-workers (2003) as they studied adsorption of metals on cross-linked seaweed. This implies that the interaction is a multi-site adsorption for heterogeneous surfaces especially for organic compounds and highly interactive species (Freundlich, 1906). Physical adsorption due to Van der Waals forces of attraction could also have contributed to the interaction phenomenon (Bayrak, 2003). The calculated adsorption capacity values in Table 2 agree with the graphical results given in Fig. 6. The adsorption capacity of copper lead and cadmium obtained in this study are in close agreement with the result obtained from ethylenediamine modified maize tassels for adsorption of the same metals from water (Mwangi et al., 2012). This could be due to the same functional groups being the active site for metal sorption in both cases.

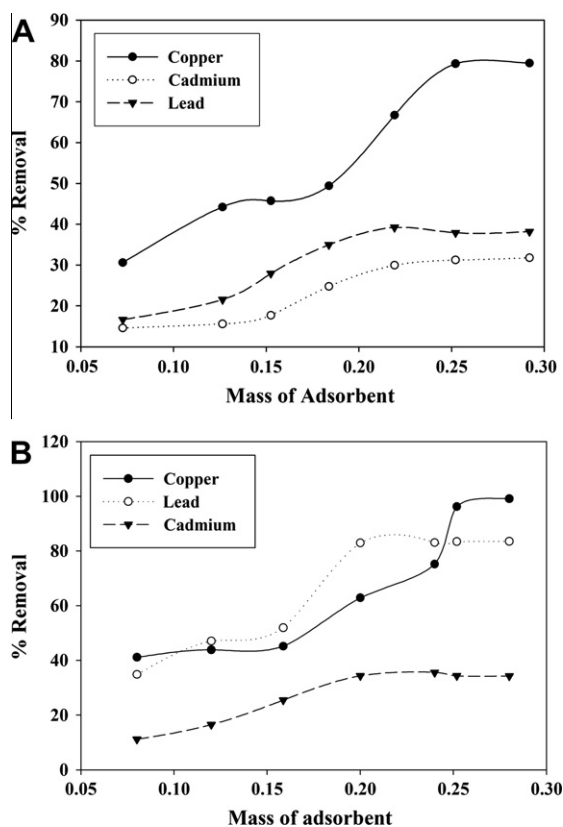
### 3.3. Application studies

#### 3.3.1. Effect of sorbent dose on percentage recovery of metal ions

Varying masses (0.01–0.30 g) of modified and unmodified seaweeds were packed in separate columns. Model solutions, 100 ml, having a concentration of  $0.1 \text{ mg l}^{-1}$  had their pH adjusted to each metal's optimum value and loaded onto the column

**Table 2**  
Results for Langmuir and Freundlich models.

Metal	Langmuir			Freundlich		Best model
	Adsorbent	$R^2$	Adsorption capacity/mg g <sup>-1</sup>	$R^2$	$K_f$ /mg g <sup>-1</sup>	
Lead	Modified	0.176	–	0.947	2.16	Freundlich
	Unmodified	0.568	–	0.589	1.05	Freundlich
Copper	Modified	0.863	5.27	0.139	–	Langmuir
	Unmodified	0.999	3.29	0.780	–	Langmuir
Cadmium	Modified	0.964	2.12	0.876	–	Langmuir
	Unmodified	0.950	4.57	0.906	–	Langmuir



**Fig. 7.** Effect of seaweed sorbent dose on recovery of metals: (A) unmodified and (B) modified.

(buffered at optimal pH for each metal) at a flow rate of 3 ml min<sup>-1</sup>. The adsorbed metal ions were stripped from the column using 5 ml of 0.5 M HNO<sub>3</sub> and analysed for the content of the metals in the solution. Fig. 7 represents the results of the effect of the mass of adsorbent against adsorption.

The general observation made for all the metals is that the percentage adsorption increased with increase in sorbate concentration. This is also attributed to the concentration being the driving force for the metal ions to occupy available adsorption sites (Ilhan et al., 2004). When most of the metal ions have been adsorbed, a plateau appears as the metal ions have been depleted in solution. The order of percentage recovery with the unmodified seaweed (Fig. 7A) was copper > lead > cadmium. This could be contributed to the fact that the affinity for the binding sites is related to the ionic sizes of the respective metals, hence the polarising power being responsible for the observation (Horsfall et al., 2006). Maximum adsorption of lead by the modified adsorbent (Fig. 7B) was 80% when the sorbent dose was 0.20 g, above 95% for copper when the sorbent dose was 0.25 g, and 35% for cadmium when the sorbent dose was 0.20 g. It was observed that the modified seaweed

**Table 3**  
Per cent recovery of metals from an environmental water sample.

Metal	Conc. of metal added/mg l <sup>-1</sup>	Conc. of metal recovered	% Recovery
Lead unmodified	0.00	0.027	
	0.10	0.11395 ± 0.01	94.00 ± 0.11
	0.20	0.1364 ± 0.01	60.08 ± 1.04
	0.40	0.2404 ± 1.04	56.29 ± 3.10
Lead modified	0.00	0.027	
	0.10	0.125 ± 0.01	98.81 ± 0.11
	0.20	0.135 ± 0.01	59.67 ± 0.11
	0.40	0.247 ± 0.13	58.50 ± 1.68
Copper unmodified	0.00	0.029	
	0.10	0.083 ± 0.01	83.0 ± 4.81
	0.20	0.994 ± 0.01	47.25 ± 1.01
	0.40	0.118 ± 0.11	29.50 ± 1.04
Copper modified	0.00	0.029	
	0.10	0.085 ± 0.01	85.00 ± 4.63
	0.20	0.166 ± 0.17	82.75 ± 3.75
	0.40	0.260 ± 0.05	65.00 ± 1.25
Cadmium unmodified	0.00	0.0063	
	0.10	0.081 ± 0.01	76.78 ± 3.61
	0.20	0.152 ± 0.10	76.19 ± 2.01
	0.40	0.152 ± 0.11	62.45 ± 3.23
Cadmium modified	0.00	0.0063	
	0.10	0.071 ± 0.01	55.90 ± 1.01
	0.20	0.126 ± 0.11	55.50 ± 2.01
	0.40	0.242 ± 0.10	52.22 ± 0.21

recovered less cadmium from the solution than the unmodified adsorbent, but exhibited improved adsorption of copper and lead ions. Unmodified seaweed leached green colour to the solution during the adsorption process unlike the modified adsorbent. This indicates that there is a need therefore to modify the raw marine algae before their use in the water-remediation process, so as to prevent secondary pollution (Chen et al., 2002).

### 3.3.2. Analysis of environmental water samples

The results of river samples analysis for the content of copper, lead and cadmium ions are given in Table 3.

The results show that the recovery of metals at low concentrations was high but decreased with an increase in the spiked metal ion concentration. The adsorption of lead was found to be the highest followed by copper then cadmium. This adsorption trend could be explained by the fact that copper ions compared to lead ions, have relatively higher affinity for ligands containing a quaternary N atom in DOC. This would result in the removal of copper by the DOC and hence posing less competition for the lead ions to adsorb on the modified weed (Topperwien et al., 2007). Such ligands which are smaller than the adsorbent have a higher affinity for the metal due to their high basicity (Comuzzi et al., 2001). The adsorption of lead on the modified adsorbent and that of copper on both adsorbents, prescribed to the Langmuir model indicating that the two metals were chemically attached on the adsorbent (Deng et al., 2003). These results show that the method presented was effective as it achieved a pre-concentration factor of 20 with

recovery values similar to those obtained using model solutions. Therefore the use of seaweed for water treatment has shown a good potential and could be applied as a water resource management approach. Statistical comparison of results of the modified over unmodified seaweed for metal removal showed significantly higher when using analysis of variance (ANOVA) giving an experimental  $F$  value of 0.859 against a critical value of 0.384. This shows significant difference between the results obtained by the modified over unmodified adsorbents.

#### 4. Conclusions

The study successfully functionalised green seaweeds with ethylenediamine. The FT-IR analysis confirmed the presence of the functional groups that acted as the binding sites for adsorption of metals. The presence of carbons from ethylenediamine in the modified adsorbent was confirmed by solid-state CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR. The functionalised material showed an adsorption capacity of  $5.27\text{ mg g}^{-1}$ ,  $2.12\text{ mg g}^{-1}$  and  $2.16\text{ mg g}^{-1}$  for Cu, Cd and Pb with modified seaweed, respectively, and  $3.29\text{ mg g}^{-1}$ ,  $4.57\text{ mg g}^{-1}$  and  $1.05\text{ mg g}^{-1}$  with the unmodified adsorbent in the same order. However, adsorption of cadmium did not show improvement on the modified seaweed due to the absence of the carbonyl functional group which became derivatised with ethylenediamine in the modified sorbent. Moreover, modification provided a significant improvement on the sorption for copper and lead ions in water. The copper and cadmium data fitted the Langmuir model well ( $R^2$  values for Cu and Cd by the modified material were 0.866 and 0.964, respectively and for the unmodified adsorbent 0.999, and 0.950 in the same order), indicating a monolayer binding mechanism. On the other hand, lead prescribed to the Freundlich model using the modified sorbent ( $R^2 = 0.947$ ). The adsorption of lead obeyed the pseudo-second-order model confirming a multistate interaction, whereas the pseudo-first-order equation provided the best correlation for copper and cadmium adsorption for single-site adsorption. The thermal stability of the modified adsorbent was improved by the modification. The rate of adsorption was very fast as more >90% of the metal was adsorbed in less than 10 min. It was observed that the adsorbent in the SPE column achieved a pre-concentration factor of 20 and could be regenerated by stripping the attached metal ions with dilute nitric acid. Results of this work illustrate the potential application of the SPE technique using the modified seaweed for adsorption of copper, cadmium and lead ions in water. Modification minimised the leaching of organic matter hence alleviating the risk of secondary pollution during water treatment. In general the study offers a solution to addressing the problem of water pollution through treatment by removing metal pollutants. However, more work ought to be done particularly using the sorbent for removal of organics as well as wider range of metals.

#### Acknowledgements

Isaac W. Mwangi wishes to thank OPCW for financial support, the University of Johannesburg for sponsorship to attend the WATERNET conference, ANEMAS research group at UKZN Westville, School of Chemistry, and his employer Kenyatta University for granting the study leave to undertake a Ph.D. programme. The authors acknowledge the contribution of Prof. Amália Uamusse of Eduardo Modlane University for her help with seaweed collection.

#### References

Agrawal, A., Sahu, K.K., 2006. Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue. *J. Hazard. Mater.* 137 (2), 915–924.

- Bayrak, Y., 2003. Adsorption isotherms in bleaching hazelnut oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80 (11), 1143–1146.
- Benhima, H., Chiban, M., Sinan, F., Seta, P., Persin, M., 2008. Removal of lead and cadmium ions from aqueous solution by adsorption onto micro-particles of dry plants. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 61, 10–16.
- Cha, D.K., Song, J.S., Sarr, D., 1997. Treatment technologies. *Water Environ. Res.* 69, 676–689.
- Chen, J.P., Yang, L., 2005. Chemical modification of *sargassum* sp. for prevention of organic leaching and enhancement of uptake during metal biosorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 9931–9942.
- Chen, J.P., Chen, W.R., Hsu, R.C., 1996. Biosorption of copper from aqueous solutions by plant root tissues. *J. Ferment. Bioeng.* 81, 458–463.
- Chen, J.P., Lie, D., Wang, L., Wu, S.N., Zhang, B.P., 2002. Dried waste activated sludge as biosorbents for metal removal: adsorptive characterization and prevention of organic leaching. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 657.
- Chui, V.W.D., Mok, K.W., Ng, C.Y., Luong, B.P., Ma, K.K., 1996. Removal and recovery of copper (II), chromium (III), and nickel (II) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns. *Environ. Int.* 22, 463–468.
- Comuzzi, C., Grespan, M., Melchior, A., Portanova, R., Tolazzi, M., 2001. Thermodynamics of complexation of cadmium (II) by open-chain N-donor ligands in dimethyl sulfoxide solution. *Euro. J. Inorg. Chem.* 12, 3087–3094.
- Davis, T.A., Volesky, B., Vieira, R.H.S.F., 2000. *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Res.* 34 (17), 4270–4278.
- Demirbasa, E., Kobyab, M., Senturk, E., Ozkan, T., 2004. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA* 30 (4), 533–539.
- Deng, S., Bai, R., Chen, P.J., 2003. Aminated polyacrylonitrile fibers for lead and copper removal. *Langmuir* 19, 5058–5064.
- Drake, L.R., Lin, S., Rayson, G., Jackson, P.J., 1996. Chemical modification and metal binding studies of *Datura innoxia*. *Environ. Sci. Technol.* 30, 110–114.
- Figueira, M.M., Volesky, B., Ciminelli, V.S.T., Roddick, F.A., 2000. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Res.* 34, 196.
- Freitas, P.A., Iha, M.K., Felinto, M.C.F.C., Suárez-Iha, M.E.V., 2008. Adsorption of di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone on Amberlite XAD-2 and XAD-7 resins: characteristics and isotherms. *J. Colloid Interface Sci.* 323, 1–5.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *Z. Phys. Chem.* 57 (A), 385–470.
- Henry, C.L., Cole, D.W., 1997. Use of bio-solids in the forest: technology, economics and regulations. *Biomass Bioenerg.* 13, 69–277.
- Ho, Y.S., McKay, G., Wase, D.J., Foster, C.F., 2000. Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorp. Sci. Technol.* 18, 639–650.
- Horsfall, M., Ogban, F.E., Akporhonor, E.E., 2006. Recovery of lead and cadmium ions from metal-loaded biomass of wild cocoyam (*Caladium bicolor*) using acidic, basic and neutral eluent solutions. *J. Biotechnol.* 9 (2), 152–157.
- Hsien, T.Y., Rorrer, G.L., 1995. Effects of acylation and crosslinking on the material properties and cadmium ion adsorption capacity of porous chitosan beads. *Sep. Sci. Technol.* 30, 2455–2475.
- Ilhan, S.N.M., Kilicarslan, S., Ozdag, H., 2004. Removal of chromium, lead and copper from industrial waste by *Staphylococcus saprophyticus*. *Turk. Electron. J. Biotechnol.* 2, 50–57.
- Inoue, K., Baba, Y., Yoshizuka, K., 1993. Adsorption of metal ions on chitosan and crosslinked copper (II)-complexed chitosan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66, 2915–2921.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T., 1997. Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Biores. Technol.* 61, 221–227.
- Khani, M.H., 2006. Biosorption of uranium from aqueous solutions by nonliving biomass of marine algae, *Cystoseira indica*. *J. Biotechnol.* 9 (2), 101–108.
- Khazaei, A., Soudbar, D., Sadri, M., Mohaghegh, S.M.S., 2007. Synthesis and characterization of poly(8-hydroxyquinoline-p-styrene sulphonate) and study of its controlled release behaviour. *Iran. Polym. J.* 16 (5), 309–317.
- Koch, F.T., Raiker, W.P., Sternberg, W.U., 2000. Calculation of solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of cellulose Ia, Ib and II using a semi-empirical approach and molecular dynamics. *Macromol. Chem. Phys.* 201, 1930–1939.
- Korn, E.D., Northcote, D.H., 1960. Physical and chemical properties of polysaccharides and glycoproteins of the yeast-cell wall. *Biochem. J.* 75, 12–17.
- Lagerreg, S., 1898. The theory of so-called adsorption of soluble substances. *Handlingar* 24 (4), 1–39.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1362–1403.
- Li, X., Tang, Y., Cao, X., Lu, D., Luo, F., Shao, W., 2008. Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, colloids and surfaces. *Physicochem. Eng. Aspects* 317, 512–521.
- Lodeiro, P., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre De Vicente, M.E., 2006. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environ. Pollut.* 142 (2), 264–273.
- Losada, M.R., Lopez-Diaz, L., Rodriguez, A., 2001. Sewage sludge fertilisation of a silvopastoral system with pines in northwestern Spain. *Agroforest. Syst.* 53, 1–10.
- Love, J., Percival, E., 1964. The polysaccharides of the green seaweed *Codium fragile*. The water-soluble sulphated polysaccharides. *J. Chemical Soc. Part II*, 3338–3345.
- Matheickal, J.T., Yu, Q., 1996. Biosorption of lead from aqueous solutions by marine alga *Ecklonia radiata*. *Water Sci. Technol.* 34, 1–7.
- Matsubara, K., Matsuura, Y., Bacic, A., Liao, M.L., Hori, K., Miyazawa, K., 2001. Anticoagulant properties of a sulfated galactan preparation from a marine green alga, *Codium cylindricum*. *Int. J. Biol. Macromol.* 28, 395–399.

- Maya, E.M., Lozano, A.E., de Abajo, J., de la Campa, J.G., 2007. Chemical modification of copolyimides with bulky pendent groups: effect of modification on solubility and thermal stability. *Polym. Degrad. Stabil.* 92, 2294–2299.
- Mwangi, I.W., Ngila, J.C., Okonkwo, J., 2012. A comparative study of modified and unmodified maize tassels for removal of selected heavy metals in contaminated water. *Environ. Toxicol. Chem.* 94 (1), 20–39.
- Ng, J.C.Y., Cheung, W.H., McKay, G., 2003. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphere* 55, 1021–1030.
- Nickerson, W.J., 1963. Molecular bases of form in yeasts. *Bacteriol. Rev.* 27 (3), 305–324.
- Owczkin, I.J., Kerven, G.L., Ostatek-Boczynski, Z., 1996. Determination of dissolved organic carbon by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 27 (1&2), 47–55.
- Pavia, D.L., Bassler, G.M., Morrill, T.C., 1996. *Introduction to Spectroscopy*, Second ed. Saunders College Publishers, New York.
- Pielichowski, J., Pielichowski, K., 2007. Application of thermal analysis for the investigation of polymer degradation processes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 43 (2), 1388–6150.
- Richardson, J.T., 1967. Crystal field effects in ion-exchanged faujasites. *J. Catal.* 9 (2), 178–181.
- Schluter, A., 1988. Poly([1,1,1] propellane). A novel rigid-rod polymer obtained by ring-opening polymerization breaking a carbon-carbon A-bond. *Am. Chem. Soc.* 21 (5), 1208–1211.
- Sciuto, S., Chillemi, R., Morrone, A., Platteri, M., 1988. Two new Dragendorff-positive compounds from marine algae. *J. Nat. Prod.* 51 (5), 1017–1020.
- Selivanovskaya, S., Latypova, V., 2003. The use of bioassays for evaluating the toxicity of sewage sludge and sewage sludge-amended soil. *J. Soil. Sediment* 3 (2), 85–92.
- Sheng, P.X., Ting, Y.P., Chen, J.P., Hong, L., 2004. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *J. Colloid Interface Sci.* 275 (1), 131–141.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrel, T.C., 1991. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley/Interscience, London.
- Singh, K.P., Mohan, D., Sinha, S., Dalwani, R., 2004. Impact assessment of treated/untreated wastewater toxicants discharged by sewage treatment plants on health, agricultural, and environmental quality in the wastewater disposal area. *Chemosphere* 55, 227–255.
- Singh, S.P., Ma, L.Q., Hendry, M.J., 2006. Characterization of aqueous lead removal by phosphatic clay: equilibrium and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.* 136 (3), 654–662.
- Stuart, B., 1996. *Modern Infrared Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Tashiro, T., Shimura, Y., 1982. Removal of mercuric ions by systems based on cellulose derivatives. *J. Appl. Polym. Sci.* 27, 747–756.
- Tavares, I.B.M., Bathista, A.L.S., Silva, E.O., Costa, P.M., Filho, N.P., Nogueira, J.S., 2004. <sup>13</sup>C-NMR study of dipteryx alata vogel starch. *J. Appl. Polym. Sci.* 92, 2151–2154.
- Topperwien, S.B.R., Xue, H., Asigg, A., 2007. Cadmium accumulation in *Scenedesmus vacuolatus* under freshwater conditions. *J. Environ. Sci. Technol.* 41, 5383–5388.
- Torigoe, K., Murata, M., Yasumoto, T., 1988. Prorocentrolide, a toxic nitrogenous macrocycle from a marine dinoflagellate, *Prorocentrum iima*. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 7876–7877.
- Tripathi, T., Ranjan-De, B., 2006. Flocculation: a new way to treat the waste water. *J. Phys. Sci.* 10, 93–127.
- Yang, R.T., 1987. Gas separation by adsorption processes. *J. Am. Chem. Soc.* 53, 497.
- Zang, X., Nguyen, R.T., Rodger, H.H., Heike, K., Patrick, G.H., 2001. Preservation of proteinaceous material during the degradation of the green alga *Botryococcus braunii*: a solid-state 2D 15N 13C NMR spectroscopy study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (19), 3299–3305.
- Zang, Z., Hu, Z., Li, Z., He, Q., Chang, X., 2009. Synthesis, characterization and application of ethylenediamine-modified multiwalled carbon nanotubes for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions. *J. Hazard. Mater.* 172 (2–3), 958–963.

# Efficiency of copper removal by *Sargassum sinicola* in batch and continuous systems

Mónica Patrón-Prado · Pablo Lodeiro ·  
Daniel B. Lluch-Cota · Elisa Serviere-Zaragoza ·  
Margarita Casas-Valdez · Tania Zenteno-Savín ·  
Lía Méndez-Rodríguez

Received: 13 November 2012 / Revised and accepted: 27 March 2013 / Published online: 23 April 2013  
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2013

**Abstract** The efficiency of batch and continuous systems of copper removal by *Sargassum sinicola* was studied. The effects of flow rate, initial metal concentration, and bed density on the capacity of the continuous system were also recorded. In batch systems, the maximum biosorption capacity was calculated as  $49.63 \pm 0.88 \text{ mg g}^{-1}$ ; in the continuous system, under the following conditions: flow rate of  $10 \text{ mL min}^{-1}$ , initial solution of  $200 \text{ mg Cu L}^{-1}$ , bed density of  $150 \text{ g L}^{-1}$ , and higher copper removal of  $62.39 \pm 1.91 \text{ mg g}^{-1}$  was achieved. The Thomas model can be used to predict the breakthrough curves, but it underestimated breakthrough time.

**Keywords** Batch · Continuous · Copper · Removal · *Sargassum*

## Introduction

Elevated concentrations of metals and metalloids in aqueous systems are increasingly recognized as a health hazard.

M. Patrón-Prado · D. B. Lluch-Cota · E. Serviere-Zaragoza ·  
T. Zenteno-Savín · L. Méndez-Rodríguez (✉)  
Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste (CIBNOR),  
Instituto Politécnico Nacional 195, Col. Playa Palo de Santa Rita,  
La Paz, Baja California Sur 23096, Mexico  
e-mail: lmendez04@cibnor.mx

P. Lodeiro  
Departamento de Química Física e Ingeniería Química I,  
Universidad de A Coruña, Rúa da Fraga no.10,  
15008 Coruña, Spain

M. Casas-Valdez  
Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas-IPN (CICIMAR-IPN),  
Av. Instituto Politécnico Nacional S/N. Col. Playa Palo de Santa Rita,  
La Paz, Baja California Sur 23096, Mexico

Effluents from copper mining are a source of this metal which, depending on the final concentration in food or water, acts as an essential micronutrient or as a poison to living organisms (Da Silva et al. 2002).

Removal of copper from contaminated effluents is of great interest to meet discharge standards and prevent environmental degradation. It has conventionally been accomplished mainly by precipitation, ion exchange, and electrolytic technologies (Kadirvelu and Goel 2007); however, these technologies are limited by technical and economical constraints, especially when metal concentration in wastewater is low (Dupont et al. 2005). The passive removal of toxic heavy metals, such as cadmium, copper, zinc, lead, chromium, and mercury by many inexpensive biomaterials has been investigated, but brown algae have proven to be the most effective and promising substrates (Davis et al. 2000). Among the brown algae investigated for metal removal, *Sargassum* species have been identified as highly effective biosorbents, which are available in large amounts (Vieira and Volesky 2000; Davis et al. 2000; Herrero et al. 2011). In the Gulf of California, *Sargassum* species stand out among other macroalgae because of their large biomass. The estimated biomass of *Sargassum sinicola* Setchell & Gardner on the eastern coast of the Baja California Peninsula is  $>120,000 \text{ t}$  (Casas-Valdez 2009). This species has demonstrated capacity for removing copper and cadmium from seawater in batch system (Patrón-Prado et al. 2010).

For practical operation of large-scale biosorption processes, continuous-flow, fixed-bed columns are often preferred since these systems are more efficient when a large volume of wastewater has to be treated (Chu 2004; Halim and Liew 2011). In this scenario, modeling of the parameters for continuous systems is needed to predict the quality of effluent under a wide range of operating conditions. The performance of such systems is usually described by a breakthrough curve,

in which the concentration of contaminant in the effluent is plotted against time; however, the most appropriate method for assessing the biosorbent capacity is suggested to be the derivation of a series of sorption isotherms obtained from batch studies (Volesky et al. 2003). Furthermore, there are reports indicating greater removal capacity in continuous systems compared with that obtained in batch systems (Da Silva et al. 2002, Veit et al. 2009); however, there are also reports indicating the opposite (Vijayaraghavan and Prabu 2006; Sivaprakash et al. 2010).

The purpose of this study was to determine the biosorption capacity of copper ( $\text{Cu}^{2+}$ ) by the brown macroalga *S. sinicola* in batch and continuous systems and the effect of flow rate, initial concentration of copper, and bed density on the biosorption capacity on the continuous system.

## Materials and methods

Fresh samples of *Sargassum sinicola* were collected from the rocky seashore at Califin, Baja California Sur, Mexico ( $24^{\circ}15'59.55''$  N and  $110^{\circ}37'0.93''$  W) in March 2009. The material was rinsed with fresh water to remove external salt, sand, and foreign biological material (Patrón-Prado et al. 2010). The samples were then dried to a constant weight, roughly chopped (particle size, 0.2–0.5 mm), and stored in polyethylene bags until used.

$\text{Cu}^{2+}$  solutions were prepared with  $\text{CuCl}_2$  salt at concentrations of 100, 200, 300, 400, 500, and 600  $\text{mg L}^{-1}$ . A 50-mL volume of  $\text{Cu}^{2+}$  solution was placed in a propylene tube containing 0.5 g of macroalgae. The mixtures were stirred in an orbital shaker at 100 rpm for 24 h. The pH of the solution was adjusted to pH 5.5 during the first 2 h by adding 0.1 M NaOH or 0.1 M HCl. The algal biomass was then filtered through a 400- $\mu\text{m}$  pore-size nylon mesh filter (Patrón-Prado et al. 2010). The filtrates were analyzed for  $\text{Cu}^{2+}$  concentrations by atomic absorption spectrometry. All experiments were performed in triplicate.

Metal uptake was determined by the formula  $q = V S^{-1}(C_i - C_f)$ , where  $q$  (in  $\text{mg g}^{-1}$ ) is the amount of metal ions adsorbed on the biosorbent,  $V$  (in L) is the volume of metal-containing solution in contact with the biosorbent,  $C_i$  and  $C_f$  (in  $\text{mg L}^{-1}$ ) are the initial and equilibrium (residual) concentrations of metal ions in the solution, and  $S$  (in g) is the amount of added biosorbent, on a dry weight basis.

The Langmuir adsorption model was used for estimating maximum metal adsorption by the biosorbent (Langmuir 1918). The Langmuir adsorption isotherm can be expressed as  $q = (Q_{\text{max}} b C_f) / (1 + b C_f)$ , where  $b$  is a constant related to the adsorption/desorption energy and represents the affinity between metal and seaweed,  $Q_{\text{max}}$  is the maximum

biosorption with complete saturation of the surface (in  $\text{mg g}^{-1}$ ), and  $C_f$  is the  $\text{Cu}^{2+}$  equilibrium concentration (in  $\text{mg L}^{-1}$ ) in the solution.

The laboratory column (1.85 cm internal diameter) was packed with *S. sinicola* biomass to a height of 19 cm, which was held constant in all experiments while packed density was changed, modifying the amount of biomass in the column. The pH of the feed solution was adjusted to pH 5.5. Several breakthrough experiments were conducted using different feed flow rates (5, 10, 15, and 20  $\text{mL min}^{-1}$ ), initial  $\text{Cu}^{2+}$  concentration (50, 100, 150, and 200  $\text{mg L}^{-1}$ ), and bed density (100, 150, and 200  $\text{g L}^{-1}$ ). Solution samples were taken periodically at the column outlet and analyzed for copper concentration using atomic absorption spectrometry. All experiments were carried out in duplicate.

The characteristics and effectiveness of continuous biosorption were measured for breakthrough time ( $t_b$ ) and exhaustion time ( $t_e$ ) (Volesky 2001). These parameters were determined from the breakthrough curves, where  $t_b$  and  $t_e$  are defined as the time span during which the effluent concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  was under 10 and 100 % of the initial concentration, respectively. The total amount of  $\text{Cu}^{2+}$  biosorbed in the column was calculated as the area above the breakthrough curve, using the equation:

$$q_c = \frac{F}{S} \int_{t=0}^{t=t_c} C_i - C_{\text{Cu}} dt,$$

where  $t$  (in hours) is time,  $C_i$  and  $C_{\text{Cu}}$  are the initial and residual effluent concentrations (in  $\text{mg L}^{-1}$ ),  $S$  is the algal biomass (in g),  $F$  is the rate flow ( $\text{L h}^{-1}$ ) of the percolated solution, and  $q_c$  is the experimental biosorption capacity of the column (in  $\text{mg g}^{-1}$ ).

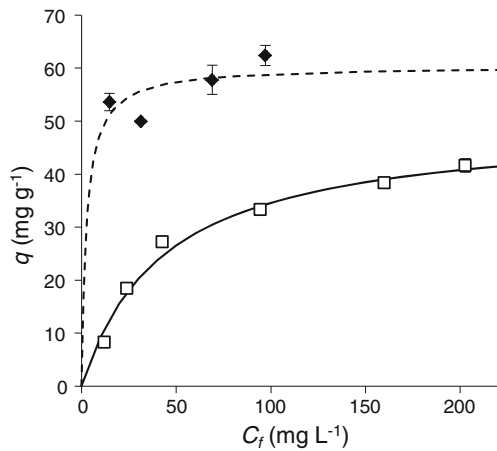
The Thomas model was applied to experimental data to predict the breakthrough curves (Thomas 1944). This model can be expressed as follows:

$$\frac{C_{\text{Cu}}}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{\text{th}} S Q_{\text{Cmax}}}{F} - K_{\text{th}} C_i t\right)}$$

where  $Q_{\text{Cmax}}$  is the maximum biosorption capacity of the column (in  $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_{\text{th}}$  is the rate constant (in  $\text{L mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ),  $t$  is time (in hours),  $C_i$  and  $C_{\text{Cu}}$  are the initial and residual effluent concentration,  $F$  is the flow rate flow, and  $S$  is the algal biomass, defined previously.

## Results

The isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$  biosorption obtained from experimental and estimated data, using the Langmuir model in batch and continuous systems, are shown in Fig. 1. The maximum biosorption capacity ( $Q_{\text{max}}$ ) of  $\text{Cu}^{2+}$  by *S. sinicola* in a batch system, according to the Langmuir



**Fig. 1** Isotherm for  $\text{Cu}^{2+}$  biosorption onto *S. sinicola*. Experimental data from batch system (empty squares) and from continuous system (filled diamonds). Lines show results calculated using the Langmuir model

adsorption model, was  $49.63 \pm 0.88 \text{ mg g}^{-1}$  with a  $b$  constant of  $0.023 \pm 0.001 \text{ L mg}^{-1}$  ( $r^2 = 0.984$ ). In the continuous system, removal capacity of *S. sinicola* (Table 1) reached its maximum when the flow rate of the  $\text{Cu}^{2+}$  solution is  $10 \text{ mL min}^{-1}$  (Fig. 2). The  $q_c$  values obtained at 5 ( $60.36 \pm 4.15 \text{ mg g}^{-1}$ ) and  $10 \text{ mL min}^{-1}$  ( $62.39 \pm 1.91 \text{ mg g}^{-1}$ ) are not significantly different from each other ( $P = 0.05$ ).

The biosorption capacity of *S. sinicola* obtained from the batch systems was compared with that of the continuous system. The maximum biosorption capacity from the column system was calculated by fitting the experimental data obtained by changing the  $\text{Cu}^{2+}$  initial concentration into the Langmuir adsorption model provided a value for  $Q_{\text{max}}$  equal to  $60.40 \pm 2.94 \text{ mg g}^{-1}$ , with a  $b$  value of  $0.38 \pm 0.22$ , which is 21 % higher than that obtained from the batch system (Fig. 1).

The breakthrough curves obtained by changing the initial  $\text{Cu}^{2+}$  concentration are shown in Fig. 3. The lowest  $q_c$  value

( $49.98 \pm 0.28 \text{ mg g}^{-1}$ ) was observed at an initial  $\text{Cu}^{2+}$  concentration of  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; the  $q_c$  value increases about 20 % when the initial  $\text{Cu}^{2+}$  concentration was increased to  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . As the initial  $\text{Cu}^{2+}$  concentration increases, the breakpoint time decreases from 10.4 to 3.2 h, while steeper breakthrough curves and better  $\text{Cu}^{2+}$  removal occurred.

To predict the breakthrough curves, the Thomas model was used, showing a good fit with the experimental data, with a coefficient of determination above 0.90 (Table 1). The breakthrough curves obtained at different bed densities are shown in Fig. 4. The  $q_c$  values obtained had the highest removal capacity in the continuous system when the bed density was  $150 \text{ g L}^{-1}$ . Decreasing and increasing bed density resulted in lower  $\text{Cu}^{2+}$  removal, 13 and 11 % less, respectively. As the bed density increased, the breakpoint time increased from 1.28 to 3.5 h without a significant difference between the removal capacities observed at the lowest and highest densities.

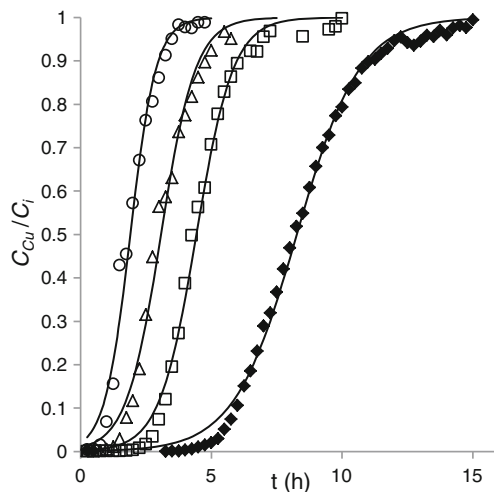
**Discussion**

The ability of *S. sinicola* to remove  $\text{Cu}^{2+}$  in batch systems, is lower than that reported for other species of the same genus, such as *Sargassum muticum*, *Sargassum vulgare*, and *Sargassum flipendula*,  $\sim 71$ ,  $\sim 59$ , and  $\sim 51 \text{ mg g}^{-1}$ , respectively (Davis et al. 2000; Herrero et al. 2011). However, the  $Q_{\text{max}}$  value shown by *S. sinicola* is higher than quantities reported for most green and red macroalgae, such as *Codium vermilara* and *Chondrus crispus*, 16.9 and  $40.5 \text{ mg g}^{-1}$ , respectively (Romera et al. 2007).

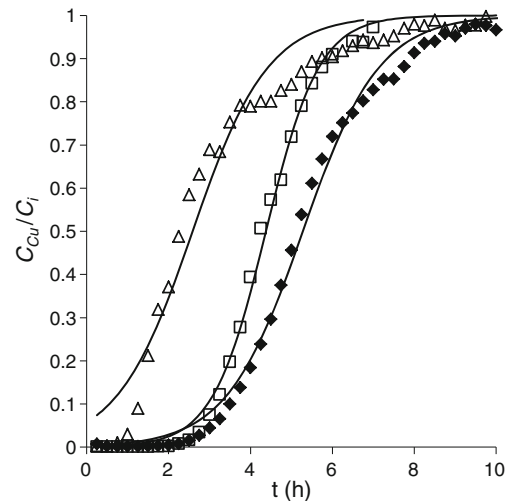
In continuous systems, the maximum efficiency of *S. sinicola* to remove  $\text{Cu}^{2+}$  was  $63 \text{ mg g}^{-1}$ , which is similar to the efficiency reported for *Sargassum fluitans*, at  $62 \text{ mg g}^{-1}$  (Kratochvil et al. 1995), with both studies using

**Table 1** Column data and Thomas model parameters obtained from breakthrough curves for  $\text{Cu}^{2+}$  biosorption on *Sargassum sinicola* at different flow rates, inlet copper concentrations, and bed densities

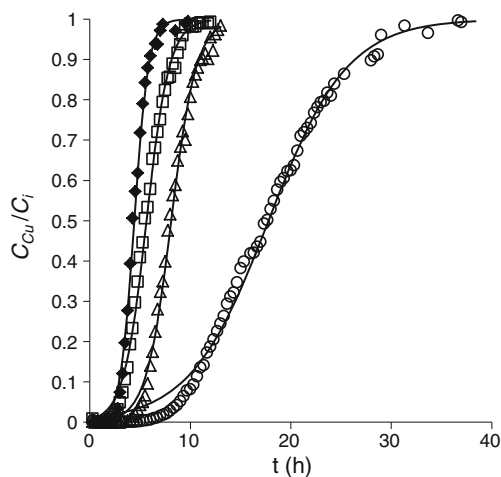
Column data			Experimental data			Thomas model parameters		
$F$ ( $\text{mL min}^{-1}$ )	$C_i$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Bed density ( $\text{g L}^{-1}$ )	$t_b$ (h)	$t_c$ (h)	$q_c$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$Q_{C_{\text{max}}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_{\text{th}}$ ( $\text{L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )	$R^2$
5	200	150	6.0	15.0	$60.36 \pm 4.15$	$59.00 \pm 3.50$	$40.0 \pm 1.1\text{E-}04$	0.997
10	200	150	3.2	10.0	$62.39 \pm 1.91$	$63.00 \pm 2.10$	$80.0 \pm 2.9\text{E-}04$	0.987
15	200	150	1.9	7.2	$53.10 \pm 1.81$	$56.64 \pm 0.73$	$90.0 \pm 4.7\text{E-}04$	0.991
20	200	150	1.1	5.0	$49.99 \pm 3.12$	$52.50 \pm 0.91$	$110.0 \pm 8.2\text{E-}04$	0.985
10	150	150	3.5	11.0	$57.79 \pm 2.76$	$58.00 \pm 1.50$	$60.0 \pm 1.6\text{E-}04$	0.996
10	100	150	5.8	13.2	$49.98 \pm 0.28$	$50.15 \pm 0.20$	$100.0 \pm 2.3\text{E-}04$	0.996
10	50	150	10.4	36.7	$53.63 \pm 1.64$	$53.10 \pm 1.50$	$60.0 \pm 1.3\text{E-}04$	0.991
10	200	100	1.28	9.75	$54.23 \pm 2.00$	$53.30 \pm 1.80$	$60.0 \pm 5.4\text{E-}04$	0.948
10	200	200	3.5	11.0	$55.39 \pm 3.47$	$54.70 \pm 2.00$	$60.0 \pm 1.9\text{E-}04$	0.994



**Fig. 2** Effect of flow rate on breakthrough curves for  $\text{Cu}^{2+}$  biosorption on *S. sinicola*: Initial metal ion concentration of  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , and bed density of  $150 \text{ g L}^{-1}$ . Experimental data: 20 (empty circles), 15 (empty triangles), 10 (empty squares), and  $5 \text{ mL min}^{-1}$  (filled diamonds). Lines show results calculated using the Thomas model



**Fig. 4** Effect of biomass density on breakthrough curves for  $\text{Cu}^{2+}$  biosorption on *S. sinicola*: Initial metal ion concentration was  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , and flow rate was  $10 \text{ mL min}^{-1}$ . Points are experimental data: 100 (empty triangles), 150 (empty squares), and  $200 \text{ g L}^{-1}$  (filled diamonds). Lines show results calculated using the Thomas model



**Fig. 3** Effect of initial metal ion concentration ( $C_i$ ) on breakthrough curves for  $\text{Cu}^{2+}$  biosorption on *S. sinicola*: Flow rate was  $10 \text{ mL min}^{-1}$ , and bed density was  $150 \text{ g L}^{-1}$ . Points are experimental data: 50 (filled circles), 100 (empty triangles), 150 (empty squares), and  $200 \text{ mg L}^{-1}$  (filled diamonds). Lines show results calculated using the Thomas model

a flow rate of  $10 \text{ mL min}^{-1}$ . The efficiency of the genus *Sargassum* to remove  $\text{Cu}^{2+}$  is about two and four times higher than the efficiency of microorganisms, such as *Aspergillus niger*, *Saccharomyces cerevisiae*, and *Rhizopus delemar* that recorded  $\sim 14$ ,  $\sim 27$ , and  $\sim 35 \text{ mg g}^{-1}$  respectively (Tsekova and Petrov 2002; Godjevargova et al. 2004; Mukhopadhyay et al. 2008).

In continuous systems, as the flow rate increased from 5 to  $20 \text{ mL min}^{-1}$ , the breakpoint time decreased from 6.0 to 1.1 h. This may result from insufficient residence time of the  $\text{Cu}^{2+}$  in the column, that is, the  $\text{Cu}^{2+}$  left the column before

equilibrium occurred (Aksu et al. 2002; Vijayaraghavan and Prabu 2006).

Comparing both systems, the higher removing capacity by continuous rather than batch systems was reported by Da Silva et al. (2002). They observed an increase of  $\sim 64.5\%$  in biosorption capacity of *Sargassum* sp. in a continuous system with respect to a batch system. Such differences have been attributed to the ions released by the biosorbent are maintained in solution in the batch system, which may cause interference in the biosorption process. In continuous systems, ions released by the biosorbent are continually removed from the system, which allows maintaining fixed conditions throughout the process (Da Silva et al. 2002).

The decline in breakpoint time from 10.4 to 3.2 h, when increasing the initial  $\text{Cu}^{2+}$  concentration, causes a steeper breakthrough curves and better  $\text{Cu}^{2+}$  removal, probably because the higher metal concentration raises the probability of interaction between metal ions and biosorbent. Higher initial metal concentration provides a greater driving force to overcome the mass transfer resistance of metals between aqueous and solid phases, which increases the probability of collision between metal ion and active sites and produces higher metal biosorption (Oztürk et al. 2004; Chen et al. 2005).

Low bed density increased the amount of empty spaces in the column, which decreases the probability of contact between  $\text{Cu}^{2+}$  and macroalgae. This leads to lower capacity to adsorb ions. Alternatively, the lower removal capacity, as density increases, may result from limited availability of metal or increased electrostatic interactions at the point of interference with active sites (Fourest and Roux 1992; Pradhan and Rai 2000).



In summary, the removal efficiency in batch and continuous systems using *S. sinicola* suggests that continuous system is a more suitable procedure for removing  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions because of its higher biosorption capacity and quicker performance. Metal removal in the continuous system is affected by flow rate, initial concentration of the metal contaminant, and density. The Thomas model can be used to predict the breakthrough curves, but it underestimates the breakthrough time because it fails to accurately predict the  $\text{Cu}^{2+}$  concentration in the effluent during the first stage of the processes, when the  $C_{\text{Cu}}/C_i$  ratio is less than 0.15.

**Acknowledgments** We thank Baudilio Acosta, Alejandra Mazariegos, Orlando Lugo, and Claudia Pérez of CIBNOR for technical assistance. Ira Fogel of CIBNOR provided editorial services. Funding was provided by Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste (CIBNOR grants PC0.05 and EP 3) and CONACYT grant 179327. M.P.P. was a recipient of a CONACYT doctoral fellowship. M. Casas-Valdez is a COFAA-IPN and EDI-IPN fellow. P. Lodeiro acknowledges financial support from the Ángeles Alvariño project AA 10.02.56B.444.0 from Xunta de Galicia and co-funded by the European Social Fund.

## References

- Aksu Z, Gönen F, Demircan Z (2002) Biosorption of chromium(VI) ions by Mowital® B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon. *Process Biochem* 38:175–186
- Casas-Valdez M (2009) El alga marina *Sargassum* (Sargassaceae) en el desarrollo regional. In: Urchiaga-García J, Lluch-Belda D, Beltrán-Morales LF (eds) Recursos marinos y servicios ambientales en el desarrollo regional. CIBNOR, La Paz, pp 139–156
- Chen XC, Wang YP, Lin Q, Shi JY, Wu WX, Chen YX (2005) Biosorption of copper(II) and zinc(II) from aqueous solution by *Pseudomonas putida* CZ1. *Colloids Surfaces B* 46:101–107
- Chu KH (2004) Improved fixed bed models for metal biosorption. *Chem Eng J* 97:233–239
- Da Silva EA, Cossich ES, Tavares CRG, Filho LC, Guirardello R (2002) Modeling of copper(II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed-bed column. *Process Biochem* 38:791–799
- Davis TA, Volesky B, Vieira R (2000) *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Res* 34:4270–4278
- Dupont L, Bouanda J, Dumonceau J, Aplincourt M (2005) Biosorption of Cu(II) and Zn(II) onto a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Environ Chem Lett* 2:165–168
- Fourest E, Roux JC (1992) Heavy metal biosorption by fungal mycelia by-products: mechanisms and influence of pH. *Appl Microbiol Biotechnol* 37:399–403
- Godjevargova T, Mihova S, Gabrovska K (2004) Fixed-bed biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$  by polyacrylonitrile-immobilized dead cells of *Saccharomyces cerevisiae*. *World J Microbiol Biotechnol* 20:273–279
- Halim HNA, Liew KKM (2011) Adsorption of basic red 46 by granular activated carbon in a fixed-bed column. *IPCBE* 12:263–267
- Herrero R, Lodeiro P, García-Casal LJ, Vilariño T, Rey-Castro C, Calin D, Rodríguez P (2011) Full description of copper uptake by algal biomass combining and equilibrium NICA model with a kinetic intraparticle diffusion driving force approach. *Bioresour Technol* 102:2990–2997
- Kadirvelu K, Goel J (2007) Eco-friendly technologies for removal of hazardous heavy metal from water and industrial wastewater. In: Lewinsky AA (ed) Hazardous materials and wastewater. Nova Science Publishers, New York, pp 127–148
- Kratochvil D, Fourest E, Volesky B (1995) Biosorption of copper by *Sargassum fluitans* biomass in fixed-bed column. *Biotechnol Lett* 17:777–782
- Langmuir I (1918) Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, platinum. *J Am Chem Soc* 40:1361–1403
- Mukhopadhyay M, Noronha SB, Suraishkumar GK (2008) Role of surface properties during biosorption of copper by pretreated *Aspergillus niger* biomass. *Colloids Surf A* 329:95–99
- Oztürk A, Artan T, Ayar A (2004) Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor* A3(2). *Colloids Surf B* 34:105–111
- Patrón-Prado M, Acosta-Vargas B, Serviere-Zaragoza E, Méndez-Rodríguez LC (2010) Copper and cadmium biosorption by dried seaweed *Sargassum sinicola* in saline wastewater. *Water Air Soil Pollut* 210:197–202
- Pradhan S, Rai LC (2000) Optimization of flow rate, initial metal ion concentration and biomass density for maximum removal of  $\text{Cu}^{2+}$  by immobilized *Microcystis*. *J Microbiol Biotechnol* 16:579–584
- Romera E, González F, Ballester A, Blázquez ML, Muñoz JA (2007) Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of marine algae. *Bioresour Technol* 98:3344–3353
- Sivaprakash B, Rajamohan N, Mohamed-Sadhik A (2010) Batch and column sorption of heavy metal from aqueous solution using a marine alga *Sargassum tenerrimum*. *Int J Chem Tech Res* 2:155–162
- Thomas HC (1944) Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J Am Chem Soc* 66:1664–1666
- Tsekova K, Petrov G (2002) Removal of heavy metals from aqueous solution using *Rhizopus delemar* mycelia in free and polyurethane-bound form. *Z Naturforsch* 57:629–633
- Veit MT, Da Silva EA, Tavares CRG, Fagundes-Klen MR, Goncalves CG, Seolato AA, Vaz LGL (2009) Biosorption of nickel(II) ions by using chemically pre-treated *Sargassum filipendula* biomass in a fixed bed column. *World J Microbiol Biotechnol* 25:1849–1856
- Vieira R, Volesky B (2000) Biosorption: a solution to pollution? *Int Microbiol* 3:17–24
- Vijayaraghavan K, Prabu D (2006) Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solutions: application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data. *J Hazard Mat B* 137:558–564
- Volesky B (2001) Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59:203–216
- Volesky B, Weber J, Park JM (2003) Continuous-flow metal biosorption in a regenerable *Sargassum* column. *Water Res* 37:297–306



## Accumulation and effects of metal mixtures in two seaweed species



Taylor A. Jarvis, Gretchen K. Bielmyer-Fraser\*

Department of Biology, Valdosta State University, Valdosta, GA, USA

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 16 January 2015

Received in revised form 9 March 2015

Accepted 17 March 2015

Available online 23 March 2015

#### Keywords:

Seaweed

Metal accumulation

Toxicity

### ABSTRACT

Metal pollution, due to various anthropogenic sources, may pose a threat to marine ecosystems. Metals can be introduced into food chains via bioaccumulation in primary producers, and may potentially lead to toxic effects. Macroalgae are used as food by a wide variety of organisms, and are therefore extremely important in aquatic systems. This study investigated the accumulation and effects of metals in two macroalgae species. The green seaweed, *Ulva lactuca* and the red seaweed, *Agardhiella subulata* were each concurrently exposed to five metals (Cu, Ni, Pb, Cd, and Zn) and *U. lactuca* was also exposed to each metal individually for 48 h. Metal accumulation in the seaweed was measured, and various photosynthetic parameters were assessed, using imaging pulse amplitude modulated (PAM) fluorometry. Increased metal accumulation occurred in both seaweed species after 48 h exposure to metal mixtures and each metal individually. The distribution of metals in both seaweed species changed with increasing metal exposure concentrations, resulting in higher proportions of Cu and Zn in the metal-exposed groups, as compared to respective controls. Further, *U. lactuca* accumulated higher concentrations of metals when exposed to each metal individually rather than in metal mixtures, suggesting interactions among metals for uptake and/or bioaccumulation. Significant impairment of photosynthetic parameters in *U. lactuca* was observed after exposure to 100 and 1000  $\mu\text{g/L}$  metal mixtures, as well as 100  $\mu\text{g/L}$  of either Cd or Cu. These results demonstrate metal bioaccumulation and toxic effects in important primary producers, and may have implications for higher trophic levels.

Published by Elsevier Inc.

### 1. Introduction

Metals commonly enter aquatic systems and have been shown to bioaccumulate and adversely affect aquatic biota (Pistocchi et al., 2000; Chaudhuri et al., 2007). Metals often occur concurrently in many areas due to their common uses, and as a consequence of discharge from various sources including: sewage, industrial effluents, mining processes, metal plating activities, and stormwater runoff (Mance, 1987; El-Rayis et al., 1997; Soualili et al., 2008). Several species of seaweeds have been shown to rapidly accumulate elevated concentrations of metals, and therefore have been used as indicators of metal polluted environments (Melhuus et al., 1978; Phillips, 1977; Sivalingam, 1980; Ho, 1990; Haritonidis and Malea, 1995; Brown et al., 1999; Haritonidis and Malea, 1999; Villares et al., 2002; Sheng et al., 2004; Misheer et al., 2006; Gaudry et al., 2007; Omar, 2008).

The uptake of elements by seaweed can occur by three possible processes: adsorption, ionic exchange, and accumulation (Gutknecht, 1961). The process of adsorption occurs when solute binds to a surface and is removed from solution; the extent to which this occurs is dependent on the pre-existing saturation of the surface with the solute being adsorbed (Spooner, 1949). In ionic exchange, the concentration of an

element within an organism can fluctuate in response to the external concentration of that element, and in accumulation, solute is brought into an organism (Spooner, 1949). Absorption of metals in seaweed is known to occur at a rapid pace (Sheng et al., 2004; Omar, 2008; Areco and Afonso, 2010). Areco and Afonso (2010) reported absorption of Cu, Zn, Cd, and Pb in approximately 1–2 h by the seaweed species, *Gymnogongrus torulosus*. Omar (2008) also demonstrated rapid absorption of metals in *Ulva lactuca* after exposure to Cu, Ni, and Mn after only one hour of exposure. The documented metal accumulation times reported in the literature make seaweed ideally suited for acute toxicity bioassays.

Exposure to elevated concentrations of metals has been shown to negatively affect several species of seaweed. Inhibition of chlorophyll production, photosynthesis, and growth has been reported in seaweed as a consequence of metal exposure (Baumann et al., 2009). Baumann et al. (2009) reported reduced chlorophyll fluorescence in seven species of green, red, and brown macroalgae after four days of exposure to 10  $\mu\text{g/L}$  of Cu and Cd. The same study reported no effect on photosynthesis in all species after exposure to Pb at the same concentration. Certain heavy metals, such as Cu, Cd, Zn, and Ni, have been shown to reduce photosynthesis in aquatic plants by affecting the light harvesting complex, cytochrome complex, plastocyanin, ferredoxin, and NADP<sup>+</sup> (Prasad and Strzalka, 1999).

Recently, pulse-amplitude modulated (PAM) fluorometry has been used to monitor potential effects of pollutants on plants and algae

\* Corresponding author at: Department of Biology, Valdosta State University, 1500 N. Patterson, Valdosta, GA 31602, USA.

E-mail address: [gkbielmyer@valdosta.edu](mailto:gkbielmyer@valdosta.edu) (G.K. Bielmyer-Fraser).

(Jones et al., 1999; Frankart et al., 2003; Nielsen et al., 2003). The PAM fluorometer can be utilized to distinguish between photon energy captured by a chlorophyll-*a* pigment molecule used to drive photosynthesis versus the energy emitted as fluorescence or converted to heat in many plant species (Schreiber et al., 1994; Schreiber, 2004). Chlorophyll fluorescence can be used to measure a variety of photosynthetic parameters (Beer and Björk, 2000). PAM fluorometry assesses the interactions of photosystem II, membrane degradation, and photosynthetic electron transport efficiency (Rosenqvist and van Kooten, 2003).

Primary producers such as macroalgae are extremely important components of the food chain because they function as food for a variety of organisms in marine and freshwater environments and also provide habitat and nursery grounds for fish and invertebrates (Misheer et al., 2006; Han et al., 2008). The green seaweed, *U. lactuca* and red seaweed, *Agardhiella subulata* were used in this study to assess the effects of metal exposure. *U. lactuca* has been shown to be a bioindicator of metal contamination in many regions due to its high capacity to accumulate metals, its tolerance of a wide range of salinities, and its ability to grow on any suitable solid substrate (Ho, 1990; Stengel et al., 2004). *A. subulata* is a red alga that is found both intertidally and subtidally in the western Atlantic Ocean, Caribbean Sea, and Gulf of Mexico and has also been shown to accumulate metals (Gabrielson and Hommersand, 1982).

The purpose of this study was to determine metal concentrations in *U. lactuca* and *A. subulata* after exposure to metal mixtures and individual metals and also to elucidate effects of metals on photosynthetic parameters in *U. lactuca*. Imaging PAM Fluorometry was utilized to determine the following parameters: Effective quantum yield of photosystem II (YPSII), the maximum relative electron transport rate (rETR), nonphotochemical quenching (YNPQ) of photosystem II, and quantum yield of nonregulated energy dissipation (YNO). YPSII provides an indication of the amount of energy used in photochemistry (photosynthesis). Maximum rETR is closely related to the photosynthetic activity and is an approximation of the maximum rate of electrons pumped through the photosynthetic chain. YNPQ refers to the amount energy dissipated in the form of heat and the YNO is a measurement of the fraction of energy that is passively dissipated in the form of heat and fluorescence; indicative of inefficiency of both photochemical energy conversion and protective regulatory mechanisms (Schreiber, 2004; Klughammer and Schreiber, 2008).

## 2. Methods

### 2.1. Experimental organisms

*U. lactuca* and *A. subulata* were obtained from the Aplysia Resource Facility at the University of Miami's Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Sciences (Miami, FL). Each species was held in an aerated 50-L tank filled with 32 ppt synthetic seawater and f/10 nutrients (National Center for Marine Algae and Microbiota, East Boothbay, ME) with a light cycle of 12 h light:12 h dark for 48 h. Synthetic seawater was prepared by adding Instant Ocean salt (Aquarium Systems Inc., Mentor, OH) to 18 mΩ Milli-Q® water at least 24 h before use (Bielmyer et al., 2004).

### 2.2. Experimental design

Metal solutions were made by adding a 10 mg/L stock solution of each metal to 32 g/L synthetic seawater in 2 L glass culture dishes to achieve the appropriate concentrations. The metal mixtures were aerated 24 h prior to the start of each exposure. *U. lactuca* and *A. subulata* were exposed concurrently to 10, 100, and 1000 µg/L of five different metals: Cd as Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn as Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb as Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni as Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and Cu as Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Ricca Chemical Co., Arlington, TX) for 48 h. Additionally, *U. lactuca* was exposed to 10 and 100 µg/L of each metal individually for 48 h. Studies have reported that an exposure period of 48 h is a sufficient time for the absorption of metals in seaweed

(Aresco and Afonso, 2010). There were three replicates for each treatment. Water quality was measured daily for salinity, dissolved oxygen (DO), pH, and temperature and the mean ± SEM for each parameter was as follows: 32.3 ± 0.6 g/L, 8.12 ± 0.2 mg/L, 8.12 ± 0.2, and 20.3 ± 0.1 °C, respectively. The average light intensity during the exposure period was 33.7 µmol photons m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> with a 12 h:12 h light:dark cycle. Seaweed samples were collected after each exposure period, dried in an oven at 80 °C for 24 h, weighed in pre-weighed aluminum weigh boats, and acidified with trace metal grade nitric acid (Fisher Scientific, Pittsburgh, PA) for metal analysis. Water samples from each treatment were collected at 0 and 48 h, filtered through a 0.45 µm filter, and acidified with trace metal grade nitric acid (Fisher Scientific, Pittsburgh, PA) in 15 ml polypropylene centrifuge tubes for metal analysis.

### 2.3. PAM fluorometry

At the start and immediately after the 48 h exposure period, *U. lactuca* from each treatment was measured for YPSII, maximum rETR, YNPQ, and YNO using imaging PAM fluorometry (Imaging-PAM, M-Series, Walz, Germany). The fluorometer uses a range of flashing pulsed lights for assessment of photosynthetic parameters by fluorescence quenching analysis (Beer and Björk, 2000). The parameters are measured with the help of a saturation pulse applied after 2 min illumination at 81 µmol quanta m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>.

### 2.4. Metal analysis

Water samples and digested seaweed samples were diluted with ultra-pure Milli-Q® water and then measured for metal concentrations in triplicate using a graphite furnace atomic absorption spectrophotometer (GFAAS, Perkin-Elmer, AAnalyst 800). Certified 1 g/ml metal standards dissolved in 2% HCl (Fisher Chemical, Fairlawn, NJ) were used for each metal. Standards were analyzed at the beginning and end of each analysis. Data are presented as µg metal/g dry weight (dw). Bioconcentration factors (BCFs) were also calculated for each metal exposed to *U. lactuca* by considering the metal tissue concentrations with the respect to the environmental metal concentrations. BCFs are expressed as the ratio of mg of metal in the seaweed to the mg of metal per liter of water (Hemond, 2000).

### 2.5. Data analysis

Data were analyzed for normality and equal variance using a Shapiro-Wilk's and Levene's test, respectively. Significant differences (p < 0.05) were determined between treatments using a one-way ANOVA followed by a Tukey's test using the SigmaPlot™ software.

## 3. Results

### 3.1. Metal accumulation

Waterborne metal concentrations in the seaweed exposure media are provided in Table 1 and averaged 85% of nominal values. Metal

**Table 1**  
Mean (0 and 48 h) ± standard deviations of waterborne metal concentrations (µg/L) in seaweed exposure media.

Metal	1000 µg/L metal mixture	100 µg/L metal mixture	100 µg/L individual metal	10 µg/L metal mixture	10 µg/L individual metal
Cd	832.6 ± 20.47	83.1 ± 3.46	82.8 ± 5.48	7.89 ± 0.34	8.68 ± 1.89
Cu	912.5 ± 17.47	91.4 ± 5.82	108 ± 12.8	8.12 ± 0.67	8.93 ± 2.84
Pb	1123.1 ± 23.84	89.2 ± 6.17	95.3 ± 8.12	6.28 ± 0.71	9.32 ± 1.02
Ni	813.9 ± 19.32	79.8 ± 8.37	118 ± 11.9	9.21 ± 0.97	11.45 ± 3.13
Zn	903.8 ± 14.72	90.7 ± 8.19	89.3 ± 8.14	8.13 ± 1.48	9.27 ± 2.19

concentrations were elevated in seaweed exposed to both metal mixtures and individual metals. Metal significantly accumulated in *U. lactuca* exposed to 10 µg/L of each metal individually, as compared to the controls (Fig. 1A). A significant increase in metal concentration was also observed in *U. lactuca* exposed to 100 µg/L each of Cu, Zn, Cd, and Ni as compared to the control; however, metal concentrations were lower than those observed in the 10 µg/L treatments (Fig. 1B). The BCFs for metals in *U. lactuca* were approximately 20–45 times higher in the 10 µg/L treatment than the 100 µg/L treatment (Table 2). Of all the metals tested, Cu had the highest BCF and accumulated to the greatest degree in *U. lactuca* after exposure to both 10 and 100 µg/L Cu, with a total of 25.6 and 6.82 µg/g dw, respectively (Fig. 1A,B, Table 2). After exposure to 10 µg/L, the BCF for Cu was more than two fold higher than the BCFs for the other metals; however, after exposure of *U. lactuca* to 100 µg/L, the BCFs were more similar between the metals (Table 2). In each treatment with *U. lactuca*, the seaweed exposed to the individual metals accumulated higher concentrations (2–26 fold) of each metal than the seaweed exposed to metal mixtures (Figs. 1A, B, 2). Concentration-dependent increases in the total metal accumulated, as well as each metal individually accumulated were observed in *U. lactuca* and *A. subulata* after exposure to metal mixtures (Fig. 2). In the 1000 µg/L metal mixture treatments *U. lactuca* accumulated higher magnitudes of each metal, as well as higher total accumulation, as compared to *A. subulata* (Fig. 2). Alternatively, no differences in metal accumulation were observed between the two species exposed to 100 µg/L metal mixture. Zn and Cu accumulated in *U. lactuca*

**Table 2**  
Bioconcentration factors of metals in *U. lactuca* after exposure to 100 and 10 µg/L of each metal for 48 h.

Metal	100 µg/L individual metal	10 µg/L individual metal
Cd	58	1233
Cu	63	2867
Pb	31	1005
Ni	33	1109
Zn	58	1650

and *A. subulata* to a greater extent than the other metals in all exposure treatments, with a significant increase in Cu and Zn observed in both seaweed species after exposure to the 1000 µg/L metal mixture treatments, as compared to the controls (Fig. 2). The metal concentrations in the control seaweed ranged from 0.02 to 0.03 µg/g dw for *U. lactuca* and 0.02 to 0.04 µg/g dw for *A. subulata* (Fig. 1).

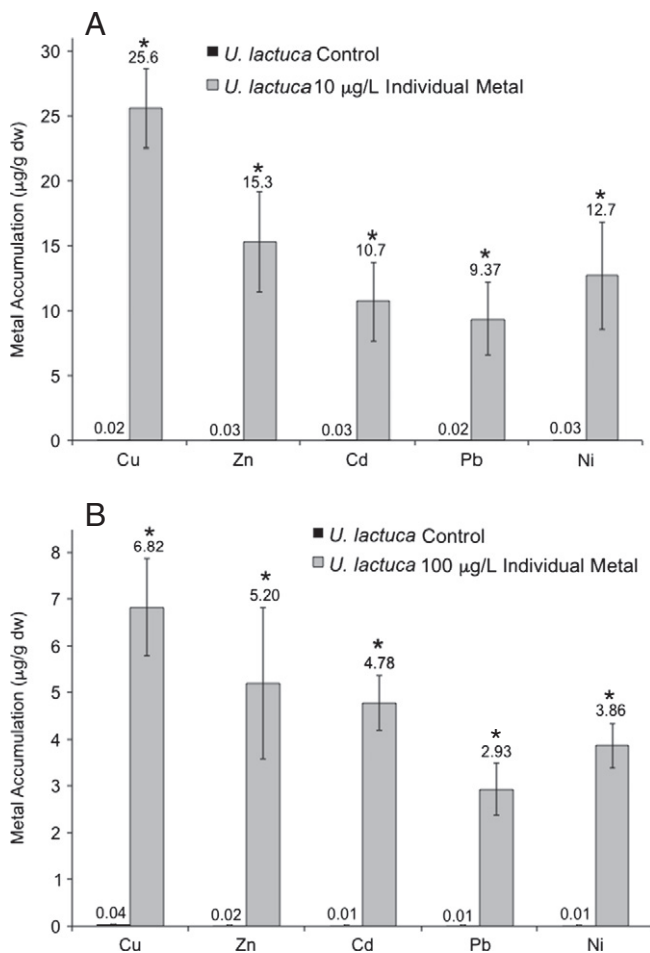
### 3.2. Photosynthesis

After exposure to metal mixtures and individual metals at varying concentrations, *U. lactuca* demonstrated significant changes in the measured photosynthetic parameters (Fig. 3).

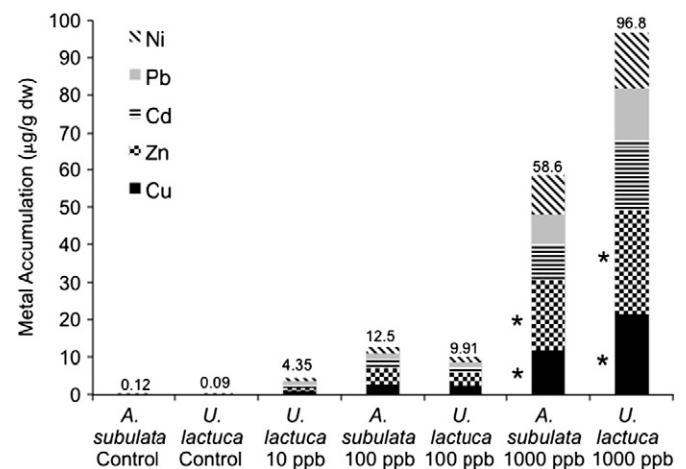
Significant differences in YPSII across treatments were observed (Fig. 3A). Specifically, the YPSII of *U. lactuca* significantly decreased in the 100 µg/L Cd and 100 µg/L Cu treatments as compared to the control and as compared to the 10 µg/L metal treatments at 48 h (Fig. 3A). Additionally, the 100 µg/L Cd and 100 µg/L Cu treatments had a significantly lower YPSII values than the 100 µg/L metal mixture treatment (Fig. 3A).

There were significant differences in the rETR of *U. lactuca* across treatments after metal mixture and individual metal exposure (Fig. 3B). The rETR in *U. lactuca* decreased in a concentration-dependent manner with increasing exposure to metal mixtures. Significant decreases were observed in the 100 µg/L and 1000 µg/L metal mixture treatment, as compared to the control at 48 h (Fig. 3B). Additionally, *U. lactuca* exposed to 100 µg/L Cd and 100 µg/L Cu had significantly lower rETR than the controls, and those same treatments also had significantly lower rETR than the 100 µg/L metal mixture treatment (Fig. 3B).

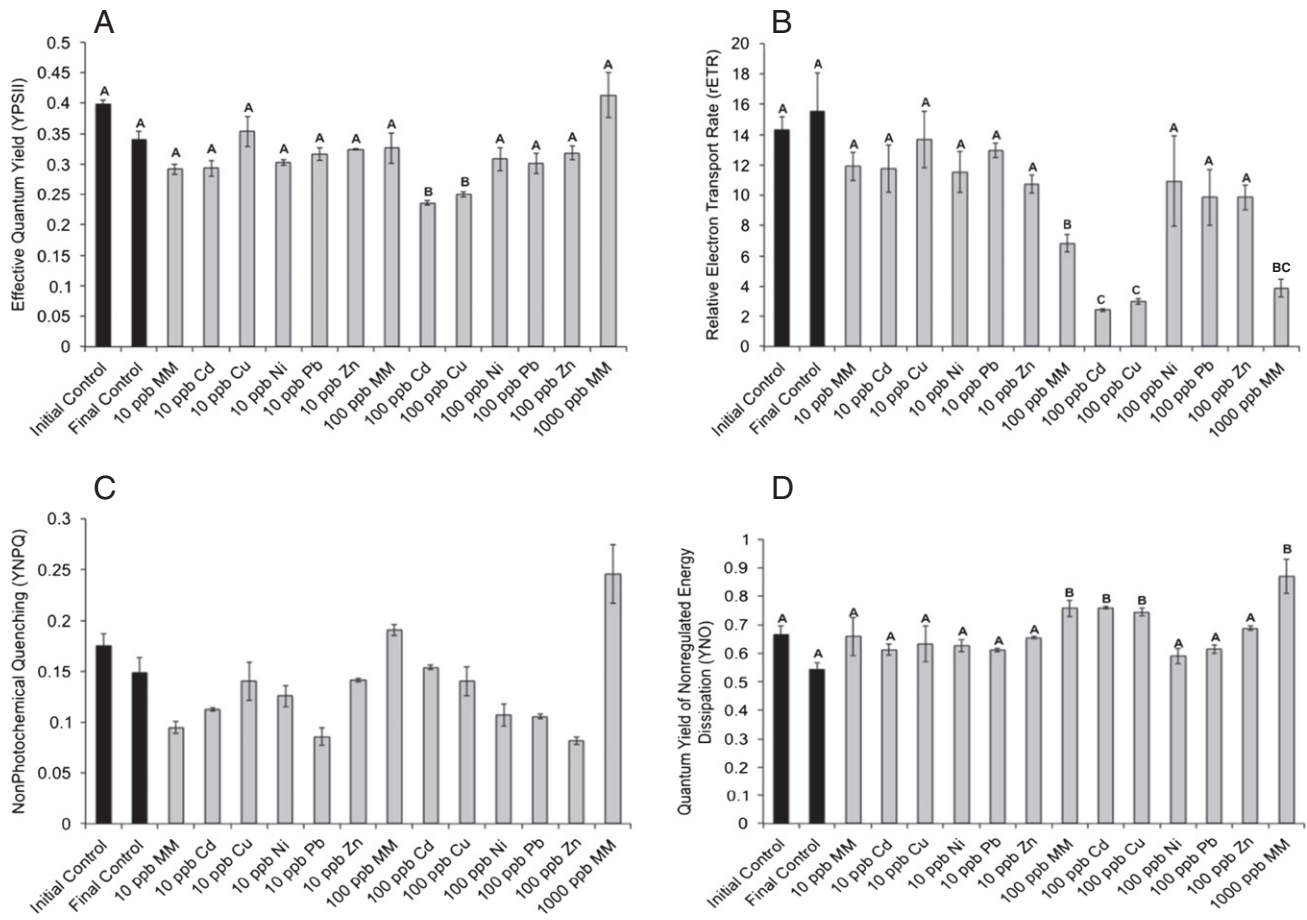
No significant differences in YNPQ were observed in *U. lactuca* due to high variability, although the YNPQ in the 1000 µg/L metal mixture treatment appeared slightly increased (Fig. 3C). Differences in YNO across treatments were observed. The YNO of *U. lactuca* significantly increased after exposure to 100 and 1000 µg/L metal mixture, 100 µg/L Cd, and 100 µg/L Cu, as compared to the control (Fig. 3D).



**Fig. 1.** Metal accumulation (µg/g dw) in *U. lactuca* after exposure to a control and (A) 10 µg/L and (B) 100 µg/L of each metal individually. Numbers above the bars indicate the total amount of metal accumulated in the *U. lactuca* after metal exposure. Asterisk indicates a significant difference from the control.



**Fig. 2.** Metal accumulation (µg/g dw) in *U. lactuca* and *A. subulata* after exposure to a control, 10, 100, and 1000 µg/L metal mixture. Numbers above the bars indicate the total amount of metal accumulated in the seaweed after metal exposure. Asterisk indicates a significant difference in the specific metal fraction from the control.



**Fig. 3.** (A) Effective quantum yield of photosystem II (YPSII); (B) maximum relative electron transport rate (rETR); (C) non photochemical quenching (YNPQ) of photosystem II, and (D) quantum yield of nonregulated energy dissipation (YNO) in *U. lactuca* after 48 h exposure to a control, 10, 100, and 1000  $\mu\text{g/L}$  metal mixture and 10 and 100  $\mu\text{g/L}$  individual metals. "Initial Control" and "Final Control" refer to control measurements at 0 and 48 h, respectively. "MM" refers to metal mixture. Treatments with different letters indicate significant differences ( $p < 0.05$ ).

## 4. Discussion

### 4.1. Seaweed metal accumulation

The metal concentrations measured in seaweeds collected from metal-contaminated sites range from 0.1 to 13.5  $\mu\text{g/g}$  dw Cd, 2.1 to 100  $\mu\text{g/g}$  dw Cu, 0.1 to 170  $\mu\text{g/g}$  dw Pb, 0.4 to 70.5  $\mu\text{g/g}$  dw Ni, and 7.2 to 1015  $\mu\text{g/g}$  dw Zn (Dutton et al., 1973; Pedersen, 1984; Giusti, 2001; Caliceti et al., 2002; Stengel et al., 2004; El-Sarraf, 1995; Abdallah and Abdallah, 2007; El-Nemr et al., 2012; Laib and Leghouchi, 2012; El-Din and Mohamedein, 2014). In this study, the concentration of metals in metal-exposed *U. lactuca* and *A. subulata* was within the range of those reported in the environment. For example, *U. lactuca* collected from a contaminated site in Gallway, Ireland contained approximately 40  $\mu\text{g Zn/g}$  dw (two to three times more than that reported in the present study) and some other seaweed species contained up to 115  $\mu\text{g Zn/g}$  dw. Additionally, *Ulva fasciata* collected from the Mediterranean Coast reportedly contained 9.67  $\mu\text{g Cu/g}$  dw (El-Sarraf, 1995), well within the range of values reported in this study.

The magnitude of metal concentration in this study was similar between *U. lactuca* and *A. subulata* after exposure to 100  $\mu\text{g/L}$  metal mixture; however, *U. lactuca* exposed to a metal mixture of 1000  $\mu\text{g/L}$  accumulated a higher total metal concentration (96.8  $\mu\text{g/g}$  dw) as compared to *A. subulata* (58.6  $\mu\text{g/g}$  dw) exposed to the same concentration of metal mixture.

The difference in the magnitude of metal accumulation between the two species at the highest exposure concentration could be attributed to differences in nutrient requirements or by the mode of uptake by

specific transporters, and potentially changes in the number of transporters at specific exposure concentrations (Reed and Gadd, 1990; Sunda and Huntsman, 1998; Wang and Dei, 1999). Stengel et al. (2004) reported substantial variation in Zn concentration among red, green, and brown seaweed. Furthermore, the authors suggested that the phylogenetic origin of the species, would determine the carbohydrate and phenol composition as well as responses to environmental changes, which would ultimately regulate the availability of metal binding sites (Stengel et al., 2004).

In addition to differences between species, we observed differences in metal accumulation in *U. lactuca* with exposure concentration. *U. lactuca* exposed to 10  $\mu\text{g/L}$  accumulated higher concentrations of each metal than after exposure to 100  $\mu\text{g/L}$  of each metal individually, potentially due to downregulation of transporters at the higher exposure concentration. Likewise, BCF values for *U. lactuca* were much higher for all the metals tested in the 10  $\mu\text{g/L}$  treatments. These BCFs were also similar to those reported in biomonitoring field studies, probably because 10  $\mu\text{g/L}$  is more environmentally relevant (Kelly, 1988; El-Din and Mohamedein, 2014). Wang and Dei (1999) measured the uptake rate of four metals (Cd, Cr, Se, and Zn) through metal transporters in *U. lactuca* and the red alga, *Gracilaria blodgettii*. The uptake rate constants for Cd, Se, and Zn decreased with increasing exposure concentration in the seaweeds, suggesting downregulation of specific metal transporters (Wang and Dei, 1999).

Exposure regime (metal mixture versus single metal exposure) also influenced metal accumulation. The metal concentrations in seaweed exposed to metals individually were higher than those in seaweed exposed to metal mixtures, suggesting that competition among metals

for metal-binding sites on the seaweed surface was likely, especially with Cu and Zn. These metals often co-occur at metal impacted sites and many times tissue Cu and Zn concentrations were reported in higher magnitudes than those of other metals, suggesting that metal competition likely occurs in the environment also (El-Sarraf, 1995; Brown et al., 1999; Giusti, 2001; Caliceti et al., 2002; Abdallah and Abdallah, 2007; Chaudhuri et al., 2007; Gaudry et al., 2007; El-Nemr et al., 2012; El-Din and Mohamedein, 2014). Additionally, the rate of metal detoxification and excretion could have also differed and contributed to the changes in magnitude of metal accumulated. Algal species can respond to heavy metal exposure by synthesizing metal binding proteins known as phytochelatins (Cobbett, 2000). Phytochelatins are able to complex metals and immobilize them in the metal phytochelatin complex. These complexes are stable and less toxic than free metal ions (Cobbett, 2000). Phytochelatins are known to contribute to metal detoxification mechanisms (Zenk, 1996; Hartley-Whitaker et al., 2001). It is plausible that the levels of phytochelatins and other metal binding proteins could differ between the two seaweed species in this study and possibly as a consequence of exposure concentration and exposure regime (individual metal exposure or metal mixture exposure).

The pattern of metal accumulation in *U. lactuca* was similar after exposure to each metal individually at concentrations of 10 and 100 µg/L. In each treatment, essential metals Cu and Zn accumulated at the highest magnitude; whereas Ni, and non-essential metals, Cd and Pb, were accumulated at lower concentrations. When comparing the metal distribution in each seaweed species after exposure to metal mixtures, Cu and Zn were also accumulated at the highest magnitudes compared with Ni, Cd, and Pb. Bielmyer et al. (2012) demonstrated increased metal accumulation in *U. lactuca* after waterborne exposure to 20 mg/L of a metal mixture with the same metals used in this study, and Zn and Cu also accumulated at the highest magnitudes. Likewise, Omar (2008) demonstrated similar results, with *U. lactuca* having an increased affinity for Cu as compared to Ni and Mn when exposed to either a metal mixture or individual metals at a concentration of 10 µg/L. An increased binding affinity of Cu for the surface of phytoplankton cells has also been demonstrated (Knauer et al., 1997). Franklin et al. (2002) reported an increased affinity for Cu by the alga, *Chlorella* sp. when exposed in combination with Cd and Zn for 48 h. In our study, metal accumulated in *U. lactuca* in the order of Zn > Cu > Cd > Ni > Pb, and in *A. subulata* in the order of Zn > Cu > Ni > Cd > Pb after exposure to 1000 µg/L metal mixture. The metal accumulation in *U. lactuca* and *A. subulata* after exposure to 100 µg/L metal mixture did not differ between the two species with metal concentrations accumulating in the order of Zn > Cu > Cd > Ni > Pb. A similar metal distribution has been shown in other *Ulva* species collected in the field (Laib and Leghouchi, 2012; El-Din and Mohamedein, 2014). While Zn was the metal accumulated to the highest magnitude in the 1000 and 100 µg/L metal mixture treatments of each seaweed species, Cu accumulated to the highest magnitude in *U. lactuca* after exposure to the 10 µg/L metal mixture treatment. The order of metal accumulation in *U. lactuca* after exposure to the 10 µg/L metal mixture was Cu > Zn > Ni > Cd > Pb.

#### 4.2. Seaweed photosynthesis

After 48 h exposure to metal mixtures and individual metals, *U. lactuca* demonstrated significant photosynthetic impairment with increasing concentrations. The treatments with the most severe photosynthetic impairment were *U. lactuca* exposed to 100 µg/L Cu, 100 µg/L Cd, 100 µg/L metal mixture, and 1000 µg/L metal mixture. Cu and Cd appeared to have the most negative effect on photosynthesis out of the metals tested in this study. The amount of energy used in photosynthesis was decreased in the metal exposed *U. lactuca*, as evidenced by the decreasing YPSII and rETR. The *U. lactuca* then became less efficient in the process of energy conversion and suffered toxicity, exhibited by the increased YNO. Other studies have demonstrated similar results with the concentrations of metals used in this study. Han et al. (2008)

measured photosynthetic parameters of two *Ulva* species, *Ulva armoricana* and *Ulva pertusa* after exposure to concentrations of Cu ranging from 25–250 µg/L. Relative electron transport rate and YNPQ of *U. armoricana* was decreased after exposure to 250 µg/L Cu for three days and YNPQ of *U. pertusa* was decreased in all of the concentrations tested (25–250 µg/L Cu). Haglund et al. (1996) demonstrated that Cu inhibited the relative electron transport rate of the red seaweed, *Gracilaria tenuistipitata*, with EC50 values of 50–170 µg/L Cu. Bielmyer et al. (2010) reported a significant decrease in YPSII and rETR and a significant increase in YNPQ in the zooxanthellae of the coral, *Acropora cervicornis*, after exposure of Cu (4–20 µg/L) for five weeks.

Many seaweed species are used as food sources for a wide array of organisms. Both metal accumulation and photosynthetic impairment in the seaweed could lead to reduced quality and perhaps quantity of food for other trophic levels. Bielmyer et al. (2012) reported significant metal accumulation in the sea urchin *Strongylocentrotus droebachies* after ingestion of metal-laden seaweed. Likewise, in a companion study, significant metal accumulation and reduced body weight of the marine sea hare, *Aplysia californica* was observed after being fed the metal exposed *U. lactuca* and *A. subulata* for two to three weeks (Jarvis et al., in review).

#### 5. Conclusion

Accumulation and toxic effects of metal mixtures and individual metals to two seaweed species were demonstrated in this study. Increased metal accumulation was observed in both species after metal exposure for 48 h, with marked differences depending on exposure regime, metal concentration, and species of seaweed. *U. lactuca* demonstrated higher magnitudes of metal accumulation after exposure to the metals individually, as compared to the metal mixtures, with Cu and Zn generally accumulating to the highest magnitudes. Increasing individual metal concentration resulted in lower metal accumulation in *U. lactuca*, potentially due to saturation of binding sites and downregulation of metal transporters. Differences in the distribution of metals in *U. lactuca* and *A. subulata* after exposure to metal mixtures were also observed, where the proportion of Cu and Zn increased with increasing metal mixture concentration. Photosynthetic impairment was observed in *U. lactuca* with increasing concentrations in the metal mixture and individual metal treatments. Cu and Cd were the most toxic of the metals tested.

These results could have important ecological implications concerning food chain transfer and effects of metals. Seaweeds are key primary producers and are utilized for both food and habitat for many other organisms. The highest metal concentrations in the exposure media used in this study were well above those commonly found in the environment. Alternatively, the accumulated metal concentrations in the seaweed were similar to metal burdens in seaweed collected from metal-contaminated areas, which may be due in part to longer or more variable exposure times in the environment. An additional consideration is that different metal exposure scenarios could result in differences in metal partitioning in seaweeds among those exposed to metals in laboratory studies and those exposed to metals in various field situations. However, it is clear that toxicity can occur at the documented metal tissue burdens in these seaweeds, and metal-laden diets, such as these, may be ingested by consumers leading to toxicological consequences in higher trophic levels. Therefore, the impact of metals at this trophic level may substantially affect ecosystem productivity.

#### Acknowledgment

The authors would like to thank Tom Capo from the University of Miami for contributions to this research. Funding for this research was provided by a Valdosta State University faculty seed grant. Valdosta State University equipment grants funded the atomic absorption spectrophotometer and the PAM fluorometer. Travel funds to present this

research were provided by SETAC student travel award and the Valdosta State University Graduate School.

## References

- Abdallah, M.A., Abdallah, A.M., 2007. Biomonitoring study of heavy metals in biota and sediments in the South Eastern coast of Mediterranean Sea, Egypt. *Environ. Monit. Assess.* 146, 139–145.
- Areco, M.M., Afonso, M.S., 2010. Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies. *Colloids Surf. B* 81 (2), 620–628.
- Baumann, H.A., Morrison, L., Stengel, D.B., 2009. Metal accumulation and toxicity measured by PAM-Chlorophyll fluorescence in seven species of marine macroalgae. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72, 1063–1075.
- Beer, S., Björk, M., 2000. Measuring rates of photosynthesis of two tropical seagrasses by pulse amplitude modulated (PAM) fluorometry. *Aquat. Bot.* 66, 69–76.
- Bielmyer, G.K., Arnold, R., Tomasso, J., Klaine, S.J., 2004. Influence of salt source on synthetic saltwater quality. *Chemosphere* 57, 1707–1711.
- Bielmyer, G.K., Groseil, M., Bhagooli, R., Baker, A.C., Langdon, C., Gillette, P., Capo, T.R., 2010. Differential effects of copper on three species of scleractinian corals and their algal symbionts (*Symbiodinium* spp.). *Aquat. Toxicol.* 97, 125–133.
- Bielmyer, G.K., Jarvis, T.A., Harper, B.T., Butler, B., Rice, L., Ryan, S., McLoughlin, P., 2012. Metal accumulation from dietary exposure in the sea urchin, *Strongylocentrotus droebachiensis*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 63, 86–94.
- Brown, M., Hodgkinson, W., Hurd, C., 1999. Spatial and temporal variations in the copper and zinc concentrations of two green seaweeds from Otago Harbour, New Zealand. *Mar. Environ. Res.* 47, 175–184.
- Caliceti, M., Argese, E., Sfriso, A., Pavoni, B., 2002. Heavy metal contamination in the seaweeds of the Venice lagoon. *Chemosphere* 47, 443–454.
- Chaudhuri, A., Mitra, M., Havrilla, C., Waguespack, Y., Schwarz, J., 2007. Heavy metal biomonitoring by seaweeds on the Delmarva Peninsula, east coast of the USA. *Bot. Mar.* 50, 151–158.
- Cobbett, C.S., 2000. Phytochelatins and their roles in heavy metal detoxification. *Plant Physiol.* 123, 825–832.
- Dutton, J.W.R., Jefferies, D.F., Folkard, A.R., Jones, P.G.W., 1973. Trace metals in the North Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 4, 135–138.
- El-Din, N.G. Shams, Mohamedein, L.I., 2014. Seaweeds as bioindicators of heavy metals off a hot spot area on the Egyptian Mediterranean Coast during 2008–2010. *Environ. Monit. Assess.* 186, 5865–5881.
- El-Nemr, A., Khaled, A., El-Sikaily, A., 2012. Heavy metal contamination in the seaweeds of Abu-Qir, Egypt. *J. Blue Biotechnol.* 1 (2), 273–287.
- El-Rayis, O.A., Abouldahab, O., Halim, Y., Riley, J.P., 1997. Levels of trace metals in some food chain organisms from El-Mex Bay, west of Alexandria, Egypt. *Proc. 7th Int. Conf. On: "Environment Protection is a Must"* Alex. Univ. USPD, Alexandria, pp. 20–22 (26–35).
- El-Sarraf, W.M., 1995. Heavy metal content in some marine algae from Alexandria, Egypt. *Bulletin Facts Science* 35(2). Alexandria University, pp. 475–484.
- Frankart, C., Eullaffroy, P., Vernet, G., 2003. Comparative effects of four herbicides on non-photochemical fluorescence quenching in *Lemna minor*. *Environ. Exp. Bot.* 49, 159–168.
- Franklin, Natasha M., Stauber, J.L., Lim, R.P., Petocz, P., 2002. Toxicity of metal mixtures to a tropical freshwater alga (*Chlorella* sp.): the effect of interactions between copper, cadmium, and zinc on metal cell binding and uptake. *Environ. Toxicol. Chem.* 21 (11), 2412–2422.
- Gabrielson, P.W., Hommersand, M.H., 1982. Morphology of *Agardhiella subulata* representing the Agardhielleae, a new tribe in the Solieriaceae. *J. Phycol.* 18, 46–58.
- Gaudry, A., Zeroual, S., Gaie-Levre, F., Moskura, M., Boujrhaj, F.Z., Cherkaoui, E.L., Moursli, R., Guessous, A., Mouradi, A., Givernaud, T., Delmas, R., 2007. Heavy metals pollution of the Atlantic marine environment by the Moroccan phosphate industry, as observed through their bioaccumulation in *Ulva lactuca*. *Water Air Soil Pollut.* 178, 267–285.
- Giusti, L., 2001. Heavy metal contamination of brown seaweed and sediments from the UK coastline between the Wear river and the Tees river. *Environ. Int.* 26, 275–286.
- Gutknecht, J., 1961. Mechanism of radioactive zinc uptake by *Ulva lactuca*. *Limnol. Oceanogr.* 6, 426–431.
- Haglund, K., Björkland, M., Gunnare, S., Sandberg, A., Olander, U., Pedersen, M., 1996. New method for toxicity assessment in marine and brackish environments using the macroalga *Gracilaria tenuistipitata* (Gracilariales, Rhodophyta). *Hydrobiologia* 327, 317–325.
- Han, T., Kang, S.H., Park, J.S., Lee, H.K., Brown, M.T., 2008. Physiological responses of *Ulva pertusa* and *U. armoricana* to copper exposure. *Aquat. Toxicol.* 86, 176–184.
- Haritonidis, S., Malea, P., 1995. Seasonal and local variation of Cr, Ni, and Co concentration in *Ulva rigida* C Agardh and *Enteromorpha linza* (Linnaeus) from Thermaikos Gulf, Greece. *Environ. Pollut.* 89, 319–327.
- Haritonidis, S., Malea, P., 1999. Bioaccumulation of metals by the green alga *Ulva rigida* from Thermaikos Gulf, Greece. *Environ. Pollut.* 104, 365–372.
- Hartley-Whitaker, J., Ainsworth, G., Meharg, A.A., 2001. Copper and arsenate induced oxidative stress in *Holcus lanatus* L. clones with differential sensitivity. *Plant Cell Environ.* 24, 713–722.
- Hemond, H., 2000. *Chemical Fate and Transport in the Environment*. Elsevier Science Pub. Co. Inc., San Diego, CA, pp. 156–157.
- Ho, Y., 1990. Metals in *Ulva lactuca* in Hong Kong intertidal waters. *Bull. Mar. Sci.* 47, 79–85.
- Jarvis, T.A., Capo, T.R., Bielmyer, G.K., 2015. Dietary metal exposure to the marine sea hare, *Aplysia californica*. *Comp. Biochem. Physiol. C* (in review).
- Jones, R.J., Kildea, T., Hoegh-Guldberg, O., 1999. PAM chlorophyll fluorometry: a new in situ technique for stress assessment in Scleractinian corals, used to examine the effect of cyanide from cyanide fishing. *Mar. Pollut. Bull.* 38, 864–874.
- Kelly, M., 1988. *Mining and Its Freshwater Environment*. Elsevier Applied Science, New York.
- Klughammer, C., Schreiber, U., 2008. Complementary PS II quantum yields calculated from simple fluorescence parameters measured by PAM fluorometry and the saturation pulse method. *PAM Appl. Notes* 1, 27–35.
- Knauer, K., Behra, R., Sigg, L., 1997. Effects of free Cu and Zn ions on growth and metal accumulation in freshwater algae. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 220–229.
- Laib, E., Leghouchi, E., 2012. Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn concentrations in *Ulva lactuca*, *Codium fragile*, *Jania rubens*, and *Dictyota dichotoma* from Rabta Bay, Jijel (Algeria). *Environ. Monit. Assess.* 184, 1711–1718.
- Mance, G., 1987. *Pollution Threat of Heavy Metals in Aquatic Environments*. Elsevier Science Pub. Co. Inc., New York, pp. 1–8.
- Melhuus, A., Siep, H., Siep, K., Mykkestad, S., 1978. A preliminary study on the use of the benthic algae as biological indicators of heavy metal pollution in Sorfjorden, Norway. *Environ. Bull.* 15, 101–107.
- Misheer, N., Kindness, A., Jonnalagadda, S.B., 2006. Seaweeds along KwaZulu–Natal coast of South Africa—3: elemental uptake by *Ulva lactuca* (sea lettuce). *J. Environ. Sci. Health A* 41, 1249–1259.
- Nielsen, H.D., Brown, M.T., Brownlee, C., 2003. Cellular responses of developing *Fucus serratus* embryos exposed to elevated concentrations of Cu<sup>2+</sup>. *Plant Cell Environ.* 26, 1737–1747.
- Omar, H.H., 2008. Biosorption of copper, nickel and manganese using non-living biomass of marine alga, *Ulva lactuca*. *Pak. J. Biol. Sci.* 11, 964–973.
- Pedersen, A., 1984. Studies on phenol content and heavy metal uptake in fucoids. *Eleventh International Seaweed Symposium*. Springer, Netherlands.
- Phillips, D.J.H., 1977. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments—a review. *Environ. Pollut.* 13, 281–317.
- Pistocchi, P., Mormile, A., Guerrini, F., Isani, G., Boni, L., 2000. Increased production of extra- and intracellular metal-ligands in phytoplankton exposed to copper and cadmium. *J. Appl. Phycol.* 12, 469–477.
- Prasad, M.N.V., Strzalka, K., 1999. Impact of heavy metals on photosynthesis. In: Prasad, M.N.V., Hagemeyer, J. (Eds.), *Heavy Metal Stress in Plants—from Molecules to Ecosystems*. Springer, Berlin, pp. 117–138.
- Reed, R.H., Gadd, G.M., 1990. Metal tolerance in eukaryotic and prokaryotic algae. In: Shaw, J. (Ed.), *Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects*. CRC Press, pp. 105–118.
- Rosenqvist, E., van Kooten, O., 2003. Chlorophyll fluorescence: a general description and nomenclature. In: DeEll, J.R., Toivonen, P.M.A. (Eds.), *Practical Applications of Chlorophyll Fluorescence in Plant Biology*. Kluwer Academic Publishers, London, pp. 31–74.
- Schreiber, U., 2004. Pulse-amplitude-modulation (PAM) fluorometry and saturation pulse method: an overview. In: Papageorgiou, G.C., Govindjee (Eds.), *Chlorophyll a Fluorescence: A Signature of Photosynthesis*. Springer, Amsterdam, pp. 279–319.
- Schreiber, U., Bilger, W., Neubauer, C., 1994. Chlorophyll fluorescence as a noninvasive indicator for rapid assessment of in vivo photosynthesis. In: Schulze, E.D., Caldwell, M.M. (Eds.), *Ecophysiology of Photosynthesis*. Springer, Berlin, pp. 49–69.
- Sheng, P.X., Tine, Y.-P., Chen, J.P., Hong, L., 2004. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *J. Colloid Interface Sci.* 275, 131–141.
- Sivalingam, P., 1980. Mercury contamination in tropical algal species of the island of Penang, Malaysia. *Mar. Pollut. Bull.* 11, 106–107.
- Soualili, D., Dubois, P., Gosselin, P., Pernet, P., Guillou, M., 2008. Assessment of seawater pollution by heavy metals in the neighborhood of Algiers: use of the sea urchin *Paracentrotus lividus*, as a bioindicator. *J. Mar. Sci.* 65, 32–139.
- Spooner, G., 1949. Observations of the absorption of radioactive strontium and yttrium by marine algae. *J. Mar. Biol. Assoc.* 28, 587–627.
- Stengel, D.B., Macken, A., Morrison, L., Morley, N., 2004. Zinc concentrations in marine macroalgae and a lichen from western Ireland in relation to phylogenetic grouping, habitat and morphology. *Mar. Pollut. Bull.* 48, 902–909.
- Sunda, W.G., Huntsman, S.A., 1998. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: phytoplankton as model systems. *Sci. Total Environ.* 219, 165–181.
- Villares, R., Puente, X., Carballeira, A., 2002. Seasonal variation and background levels of heavy metals in two green seaweeds. *Environ. Pollut.* 19, 79–90.
- Wang, W.X., Dei, R.C.H., 1999. Kinetic measurements of metal accumulation in two marine macroalgae. *Mar. Biol.* 135, 11–23.
- Zenk, M.H., 1996. Heavy metal detoxification in higher plants—a review. *Gene* 179, 21–30.