République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE MEDEA

Département de Génie des Procédés et Environnement

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée par Mr:

IMESSAOUDENE Djillali

En vue de l'obtention du titre de Docteur en Génie des Procédés

Etude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire

Soutenue devant le Jury composé de :

Mr. L. DEKAR	**Maître de Conférences A, Université Yahia FARES., Médéa**	**Président**
Mr. O. BOURAS	**Professeur, Université Saad DAHLAB., Blida**	**Examinateur**
Mr. S. BOUTAIBA	**Maître de Conférences A, Université Ziane ACHOUR., Djelfa**	**Examinateur**
Mr. S. HANINI	**Professeur, Université Yahia FARES., Médéa**	**Directeur de thèse**

2013/2014

Dédicace

*Je dédie cette thèse à mes défunts parents mère et père qu'**ALLAH** ait pitié de leurs âmes. A ma femme qui a partagé les moments de bonheur et chagrin, mes enfants, ma sœur et mes frères ainsi qu'à leurs familles.*

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Département de Chimie des Réacteurs au Centre de Recherche Nucléaire de Birine, en collaboration avec l'université Dr. Yahia Farés de Médéa.

Sous la direction de mon directeur de thèse : Monsieur **Salah HANINI**, Professeur à l'université Yahia Farés de Médéa. Sa disponibilité, son soutien et son exigence m'ont permis de progresser aussi bien professionnellement que personnellement.

Je suis sensible à l'honneur de Monsieur **L. DEKAR** Maître de Conférences A de l'université de Médéa pour avoir bien voulu présider le jury et de juger mon travail.

Je remercie Monsieur **Omar BOURAS** Professeur de l'université Saad Dahlab de Blida et Monsieur **Saad BOUTAIBA** Maître de Conférences A de l'université Ziane Achour de Djelfa pour avoir bien voulu examiner et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à *Mr.* **Mohamed Nadir BOUCHERIT**, Directeur de recherche au Centre de Recherche Nucléaire de Birine et à Mr **A. BOUZIDI.** Je tiens à leur témoigner toute ma gratitude pour leur aide pour achever ce travail dans les meilleures conditions.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mes collègues en particulier Mrs **Amzert Sidahmed , Arbaoui Fahd** et **Ararem Abderrahmane** pour leurs aides tout au long de ma formation. Sans oublié les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail Mesdemoiselles **Lamouri et Kaci Nabila et** Mrs. **A. Ouenzar** et **A. Malki** Ingénieurs au Centre de Recherche Nucléaire de Birine**.** Je voudrais également remercier Monsieur **M. Semine**, Directeur de la Division des Technologies Nucléaires pour l'aide et les moyens qu'il a bien voulu mettre à ma disposition.

Je remercie également Monsieur **A. Sari** pour sa sympathie, sa patience et sa contribution pour l'analyse de nos échantillons par DRX. Ainsi que les membres du Laboratoire d'Analyse par activation neutronique.

Que soient également remerciés Mr. **Ait Mohamed Sid, Dzanouni Abdelhamid** ainsi que Mrs. **A. Brahimi** et **F. Rebhi,** pour leur encouragement et leur sympathie.

Mes remerciements vont également à Mr. **A. Kerris** et Mr. **A. Benaaza**, respectivement Directeurs Général et Secrétaire Général du Centre de Recherche Nucléaire de Birine.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à finaliser ce travail.

ملخص : دراسة معالجة النفايات المائية للمنشآت النووية بالبيوامتزاز

تهدف الدراسة إلى البحث عن مواد مازه عضوية ج دية، حثالة القهوة (MC) والطحالب العنقودية (Caulerpa racemosa) (CR) ، لتثبت العناصر الأساسية المشعة (^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{60}Co). وأجري توصيف الخصائص الفيزيائية، الكيميائية و الخصائص في الوسط المائي.

نتائج دراسة ا لإمتزاز تظهر أن إزالة العناصر المدروسة سريعة .المردود المتحصل بدلالة الكتلة يبين أن زيادة كمية الكتلة الحيوية يؤدي إلى زيادة فعالية ا لإمتزاز. منحنيات دراسة تأثير درجة الحموضة تظهر قفزة معتبرة في أداء ا لإمتزاز في نطاق درجة الحموضة pH تمتد من3 إلى4 و بعده يستقر مردود استخلاص الملوثات . تأثير حجم جسيمات المواد المازة غير ملموس بالنسبة للأقطار اقل من 400 ملم ويصبح معتبرا بالنسبة للأقطار أكبر من400 ملم . سرعة التحريك لها تأثير كبير على نقل العناصر عند السرعات المنخفضة ، وتصبح غير مهمة في سرعات تحريك أعلى من 200 (دورة\دقيقة). أظهرت الدراسة أن الامتزاز يكون انتقائي بوجود الكتيونات وحيدة التكافؤ(Na^+, K^+ Cs^+) و أن التأثير السلبي للكتيونات المدروسة على مردود استخلاص يتبع الترتيب التالي : $Al^{3+} >>> Mg^{2+} \geq Ca^{2+} >> Na^+ \geq K^+$.

تمت دراسة أيسوثرم الإمتزاز وكشفت النتائج المتحصل عليها توافق جيد لنموذج Langmuir في حين أن القدرة القصوى للإمتزاز هي 5,38، 11,63، و69,01 ملغ/غ للأزواج MC/Co^{2+}، CR/Cs^+ وMC/Sr^{2+} ، على التوالي .النتائج التجريبية لحركية الإمتزاز استنسخت بشكل حسن من قبل معادلة شبه الدرجة الثانية التي تنبأت بكمية استخلاص عند التوازن مكافئة للقيم التجريبية . تحليل الحرارية بين أن تفاعلات ا لإمتزاز(بالنسبة للأزواج الثلاث المدروسة) تتأثر نوعا ما سلبا بدرجة الحرارة و سرى حسب تغير سلبي للطاقة الحرة والمحتوى الحراري مع تغير موجب ل(enthropie) و بطاقة تحفيزية ضعيفة.

الكلمات الرئيسية: السيزيوم، السترونتيوم، الكوبالت، حثالة القهوة ، (Caulerpa racemosa) ، ا لإمتزاز والنفايات السائلة المائية.

Résumé : Etude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire

L'objectif principal de l'étude s'inscrit dans le contexte de prospection de nouveaux biosorbants, la caulerpa racemosa (CR) et le marc de mafé (MC), pour la rétention des principaux radioéléments (^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{60}Co). Des caractérisations physico- chimiques et des propriétés en milieu aqueux ont été menées sur la CR et le MC.

Les taux de rétention obtenus en fonction des doses d'adsorbants montrent que l'augmentation de la quantité de biomasse mène à l'accroissement de l'efficacité de la biosorption. Les courbes de l'effet du pH présentent des sauts considérables des rendements de l'adsorption dans la gamme du pH s'étendant entre 3 et 4 suivis par de plateaux des rendements maximaux de biosorption. L'effet de la granulométrie est non significatif pour les diamètres inférieurs à 400 mm, et il est sensible pour diamètres supérieurs. La vitesse d'agitation a un effet important sur le transfert de masse aux vitesses basses, qui devient insignifiant aux vitesses d'agitation les plus élevées (≥ 200 t/min). La présence des Co-ions a montré que l'adsorption est sélective vis-à-vis des cations monovalents (Na^+, K^+ et Cs^+) et l'effet négatif des cations étudiés sur le rendement de rétention des systèmes examinés a suivi cet ordre de classement: $Al^{3+} >>> Mg^{2+} \geq Ca^{2+} >> Na^+ \geq K^+$.

Les isothermes d'adsorption ont été bien interprétées par le modèle de Langmuir alors que la capacité maximale de biosorption est de 5,38, 11,63 et 69,01 mg g^{-1} pour les systèmes MC/Co^{2+}, CR/Cs^+ et MC/Sr^{2+}, respectivement. Les résultats expérimentaux de la cinétique de biosorption ont été bien reproduits par l'équation de pseudo-second ordre prévoyant des quantités adsorbées à l'équilibre qui correspondent aux valeurs expérimentales. L'analyse thermodynamique a montré que les réactions de biosorption, pour les trois systèmes examinés, ont été peu défavorisées par la température et se déroulent avec des changements négatifs des énergies libres et des enthalpies accompagnées des changements positifs des entropies et de faibles valeurs d'énergies d'activation.

Mots clés : Césium, Strontium, Cobalt, Caulerpa racemosa, Marc de café, Biosorption, Effluents aqueux.

Abstract: Treatment study by biosorption of aqueous effluents in nuclear installation

The principal aim of the study is the prospection of new biosorbants, the caulerpa racemosa (CR) and the ground coffee (MC), for uptake of the most important radionuclides (^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{60}Co). Physicochemical characterization and properties in aqueous media have been conducted on the CR and MC.

Obtained yield versus adsorbent doses show that increasing in the biomass amount leads to the increased in biosorption efficiency. The curves of the effect pH study reveal considerable jumps of adsorption performance in the pH range extending from 3 to 4 and a recovery of the maximum yields. Particle size effect is not significant for diameters less than 400 mm and become sensitive to larger sizes. The stirring speed has a significant effect on the mass transfer at low speeds, which becomes insignificant at higher stirring speeds (≥ 200 rpm). A noted selectivity was observed toward radio-elements in the case of monovalent cations (Na^+, K^+ and Cs^+) and the negative effect of cations studied on the uptake yields followed this order : $Al^{3+} >>> Mg^{2+} \geq Ca^{2+} >> Na^+ \geq K^+$.

The adsorption isotherms have been well interpreted by the Langmuir model where the maximum biosorption capacity is 5.38, 11.63 and 69.01 mg g^{-1} for MC/Co^{2+}, CR/Cs^+ and MC/Sr^{2+} systems, respectively. The experimental results of the biosorption kinetics were reproduced better by the equation of pseudo-second order where the predicted amounts adsorbed at equilibrium correspond to the experimental values. Thermodynamic analysis showed that the biosorption reactions for the three systems examined were somewhat disadvantaged by temperature and occur with negative changes in free energies and enthalpies accompanied by positive changes in entropy and low values of activation energies.

Keywords: Cesium, Strontium, Cobalt, Caulerpa racemosa, ground coffee, Biosorption, Aqueous effluents.

TABLE DE MATIERES

DEDICACE I
REMERCIEMENTS II
TABLE DE MATIERES V
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS VII
LISTE DES TABLEAUX XII
LISTE DES FIGURES XIII

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I GENERALITES 4

Introduction 5
I-1 Les radioéléments dans les effluents aqueux 5
I-1.1 Césium 6
I-1.2 Strontium 7
I-1.3 Cobalt 9
I-2 Traitement des effluents radioactifs aqueux 10
I-3 La Biosorption 11
I-3.1 Propriétés des biosorbants 12
I-3.2 Facteurs affectant la biosorption 15
I-3.2.1 Concentration de biomasse 15
I-3.2.2 Le pH 16
I-3.2.3 La température 17
I-3.2.4 Compétitivité d'adsorption 17
I-3.2.5 La granulométrie 18
I-3.2.6 La vitesse d'agitation 18
I-3.2.7 Concentration initiale 18
I-3.2.8 Temps de contact 18
I-3.3 Cinétique de la biosorption 19
I-3.3.1 Transfert externe 20
I-3.3.2 Transfert intra-particulaire 21
I-3.3.3 Réaction de surface 21
I-3.4 Isotherme d'adsorption 22
I-3.4.1 Modèle de Langmuir 22
I-3.4.2 Modèle de Freundlich 23
I-3.4.3 Modèle d'Elovich 23
I-3.4.4 Modèle de Temkin 23
I-3.4.5 Modèle du B. E. T (Brunauer, Emmet et Teller) 24
Conclusion 25

CHAPITRE II SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 26

Introduction 27
II-1 Caulerpa racemosa 27
II-1.1 Description de la Caulerpa racemosa 27
II-1.2 Impacts de l'expansion des espèces de caulerpa racemosa 30
II-2 Le marc de café 32
II-3 Revue bibliographique sur les travaux de biosorption réalisés 33
Conclusion 40

CHAPITRE III MATERIELS ET METHODES 42

III. 1 Obtention et préparation des biosorbants 43
III. 1.1 Préparation des biosorbants des tentatives préliminaires 45
III. 1.2 Obtention et préparation du marc de café 45

III. 1.3 Obtention et préparation de la caulerpa racemosa....46
III. 2 Caractérisation des biosorbants....47
III. 2.1 Caractérisation Physique des biosorbants....47
III-2.1.1 Humidité....47
III-2.1.2 Matière volatile et teneur en cendres....47
III-2.1.3 Porosité....48
III-2.1.4 Densité apparente....48
III-2.1.5 Densité réelle....48
III-2.1.6 Microscopie électronique à balayage....49
III. 2.2 Caractérisation chimique des biosorbants....50
III.2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)....50
III.2.2.2 Analyse par activation neutronique (AAN)....50
III.2.2.3 Analyse par fluorescence X....52
III.2.2.4 Détermination des fonctions de surface : méthode de Boehm....53
III.2.2.4 Analyse par spectroscopie infrarouge....54
III. 2.3 Propriétés en milieu aqueux....54
III. 2.3.1 Capacité de rétention d'eau (CRE)....54
III. 2.3.2 Gonflement....55
III. 2.3.3 Détermination de pH_{pzc}....55
III. 2.3.4 pH d'équilibre....55
III. 3 Préparation des solutions....56
III. 4 Protocole opératoire de l'étude d'adsorption en batch....56
III. 4.1 Evaluation de la biosorption en fonction des paramètres qui l'affectent....57
III. 4.1.1 Influence du temps de contact et de la masse du biosorbant....58
III. 4.1.2 Effet du pH initial de la solution et de la masse du biosorbant....59
III. 4.1.3 Effet de la granulométrie....59
III. 4.1.4 Vitesse d'agitation....59
III. 4.1.5 Influence de la température....59
III. 4.1.6 Influence de l'ion compétiteur....60
III. 4.2 Cinétique de la biosorption....60
III. 4.3 Isothermes d'adsorption....60
III. 4.5 Etude thermodynamique....60

CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSION....61

Introduction....62
IV-1 Essais préliminaires....62
IV.2 Caractérisation....64
IV. 2.1 Caractérisation physique des biosorbants....64
IV.2.1.1 Humidité....65
IV.2.1.2 Matière volatile et teneur en cendres....65
IV.2.1.3 Porosité....66
IV.2.1.4 Densité apparente....66
IV.2.1.5 Densité réelle....66
IV.2.1.6 Analyse texturale par la microscopie électronique à balayage (MEB)....66
IV. 2. 2 Caractérisation chimique des biosorbants....69
IV. 2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)....69
IV.2.2.2 Analyse élémentaire par activation neutronique....71
IV.2.2.3 Analyse par fluorescence X (XRF)....74
IV.2.2.4 Détermination des fonctions de surface par la méthode de Boehm.....74
IV.2.2.6 Analyse par spectroscopie infrarouge....75
IV.2.3 Propriétés en milieu aqueux....78
IV.2.3.1 Capacité de rétention d'eau....78
IV.2.3.2 Gonflement....79
IV.2.3.3 Détermination de pHpzc....79

IV.2.3.4 pH d'équilibre 80
IV. 3 Etude de la biosorption en batch 81
IV. 3.1 Evaluation de la biosorption en fonction des paramètres qui l'affectent 81
IV. 3.1.1 Influence du temps de contact et de la masse biosorbant 81
IV. 3.1.2 Effet du pH initial de la solution et de la masse du biosorbant 84
IV. 3.1.3 Effet de la granulométrie 86
IV. 3.1.4 Effet de la vitesse d'agitation 87
IV. 3.1.5 Influence de la température 90
IV. 3.1.6 Influence de l'ion compétiteur 91
IV. 3.2 Isothermes d'adsorption 93
IV. 4 Etude des mécanismes de biosorption : Etudes des équilibres, de la cinétique et de la thermodynamique 95
IV. 4.1 Modélisation des isothermes d'adsorption 95
IV. 4.2 Modélisation et analyse cinétique 102
IV.4.2.1 Modélisation de la cinétique de la biosorption 102
IV.4.2.2 Energie d'activation 114
IV. 5 Etude thermodynamique 119
Conclusion 121

CONCLUSION GENERALE 123

REFERENCES 128

Annexes 139
Annexe : Liste des travaux et activités de recherches 139

Liste des symboles et abréviations

a : Aire de l'interface solide/liquide, (m^2)

a_{Te} : Constante de l'isotherme de Temkin, ($l\ g^{-1}$),

b_T : Constante de Temkin, ($J\ mol^{-1}$),

C_0 : Concentration initiale d'adsorbat, ($mg\ l^{-1}$)

C_e : Concentration en adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre, ($mg\ l^{-1}$)

D_{app} : Densité apparente,

D_r : Densité réelle,

Gonf : Le gonflement, (%)

H_r : taux d'humidité résiduelle, (%)

K_b : Constante exprimant l'énergie de l'interaction avec la surface

k_f : Coefficient de transfert externe, ($m\ min^{-1}$)

k_p: Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire, ($mg\ g^{-1}\ min^{1/2}$).

k_1 : Constante cinétique de la réaction chimique, (min^{-1})

k_2 : Constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption, ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)

K_F : Coefficient de l'isotherme de Freundlich, ($mg^{(1-n)}\ l^n\ g^{-1}$)

K_L : Coefficient global de transfert de masse en phase liquide, ($m\ min^{-1}$)

m : Masse d'adsorbant, (g)

m_h : Masse de biosorbant humide, (g)

m_1 : masse constante de l'échantillon après séchage à 40°C, (g)

m_2 : masse constante de l'échantillon après séchage à 105°C, (g)

m_3 : masse constante de l'échantillon après calcination à 600°C, (g)

m_4 : masse totale de la biomasse et de l'éprouvette, (g)

m_5 : masse totale de la biomasse, l'éprouvette et du méthanol (g)

m_e : Masse de l'élément dans l'échantillon analysé (g).

m_s : Masse de l'élément dans le standard (g).

n : le coefficient de Freundlich, (adimensionnel).

N_e : Comptage de l'élément dans l'échantillon analysé.

N_s : Comptage de l'élément dans le standard.

P_1 : poids du méthanol à ajouter à m_2 pour remplir l'éprouvette, (g).

P_2 : poids du méthanol remplissant l'éprouvette vide, (g).

Q : Energie d'adsorption, (J mol^{-1})

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre, (mg g^{-1})

q_m : Capacité maximale d'adsorption, (mg g^{-1})

q_t : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t, (mg g^{-1})

R : Constante des gaz parfait : 8.314 (J mol^{-1} K^{-1}),

R_L : constante adimensionnelle ou paramètre d'équilibre,

T : Température, (K)

t : Temps de la réaction, (min)

T_{mv} : Taux des matières volatiles, (%)

T_c : Taux de cendre, (%)

V : Volume de solution, (l)

V_1 : Volume du vide, (ml)

V_2 : Volume total de la biomasse et du méthanol, (ml)

V_T : Volume de la biomasse, (ml)

V_h : Volume de l'échantillon hydraté (ml)

Lettres grecques

Δ : Différence

α : Rayonnement α (noyau d'Hélium)

β : Rayonnement β

γ : Rayonnement γ

ρ : Masse volumique de l'eau, (1g cm^{-3})

ρ_m : Masse volumique du méthanol, (g cm^{-3})

ϕ : Diamètre des grains

ξ : Porosité de la biomasse.

Abréviations

AIEA	Agence Internationale d'Energie Atomique.
CE	Capture électronique
CR	Caulerpa Racemosa
CRE	La Capacité de Rétention d'Eau, (%)
CRNB	Centre de Recherche Nucléaire de Birine
CR/Cs^+	Système (couple) de biosorption du Cs^+ sur la caulerpa racemosa

DRX	Diffraction des Rayons X
FTIR	Infrarouge à Transformée de Fourier
MC	Marc de Café
MC/Sr^{2+}	Système (couple) de biosorption du Sr^{2+} sur le marc de café
MC/Co^{2+}	Système (couple) de biosorption du Sr^{2+} sur le marc de café
MEB	Microscope Electronique à Balayage
OIC	Organisation Internationale du Café
pH	Potentiel d'Hydrogène
pH_{pzc}	pH à charge nulle
pKa	Constante d'acidité
XRF	Fluorescence de Rayon X

Liste des tableaux

Chapitre I. Généralités

Tableau I- 1 : Isotopes de césium avec leurs propriétés radioactives (Métivier et Lorthioir , 2000). 7
Tableau I- 2 : Isotopes du strontium et propriétés radioactives (Roussel-Debet, 2005)..... 8
Tableau I- 3 : Isotopes du cobalt et propriétés radioactives (ICRP, 1983).....10
Tableau I- 4: Composition élémentaire de quelque biosorbants. 13
Tableau I- 5 : Groupements fonctionnels de surface de quelques biosorbants (mmol g^{-1}). 14
Tableau I- 6 : Valeurs de pHpzc de certains biosorbants. 15

CHAPITRE III : Matériels et méthodes

Tableau III- 1 : Caractéristiques de l'eau de robinet utilisée pour le rinçage et la préparation du café. 46

CHAPITRE IV : Résultats et discussion

Tableau IV- 1 : Concentrations des filtrats et rendements de fixation du Cs^{+} par quelques biomasses. 63
Tableau IV- 2 : Concentrations résiduelles et rendements de fixation du Co^{2+} sur quelques déchets. 64
Tableau IV- 3 : Concentrations résiduelles et rendements de fixation du Sr^{2+} sur des biomasses. 64
Tableau IV- 4 : Propriétés physiques du MC et de la CR. 65
Tableau IV- 5 : Les angles de diffractions des éléments chimiques probables analysés en MC.....69
Tableau IV- 6 : Les angles de diffractions des éléments chimiques probables analysés en CR. 70
Tableau IV- 7 : Analyse multi élémentaire par Activation Neutronique (AAN) du MC et du CR. 72
Tableau IV- 8 : pourcentage d'oxygène et du soufre dans le MC et la CR. 74
Tableau IV- 9: Les groupements fonctionnels dans le MC et CR. 74
Tableau IV- 10 : Bandes caractéristiques du marc du café avant et après biosorption du strontium. 76
Tableau IV- 11: Bandes caractéristiques du marc du café avant et après biosorption du cobalt.....76
Tableau IV- 12 : Bandes caractéristiques de la CR avant et après biosorption du césium.....77
Tableau IV- 13 : Le rendement de rétention des éléments étudiés sur le MC et la CR. 82
Tableau IV- 14 : Paramètre d'équilibre R_L.....95
Tableau IV- 15 : Paramètres des modèles des isothermes. 97
Tableau IV- 16 : Biosorption des ions de Sr^{2+} par de différents biosorbants non traités. 98
Tableau IV- 17 : Biosorption des ions de Co^{2+} par de différents biosorbants non traités. 99
Tableau IV- 18 : Biosorption des ions de Cs^{+} par de différents biosorbants. 99
Tableau IV- 19 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption de Sr^{2+} par MC. 104
Tableau IV- 20 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption de Co^{2+} sur MC. 105
Tableau IV- 21 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption de Cs^{+} sur CR 106
Tableau IV- 22 : Energie d'activation. 118
Tableau IV- 23 : Paramètres thermodynamiques de la biosorption du strontium par le MC. 120
Tableau IV- 24 : Paramètres thermodynamiques de la biosorption du Césium par la CR. 120
Tableau IV- 25 : Paramètres thermodynamiques de la biosorption du Cobalt par le MC. 121

Liste des figures

CHAPITRE I. Généralités

Figure I- 1 : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide (Farah, 2013).....20
Figure I- 2 : Schéma du modèle multicouche.....24

CHAPITRE II : Synthèse bibliographique

Figure II- 1 : Photo montrant une colonie de *caulerpa racemosa* dans son milieu naturel. Capturée par Mr. R. Boukourtt. 28
Figure II- 2 : Carte de la distribution de Caulerpa racemosa en Méditerranée et atlantique nord (iles Canaries) le point rouge représente la première signalisation (Kein et Verlaque, 2008). 29
Figure II- 3 : Endroit envahit par la Caulerpa racemosa en Algérie (Benabdellah et al., 2010). 29
Figure II- 4 : Thalle de Caulerpa racemosa (Klein et Verlaque, 2008). 30
Figure II- 5 : Photo numérique montrant l'incidence de l'invasion de la caulerpa racemosa sur les communautés de macroalgues (Klein, 2008). 31
Figure II- 6 : Photo numérique montrant une colonies du corail envahies et étouffées par la caulerpa racemosa (Piazzi et al., 2001).....31
Figure II- 7 : Photos numériques montrant le marc de café. 32

CHAPITRE III : Matériels et méthodes

Figure III- 1 : Schéma de préparation et de conditionnement des biomasses. 44
Figure III- 2 : Photo numérique des poudres du MC et de la CR préparées.....47
Figure III- 3 : Microscope électronique à balayage Phillips XL30 ESEM. 49
Figure III- 4 : Diffractomètre Phillips PW 1710. 50
Figure III- 5 : Réaction de capture radiative. 51
Figure III- 6 : Chaine de spectrométrie gamma.....52
Figure III- 7 : Dispositif de préparation et d'analyse par fluorescence X. 53
Figure III- 8 : Spectrophotomètre infra rouge (Thermo-Nicolet, Etats-Unis). 54
Figure III- 9 : Procédure des expériences de biosorption en batch. 57

CHAPITRE IV : Résultats et discussion

Figure IV- 1 : Images de MEB du marc de café à deux résolutions différentes.....67
Figure IV- 2 : Images de MEB de la caulerpa racemosa à deux résolutions différentes.....68
Figure IV- 3 : Spectre DRX de la poudre du MC.....70
Figure IV- 4 : Spectre DRX de la poudre de CR.....71
Figure IV- 5 : Comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs certifiées du standard GSV4. 73
Figure IV- 6 : Comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs certifiées du standard LICHEN.....73
Figure IV- 7 : Spectre IR du CR avant et après la biosorption du Cs^{+}. 77
Figure IV- 8 : Spectre IR du MC avant et après la biosorption du Co^{2+} et Sr^{2+}. 78
Figure IV- 9 : Détermination du pHpzc. 79
Figure IV- 10 : Détermination du pH d'équilibre. 80
Figure IV- 11 : Effet du temps de contact et de la masse du MC sur la biosorption du Sr^{2+}.....82
Figure IV- 12 : Effet du temps de contact et de la masse du MC sur la biosorption du Co^{2+}. 83

Figure IV- 13 : Effet du temps de contact et de la masse de la CR sur la biosorption du Cs^{+}. 83
Figure IV- 14 : Effet du pH et de la masse du MC sur la biosorption du Sr^{2+}. 84
Figure IV- 15 : Effet du pH et de la masse du MC sur la biosorption du Co^{2+}. 85
Figure IV- 16 : Effet du pH et de la masse de la CR sur la biosorption du Cs^{+}. 86
Figure IV- 17 : Effet de la granulométrie sur la biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC.....87
Figure IV- 18 : Photos de la poudre de la caulerpa racemosa. 87
Figure IV- 19 : Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption du Sr^{2+} par Le MC.....88
Figure IV- 20 : Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption du Co^{2+} par Le MC. 89
Figure IV- 21 : Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption du Cs^{+} par CR. 89
Figure IV- 22 : Effet de la température sur la biosorption. 90
Figure IV- 23 : Effet de la présence des co-ions sur la biosorption du Sr^{2+} par le MC. 91
Figure IV- 24 : Effet de la présence des co- ions sur la biosorption du Co^{2+} par le MC. 92
Figure IV- 25 : Effet de la présence des co- ions sur la biosorption du Cs^{+} sur la CR. 93
Figure IV- 26 : Isotherme de biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC. 94
Figure IV- 27 : Isotherme de Langmuir de la biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC. 99
Figure IV- 28 : Isotherme de Freundlich de la biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC.....100
Figure IV- 29 : Courbe de R_L de la biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC. 100
Figure IV- 30 : Isotherme d'Elovich de la biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC. 101
Figure IV- 31 : Isotherme de Temkin de la biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC. 101
Figure IV- 32 : Isotherme de BET de la biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC...102
Figure IV- 33 : Modèle linéaire du pseudo-premier ordre de la biosorption du Co^{2+} par le MC. 108
Figure IV- 34 : Modèle linéaire du pseudo-premier ordre de la biosorption du Sr^{2+} par le MC. 109
Figure IV- 35 : Modèle linéaire du pseudo-premier ordre de la biosorption du Cs^{+} sur la CR. 109
Figure IV- 36 : Modèle linéaire du pseudo-second ordre de la biosorption du Cs^{+} par la CR. 110
Figure IV- 37 : Modèle linéaire du pseudo-second ordre de la biosorption du Co^{2+} sur le MC.....110
Figure IV- 38 : Modèle linéaire du pseudo-second ordre de la biosorption du Sr^{2+} par le MC. 111
Figure IV- 39 : Modèle de diffusion dans le film liquide de la biosorption du Cs^{+} par la CR. 111
Figure IV- 40 : Modèle de diffusion dans le film liquide de la biosorption du Co^{2+} sur le MC.....112
Figure IV- 41 : Modèle de diffusion dans le film liquide de la biosorption du Sr^{2+} sur le MC.....112
Figure IV- 42 : Modèle de la diffusion intra particulaire de la biosorption du Co^{2+} par le MC. 113
Figure IV- 43 : Modèle de la diffusion intra particulaire de la biosorption du Sr^{2+} par le MC. 113
Figure IV- 44 : Modèle de la diffusion intra particulaire de la biosorption du Cs par la CR. 114
Figure IV- 45 : Effet de la température sur la cinétique de la rétention du Sr^{2+} par le MC. 115
Figure IV- 46 : Effet de la température sur la cinétique de la rétention du césium par la CR.....115
Figure IV- 47 : Effet de la température sur la cinétique de la rétention du Co^{2+} sur le MC. 116
Figure IV- 48 : Modélisation de la cinétique en fonction de la température de la rétention du Co^{2+} par le MC.....116
Figure IV- 49 : Modélisation de la cinétique en fonction de la température de la rétention du Cs^{+} par la CR.....117
Figure IV- 50 : Modélisation de la cinétique en fonction de la température de la rétention du Sr^{2+} par la MC.....117
Figure IV- 51 : Variation des constantes de cinétique en fonction de la température. 118
Figure IV- 52 : Courbe $Ln(K_d)= f (1/T)$. 120

Introduction Générale

L'accroissement mondial de la population, le développement technologique, l'amélioration du niveau de vie et la concurrence industrielle font augmenter l'intérêt des techniques nucléaires à se développer pour répondre aux besoins énergétiques croissants et de présenter des bienfaits dans plusieurs secteurs à savoir : les hôpitaux, les universités, l'agronomie et les industries non nucléaires. Ces secteurs génèrent des effluents contaminés et obéissent aux réglementations en vigueurs propres aux déchets radioactifs émettant des rayonnements et présentant de ce fait un risque spécifique pour la santé de l'homme et de l'environnement.

Les conventions et les groupes d'experts internationaux ainsi que les politiques incitent à optimiser encore les rejets d'effluents radioactifs. A cet effet les actions engagées depuis 1980 visent à diminuer encore plus les rejets d'effluents radioactifs des centrales nucléaires et à les réduire jusqu'à un niveau aussi faible que raisonnablement possible (Mansire, 2005). Ainsi, il convient donc de les gérer avec des précautions particulières, depuis leur production jusqu'à leur destination définitive.

L'industrie nucléaire produit de grandes quantités d'effluents radioactifs de sources et de compositions très différentes. Parmi ceux-ci les effluents radioactifs aqueux qui font l'objet d'un suivi obligatoire. Ils sont collectés, triés, traités adéquatement selon leur composition chimique et rejetés dans l'environnement. Aussi, de grands volumes de radiotoxique sont produits par les laboratoires radiochimiques. Le strontium, le césium et le cobalt sont des produits de fission nucléaire important, contenus dans les effluents de déchets radioactifs liquides. La présence de ces derniers, même à de basses concentrations, dans les effluents aqueux représente un souci sérieux, car ils constituent une menace radiologique de bio-toxicité à la matière organique due à leurs longues périodes de demi-vie et à leurs grandes solubilités dans les systèmes aqueux (Krishna et al., 2004). En plus, la récupération de ces radioéléments vise une utilité possible comme source de chaleur et d'irradiation. Par conséquent, leur séparation et leur récupération des effluents aqueux présente une issue significative et a tiré une attention particulière des chercheurs (Krishna et al., 2004 ; Parab et Sudersanan, 2010).

Différentes méthodes physico-chimiques peuvent être utilisées pour décontaminer ces effluents, notamment l'extraction par solvant, la séparation membranaire, l'évaporation et l'échange ionique mais ces dernières sont incapables d'enlever des traces de métaux et de radionucléides de grands volumes d'eau et parfois elles ne sont pas technologiquement applicables ou économiquement bonnes (Marešová et al., 2011). Il est donc souvent nécessaire de faire appel à

d'autres techniques de traitement en utilisant des particules solides adsorbants qui sont les plus simples à mettre en place et les plus robustes. Pour trouver un substituant au charbon actif en raison de son cout élevé qui est l'adsorbant le plus utilisé généralement, beaucoup de chercheurs se sont concentrés sur la sorption du Sr^{2+} sur la kaolinite et montmorillonite, colloïde de silice, … (Guan et al., 2011). De plus, parmi les principaux inconvénients rencontrés lors des études menées par plusieurs chercheurs sur la sorption du Sr^{2+} par des argiles et des échangeurs synthétiques organiques est leur inaptitude aux concentrations élevées de sodium et à pH élevé (Ngwenya et Chirwa, 2010).

Ainsi plusieurs chercheurs se sont orientés pour étudier les adsorbants d'origines organiques de toute sorte pour éliminer les radioéléments: les algues marines (Vijayaraghavan et al., 2006), les bactéries (Ngwenya et Chirwa, 2010), la bouse des vaches (Barot et Bagla, 2012), déchets du bois (Chakravarty et al., 2012), La lavure (Chen et Wang, 2008), déchets de thé (Ding et al., 2012), Les arêtes des poissons (Park et al., 2007), Gel extrait de micro-algue (Inoue et al., 2014)… . Les biosorbants chargés en radioéléments peuvent subir par la suite un traitement par incinération et ce ne sont que leurs constituants minéraux non volatils qui restent à gérer. Une fois la partie organique du déchet brûlé, il ne reste plus qu'une partie minérale minime (quelques %) de la masse initiale à vitrifier, par exemple, ce qui permet d'atteindre des facteurs de réduction volumique très élevés même s'il est souvent utile d'adjoindre une certaine quantité de verre primaire pour obtenir une composition finale préalablement sélectionnée (Barthelemy, 2003).

L'objectif principal de cette présente étude s'inscrit dans le contexte de prospection ou d'élaboration de nouveaux adsorbants des principaux radioéléments (^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{60}Co); sources de radioactivité des rejets aqueux. Par ailleurs, le deuxième objectif est de valoriser les déchets ménagers, industriels et de trouver un usage alternatif des biomasses invasives après éradication pour le traitement de ces rejets. Ces biosorbants doivent répondre aux critères de choix d'un adsorbant potentiel qui sont souvent: prix, disponibilité de matière première et son utilisation facile (AL-Ghezawi et al., 2010). Pour cette étude, le choix est porté sur l'utilisation du marc de café et de l'algue verte « la caulerpa racemosa », comme supports biosorbants, qui représentent, en ce moment, deux sources de pollutions biologiques.

Le MC est un biosorbant potentiel et répond aux critères de sélection: il est produit en grande quantité telle que l'organisation internationale du café (OIC) a estimé que la production du café mondiale, durant la campagne 2012/13, s'est élevée à 145,2 millions de sacs de 60 kg. Il est un déchet produit aussi bien à l'échelle domestique qu'industrielle. Sa gestion représente ainsi un défi

majeur notamment pour les entreprises. Donc, il serait utile d'ajouter une valeur à cette perte inutilisée et pour diminuer ses incidences sur l'environnement (Lecasble, 2012). D'ailleurs il peut être employé en colonnes vu sa forme adéquate permettant la percolation facile des solutions à décontaminer à travers un lit de MC.

Egalement, la caulerpa racemosa peut jouer un rôle principal dans la décontamination des rejets radioactifs due à sa capacité élevée de rétention, son coût bas, sa disponibilité sur des surfaces relativement élevées et de sa fixation très rapide de certains polluants (les métaux lourds et une partie de colorants) (Bursali et al., 2009). D'ailleurs l'utilisation de cette matière dans la décontamination des eaux usées peut être une issue alternative de la biomasse et pour sa valorisation après son déracinement (Bursali et al., 2009; Bekçi et al., 2009). Puisque, cette espèce marine est à l'heure actuelle une raison de pollution biologique presque dans tous les pays de la Méditerranée y compris l'Algérie (Benabdellah et al., 2010). Son caractère envahissant pourrait en fait masquer plusieurs espèces distinctes engendrant en conséquence des impacts négatifs, environnemental, sociaux économiques et culturel (Relini et al., 2001).

Cette thèse est composée de quatre chapitres. Le premier présente les généralités relatives aux radioéléments, traitements des effluents aqueux radioactifs et aux phénomènes de biosorption en phase aqueuse. Le second chapitre présente une étude bibliographique sur les biosorbants utilisés dans cette étude et notamment sur les travaux réalisés sur la biosorption du Cs^{+}, Sr^{2+} et le Co^{2+}. Le troisième chapitre regroupe les protocoles d'obtention et de préparation des matériaux, des différentes méthodes de caractérisation physique, chimique et des propriétés en milieux aqueux. Ainsi que la présentation des procédures expérimentales utilisées pour l'étude de biosorption du césium, strontium et du cobalt par les biosorbants. Egalement le quatrième chapitre regroupe et discute les différents résultats obtenus sur la caractérisation des supports et sur l'étude de rétention du césium par la caulerpa racemosa et du strontium et du cobalt par le marc de café. Ceci afin d'examiner les propriétés adsorptives de ces biosorbants ainsi que les facteurs importants influençant la biosorption. Ce dernier chapitre se termine par l'étude des mécanismes de biosorption à travers les études de la cinétique, des équilibres et de la thermodynamique.

Chapitre I

Généralités

Introduction

Les effluents liquides radioactifs générés par les installations nucléaires sont de sources différentes et de compositions très complexes : grande variabilité du pH et de la force ionique. La composition de ces effluents est spécifique du type de l'installation et des activités qui y sont menées. Il n'existe donc pas de liste universelle caractérisant les effluents radioactifs en général. En conséquence, il est difficile de trouver une technique assez robuste et utilisable à l'échelle industrielle pour pouvoir traiter les divers effluents. Certains procédés conventionnels utilisés jusqu'à présent sont parfois inefficaces, coûteux ou peuvent engendrer des difficultés relatives aux sorts des déchets secondaires reproduits. Ce qui a aidé à l'émergence de l'utilisation des matériaux organiques comme biosorbants pour la décontamination des solutions aqueuses (Marešová et al., 2011 ; Zhu et al. 2014). Ces matériaux sont des substances polymériques complexes et portantes de différents groupements chimiquement actifs entre autres les hydroxyles, carbonyles et les carboxyles. Aussi ils possèdent des caractéristiques importantes intrinsèques : structurales, de compositions et relative à leurs conduites en solution. La mise en œuvre de cette technique dépend de plusieurs paramètres environnementaux, type du biosorbant, des facteurs d'opération et de mise en contact.

Pour évaluer la faisabilité et l'efficacité de la biosorption il est essentiel de prédire les performances de la biosorption. Par conséquent il est indispensable de développer des modèles mathématiques appropriés de l'équilibre et de la cinétique de biosorption qui sont des prés requis à tout travail de conception.

I-1 Les radioéléments dans les effluents aqueux

L'exposition à la radioactivité peut endommager gravement les organismes vivants par deux manières : La premières est causée par l'exposition aux rayonnements ionisants provenant d'une source externe surtout aux plus pénétrants (β, γ) ; La deuxième parvient par le contact direct sur la peau ou par contamination interne (particulièrement par inhalation ou ingestion des émetteurs α).

L'impact potentiel de la radioactivité pour l'environnement, fait que ses sources sont sans conteste les plus étudiées et surveillés, et particulièrement les déchets générés par les industries nucléaires et les autres domaines d'applications de la radioactivité. Ces déchets sont distingués notamment par leurs natures et l'intensité de leurs radioactivités, leurs durées de vie, ou encore leurs spécificités physico-chimiques. Chaque catégorie bénéficie d'un traitement spécifique pour

qu'à la fin stocké en surface, enrobé dans différents liants ou pour les plus nocifs - comme les produits de fission- conditionnés dans une matrice vitreuse.

Les principaux radioéléments présents dans les effluents radioactifs sont : le plutonium (^{238}Pu, ^{239}Pu, ^{240}Pu), l'américium (^{241}Am), le neptunium (^{237}Np), l'uranium (^{238}U), le ruthénium (^{106}Ru), le césium (^{134}Cs, ^{137}Cs), le strontium (^{89}Sr, ^{90}Sr) et le cobalt (^{60}Co). Lors de l'étape de traitement, le césium 137 et le strontium 90 sont plus spécialement ciblés car ils sont abondants dans le combustible irradié (et donc dans les effluents) et leur période, d'environ 30 ans, les rend particulièrement radiotoxiques (Pacary, 2008). Egalement, le cobalt est un produit relativement abondant dans les réacteurs nucléaires et il constitue une source de radioactivité des déchets dans d'autres applications avec une période d'environ 10 ans. (Bhatti et al., 2013).

I-1.1 Césium

Le césium fait partie des éléments de la première colonne du tableau périodique. Chimiquement, il présente un seul degré d'oxydation correspondant à l'espèce ionique Cs^+. Sa forme stable existe en traces dans toutes les espèces animales et végétales. Il est présent dans l'eau de mer à raison de 0,5 µg l^{-1}, et les végétaux contiennent en moyenne 0,2 µg g^{-1} d'extrait sec. Sa teneur est comprise entre 0,2 et 0,5 g kg^{-1} de terre sèche, elle peut atteindre exceptionnellement 15 à 25mg par kg pour les terres reposant sur un sol granitique (Robeau et al. 2000).

Le césium possède 31 isotopes, dont la masse varie entre 114 et 145. Ils sont tous radioactifs excepté un seul stable, l'isotope 133. La réaction nucléaire de fission de l'uranium 235 dans un réacteur donne lieu à de nombreux produits de fission ; les plus abondants ont des masses comprises entre 85 et 105 d'une part et 130 et 150 d'autre part. Les isotopes radioactifs du césium formés dans le combustible sont de deux sortes : soit des produits de fission (^{137}Cs, ^{138}Cs, ^{136}Cs), soit de capture neutronique sur le ^{133}Cs stable (^{134}Cs). La période de décroissance radioactive est supérieure à l'année uniquement pour les isotopes 134 (2,2 ans), 135 ($2{,}9.10^6$ ans) et 137 (30,2 ans). Lors du retraitement du combustible irradié, les quantités de ^{137}Cs extraites avec les autres produits de fission sont considérables. Rien qu'en 1999, les rejets de ^{137}Cs de l'usine de retraitement du combustible de la Hague s'élevaient à 1,3 TBq et ceux de Sellafield à 7,9 TBq, en quasi-totalité sous forme liquide (Bouzidi, 2012). Quelques isotopes de césium avec leurs propriétés radioactives sont regroupés dans le Tableau I- 1.

Les sels de césium sont chimiquement peu toxiques mais la toxicité radioactive est en revanche élevée. Quoi que ce soit, l'exposition au césium radioactif, externe ou interne, est extrêmement dangereuse et affecte à priori tous les êtres vivants (végétaux, animaux, hommes). Du

fait que les rayonnements ionisants ayant suffisamment d'énergie peuvent arracher des électrons aux atomes de la matière qu'ils rencontrent, ils agissent sur les constituants des cellules vivantes, ils peuvent altérer les structures moléculaires ainsi ils détruisent ou modifient les cellules. Le césium (Cs) est chimiquement semblable au sodium et au potassium ; il a une grande possibilité pour entrer dans de divers environnements. Il est facilement assimilé par les organismes terrestres et aquatiques (Awual et al., 2014). Il suit les mêmes voies métaboliques. Une fois ingéré, et comme il s'agit d'un élément très transférable, il franchit facilement la barrière intestinale. Après absorption, il passe facilement du sang vers le liquide extracellulaire. En cas d'inhalation, l'absorption du césium soluble au niveau pulmonaire vers les fluides corporels est très rapide et complète. Une fois dans le sang, le césium est capté par les tissus, non pas directement à partir du sang, mais à partir du liquide extracellulaire entourant les cellules des tissus (Ararem, 2013).

Tableau I- 1 : Isotopes de césium avec leurs propriétés radioactives (Métivier et Lorthioir , 2000).

Isotope	Période ($t_{1/2}$)	Type de désintégration
119	38 s	β^+,CE,γ
125	45 min	CE (61%), β^+ (39%)
129	31h	CE,γ
131	9,7j	CE,γ
132	6,4 j	CE (96,5%), β^-(2%), β^+ (1,5%)
133	Stable	
134	2,2 ans	β^-, γ
135	2,9 10^6 ans	β^-, γ
136	13,2 j	β^-, γ
137	30,2 ans	β^-, γ
139	9,3 min	β^-, γ
140	1,06 min	β^-, γ
143	1,78 s	β^-, γ
146	0,34 s	β^-, γ

CE : Capture Electronique.

I-1.2 Strontium

Le strontium appartient à la famille des alcalino-terreux dont les propriétés physicochimiques sont intermédiaires entre celles du calcium et celles du baryum. Les sels de strontium sont très solubles, notamment ceux de chlorure et de nitrate (Lide, 1999). Il possède quatre isotopes stables

(88, 86, 87 et 84) et il compte 16 radio-isotopes connus dont les plus importants sont les isotopes 85, 89 et 90 ayant les propriétés radioactives montrées sur le Tableau I- 2. Le métabolisme du strontium, dans les organismes animaux et le corps humain, est étroitement lié à celui du calcium. Il se fixe préférentiellement dans les os. En effet, dans le corps humain, le strontium est localisé au niveau de l'os (36 à 140 mg l^{-1}) et, dans une moindre mesure, dans les muscles (0,12 à 0,35 mg l^{-1}) et le sang (0,031 mg l^{-1}). Chez un individu moyen (70 kg), la masse totale de strontium est de 320mg (Paulin, 1997).

Tableau I- 2 : Isotopes du strontium et propriétés radioactives (Roussel-Debet, 2005).

	^{85}Sr	^{89}Sr	^{90}Sr
Période radioactive	64,8 jours	50,5 jours	29,14 ans
Activité massique (Bq g^{-1})	8,78 10^{14}	1,08 10^{15}	5,05 10^{12}
Emission(s) principale(s) par désintégration (rendement d'émission %)	β^+ 550 (99) γ 514(100)	β^- 1492 (100)	β^- 546 (100)

L'inhalation et l'absorption sur une peau saine sont des moyens moins importants en matière de risque. La majeure partie du strontium retenue par l'organisme, environ 99 %, se trouve au niveau des os et des dents, mais sa répartition chez l'adulte n'est pas homogène. Alors que, le strontium non fixé au squelette se répartit pour moins de 0,05 % dans le cerveau, les poumons, le foie, les reins et la vessie, pour moins de 0,09 % dans les muscles et pour moins de 0,07 % dans la peau (Paulin R, 1997).

Le strontium stable existe à l'état naturel dans les roches mères, à raison d'une dizaine de mg l^{-1} dans les grès et jusqu'à 450 mg l^{-1} dans les roches carbonatées. Il est présent dans les eaux de surface, à des concentrations inférieures généralement à 1 mg l^{-1}, et provient très majoritairement de l'érosion des sols et des roches. Il s'accumule naturellement dans les végétaux à une concentration moyenne de l'ordre de 25 mg l^{-1} (en poids sec). Tandis que le strontium 90 est d'origine artificielle. Il est issu des retombées des essais nucléaires militaires atmosphériques et des accidents d'installations nucléaires. Il entre, pour une faible part, dans les rejets d'effluents des centrales nucléaires et, en proportion plus grande, dans les effluents liquides des usines de retraitement des combustibles irradiés. En 1997, les rejets respectifs des usines de La Hague et de Sellafield se sont élevés à 3,7 TBq et 37 TBq (Roussel-Debet, 2005).

I-1.3 Cobalt

Le cobalt est un métal magnétique gris argenté que l'on trouve à l'état naturel et dont les propriétés sont semblables à celles du fer et du nickel. Il est présent dans l'environnement, à une concentration moyenne de 23 mg l^{-1} dans l'écorce terrestre. Sa concentration moyenne dans les eaux douces est de 1 ppb. Il entre dans la composition de la vitamine B12, qui est un nutriment essentiel (Ontario, 2001).

Le cobalt stable et ses composés ne sont pas souvent directement disponibles dans l'environnement mais, ils peuvent en avoir une accumulation importante dans les plantes ayant poussé et les animaux élevés sur les sols contaminés par de tels composés. La consommation de ces produits par l'homme peut provoquer quelques effets sur la santé et intoxications graves entre autre les vomissements, nausées et des problèmes de vision, de reins, de systèmes nerveux et cardio-vasculaire. Le cobalt radioactif peut aussi entraîner la stérilité, la chute de cheveux, des vomissements, des saignements, des diarrhées, le coma et même la mort (Bérard et al., 2001, Ontario, 2001).

Les principaux isotopes radioactifs du cobalt sont le ^{57}Co et le ^{60}Co ayant des périodes de demi-vie assez longue et tous les autres ont des périodes inférieures à 80 jours. Le ^{60}Co présente la période radioactive la plus longue (5,3 ans), est un émetteur de rayonnements béta et gamma. L'activité du ^{60}Co en fait un élément utilisé dans les domaines médical (radiothérapie) et industriel (gammagraphie, jauges de niveau, stérilisation de matériel, ionisation d'aliments) et en recherche (métrologie et irradiation) (ICRP, 1983). Certains isotopes de césium avec leurs propriétés radioactives sont regroupés dans le Tableau I- 3.

Il est utilisé dans beaucoup d'applications industrielles importantes (par exemple, dans l'exploitation minière, métallurgique, peintures, colorants, et industries électroniques), Il est aussi un produit relativement abondant dans les réacteurs nucléaires et il constitue une source de radioactivité des déchets de ces réacteurs (Bhatti et al., 2013). Tel qu'on trouve les radiocobalts dans les réacteurs nucléaires formés suite à l'activation des particules lors de leur passage dans le flux neutronique du réacteur. Dans le cas des usines de retraitement, le cobalt provient des assemblages combustibles sur lesquels se sont fixés des produits d'activation, sous forme d'oxydes. Lors de l'opération de dissolution du combustible, le cobalt se retrouve dans la solution de dissolution. L'activité rejetée due au ^{60}Co se trouve essentiellement sous forme liquide dans les effluents (BNFL, 1997).

Tableau I- 3 : Isotopes du cobalt et propriétés radioactives (ICRP, 1983).

Isotopes	mode de désintégration (produit)	Energie de radiation (MeV)	Radiation Béta		Radiation Gamma		
			Energie(MeV)	Intensité (%)	Energie(MeV)	Intensité (%)	Demi-vie
^{55}Co	CE. β^+ (^{55}Fe)	3,452	1,498 1,021 2,043	46 25,6 10,7	0,9312 0,4772 1,408	75 20 16,88	17,53 heurs
^{57}Co	CE. (^{57}Fe)	0,836	0,700	99,8	0,1221 0,1365 0,014	85,6 10,7 9,2	271,8 jours
^{58}Co	CE.β^+ (^{58}Fe)	2,30	1,4966 0,4746	83,9 14,9	0,811	99	70,86 jours
^{60}Co	B^-(^{60}Ni)	2,824	0,3181	99,9	1,173 1,332	100 100	5,271 ans

I-2 Traitement des effluents radioactifs aqueux

Les installations nucléaires produisent des déchets radioactifs qui diffèrent tant en radioactivité qu'en volume et contenant des radionucléides toxiques variés. Ces radionucléides résultant de la fission ou libérés par le combustible ou de 1'activation des matériaux de structure, du modérateur et du fluide de refroidissement; des produits de corrosion et des produits de fission provenant du combustible. D'autres déchets sont produits en cours des différentes opérations d'exploitation ou de maintenance tels que les eaux d'entrainements des résines échangeuses d'ions contaminés par les produits de fission présents dans le circuit de refroidissement, du nettoyage des bassins de stockage du combustible épuisé, du drainage, des eaux de lavage usées et des fuites.

La méthode de gestion des déchets nucléaires liquides préconisée par tous les pays est de les décontaminer convenablement pour que le volume global du déchet aqueux puisse être évacué dans la nature ou recyclé. Les résidus concentrés de ce traitement sont ensuite conditionnés, stockés et évacués, quand cela est commode (Efremenkov, 1989).

La diversité d'effluents liquides radioactifs générés par les installations nucléaires fait que ces dernières font appel à presque tous les procédés de traitement. Les techniques usuelles sont utilisées, séparément ou combinées, pour décontaminer les fûts de déchets liquides. Dans ce qui suit les procédés principaux utilisés pour le traitement des déchets liquides:

- l'évaporation,
- la précipitation/floculation chimique,
- la séparation de la phase solide
- l'échange d'ions.

Cependant pour parvenir à des facteurs de décontamination très élevés, ces processus deviennent inefficaces ou extrêmement chers particulièrement quand les métaux sont en solution présents dans la gamme 1-100 de mg L^{-1} (Lodeiro et al., 2006). Ces techniques peuvent également poser des problèmes écologiques secondaires due à la génération de boues ou de réactifs usés toxiques extrêmement difficiles à éliminer (Nourbakhsh et al., 1994). Pour ces raisons, des technologies alternatives pratiques, efficaces et rentables pour les basses concentrations en métal ont été étudiées. La biosorption a émergé comme technologie, favorable à l'environnement et prometteuse pour la rétention de colorants, métaux lourds et radioéléments. Cette technique repose sur les propriétés de divers matériaux, biologiques vivants ou morts: les bactéries, les champignons, les algues, les plantes et les déchets organiques, à accumuler ou retenir des espèces chimiques par des mécanismes de biosorption (Sun et al., 2012).

Le conditionnement des déchets radioactif est la dernière étape de traitement des effluents radioactifs. Il consiste en l'immobilisation du déchet dans une matrice de confinement (cimentaires, bitumineuse, polymères ou vitreuses) (Pacary, 2008); résistante lors de son stockage à long terme. On vise par ce conditionnement les déchets radioactifs minéraux mais aussi des organiques, plastiques, résines échangeuses d'ions, papiers, ... Toutefois ces déchets organiques doivent préalablement subir une première étape d'incinération pour transformer la charge combustible des déchets organiques en gaz inertes et de réduire leur masse et leur volume à leur seule charge minérale minime (quelques %) de la masse initiale à conditionner (Barthelemy, 2003).

I-3 La biosorption

La biosorption est un processus physico-chimique passif de rétention des ions métalliques ou des radionucléides par une biomasse. Elle est distinguée de la bioaccumulation par le processus métabolique dans l'organisme vivant. Une telle biomasse est une substance chimique complexe portante de différents groupes chimiquement actifs. Ces derniers peuvent attirer des substances chimiques des solutions et les fixer sur la biomasse solide (Naja et Volesky, 2011). Ces groupements chimiques fonctionnels sont constitués principalement des fonctions hydroxyles (-OH), carbonyles (>C=O), carboxyles (-COOH), Thiols (-SH), thioethers (>S), sulfonates ($–SO_3$), amines primaires ($-NH_2$), amines secondaires (>NH), imines (=NH), amides ($-CONH_2$),

phosphonates (-$PO(OH)_2$) et des groupes phosphodiesterique (>PO(OH). Cependant, l'importance, de ces groupements indiqués, sur la biosorption d'un certain métal par des biomasses dépend de la quantité des sites dans le matériel biosorbant, l'accessibilité des sites, l'état chimique des groupements et de l'affinité entre les sites et le métal (Naja et Volesky, 2011).

La biosorption s'effectue selon 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. En raison de la complexité des matières biologiques ; La biosorption peut se mettre en jeu selon une combinaison de plusieurs mécanismes d'élimination à savoir : complexation, coordination, chélation, adsorption, échange ionique (Joseph, 2009).

Comparée aux méthodes de traitement conventionnelles, le biosorption présente les avantages suivants (Sun et al., 2012 ; Bankar et al., 2012):

- Rendement élevé et sélectivité pour des métaux lourds dans de basses concentrations ;
- Consommation faible en énergie ;
- Elle s'opère à de large gamme de pH et de température ;
- Récupération facile de métaux fixés ;
- Recyclage facile du biosorbant en cas de besoins ;
- Bon marché : le coût des biosorbants est bas puisqu'ils sont souvent faits à partir des déchets.

Outre ces avantages et par rapport aux adsorbants minéraux, les biosorbants chargés en contaminants radioactifs offrent la faculté de les calciner facilement avant le conditionnement définitif des déchets ou à la récupération éventuelle de matière dans les cendres. Ainsi grâce à l'incinération, on peut atteindre, d'avantage, des facteurs de réduction volumique supérieurs à 60 (Barthelemy, 2003).

I-3.1 Propriétés des biosorbants

Les biosorbants natifs présentent des propriétés importantes propres, souvent examinées lors de leurs caractérisations et pour leurs mises en œuvre dans le processus de traitement des eaux. Ces propriétés sont relatives à leurs structures, compositions et à leurs comportements en solution.

La porosité permet l'adsorption de molécules et participe au transport diffusionel intra particulaire des espèces vers les sites d'adsorption. Elle compose la plus grande partie de la surface interne d'un adsorbant, et elle est responsable pratiquement de la totalité de la surface d'un charbon actif ; indicateur de sa capacité d'adsorption (Reffas, 2010). Quant aux biosorbants sont caractérisés

par leurs surfaces spécifiques très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux. A titre d'exemple la surface spécifique de ces charbons (1032 m^2 g^{-1}) est 76 fois plus élevée que celle de la carapace de crabe (13,5m^2 g^{-1}). Toutefois les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse (Khalfaoui, 2012). En effet, des chercheurs ont obtenu des capacités d'adsorption maximale 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 même conditions opératoires (An et al., 2001).

Comme toute matière organique les biosorbants natifs sont composés principalement de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et de petite quantité d'azote et d'autres traces minérales. Le Tableau I- 4 récapitule la composition quantitative en éléments principaux constituant quelques biosorbants. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Ceci du fait que la forte teneur en oxygène des biosorbants suggère une forte présence des groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux (Kang, al, 2007). Pareillement les éléments tels que l'azote, le phosphore et le soufre entrent dans la constitution des groupements fonctionnels décrits en haut.

Tableau I- 4: Composition élémentaire de quelque biosorbants.

biosorbant	C%	H%	O%	N%	S%	Référence
Rhodosporidium fluviale	59,48	-	16,15	9,84	0,25	Lan et al., 2014
Déchets de thé	75,72	-	30,73	-	0,56	Fazal et Rafik, 2012
Peau des bananes	33,22	-	41,81	-	-	Kamsonlian et al., 2011
Epluchures d'orange	42,2	5,4	51,4	1,0	-	Li et al., 2008
Coquille de graine	36,62	5,78	49,50	1,62	-	Mohammad et al., 2008
Grains de grenadine	49,65	7,54	38,13	4,03	0,65	Uçar et al., 2009
Bagasse de canne à sucre	47,00	5,98	46,80	0,21	-	Erlich et al., 2005
Fibre de jute	44,10	6,73	45,70	0,10	-	Phan et al., 2006
Ecorce de bois	55,7	1,7	19,5	0,2	-	Fiol et al., 2006
Déchet de mais	46,1	6,1	-	1,2	-	Maria et al., 2006
Fibre de noix de coco	45,94	5,79	42,84	0,30	-	Phan et al., 2006
Vigne sauvage	49,01	6,17	42,77	1,93	-	Allen et al., 2003
Pulpe de betterave	43,00	6,00	48,00	1,00	-	Reddad, 2002

Pour la rétention des cations on s'intéresse aux groupements à caractère acide entre autre : acides carboxyliques, groupes lactones, anhydrides et phénoliques. Ces fonctions peuvent être

révélées par la technique de spectroscopie infra rouge et leur quantification a été proposée par Boehm (Boehm, 1966). Cette dernière utilise une neutralisation acido-basique des groupements et un dosage inverse des solutions après filtration. Elle est fondée sur le fait que les différents types de fonctions acides du support présentent des pKa différents et seront donc neutralisées ou non par des bases de forces croissantes. Une base d'une certaine force neutralise seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, $NaHCO_3$ (pKa = 6,37), le carbonate de sodium, Na_2CO_3 (pKa = 10,25), l'hydroxyde de sodium et le NaOH (pKa = 15,74). Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les croupes carboxyliques, le carbonate de sodium, les groupes carboxyliques et les lactones et la soude, les groupes phénoliques en plus des deux derniers. En outre, l'acide chlorhydrique est utilisé pour déterminer la quantité des groupements de caractère basique. Le Tableau I- 5 récapitule les quantités en groupement de surface de quelques biosorbants à base de déchets agricoles.

Tableau I- 5 : Groupements fonctionnels de surface de quelques biosorbants (mmol g^{-1}).

Biosorbant	Carboxyle	Lactone	Phénol	Référence
Déchets de thé	1,23	0,17	0,38	Fazal et Rafik, 2012
Peau des bananes	2,469	1,427	2,937	Khalfaoui, 2012
Epluchures d'orange	2,56	1,532	3,842	Khalfaoui, 2012
Grains de café défectueux	-	-	1,83	Adriana et al., 2010
Coquille de lentille	0,434	0,051	0,586	Aydin et al., 2008
Son de blé	0,146	0,020	0,842	Aydin et al., 2008
Son de riz	0,166	0,076	1,212	Aydin et al., 2008
Marc de café	0,60	1,05	2,24	Oliveira et al., 2008
Pulpe de betterave	0,246	0,220	0,109	Reddad et al., 2002

L'état ionique des groupements fonctionnels, dans un système solide/liquide, est influencé par les charges électriques entourant la surface des particules. Une fois immergé dans la solution d'électrolyte, une particule chargée sera entourée à une distance par des ions de signe opposé, de sorte que, elle semble être électriquement neutre. La valeur du pH requise pour donner la charge extérieure nulle, indiquée comme point de la charge zéro (pH_{PZC}) (Ahmadpour, 2010). Autrement, le pH_{PZC} représente la frontière pour lequel la densité de charge électrique totale de la surface d'un adsorbant est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un adsorbant et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Ainsi, lorsque le pH_{PZC} > pH, la surface de l'adsorbant est chargée

positivement (favorable pour l'adsorption des anions), et lorsque pH_{PZC} < pH, la surface est chargée négativement (favorable pour l'adsorption des cations). Le Tableau I- 6 regroupe les valeurs de pH_{PZC} de certains biosorbants.

La mise en solution de biosorbants conduit à un gonflement. La connaissance précise de cette caractéristique est l'une des facteurs à considérer lorsqu'il s'agit de dimensionner des installations dites à lit compact. Il représente le pourcentage d'accroissement du volume d'une masse connue suite à sont immersion dans un solvant ou dans l'eau. Ce gonflement est causé par la transformation chimique que subit le matériau telle que l'échange ionique ou par l'hydratation (Wilhelmi, 1997). La capacité de rétention d'eau est une grandeur essentielle pour la compréhension des propriétés cinétiques et elle peut constituer un facteur limitant de la capacité d'adsorption des polluants par la matière adsorbante (Joseph, 2009).

Tableau I- 6 : Valeurs de pHpzc de certains biosorbants.

Biosorbant	pHpzc	Référence
Feuille d'ananas	6	Neupane et al., 2014
Cône de pin	7,49	Ofomaja et al., 2013
Paille de tournesol	2	Ai et al., 2013
Peau des bananes	3,87	Khalfaoui, 2012
Epluchures d'orange	5,60	Khalfaoui, 2012
Grains de café défectueux	7,9	Adriana et al., 2010
Grains de café défectueux	4,5	Waleska et al., 2008
Marc de café	4,3–4,5	Oliveira et al., 2008

I-3.2 Facteurs affectant la biosorption

Généralement, la réalisation d'un processus de biosorption en milieu dispersé est déterminée par le caractère de l'eau brute à traiter (tels que le pH, la concentration ionique, la température, et l'espèce métallique), le type de la biomasse biosorbante (à savoir la capacité, cinétique, sélectivité, immobilisation, taille, et la structure), et des facteurs d'opération du processus (entre autres la vitesse d'agitation) (Chen et al. 2008).

I-3.2.1 Concentration de biomasse

Plusieurs résultats présentés dans la littérature ont montré qu'à l'encontre de l'augmentation du pourcentage, la quantité des adsorbats retenue par des biomasses diminue avec l'augmentation de la concentration des biomasses (Li et al., 2012; Zou et al., 2012 ; Ding et al., 2012). Les

explications avancées pour une pareille dépendance de concentration de biomasse incluent l'accroissement de la disponibilité des sites d'adsorption pour une valeur initiale constante en concentration de substrat (Eroglu et al., 2009) et le masquage totale ou partiel de sites à cause de l'agrégation des particules de l'adsorbat (Akar et al., 2009).

I-3.2.2 Le pH

Le pH des eaux à traiter dépend de leurs origines et du procédé de leurs traitements. Il reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié. Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH. En effet, Il est le paramètre le plus important influençant la capacité de rétention d'un biosorbant. Il est étroitement lié aux mécanismes de biosorption et reflète la nature des interactions physico-chimiques de l'adsorbat avec les sites actifs des biosorbants (Švecová, 2007). L'influence de ce paramètre sur la spéciation du métal et l'état ionique des groupements fonctionnels est de grande importance et puis sur la structure des biomasses.

Il est généralement rapporté que la sorption des cations métalliques est nulle ou faible à basses valeurs de pH et augmente avec l'augmentation du pH des solutions (Mezaguer et al., 2013 ; Ding et al., 2012; Bhat et al. 2008). Cette dépendance peut être expliquée par:

- La présence d'espèce acide ou basique peut changer la chimie de surface de l'adsorbant par la réaction avec les groupements fonctionnels de surface en menant aux changements significatifs de l'équilibre d'adsorption selon le pH (Garcia-Araya et al., 2003). Le peu de biosorption de cations métalliques à pH faible est suffisamment expliqué par la concurrence entre les protons et les cations pour les sites de surface (concentration élevée en protons par rapport aux métaux étudiés actuels en tant que cations libres) (Mezaguer et al., 2013 ; Ding et al., 2012; Bhat et al. 2008).
- la structure des biomasses peuvent se détériorer à des valeurs du pH extrêmement faibles (Kuyucak et Volesky, 1989).
- La formation des espèces métalliques hydroxyles peut se produire à des pH basiques, particulièrement pour des cations à valences élevées et de petite taille et peuvent même se précipiter (Morel, 1983).

I-3.2.3 La température

La température décrit la nature de l'adsorption (physique ou chimique), est une variable essentielle dans les processus d'adsorption, elle affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption, et elle peut également influencer la capacité d'adsorption.

L'effet de la température sur la biosorption dépend de la chaleur d'adsorption (variation d'enthalpie). La constante d'équilibre intrinsèque d'adsorption K_d peut être décrite thermodynamiquement comme suit :

$$K_d = \exp\left(\frac{-\Delta H^0 + T\Delta S^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right)\exp\left(\frac{-\Delta S^0}{R}\right) \quad 1$$

Où ΔH^0 est la variation d'enthalpie, ΔS^0 est la variation d'entropie, R est la constante des gaz parfait et T est la température.

Donc pour l'adsorption physique, la chaleur d'adsorption $\Delta H^0 < 0$, réaction d'adsorption est exothermique et favorisée à de plus basses températures. Pour la sorption chimique, $\Delta H^0 > 0$, réaction d'adsorption est endothermique et favorisée à des températures élevées. Cependant, pour des applications pratiques de biosorption, il n'y a pas d'influence significative à une température ambiante par rapport à l'influence des autres facteurs (Naja et Volesky, 2011).

I-3.2.4 Compétitivité d'adsorption

En général, dans les différentes applications d'un procédé d'adsorption, l'effluent à traiter contient d'autres espèces avec l'élément indésirable à éliminer. Ces autres ions présents dans la solution peuvent empêcher les métaux d'intérêt à atteindre les sites de sorption selon plusieurs mécanismes possibles. De ce fait l'efficacité de traitement par adsorption se perçoit réduite (Chopp et Khankhasayev, 1999). Cet effet peut être la conséquence de : la concurrence d'ion d'intérêt par les ions compétiteurs pour les sites actifs ; de la formation de complexes ; de l'oxydoréduction ou bien de la précipitation (Khan et al., 2006). Cette interaction peut être négligeable ou remarquable suivant la concentration, la nature chimique des ions présents (la valence, le rayon ionique, l'électronégativité, l'énergie d'hydratation...), l'affinité aux sites actifs et le type de liaison (électrostatique ou chimique) (Seliman, 2012; Chen, 2008 ; Keshtkar, 2012 ; Marešová et al., 2009).

Pour la biosorption des cations, on a constaté que les métaux légers (K^+, Na^+, Ca^{2+} et Mg^{2+}) sont moins retenus que les ions de métaux lourds. L'ordre global d'affinité dans l'adsorption de métaux suit celui établi pour les résines d'échanges ioniques (Schiewer, 1996). Pour la plupart des

matériaux d'échange ionique, un ordre commun de sélectivité est basé sur les propriétés et/ou les caractéristiques chimiques fondamentales. En fait, plus le poids moléculaire pour une charge ionique donnée est élevée, plus la sélectivité de la plupart des matériaux d'échange ionique est forte pour cet ion. La sélectivité des cations se conduit selon l'ordre (Woodard, 2001):

- Pour les cations monovalents : $Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$;
- Pour les cations bivalents : $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$.

I-3.2.5 La granulométrie

La granulométrie influence la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide (Omlin et Chesaux, 2010). En effet, plus la taille des grains est petite, plus la surface externe sera grande et la porosité totale est multipliée. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention et arriver ainsi à l'équilibre plus rapidement (Mouni et al., 2011 ; Eroglu et al., 2009). En outre, cette surface s'accroît lorsque le support comporte des pores accessibles par les adsorbats.

I-3.2.6 La vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation influence la distribution du corps dissous dans la solution, également augmente la turbulence et agit sur l'épaisseur de la couche limite autour des grains en suspension (Nouri et al., 2007). L'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions hydrodynamiques plus favorables au transfert de matière vers le grain ainsi le coefficient de transfert de masse externe se réduit. Par conséquent, la cinétique de l'adsorption se contrôle par l'étape de la diffusion intra particulaire (Sağ et Aktay, 2000). D'autre part l'agitation excessive fournie une énergie additionnelle suffisante pour provoquer la rupture des liaisons faibles éventuellement formées entre adsorbat/adsorbant (Bouzidi, 2012).

I-3.2.7 Concentration initiale

La concentration initiale fournit une force d'entraînement importante, de gradient de concentration, pour surmonter toutes les résistances de transfert de masse de toutes les molécules entre les phases aqueuse et solide (Altaher et ElQada, 2011).

I-3.2.8 Temps de contact

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant. L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint est nécessaire pour déterminer les

différents points constituants l'isothermes ainsi que la nature de l'adsorption. Dans des études d'adsorption de métaux et de polluants organiques, les temps de contact entre la solution et les particules adsorbantes sont très variables : de quelques minutes à quelques jours. Par exemple les résultats de Gurung et al. (2013) montrent l'effet du temps de contact sur l'adsorption du Cs^{+} par le tanin brun est tellement rapide que l'adsorption quantitative peut être atteinte avant 5 minutes de contact. Zhu et al., (2014) lors des travaux effectués avec des perles de chitosan modifié, ont montré que le rendement maximal d'adsorption de cobalt est obtenu après 18 heures de contact. Tandis que les travaux de Chen et al., (2012) sur l'adsorption de cobalt ont montré qu'un temps de contact de 8 heures est suffisant pour arriver à un rendement maximal d'adsorption sur le chitosan magnétique. Par contre, un temps de contact nettement plus long, soit entre 24 et 72 heures, a été utilisé lors des travaux sur l'adsorption du Cr^{6+} sur les billes issue de l'encapsulation de déchet de raisin avec l'alginate de sodium (Fiol et al. 2004).

I-3.3 Cinétique de la biosorption

La cinétique du processus d'adsorption décrit le transfert de matière à l'interface liquide/ solide. Ce transfert passe par quatre étapes déterminantes incluant des phénomènes de diffusion et des phases de réaction proprement dites comme l'indique la Figure I- 1. La vitesse globale du processus dépend de l'étape la plus lente parmi les suivantes :

- Transfert du soluté de la phase liquide externe vers la couche limite du film liquide lié à l'adsorbant solide. Ce transfert se fait par diffusion et/ou par convection ;
- Transfert du soluté à travers la couche limite du film liquide vers la surface externe de l'adsorbant ;
- Diffusion du soluté à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration ;
- Réaction d'adsorption proprement dite. Une fois adsorbée, l'adsorbat est considéré comme immobile.

La cinétique globale du processus de biosorption peut être limitée par une ou simultanément par plusieurs étapes.

En milieu parfaitement agité on peut supposer que la concentration des solutés dans la solution est homogène. Puis, les réactions de biosorption de la dernière étape relative au contact de l'adsorbat / biosorbant « réaction de surface » est une phase quasi-instantanée en système isotherme, qui ne limite donc pas la cinétique globale de fixation, mais cette phase peut toutefois contrôler la vitesse globale si des phénomènes complémentaires tels que la précipitation

interviennent (Ferrah, 2013). Ainsi, et dans ces dernières conditions, cinétiquement la sorption à l'interface liquide/solide évolue à travers deux étapes importantes.

L'étude des cinétiques de biosorption dans des systèmes en suspension permet d'identifier la ou les étape (s) déterminante (s) et de choisir alors un modèle approprié à la description de la cinétique. A cet effet, il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption. Parmi les modèles proposés dans la littérature, une approche simplifiée qui quantifie séparément la diffusion externe, la diffusion intra particulaire et la réaction de surface. L'étape de biosorption relative au contact adsorbat / biosorbat est souvent représentée par les modèles cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

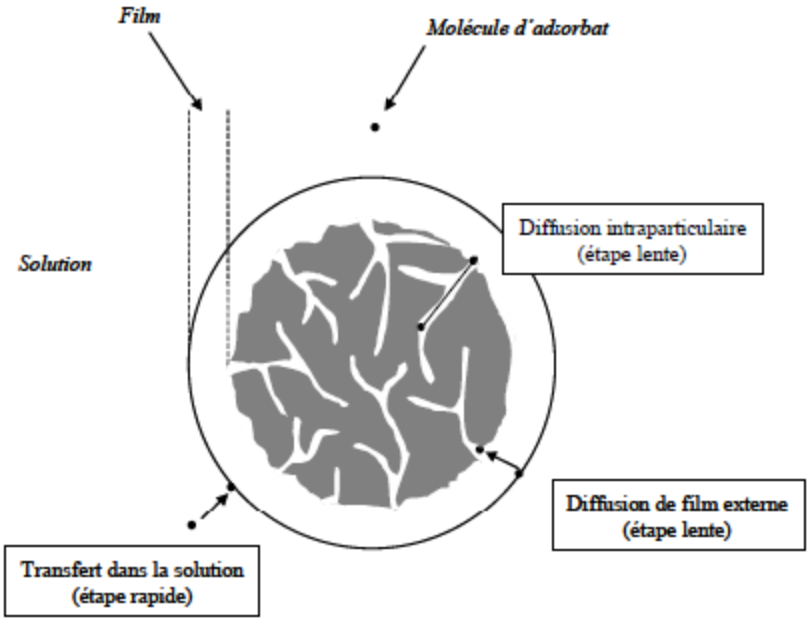


Figure I- 1 : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur un solide (Farah, 2013).

I-3.3.1 Transfert externe

Ce modèle suppose que la cinétique d'adsorption peut être limitée par le transfert dans le film. L'adsorbat est entrainé par un gradient linéaire de concentration entre la phase fluide et la surface de l'adsorbant à travers la couche limite de fluide. L'épaisseur de la couche limite dépend des conditions hydrodynamiques « agitation » de la suspension. L'expression cinétique très souvent citée et utilisée pour décrire l'étape de diffusion externe est celle du modèle de transfert de masse basé sur la loi de Fick. Elle est donnée par la relation suivante [Al Mardini et Legube, 2009):

$$\mathrm{Ln}\left[\frac{C_0-C_e}{C_t-C_e}\right]=k_f\left(\frac{a}{V}\right)t=k_f t \qquad 2$$

Où C_e représente la concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg l^{-1}), a : aire de l'interface solide/liquide (m^2), V : volume de la solution (l) et k_f : coefficient de transfert externe (m min^{-1}).

I-3.3.2 Transfert intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra particulaire est proposé par Weber et Morris (Wu et al., 2014 ; Neupane et al., 2014). Ce modèle prend en considération le transfert de matière interne (diffusion dans les pores). Cette diffusion dépend de plusieurs paramètres entre autres le diamètre des pores du support solide et la taille de l'adsorbat. Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_p t^{0,5} + C \qquad 3$$

Où q_t représente la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t (mg g^{-1}) et k_p: constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg g^{-1} $min^{1/2}$).

I-3.3.3 Réaction de surface

Plusieurs modèles cinétiques sont cités dans la bibliographie pour décrire l'étape d'adsorption proprement dite. Les modèles les plus souvent cités dans la bibliographie sont ceux liés aux lois cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre. Ces modèles sont fondés sur la composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre.

L'expression du modèle cinétique du pseudo-premier ordre, développée par Lagergren, est de la forme suivante (Edris et al., 2014):

$$q_t = q_e\left(1-e^{-k_1 t}\right) \qquad 4$$

Où q_e (mg g^{-1}) représentent la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre; k_1 (min^{-1}) représente la constante cinétique de la réaction chimique.

L'expression du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre dérivé de l'équation de Ho avec un ordre partiel égale à 2 par rapport aux sites actifs et un ordre partiel égale à 0 par rapport au soluté, en négligeant la réaction de désorption. Elle est exprimée par l'équation suivante (Sbihi et al., 2014):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1+q_e k_2 t} \qquad 5$$

Où k_2 (mg g^{-1} min^{-1}) représente la constante cinétique du pseudo-deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

I-3.4 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la relation entre la quantité de l'adsorbat retenue par unité de masse d'adsorbant et la concentration restante en phase fluide, à l'équilibre et à une température fixe. Elle est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg g^{-1}) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mg l^{-1}). Elle permet de déterminer les performances et les paramètres d'un procédé d'adsorption (quantité maximale de polluant adsorbé ou encore la chaleur d'adsorption …). Également, son allure peut décrire certains phénomènes mis en jeu entre autres : adsorption monocouche ou multicouches, interactions solide-solide, solide-liquide, liquide-liquide.

Il existe une multitude de modèles mathématiques disponibles (simples ou complexes) dans la littérature ; généralement établis sur la base d'hypothèses plus au moins différentes. Les modèles les plus utilisés dans la littérature sont les isothermes de Freundlich et de Langmuir.

I-3.4.1 Modèle de Langmuir

L'expression du modèle de Langmuir découle de l'équation de conservation de la masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre. Les hypothèses initiales émises sont :

- le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m) (l'équilibre de l'adsorption s'établit jusqu'à la formation d'une monocouche unique),

- tous les sites d'adsorption sont identiques et qui se répartissent de manière uniforme à sa surface (l'énergie d'adsorption est constante),

- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées et les espèces adsorbées interagissent avec un seul site.

Ce modèle est simple et exprime la quantité de soluté adsorbé par unité de masse du solide à l'équilibre q_e (mg g^{-1}) par la relation suivante (Inglezakis et Poulopoulos, 2007):

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1+K_L C_e} \qquad 6$$

Où : q_m représente la capacité maximale d'adsorption et K_L la constante d'équilibre correspondant au rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

I-3.4.2 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est empirique, décrit l'équilibre sur les surfaces hétérogènes et par conséquent l'adsorption s'effectue en multicouche de différents potentiels d'adsorption et avec interactions entre les espèces adsorbées. La concentration d'adsorbat sur la surface des supports n'approche pas une valeur de saturation, puisqu'il y a toujours des sites, d'énergies plus élevés, à occuper (Perry et al., 1999 ; Uzunoğlu, 2014).

La description mathématique de cette isotherme est décrite selon l'équation suivante:

$$q_e = K_F C_e^n \qquad 7$$

Où :

K_F : la constante de Freundlich, ($mg^{(1-n)}\ l^n.g^{-1}$)
n: le coefficient de Freundlich, (adimensionnel).

I-3.4.3 Modèle d'Elovich

Elovich et Larinov ont élaboré cette isotherme à partir d'une extension du modèle cinétique. Ils considèrent que les particules d'adsorbat peuvent s'empiler en multicouches sur la surface de l'adsorbant et la surface des molécules adsorbées s'ajoute à la surface de l'adsorbant et il semble que l'adsorption ne finirait jamais. Ainsi les sites d'adsorption augmentent exponentiellement au fur et à mesure de l'avancement du processus d'adsorption (Davoudinejad et Ghorbanian, 2013). La quantité adsorbée est exprimée par la relation:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e e^{-(\frac{q_e}{(q_m)})} \qquad 8$$

Avec K_E, constante d'Elovich ($l\ mg^{-1}$).

I-3.4.4 Modèle de Temkin

Temkin considère que la chaleur d'adsorption décroit linéairement avec le degré de recouvrement en raison des interactions adsorbat/adsorbant et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine valeur maximale (Hamdaoui, 2007). En effet, ce modèle contient un facteur qui tient compte explicitement de ces dernières interactions (Gok, 2011). L'isotherme de Temkin est représentée par la relation suivante:

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} Ln(a_{Te} C_e) \quad (9)$$

Où : b_T est la constante de Temkin liée à la chaleur de la biosorption (J mol^{-1}), a_{Te} est la constante de l'isotherme de Temkin (l g^{-1}), R est la constante des gaz parfait (J mol^{-1} K^{-1}), ΔQ est la variation de l'énergie d'adsorption (J mol^{-1}).

I-3.4.5 Modèle du B. E. T (Brunauer, Emmet et Teller)

Le modèle de B.E.T est une équation théorique, la plus largement appliquée dans les systèmes d'équilibre gaz-solide (Gok, 2013). Il considère que les particules d'adsorbat peuvent s'adsorber soit sur un site vide de l'adsorbant, soit sur une particule déjà retenue, même s'il existe encore des sites d'adsorption vacants. Il pourra ainsi s'édifier une zone interfaciale de multicouches d'espèces adsorbées, représentées sur la Figure I- 2 :, avec des énergies décroissantes de la première couche aux couches ultérieures. Ce modèle est fondé sur les suppositions suivantes :

- Les particules d'adsorbat peuvent se fixer en plusieurs couches sur l'adsorbant ;
- Il n'ya pas d'interactions entre les sites d'adsorption voisins et ils sont distribués uniformément sur la surface de l'adsorbant ;
- L'énergie d'adsorption relie la première couche de d'adsorbat, tandis que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

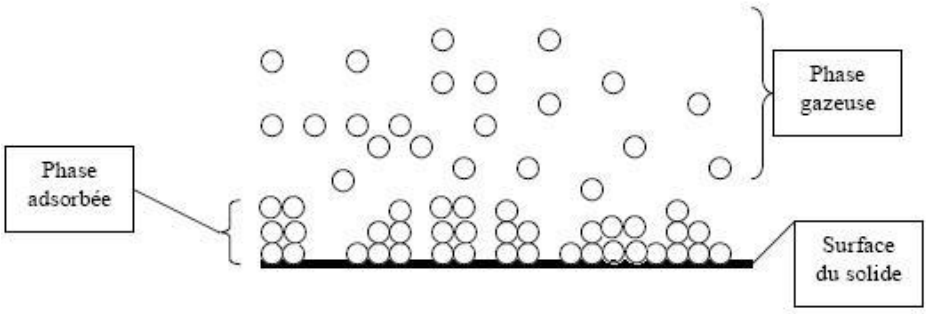


Figure I- 2 : Schéma du modèle multicouche.

Cette isotherme est proposée sous la formule suivante (Gharbi, 2008) :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_b(\frac{C_e}{C_0})}{(1-\frac{C_e}{C_0})\left[1+(K_b-1)\frac{C_e}{C_0}\right]} \quad (10)$$

Où K_b est une constante exprimant l'énergie de l'interaction avec la surface.

Conclusion

Une grande variété de radionucléides est produite par la fission nucléaire mais également via l'activation des matériaux et substances soumis au flux neutronique au sein des installations nucléaires. Le césium 137 fait partie, avec le strontium 90 et le cobalt 60, des radioéléments majoritairement présents dans les effluents liquides et qui font l'objet d'études plus poussées afin de les extraire le plus efficacement possible en produisant un minimum de déchets.

L'utilisation des biosorbants abondants et peu coûteux, de matières organique différentes (algues, déchets, levures, écorces…) a prêté une attention croissante pour leurs utilisations dans le traitement des effluents aqueux contaminés en radioéléments. Hormis, ces qualités ce procédé permet de réaliser un transfert des contaminants d'une phase liquide vers une phase solide facilement séparable, stockable et surtout peut donner l'opportunité de minimiser le volume des déchets par calcination de la matière organique. Ces biosorbants sont des substances complexes portantes de différents groupes chimiquement actifs. La composition quantitative en groupements fonctionnelles de surface, responsables de la biosorption, d'un matériau change selon sa teneur élémentaire en oxygène, azote, phosphore et en soufre.

La mise en place du procédé de biosorption dépend des propriétés intrinsèques du support (la porosité, la surface spécifique, la nature et l'état ionique des groupements fonctionnels portés …), des caractéristiques du milieu à traiter (pH, température, le rapport masse/liquide, la présence des autres ions compétiteurs) et du mode de mise en contact. Le mécanisme de biosorption peut être décrit par une multitude de modèles cinétiques (les modèles du pseudo premier et deuxième ordre, de diffusion externes et intraparticulaire) et d'équilibre (modèle de Langmuir, de Freundlich, d'Elovich, Temkin …).

Chapitre II

Synthèse Bibliographique

Introduction

Les matériaux biosorbants sont dérivés de toute sorte de matières organiques d'algue, de levure ou même d'une certaine biomasse de déchets industrielles et domestiques… . Ils sont capables d'adsorber directement, ou après modification, les espèces ioniques en métal des solutés. Parmi ces biosorbants, nous citons la CR et le MC. La CR peut jouer un rôle principal dans la décontamination des rejets due à sa capacité élevée de rétention et de sa réaction très rapide avec certains polluants (Bursali et al., 2009). Egalement, de grandes quantités de MC peuvent être valorisées dans ce domaine de biosorption de métaux.

La deuxième partie, du présent chapitre, expose des aperçus sur les travaux réalisés de la biosorption du césium, cobalt, strontium et de l'élimination de quelques polluants, à la fois, par le marc de café et par la caulerpa racemosa.

II-1 Caulerpa racemosa

II-1.1 Description de la Caulerpa racemosa

L'Algue verte (Caulerpa racemosa), Figure II- 1, est originaire du Sud-Ouest de l'Australie. Elle est conduite dans la Mer Méditerranée à travers le canal de Suez depuis 1950. Elle est observée pour la première fois en Méditerranée en 1990 devant le port de Tripoli en Libye dont le caractère invasif est préoccupant (Velarque et al., 2003). Puis, elle s'est dispersée rapidement à travers 11 pays de la Méditerranée, Figure II- 2, (Piazzi et al., 2005). En 2006, elle a été signalée devant le Port d'Alger (Ould-Ahmed et al., 2007). Alors en 2010, Bouiadjra et son équipe ont présenté de nouvelles données d'observation au sujet d'une prolifération de cette espèce à Salamandre et Stidia (au Golfe d'Arzew, Ouest d'Algérie), Figure II- 3, (Benabdellah et al., 2010). Cette espèce présente des particularités qui la rendent très envahissante vis-à-vis des peuplements indigènes. En effet, l'extrême rapidité de son expansion est attribuée à la diversité et l'efficacité de ces modes de reproduction, ainsi qu'à la synthèse de métabolites secondaires toxiques pour se défendre des espèces herbivores (Klein et Velarque, 2008).

La caulerpa racemosa est distinguée par des frondes assez courtes (<15 cm) liées entre elles en formant un lacis très dense d'axes rampants (stolons), ces derniers sont ancrés par des rhizoïdes qui jouent le rôle fonctionnel de racines en couvrant le substrat notamment sur des fonds sableux, vaseux ou même rocheux. De nombreuses pousses latérales sphériques ou ovoïdes (pinnules) se ramifient depuis les frondes et qui donnent à cette algue la forme d'une

grappe de raisin ainsi son nom « caulerpe raisin ou caulerpe à billes» (Figure II- 4). Cette espèce présente la spécificité d'être composée d'une cellule unique géante renfermant le cytoplasme avec un grand nombre de noyaux. Le chloroplaste contenant la chlorophylle est libre de se déplacer depuis les parties de l'organisme vers une autre ; et un réseau de protéines fibreuses aide le mouvement des organites (Gravez et al., 2005).



Figure II- 1 : Photo montrant une colonie de *caulerpa racemosa* dans son milieu naturel. Capturée par Mr. R. Boukourtt.

Cette algue peut se reproduire de façon sexuée ou asexuée par bouturage:

- la première façon, elle se reproduit par bouturage avec des fragments de quelques millimètres de l'algue cassés, ils se développent en nouvelles espèces ou par propagules des pinnules qui se divisent pour former un nouveau thalle (Ceccherelli et al., 2001);
- la deuxième façon, Par fusion de gamète avec un autre gamète, de sexe opposé, en formant des zygotes sphériques transportés par les courants. Ils se fixent sur un substrat et produisent, après cinq semaines, un tube qui s'allongera pour reproduire un individu original du point de vue génétique (Gravez et al., 2005).

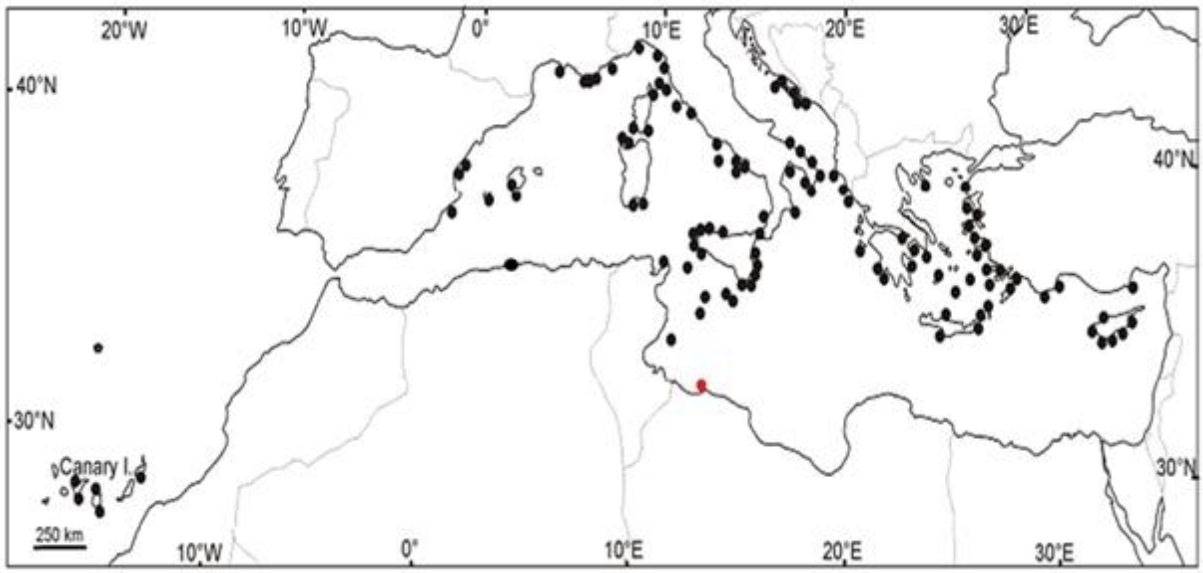


Figure II- 2 : Carte de la distribution de Caulerpa racemosa en Méditerranée et atlantique nord (iles Canaries) le point rouge représente la première signalisation (Kein et Verlaque, 2008).

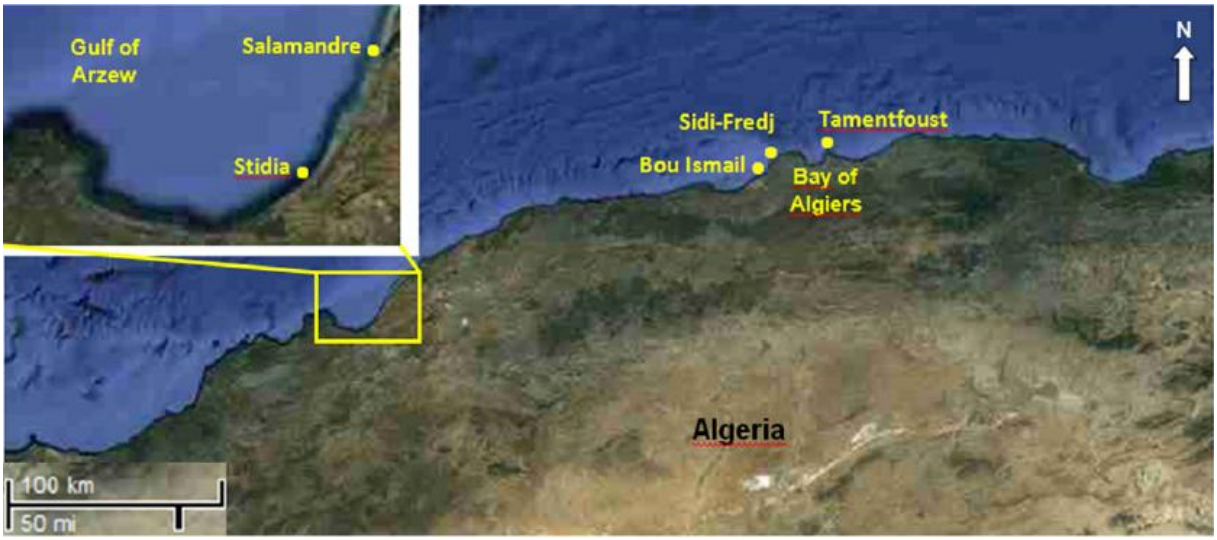


Figure II- 3 : Endroit envahit par la Caulerpa racemosa en Algérie (Benabdellah et al., 2010).

Les activités, telles que la pêche et l'ancrage des navires, constituent les premiers facteurs de sa propagation. Cette espèce colonise plusieurs types de fonds : sable, roche, vase, matte morte de posidonies de 0 à 50 m de profondeur (Capiomont et al., 2005).

En Méditerranée, la croissance débute en avril quand les stolons se développent et les stipes commencent leurs pousses. Elle continue jusqu'au mois de décembre après quoi les plantes déclinent et se mettent en état de dormance (Ruitton et al., 2006).

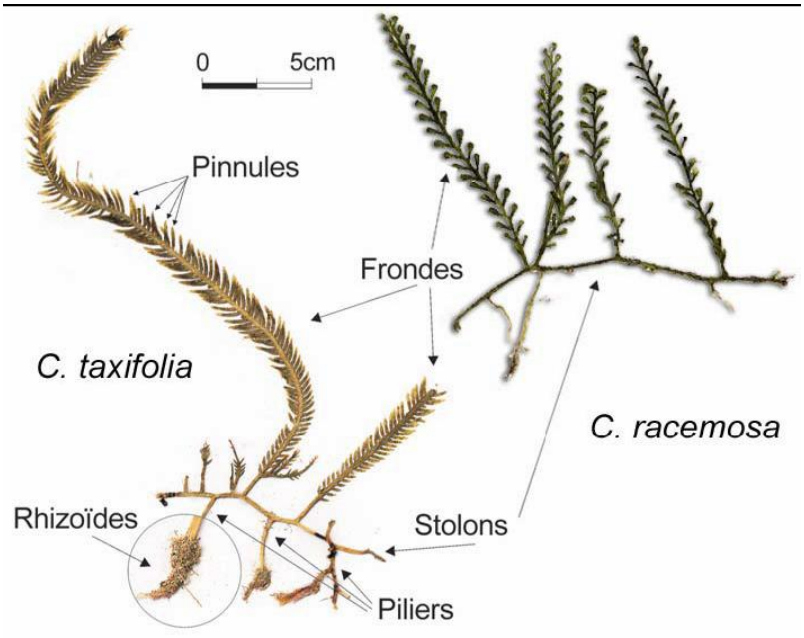


Figure II- 4 : Thalle de Caulerpa racemosa (Klein et Verlaque, 2008).

II-1.2 Impacts de l'expansion des espèces de caulerpa racemosa

La CR pose de grands problèmes écologiques. Cette dernière a une croissance plus grande, une distribution locale en Méditerranée plus large et une progression plus rapide (Klein et Verlaque, 2008). Les différents impacts possibles de la caulerpa racemosa sont de d'ordre environnemental, sociaux économiques et culturels.

L'envahissement et la couverture des fonds marins par la caulerpa racemosa piège les sédiments et stoppe la lumière. Ainsi cette espèce est susceptible de générer des dommages en bouleversant le fonctionnement des écosystèmes (ce qui dégrade les services écosystémiques) , Figure II- 5 et Figure II- 6, en modifiant les habitats et en menaçant, de disparition, plusieurs espèces indigènes de la faune et de la flore (Piazzi et al., 2001).

L'impact économique se résume dans les dégâts qui embarrassent la pêche professionnelle. Parmi ces tracasses : la diminution de la ressource et donc de leur prises (du fait de migration des stocks exploités engendrés par la perte d'abris pour les poissons. En suite, l'obstacle de baisse de la capture des filets qui se chargent de fragments de frondes et perdent ainsi de leur efficacité : les poissons les voient et peuvent ainsi les éviter). Puis, la perte du temps et le surcroît des frais de nettoyage et la baisse de la durée de vie des filets (Relini et al., 2001). Les autres activités concernées par ces occupations biologiques sont celles des sites touristiques de hautes classes : l'impact négatif de ces invasions sur les usages récréatifs entre autre l'hôtellerie et plongée sous-marine pourra être sensible (Bec et al., 2002 ; Boudouresque, 2008).



Figure II- 5 : Photo numérique montrant l'incidence de l'invasion de la caulerpa racemosa sur les communautés de macroalgues (Klein, 2008).

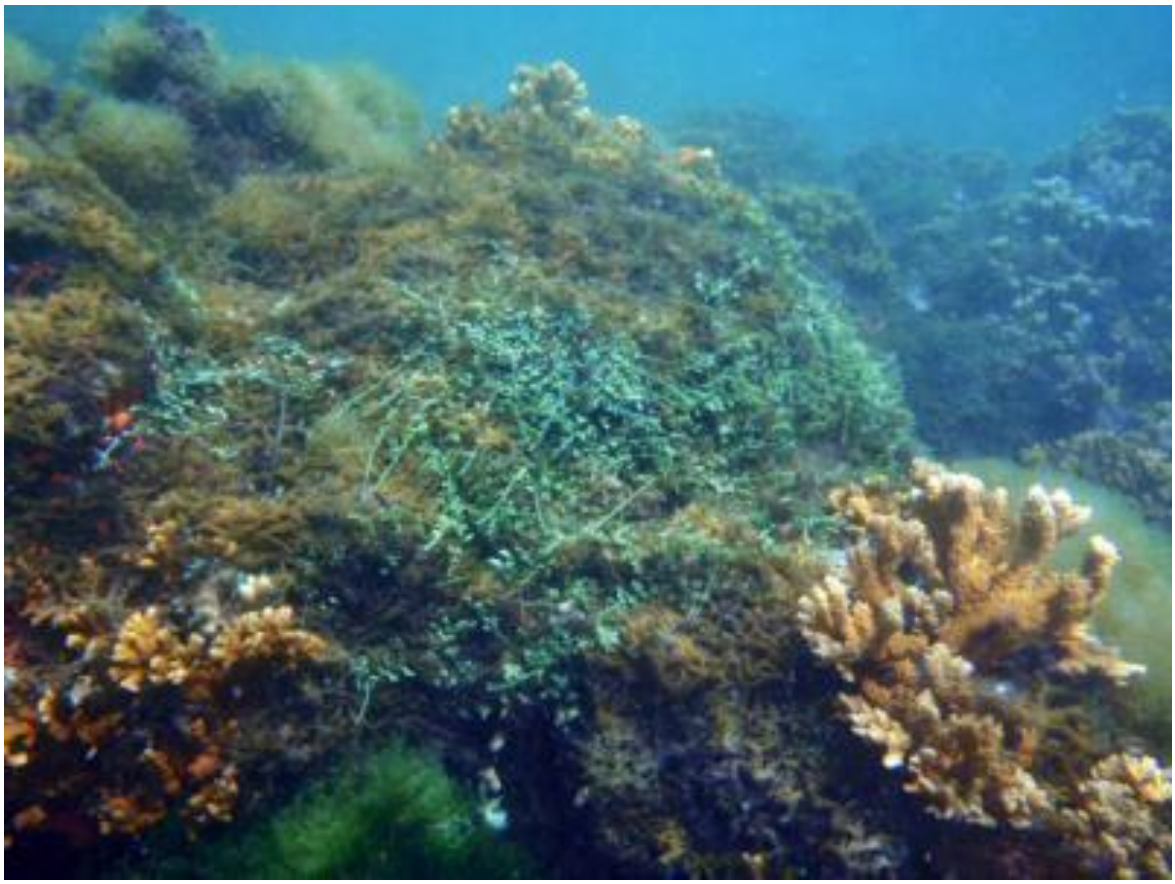


Figure II- 6 : Photo numérique montrant une colonies du corail envahies et étouffées par la caulerpa racemosa (Piazzi et al., 2001).

II-2 Le marc de café

Le secteur agroalimentaire produit de grandes quantités de déchets, liquide et solide. Le café est l'une des boissons les plus populairement consommées et est le deuxième plus grand produit commercialisé dans le monde, après le pétrole, et donc, l'industrie de café est responsable de la génération de grandes quantité de déchets (Nabais et al., 2008). Presque 50% de la production mondiale du café est traitée pour la préparation de boissons de café (Ramalakshmi et al., 2009). De ce fait, le marc de café est un résidu de grains, humide (de 80% à 85%), obtenue suite à la préparation du café avec de l'eau chaude ou de la vapeur, Figure II- 7. Par conséquent, le marc de café est un déchet produit, aussi bien à l'échelle domestique qu'industrielle, en grande quantité, avec une génération annuelle mondiale 6 de millions de tonnes (Tokimoto et autres 2005). La production du café était de 8,3 millions de tonnes en 2010 (Lecasble, 2012) puis selon l'organisation internationale du café (OIC) a grimpé jusqu'à 8,7 millions de tonnes environ en 2013.



(A) **(B)**

Figure II- 7 : Photos numériques montrant le marc de café.

Ce résidu est plus riche en sucres, et en protéines. En outre, la présence de la caféine, les tannins, et les poly phénols dans ce matériau lui confère une nature toxique et exige de grande quantité d'oxygène pour sa dégradation. Bien que le caractère toxique et la présence de la matière organique dans ce déchet, la décharge de ce résidu à l'environnement et le remblai sanitaire sont pratiqués à ce jour (Mussatto et al., 2011). De ce fait, il serait avantageux de valoriser ce sous-produit du café ; en même temps contribué à la résolution de cette problématique environnementale engendrée. Effectivement, la dernière décennie, l'utilisation de telles pertes a

été sujette de plusieurs études entre autre dans le domaine de la biosorption pour le traitement des eaux.

II-3 Revue bibliographique sur les travaux de biosorption réalisés

La biosorption est l'adhérence ou la liaison physique des ions et des molécules sur la surface d'une matrice biologique. C'est un processus rapide et réversible de fixation des ions des solutés sur les groupements fonctionnels de surface de la biomasse. Il s'opère dans de larges gammes de pH 3-9 et de la température 4-90 °C. Ce processus, peut être utilisé pour le traitement des eaux polluées, n'exige pas de grand investissement et que les matériaux biologiques sont souvent peu coûteux et peuvent être obtenus à partir des déchets de l'agriculture ou de l'industrie, (Michalak et al., 2013).

Beaucoup de matières biologiques naturelles ont été utilisées en tant que biosorbants pour l'élimination des polluants indésirables. Toutes sortes de biomasse ont suscité le grand intérêt : les algues marines (Vijayaraghavan et al., 2006), les bactéries (Ngwenya et Chirwa, 2010), la bouse des vaches (Barot et Bagla, 2012), déchets du bois (Chakravarty et al., 2012), etc. Ainsi, un nombre important de polluants ont été extraits des solutés par adsorption de nature minérale ou organique. Néanmoins, la plupart des recherches de biosorption s'est concentrée sur la fixation des ions métalliques, y compris les actinides, les lanthanides, les non-métaux, et de divers ions de radio-isotopes.

Dans ce qui suit nous présentons une revue des résultats de plusieurs travaux réalisés sur la biosorption du césium, cobalt, du strontium et de l'élimination de polluants par le marc de café et par la caulerpa racemosa :

L'étude de l'élimination du Co^{2+} de l'eau usée radioactive par le chitosan modifié par l'alcool polyvinylique mené par Zhu et al., (2014) a montré que le processus d'adsorption s'est composé de deux étapes : phase rapide durant les 10 premières heurs ; et la deuxième phase était un processus lent, menant à l'équilibre d'adsorption pendant 18 h. Cette cinétique est mieux décrite par le modèle de pseudo-second ordre donnant une valeur de q_e très proche à la valeur expérimentale. La capacité d'adsorption a augmenté avec l'accroissement de la concentration initiale du Co^{2+} dans le soluté et tend vers un plateau indiquant la saturation des sites actifs disponibles. Le modèle de Freundlich s'adapte mieux aux résultats trouvée et la q_m est de 14,39 mg g^{-1} déterminée par le modèle de Langmuir. L'adsorption accrue avec l'augmentation des valeurs du pH. Au pH faibles, la capacité d'adsorption était minimale, qui pourrait attribuer à la

protonation des -NH_2 pour former –NH_3^+ et à la concurrence de H^+. Aux pH > 6, la capacité d'adsorption du Co^{2+} est élevée parce que la charge extérieure du solide est devenue négative. Les analyses par FTIR et SEM-EDAX du support après et avant adsorption ont indiqué que les groupes fonctionnels -NH_2 et OH^- ont joué le rôle principal dans le processus de sorption du Co^{2+}.

L'article de Bhatti et al., (2013) rend compte de l'application potentielle de la menthe des champs (Mentha arvensis) pour la biosorption du Co^{2+}. L'augmentation du pH de la solution influe positivement sur la capacité de biosorption. Par contre la concentration croissante de la biomasse en solution a mené à une diminution de la rétention, qui peut être attribué au recouvrement ou à l'agrégation des sites d'adsorption ayant pour résultat une diminution de la surface totale de l'adsorbant. En d'autres termes, la capacité de biosorption accroit avec l'augmentation de la concentration en raison de la disponibilité de groupes fonctionnels excédentaires. Les résultats de l'étude de l'effet de la granulométrie ont prouvé que les plus petites particules ont plus de capacité de biosorption qui est plus probablement dû à l'augmentation de la surface spécifique totale. Les résultats cinétiques ont indiqué que la capacité de biosorption a augmenté en fonction du temps et la rétention était rapide au début (avant 60 min) et l'équilibre a été établi après 240 mn. La cinétique de la réaction est convenablement décrite par le modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre. Les résultats de l'effet de la température prouvent que la capacité de biosorption a diminuée avec l'augmentation de la température à cause de l'affaiblissement des forces d'attraction. En plus, cette étude a montré que le plomb est plus retenu par la menthe des champs que le cobalt, en raison de la différence des rayons ioniques qui sont de 1,75 et de 2,25A°, respectivement. Les résultats d'équilibre de biosorption en batch sont mieux adaptés au modèle de Langmuir et que La valeur maximale de la capacité de biosorption est de 72,16 mg g^{-1}. L'analyse du spectre de FTIR a montré la présence des groupes ionisables (carboxylique, aminé, amide, et hydroxyle) sur la surface de la biomasse, qui peuvent se lier avec des protons ou des ions métalliques. L'image du MEB a montré la présence de pores avec des surfaces irrégulières et beaucoup de micropores de surface.

Gurung et al., (2013) ont trouvé que les isothermes de biosorption de l'ion de Cs^+ et de Na^+ sur le tanin brun et les déchets du thé vert ont été bien décrites par le modèle de Langmuir où les capacités maximales étaient de 1,34 et de 1,22 mol kg^{-1}, respectivement. Ces supports ont montré notamment une sélectivité et une efficacité de biosorption plus élevées envers le Cs^+ que le Na^+ des solutés ayant des pH légèrement acide et neutre. La vitesse de biosorption de l'ion de Cs^+ sur

ces biosorbants s'est déroulée si rapide que l'adsorption quantitative ait été réalisée à moins de 5 minutes de temps de contact et que la cinétique suit le modèle du pseudo-second ordre.

Les travaux réalisés par Jalali-Rad et al., (2004) ont permis l'étude de la biosorption du césium par quelque algues marines. L'état d'équilibre est rapidement atteint au court de 30 min. L'effet du pH a été étudié sur une large gamme de 1 à 10 et la rétention maximale est enregistrée à pH 4. La présence du sodium et du potassium à 0,5 et à 1mmol l^{-1} n'a pas empêché la biosorption du césium par la biomasse d'algues. La rétention maximale du césium a été acquise en utilisant les grandes particules (2-4 mm). La capacité d'adsorption des algues obtenues selon l'isotherme de Langmuir est comprise ente 16,2 et 63,29 mg g^{-1}.

Dahiya et al., (2008) ont montré que la biomasse prétraitée des coquilles d'arca est efficace pour la rétention des polluants entre autre le césium et le cobalt avec des capacités de rétention de 3,93 et 7,82mg g^{-1}, respectivement. L'effet de la coprésence du sodium, potassium, calcium et du magnésium est négligeable pour les concentrations inférieures à 50 mg l^{-1} et devient significatif pour les concentrations supérieures. A pH faible, la capacité de rétention est faible, dans la gamme de 1 à 3, qui est dû à la protonation des sites actifs. Le temps de contact optimal des deux réactions est de 3 h et la cinétique est bien représentée par le modèle de Lagergren. Les résultats d'équilibre ont été bien interprétés par les modèles de Freundlich et de Langmuir.

Le potentiel d'éliminer le césium par les fibres des noix de coco d'une solution aqueuse a été investi par les deux chercheurs, Parab et Sudersanan, (2010). Les résultats d'isothermes expérimentaux ont été exploités par les équations de Langmuir, Freundlich et Redlich Peterson. Le modèle de Langmuir était le plus performant donnant une capacité de biosorption maximale de 54,32mg g^{-1}. L'étude cinétique a prouvé que le processus de sorption était rapide et la saturation a été atteinte au bout de 30 mn et le modèle cinétique du pseudo-second ordre fournit de meilleures corrélations pour le processus de biosorption.

Krishna et al., (2004) ont utilisé la mousse (hygrometrica de Funaria) comme phyto-sorbant à l'état natif puis modifié avec le NaOH pour éliminer les ions de césium et du strontium à faible activité des solutions aqueuses. A cet effet, ils ont étudié en batch et à la température ambiante l'effet du temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale et l'influence des ions compétiteurs. Cette étude a indiqué que le biosorbant a montré une affinité élevée pour le Cs^{+} et le Sr^{2+} dans la gamme de pH 5-9. Les expériences de l'effet du temps a montré une adsorption rapide du Cs^{+} et du Sr^{2+} durant les dix premières minutes de contact. La capacité maximum de sorption pour la mousse s'est avérée ~6 mg g^{-1} (Cs^{+}), ~14 mg g^{-1} (Sr^{2+}) et pour la

mousse traitée avec NaOH la capacité s'est augmentée à ~17 mg g^{-1} (Cs^+) et 38 mg g^{-1} (Sr^{2+}). La présence des cations compétiteurs Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} et Al^{3+} aux concentrations élevées a entravé la sorption du Cs^+ et du Sr^{2+} sur la mousse traitée. L'ordre de compétition de ces cations sur la biosorption du Cs^+ par la mousse traitée suit l'ordre : $Al^{3+} > K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$, *et* sur le Sr^{2+} est *:* $Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$.

Chen et Wang (2012) ont préparé puis modifié le chitosan magnétique par les xanthates. Le produit obtenu a été ensuite, caractérisé et utilisé pour l'élimination du Co^{2+} des solutions. Les caractéristiques et le mécanisme de la sorption du Co^{2+} a été, en suite, étudiée. Les résultats expérimentaux ont prouvé que l'introduction du groupement thiol sur le chitosan magnétique a considérablement augmenté la capacité d'adsorption du Co^{2+}. La cinétique de biosorption du Co^{2+} pourrait être décrite par l'équation du pseudo-second ordre, et l'isotherme d'adsorption a suivi le modèle de Langmuir. La capacité maximum d'adsorption du chitosan et du chitosan modifié s'est avérée 2,98 mg g^{-1} et 18,5 mg g^{-1}, respectivement. Les caractérisations par FTIR et XPS ont prouvé que les groupements thiol et animes participent dans le processus d'adsorption du Co^{2+} sur le chitosan modifié.

Chen et Wang, (2008) ont proposé les déchets de levure comme technique alternative pour le traitement de l'eau usée contenant des ions de Pb^{2+}, Ag^+, Sr^{2+} et Cs^+. Les résultats expérimentaux ont prouvé que la rétention de ces métaux est un processus rapide, qui peut être décrit par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. L'isotherme d'adsorption de Langmuir est tout à fait bien adaptée lors de son application pour corréler les données d'équilibre. Les capacités maximum de biosorption pour les quatre ions étaient 0,413 mmol Pb^{2+} g^{-1}, 0,396 mmol Ag^+ g^{-1}, 0,091 mmol Sr^{2+} g^{-1} et 0,076 mmol Cs^+ g^{-1}, respectivement. Cette rétention pourrait principalement être attachée aux groupes carboxyliques et amines. L'ordre de fixation, en mol l^{-1}, des ions à l'état d'équilibre était comme suit: $Pb^{2+} > Ag^+ > Sr^{2+} > Cs^+$, qui s'est proportionnellement corrélé avec leurs indices covalents et leurs électronégativités ; et inversement lié à leurs constantes de dissociation.

Nisha Suresh Barot and Hemlata Kapil Bagla (2012) ont réalisé une recherche de biosorption du strontium radiotoxique (^{90}Sr), du milieu aqueux valorisants la poudre sèche de bouse de vache en tant que biosorbant naturel, peu coûteux et respectant l'environnement sans pré ou poste traitements. Les expériences en batch ont été menées en utilisant ^{90}Sr comme un traceur afin d'étudier l'effet de divers paramètres du processus : le pH, la température, la masse, le temps d'équilibre, la vitesse d'agitation et la concentration des ions. Les études cinétiques ont été effectuées en utilisant de divers modèles mais le meilleur modèle convenable était le modèle

de pseudo-second d'ordre de Lagergren avec une valeur élevée du coefficient de corrélation R^2 de 0,999. La capacité d'adsorption obtenue selon l'isotherme de Langmuir est de 9,00 mg g^{-1}. Les paramètres thermodynamiques de la biosorption ont été évalués où $\Delta G° = -5,560$ kJ mol^{-1}, $\Delta H° = -6,396$ kJ mol^{-1} et $\Delta S° = 22,889$ J $mol^{-1}K^{-1}$, indiquant que le processus est spontané, exothermique avec une affinité élevée du Sr^{2+} pour la bouse de vache.

Park et al., (2012) ont fait l'étude des isothermes d'adsorption du strontium et du cobalt sur les arêtes des fruits de mer après les avoir nettoyées des résidus de viande et de graisse. Les données de biosorption en solution de mono composé ont été bien adaptées par les trois modèles de Freundlich, de Langmuir et de Dubinin-Radushkevich avec des coefficients de corrélation (R^2 >0.91). Les capacités maximales de biosorption du Co^{2+} et du Sr^{2+} prévues par le modèle de Langmuir étaient de 0,55 mmol g^{-1} et 0,50 mmol g^{-1}, respectivement. La biosorption compétitive en solutions bicomposées a été analysée par les modèles compétitifs de Langmuir, Sheindorf-Rebhun-Sheintuch et du modèle de P-facteur. La quantité retenue d'un élément dissous dans le système bicomposé a diminué en raison de la concurrence des co-ions dissous. Les paramètres du modèle de Langmuir compétitif en systèmes mono et en bicomposés ont été comparés pour analyser l'effet de la compétition entre les métaux. Les trois modèles compétitifs de Langmuir, Sheindorf-Rebhun-Sheintuch et de P-facteur ont bien décrit les résultats expérimentaux en mélange bicomposé (R^2 >0.93).

Kolenchenko et al., (2012) ont déterminé les paramètres de la biosorption des ions de strontium par les pectines isolées des herbes marines. Les courbes de rétention en fonction du temps prouvent que la rétention de 50% a été réalisée après 15-20 minutes approximativement; et la biosorption maximale s'est produite après 60 min. L'étude de l'effet du pH du milieu a montrée que toutes les pectines ont eu la biosorption maximum aux valeurs du pH 4,0-6,0, environ. Finalement, la capacité de rétention maximum de strontium et le coefficient d'affinité étaient sensiblement supérieurs à ceux des pectines commerciales.

Le marc de café à été utilisé par plusieurs chercheurs pour la rétention de polluants, entre autres Azouaou et al. (2009). Ils l'ont utilisé pour l'élimination du cadmium. Leurs résultats de caractérisation montrent que ce support est de structure poreuse et homogène avec de profonds pores. Il comporte des groupements de surface principaux, carboxyliques et d'hydroxyle, participants au processus de sorption ; et d'autres éléments : Ca, Na, Mg, Al, P, S et K. Quant aux résultats de l'étude de la biosorption, Ils ont conclu que l'adsorption est rapide et la capacité maximale d'adsorption est atteinte après 120 min. La taille des particules n'a pas d'effet sur la décontamination. La variation du pH initial (de pH 2,5 à pH 3) a conduit à une augmentation

remarquable du taux d'adsorption du cadmium (de 25 à 73%). Après ce pH, on a observé une légère augmentation du taux d'adsorption de cadmium jusqu'à pH 7,5 (73-92%). La capacité d'adsorption diminue en fonction de la température et la réaction est favorisée à de basses températures et le processus est de nature physique. L'isotherme est mieux reproduite par le modèle de Langmuir prévoyant une capacité maximale de rétention de 15,65 mg g^{-1}. La vitesse de la réaction suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Les paramètres thermodynamiques ont prouvé que la réaction est spontanée et exothermique. En fin le processus est de nature physique appuyé par la faible énergie d'activation (E_a=31,828 kJ mol^{-1}).

Kaikake et al., (2007) ont fixé le cuivre(II), zinc(II), plomb(II), Fer(III) et le cadmium(II) sur le marc de café. L'analyse FTIR du biosorbant a montré l'existence des groupements carboxyliques et de sulfure. Par la suite la présence du soufre a été réaffirmée par la technique de fluorescence X. Les grains du marc de café ont été agrandis par le MEB montrant leur structure poreuse puis la superficie spécifique, mesurée par l'adsorption de l'azote, était de 1,2 m^2 g^{-1}. La biosorption de ces métaux est insignificative à pH<2 et évolue aux maximum pour les pH>4. L'isotherme de biosorption du cadmium a été bien représentée par le modèle de Langmuir rapportant une constante de biosorption de 55,2 mmol l^{-1} et une capacité maximale de 0,0598mmol g^{-1}.

Oliveira et al., (2008) ont quantifié les groupements de surface du marc de café par la méthode de Boehm où les phénols représentent (2,24±0,03 mmol g^{-1}), suivis par les lactones (1,05±0,03 mmol g^{-1}), carboxyliques (0,60±0,02 mmol g^{-1}) et puis par les fonctions basiques (0,49±0,01 mmol g^{-1}). La valeur de pH_{PZC} est dans la gamme de 4,3-4,5 déterminée par la méthode de titrages massiques. Le temps d'équilibre de la réaction de biosorption de tous les métaux étudiés (Cu^{2+}; Cd^{2+}; Zn^{2+}) par le MC est de 72 heures à l'exception du Cr^{6+}. L'effet du pH initial sur l'efficacité de biosorption a été réalisé dans la gamme de pH de 4-7 et les résultats ont prouvé que chaque cation s'adsorbe à un pH optimal distinct. Les données expérimentales d'équilibre de sorption ont été mieux représentées par le modèle de Langmuir que par celui de Freundlich. Les quantités maximales retenues, à pH 4 et à 25°C, sont : 7,5, 6,9, 5,6 et 7 mg g^{-1} pour le Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} et Cr^{6+}, respectivement. La cinétique de biosorption de tous ces métaux a été mieux adaptée au modèle de pseudo-deuxième-ordre (R^2 > 0,99) qu'au modèle du pseudo-premier ordre.

La caulerpa racemosa a été adopté comme support de biosorption du bore par une équipe de chercheurs : Bursali et al., (2009). La biosorption du bore a été étudiée en fonction du temps de contact, de la dose de l'adsorbant, de la température, du pH et de la concentration ionique.

L'étude du temps de contact a prouvé que l'équilibre est atteint au bout de 2,5 heures. La dose optimale obtenue est de 0,2 g de la CR pour la sorption de 25 ml de solution de bore de 10mg l^{-1}. La quantité de bore adsorbé a grimpé de 7,5 à 8,5 mg g^{-1} en augmentant le pH de 4,5 jusqu'à 7,5. L'étude de l'effet de concentration ionique a illustré que la quantité de bore adsorbé a augmenté avec l'augmentation de la concentration ionique. La modélisation de la cinétique par le modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren a fourni une meilleure adéquation que le modèle cinétique pseudo-second ordre. Les résultats d'équilibre (dans la gamme de 298-308 K) correspondaient bien au isotherme de Freundlich (R^2 = 0,99 pour chaque température) qu'à l'équation de Langmuir (R^2 = 0,73-0,80). L'étude thermodynamique démontre que la réaction est endothermique ($\Delta H > 0$) et non spontanée ($\Delta G > 0$). L'analyse par FTIR de la CR (après et avant biosorption) a montré un décalage des nombres d'onde correspondant aux groupements -OH et C=O.

Une étude de valorisation de la CR en vu d'éliminer le vert de malachite d'une solution aqueuse a été réalisée par Bekçi et al., (2009). L'adsorption de ce colorant cationique a été confirmée par analyse de FTIR. La comparaison des spectres de la CR montre principalement, des écartements (après adsorption) des pics caractéristiques des groupements fonctionnels OH de la fréquence 3409 jusqu'à 3425cm^{-1}. Les pics à 1646 et à 1029cm^{-1} correspondent aux groupes C=O et C-O ont été décalés jusqu'à 1639 et 1032cm^{-1}, respectivement. L'analyse des données d'équilibre a déterminé une meilleure conformité du modèle de Freundlich que de l'équation de Langmuir et de celle de Dubinin‑Radushkevich. La quantité maximale fixée est de 19,88 mg g^{-1} (à 25°C par l'équation de Langmuir). L'étude cinétique de la biosorption a été étudiée selon le modèle cinétique du pseudo-premier ordre, du pseudo-deuxième ordre et de diffusion d'intra-particule. Finalement, elle tend à suivre le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre. Les études thermodynamiques démontrent la nature spontanée et endothermique du processus de biosorption due aux valeurs négatives du changement d'énergie libre et à la valeur positive du changement d'enthalpie, respectivement. La valeur d'énergie d'activation de biosorption est de 37,1kJ mol^{-1}, indiquant que la biosorption est de type physique.

Dekhil et al., (2011) ont utilisé la CR comme support de rétention du Cd (II) et Pb (II) des solutés. Les rendements optimaux ont été enregistrés à pH 5 et le temps d'équilibre est atteint au bout de 20 min de réaction. L'augmentation de la température, de 20 à 40°C, a baissé le rendement du Pb (II) de 96 à 71 % et le Cd (II) de 91 à 68 %. Les données d'adsorption ont été bien décrites par l'isotherme de Langmuir concluant des capacités maximales de biosorption de

34,5 mg g^{-1} et de 29 mg g^{-1}, pour le Pb (II) et Cd (II), respectivement. Les données de cinétique des deux cations ont été mieux décrites par le modèle du pseudo- second ordre. Les études thermodynamiques ont indiqué que l'adsorption était spontanée et exothermique de nature. L'analyse par FTIR a indiqué que les groupes fonctionnels possibles impliqués dans la biosorption de ces métaux par cette algue étaient le groupement O-H, N-H, C-N et C-O et le S=O.

Une investigation sur la biosorption du Cr^{6+}, Cr^{3+}, Pb^{+2} et du Cd^{+2} des solutions aqueuses par la CR a été opérée par Tamilselvan et al., (2012) en fonction du pH et du rapport solide-liquide. Le rendement maximum, à pH optimal égal à 5 et à concentrations initiales en métaux de 100 mg l^{-1}, est de 95 % pour le Pb et le Cr $^{6+}$ tandis que pour le Cd^{2+} et le Cr^{3+} les taux de fixation sont : de 90% et de 80%, respectivement. Les isothermes de biosorption correspondaient bien aux modèles de Langmuir et de Freundlich. La capacité maximale de biosorption du Cr^{6+} est de 65,96 mg g^{-1}, suivi du Cr^{3+} (59 mg g^{-1}), puis du Pb^{+2} (40,11 mg g) et finalement du Cd^{+2} (10,4 mg g^{-1}).

Conclusion

La CR pose de grands problèmes écologiques en Méditerranée. Cette dernière a une croissance plus grande, une distribution locale et en Méditerranée plus large et une progression plus rapide. Le MC est résidu généré en grande quantités et caractérisé par son caractère toxique et exige de grande quantité d'oxygène pour sa dégradation. Ces deux biomasses ont une valeur marchande nulle et possèdent des pouvoirs remarquables de fixation des polluants cationiques entre autres les colorants et les métaux lourds. De ce fait, il serait très utile de les valoriser notamment dans le traitement des effluents et de contrôler leurs devenirs.

Plusieurs biomasses natives ou modifiées ont été étudiées en tant que biosorbants pour l'élimination du césium, cobalt et du strontium. Essentiellement, ces études ont montré que le processus de biosorption se caractérise par:

- La rapidité de la réaction de biosorption et La cinétique de biosorption de la plus part des métaux a été mieux adaptée au modèle de pseudo-deuxième-ordre,
- La biosorption est affectée considérablement par le pH des solutions traitées,
- Les biosorbant étudiés disposent des pouvoirs de biosorption appréciables,

- Les résultats d'isothermes expérimentales ont été pratiquement exploités par les équations de Langmuir, Freundlich et la majorité ont bien reproduites par le modèle de Langmuir,
- Pratiquement tous les spectres FTIR représentatifs des biomasses se ressemblent et prouvent, notamment, l'implication des groupements hydroxyle et carboxyle dans les réactions de biosorption.

Chapitre III

Matériels et méthodes

Cette partie de la thèse comporte les procédures des expériences réalisées en commençant par le traitement et la caractérisation des biosorbants, la présentation des méthodes d'analyses, l'étude de la biosorption jusqu'aux études d'équilibre, cinétique et de la thermodynamique.

Dans la première partie nous présentons les démarches suivies à partir de l'obtention des matériaux de la source, à la préparation, et jusqu'au conditionnement des biomasses. Dans la partie caractérisation, des biomasses sélectionnées, nous décrivons les méthodes et quelques matériels utilisés pour accomplir cette tache. Cette caractérisation vise à déterminer les propriétés physiques et chimiques intrinsèques des matériaux, les propriétés en milieux aqueux et la mise en évidence et la quantification des fonctions de surface.

La dernière partie est consacrée à la démarche utilisée pour dévoiler les interactions entre l'adsorbant et les cations métalliques reposant sur une analyse des solutions issues des essais en «batch». Ces expériences se résument en la mise en contact d'une quantité de grains de support et de solution aqueuse des ions métalliques Sr^{2+}, Co^{2+} et Cs^{+}. Cette méthode présente avant tout l'intérêt d'être simple et rapide à mettre en œuvre pour étudier les paramètres opératoires: l'effet du temps d'agitation, l'effet de la concentration initiale de la phase aqueuse en cation métallique, l'effet du pH initial de la phase aqueuse, l'effet de la force ionique de la phase aqueuse, l'effet de la granulométrie, l'effet de la vitesse d'agitation, l'effet de la température et l'effet de la présence des ions compétiteurs. En fin, on donne les conditions et les protocoles de réalisation des aspects liés à la cinétique, à la thermodynamique et à l'isotherme de la biosorption sur les trois systèmes (MC/Sr^{2+}, MC/Co^{2+}, CR/Cs^{+}).

Pour la réalisation de cette étude et par mesure de radioprotection, nous avons employé le ^{133}Cs (stable), le ^{88}Sr (stable) et le ^{59}Co (stable) à la place du ^{137}Cs, du ^{90}Sr et du ^{60}Co, sachant que les isotopes, sont chimiquement semblables, et ainsi, les résultats trouvés pour les éléments stables seront également valables pour leurs radio-isotopes.

III. 1 Obtention et préparation des biosorbants

Dans cette partie nous présentons les démarches expérimentales adoptées aux méthodes d'obtention, de préparation et de conditionnement des biomasses. Les méthodes décrites ci-dessous ont été données et suivies simplement dans un souci de rigueur scientifique essentiel à toute étude en laboratoire. Elles ne s'intègrent pas au procédé lui-même tel qu'il pourrait éventuellement être mis en pratique. Pratiquement, le schéma de préparation et de conditionnement des biomasses est représenté sur la Figure III- 1.



(1) Récolte



(2) Lavage à l'eau de robinet et à l'eau déionisée



(3) Séchage



(4) Broyage



(5) Tamisage



(6) Stockage

Figure III- 1 : Schéma de préparation et de conditionnement des biomasses.

III. 1.1 Préparation des biosorbants des tentatives préliminaires

L'objectif de cette partie était de rechercher des biosorbants potentiels pour retenir les radioéléments essentiels dans les effluents aqueux. Au début de la présente étude, des expériences préliminaires de rétention du césium, cobalt et du strontium ont été effectuées afin de sélectionner les plus efficaces. En effet, plusieurs biomasses à l'état brut (déchets) ou natif (algues marines) sans aucun traitement (sauf le rinçage avec l'eau de robinet puis avec l'eau désionisée) séchées broyées puis éprouvées en mode batch.

Les déchets de matériaux biologiques testés ont été obtenus de diverses matières et origines tandis que les algues marines ont été récoltées à la main au niveau de la plage de l'anse de Kouali (Tipaza) en Algérie, puis rincée sur place à l'eau de mer. En suite, les échantillons récupérés ont été lavés excessivement avec l'eau désionisée puis séchés à l'étuve entre 65 et 80 °C et pilés manuellement dans un mortier en porcelaine. En fin les broyats ont été stockés dans des piluliers et dans des dessiccateurs.

Les essais préliminaires en batch consistaient à mettre en contact une quantité de biomasse avec 50 ml des solutions de Sr^{2+}, Co^{2+} ou de Cs^{+} de concentration connue dans des erlenmeyrs de 100 ml. Les erlenmeyrs sont agités à 250 t min^{-1} au moyen d'une table d'agitation pendant 1 h à la température ambiante. Les biomasses ont été séparées par filtration sous vide à travers des papiers filtres de 0,45µm de diamètre des pores. En suite, les concentrations résiduelles en polluants dans les filtrats ont été mesurées à l'aide d'un appareil Perkin Elmer Analyst 400.

III. 1.2 Obtention et préparation du marc de café

Le traitement du MC utilisé dans cette étude a été suivi depuis la torréfaction jusqu'au laboratoire du CRNB. Les grains du café vert (Robusta) ont été torréfiés dans un four cylindrique rotatif horizontal. Le café a subit une cuisson homogène suite à un brassage et chauffage à une température avoisinante les 230°C pendant environ 20 min. Ensuite, le café torréfié a été refroidi par brassage à l'air froid puis moulu. Cette poudre a servi pour la préparation du café à la presse de cafétéria. Le MC récupéré a été lavé plusieurs fois avec de l'eau désionisée, dans un tamis de 40 mesh, afin d'enlever les suspensions et impuretés solubles. Puis, il a été séché à l'air ambiant, ensuite au four à 80°C pendant 24h. Après, il a été broyé dans un broyeur (RETSCH, type RM100) et criblé à de diverses dimensions des particules avec un tamis (RETSCH AS200 Digit). En fin, les poudres du MC obtenues, Figure III- 2, ont été stockées dans un dessiccateur.

A titre de précision, l'eau utilisée pour la préparation du café et le rinçage des biomasses était de la qualité représentée dans le Tableau III- 1.

Tableau III- 1 : Caractéristiques de l'eau de robinet utilisée pour le rinçage et la préparation du café.

Impuretés	Unité	Valeurs moyennes
Température	°C	23
Dureté totale	meq l^{-1}	5,67
pH	sans	7,82
Conductivité électrique	µS cm^{-1}	700- 915
Ca^{++}	meq l^{-1}	3,43
Mg^{++}	meq l^{-1}	2,24
Na^{+}	meq l^{-1}	2,61
Fe^{++}	meq l^{-1}	0,007± 0,001
Cl^{-}	meq l^{-1}	2,63
SO_4^{--}	meq l^{-1}	2,29
HCO_3^{-}	meq l^{-1}	2,62
CO_3^{--}	meq l^{-1}	0,58
NO_3^{-}	meq l^{-1}	0,01±0,003
SiO_2	meq l^{-1} (supposé monovalent)	0,23±0,02
NO_2^{-}	meq l^{-1}	*0,04±0,02*
Substance organique	mg $KMnO_4$ l^{-1}	7,15
Turbidité	NTU	0
Odeur	sans	

III. 1.3 Obtention et préparation de la caulerpa racemosa

Plusieurs thalles ont été récoltés à la main au niveau de la plage de l'anse de Kouali (Tipaza) au-dessus de la matte morte de l'herbier à environ 60-80 centimètres de profondeur. Cette algue a été rincée localement à l'eau de mer afin d'enlever leurs épiphytes et les débris adhérant à leurs thalles. Une fois une grande quantité de thalles, prévue pour les essais en batch, récupérés, ils sont lavés excessivement avec l'eau désionisée pour éliminer les résidus de sels minéraux qui peuvent entrer en compétition avec les polluants et susceptibles de fausser les résultats des essais d'adsorption en batch.

L'élimination de l'eau retenue dans l'algue est assurée par séchage à l'étuve entre 65 et 70°C. Étant un produit biologique, cette température permet une dessiccation complète du matériau sans avoir affecter ses caractéristiques structurales et fonctionnelles. Le séchage est maintenu jusqu'à ce que la masse soit constante, soit près de 48 h. Ensuite le broyage a été réalisé en vu d'obtenir une poudre qui a été criblée à de diverses dimensions des particules. Le stockage constitue la dernière étape de la préparation du matériau. Durant cette opération les

parties, Figure III- 2, ont été récupérées dans des piluliers et bocaux en verres et conservées à l'abri de l'humidité.



Figure III- 2 : Photo numérique des poudres du MC et de la CR préparées.

III. 2 Caractérisation des biosorbants

III. 2.1 Caractérisation Physique des biosorbants

III-2.1.1 Humidité

Le taux d'humidité représente la masse réelle de l'eau physiquement liée à un matériau. Il est exprimé en pourcentage. Il est déterminé (Suivant la norme NF X31-102), par un séchage préliminaire du biosorbant à l'étuve à 40°C jusqu'à ce que la masse devienne constante (m_1). Ensuite, la quantité m_1 obtenue est remise à l'étuve à 105°C jusqu'à ce que la masse reste constante (m_2) (Aksas, 2013). Le taux d'humidité résiduelle est calculé par :

$$H_r\ (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} 100 \qquad 11$$

III-2.1.2 Matière volatile et teneur en cendres

Les taux de la matière volatile et de cendre indiquent les proportions de la substance organique et de la part des minéraux dans les biosorbants. Ils sont déterminés par l'introduction d'un poids m_2 de la biomasse, préalablement séchée à 105°C, dans un creuset en porcelaine. Ensuite on a procédé à la calcination des supports dans un four à 600°C pendant 60 minutes. Après refroidissement, on a pesé la matière minérale restante dans le creuset, Soit m_3. Les taux des matières volatiles (T_{mv}) et de cendre (T_c) ont été exprimés par les relations (Hamdaoui et Naffrechoux, 2007 ; Aksas H, 2013):

$$T_{mv}\ (\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2} 100 \qquad 12$$

$$T_c\ (\%) = \frac{m_2}{m_3} 100 \qquad 13$$

III-2.1.3 Porosité

La porosité est l'ensemble des interstices d'un matériau pouvant contenir des liquides ou des gaz. Elle est définie par le rapport entre le volume du vide V_1 et le volume total V_T. Cette caractéristique est mesurée en employant la méthode volumétrique en remplissant une éprouvette calibrée, de 10 ml, de biomasse jusqu'à un certain volume correspondant à une masse m_4 puis en ajoutant du méthanol jusqu'à un volume V_2 correspondant à une masse m_5, (comme on peut utiliser l'acétone, ou le tétrachlorure de carbone), (Namane, 2005 ; Ekpete et Horsfall, 2011). La porosité est calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$\xi = \frac{V_1}{V_T} = \frac{\left[\left(\frac{m_5 - m_4}{\rho_m}\right) - V_2\right]}{V_T} \qquad 14$$

A noter que ces solvants ont été choisis en raison de leurs petites tailles moléculaires qui leurs permettent de s'introduire facilement dans le réseau poreux du matériau.

III-2.1.4 Densité apparente

La procédure utilisée consiste à introduire une masse m_2 (g) du biosorbant correspondant à un volume V_T (cm^3), préalablement déshydraté à 105°C, dans une éprouvette graduée de 5ml propre et sèche. Avant le relevé du volume, la poudre subit un entassement par vibration manuel en vibrant l'ensemble afin de minimiser les erreurs dans la lecture du volume (Hamdi et al., 1998; Ekpete and Horsfall, 2011). Finalement, la densité apparente D_{app} est déterminée par la relation suivante :

$$D_{app} = \frac{m_2}{\rho V_T} \qquad 15$$

Où ρ =1g cm^{-3} à 25°C.

III-2.1.5 Densité réelle

La densité réelle (D_r) de l'échantillon : prend en considération uniquement le volume solide des grains. Sa détermination consiste à introduire une quantité m_2 de

matériau, préalablement séché à 105°C, dans une éprouvette graduée de 10 ml qui va être compléter avec du méthanol puis pesée. Le relevé de la tare ainsi que du volume de l'éprouvette permet de déduire la D_r à l'aide de la relation suivante (Hamdi et al., 1998):

$$D_r = \frac{m_2 \rho_m}{(P_2 - P_1)\rho} \qquad 16$$

Sachant que :

- P_1 (g) et P_2 (g) correspondent respectivement au poids du méthanol à ajouter à m_2 pour remplir l'éprouvette et au poids du méthanol remplissant l'éprouvette vide.
- La masse volumique du méthanol $\rho_m = 0{,}792$ g cm^{-3}.

III-2.1.6 Microscopie électronique à balayage

Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) est basé sur les interactions électrons-matière. Cette technique est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste à faire balayer la surface polarisable en un faisceau d'électrons qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface (Brundle et al.1992). Dans cette étude nous avons utilisé un MEB de marque SEM – Philips XL 30 du Centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) voir Figure III- 3.



Figure III- 3 : Microscope électronique à balayage Phillips XL30 ESEM.

III. 2.2 Caractérisation chimique des biosorbants

III.2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les poudres des biosorbants étudiés (MC et CR) sont de l'ordre de 100 µm caractérisées par diffractométrie des rayons X. Les diagrammes DRX ont été obtenus au moyens d'un diffractomètre X'Pert Pro MPD (Multipurposes Powder Diffraction) Panalytical Figure III- 4.



Figure III- 4 : Diffractomètre Phillips PW 1710.

Le rayon du goniomètre, de configuration verticale, mesure 240 mm. L'anode en cuivre émis un rayonnement monochromatique K_α Cu (1,542 Å). Lors de l'analyse, la puissance du générateur utilisée est de 1,2 Kw (30 Kv, 40 mA). L'angle de balayage varie de 4,5° à 80° avec un pas de 0,03°. Le temps d'acquisition du détecteur est de 3 secondes d'où, une vitesse de balayage de 0,01°/s. Les phases présentes dans les deux échantillons ont été identifiées au moyen d'une banque de données PDF2 release 2004 (Powder Diffraction Files, International Diffraction Data : ICDD). Cette caractérisation a été réalisée au département des études mécaniques et des essais sur matériaux (DEMEM) du CRNB.

III.2.2.2 Analyse par activation neutronique (AAN)

Le principe de l'analyse par activation neutronique (AAN) consiste à mesurer la radioactivité émise par un élément après l'avoir soumis à une irradiation dans un flux de neutrons selon une réaction dite de capture radiative, Figure III- 5.

Soixante éléments peuvent être déterminés simultanément dans un échantillon. Ceci est donc une méthode multi élémentaire. La technique AAN est également quantitative car la radioactivité produite est proportionnelle à la quantité de matière irradiée.

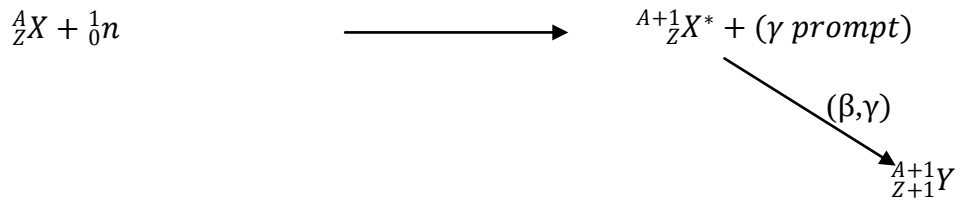


Figure III- 5 : Réaction de capture radiative.

Cette analyse a été effectuée par la méthode relative au laboratoire de la division technique et application nucléaire (DTAN) du Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB), On utilise un standard dont l'aspect et la nature sont semblables à ceux de l'échantillon. Les valeurs de concentration des éléments dans ce standard, appelé Matériau de Référence Standard (SRM), sont évaluées par plusieurs laboratoires répartis dans le monde. On utilise pour cela diverses techniques d'analyse de trace. Les résultats obtenus sont donc très précis. La détermination quantitative des éléments dans l'échantillon s'effectue alors en utilisant l'expression simple suivante :

$$m_e = m_s \frac{N_e}{N_s} \qquad 17$$

Où : m_e, m_s : Masse de l'élément dans l'échantillon analysé et dans le standard.

N_e, N_s : Comptage de l'élément dans l'échantillon analysé et dans le standard.

La procédure analytique est composée principalement de quatre étapes distinctes. Elles consistent premièrement à la préparation des échantillons et les standards dans les mêmes conditions où des quantités de 0,1g de chaque échantillon et standard ont été mises dans des capsules en aluminium. Ensuite, ils sont introduits dans le cœur du réacteur Es-Salam pour être irradiées, par voie moyenne et longue période en un point où le flux neutronique est estimé à 5.10^{13} neutrons cm^{-2}.sec et à la puissance de 06 Mwatts pendant cinq heures. Une fois irradiés, les échantillons sont retirés du réacteur et analysés. La collection des spectres a été entamée après un refroidissement de 12 et 35 jours respectivement pour la moyenne période et longue période. La mesure est réalisée à l'aide d'une chaîne de spectrométrie gamma couplée à un détecteur germanium hyper pur de haute résolution avec une pente de calibration en énergie de 0,5 KeV/canal pour les moyennes et longues périodes, Figure III- 6. Le temps de collection des

radioéléments analysés à moyenne durée était de 5400 secondes, cependant le temps de collection de ceux analysés à longue période était de 3500 s.

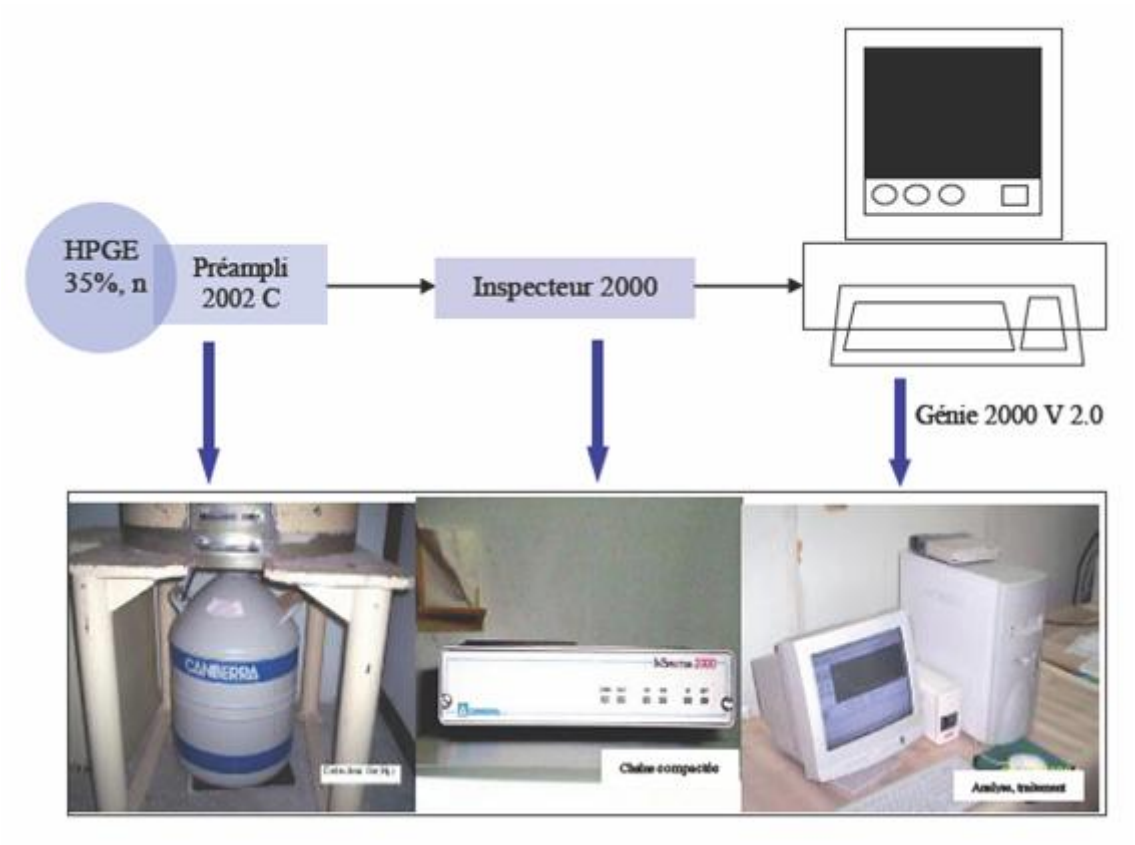


Figure III- 6 : Chaine de spectrométrie gamma.

La reconnaissance des pics photoélectriques ainsi que les comptages associés sont réalisés à l'aide d'un logiciel de traitement de spectre adapté (le Logiciel Génie 2000). Sur la base de ce rapport contenant le comptage gamma des radioéléments créés en réacteur, les concentrations des éléments sont calculées en utilisant la formule (17) et l'utilitaire Excel comme outil de calcul.

Il est à noter que ces résultats ont été validés par l'utilisation de deux standards (GSV4 et LICHEN); le premier est porté comme référence et le deuxième comme échantillon inconnu ensuite on inverse les rôles des deux standards. Cette procédure nous permet, d'une part, de vérifier les étapes de préparation, d'irradiation, de décroissance et de mesure, d'autre part, faire un choix judicieux du standard qui doit être utilisé pour le dosage des éléments dans les échantillons plus tard.

III.2.2.3 Analyse par fluorescence X

Dans cette analyse, environ 1g d'échantillon finement broyé puis dissout dans le tétra borate pour en faire une perle en verre. Le faisceau incident des RX frappe la cible

perpendiculairement et les rayons de fluorescence produits sont captés par le détecteur de l'appareil.



Broyeur



Presse



Perleuse



Spectromètre Magix PW2403



Refroidisseur

Figure III- 7 : Dispositif de préparation et d'analyse par fluorescence X.

Cette analyse a été effectuée à l'Institut National de Recherche et d'Analyse Physico-chimique (Pole technologique de Sidi Thabet, Ariana, Tunisie). Le spectromètre de fluorescence X utilisé dans cette analyse est un spectromètre séquentiel à dispersion de longueurs d'onde avec un canal de mesure basé sur un seul goniomètre couvrant la gamme complète de mesure de type Magix PW2403, Figure III- 7. Il est contrôlé par un ordinateur extérieur avec un logiciel d'analyse (SuperQ) pour la collection des données, l'interprétation et l'analyse quantitative.

III.2.2.4 Détermination des fonctions de surface : méthode de Boehm

La procédure suivie consistait à agiter 0,1 g de chaque échantillons (MC ou CR) avec 50ml d'une solution aqueuse 0,01 mol l^{-1} de réactif ($NaHCO_3$, ou NaOH, ou $NaOC_2H_5$ ou HCl) dans un erlenmeyer (100 ml) en verre fermé. Dans le cas de Na_2CO_3, la solution utilisée est de

0,02mol l^{-1}. Les mélanges ont été agités pendant 24 h sur un secoueur à une vitesse : 250 tr min^{-1} à la température ambiante. Ensuite, les suspensions ont été filtrées sous vide sur des filtres à membrane à 0,45µm (sartolon polyamid). Pour déterminer la teneur en groupes oxygénés, des titrages inverses du filtrat (10 ml) ont été réalisés avec HCl standard (0,01 mol l^{-1}). Les teneurs en groupes basiques ont été également déterminées par le titrage inverse du filtrat par NaOH (0,01 mol l^{-1}). Soulignons que dans le cadre de cette thèse, Les réactions de neutralisation ont été suivies par conductivimètre en diluant les 10 ml du filtrat dans 50 ml d'eau désionisée, pour la détermination du point équivalent.

III.2.2.4 Analyse par spectroscopie infrarouge

Pour identifier les groupes fonctionnels qui ont la contribution principale dans la rétention des polluants, une analyse de FTIR a été effectuée sur des pastilles en KBr de pureté spectroscopique contenant 1% de biomasses. Les biomasses avant et après adsorption des métaux, ont été examinées par l'utilisation de FTIR (Thermo-NicoLet, Etats-Unis), Figure III- 8. Les spectres de FTIR ont été enregistrés entre 4000 et 400cm^{-1} avec une résolution de 0,1cm^{-1}.



Figure III- 8 : Spectrophotomètre infra rouge (Thermo-Nicolet, Etats-Unis).

III. 2.3 Propriétés en milieu aqueux

III. 2.3.1 Capacité de rétention d'eau (CRE)

Ce paramètre, clef de la mise en œuvre d'un support dans le traitement des eaux, est utilisé dans cette caractérisation suivant le protocole de Joseph (2009) qui consiste à mettre en contact 1g de biomasse avec 100 ml d'eau déionisée dans un erlenmeyer fermé sous agitation à 250 tr min^{-1} pendant 24 h à basse température (entre 4 et 10°C). Après, la biomasse est séparée de la

solution par filtration sous vide puis pesée avant et après séchage à l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

La capacité de rétention d'eau (CRE) est exprimée en gramme d'eau par gramme de biosorbant sec ou en pourcentage à l'aide de la relation suivante :

$$CRE\ (\%) = \frac{m_h}{m_2} 100 \qquad 18$$

Où, m_h est la masse du biosorbant humide.

III. 2.3.2 Gonflement

Le gonflement des biosorbants est évalué assez simplement. Il a suffit de remuer des quantités de 10 ml des poudres des biomasses avec de l'eau déionisée dans des éprouvettes graduées de (50 ml) puis le reste est compléter aux traits de jauge. A terme du gonflement et après 24heures nous avons relevé les volumes finaux des biomasses à partir des graduations des éprouvettes (Joseph, 2009). Finalement, le gonflement est calculé à l'aide de l'équation suivante:

$$Gonf\ (\%) = \frac{V_h}{V_T} 100 \qquad 19$$

Où V_h : Volume de l'échantillon hydraté.

III. 2.3.3 Détermination de pH_{pzc}.

Il existe deux méthodes dans la littérature pour déterminer le pH_{pzc} ; la première consiste à utiliser des titrages massiques et la deuxième est simple et rapide appelée la méthode de dérive du pH. Cette dernière consiste à introduire 50 mL de solution de NaCl (0,01 M) dans des erlenmeyers contenant 0,1 g de biosorbant à analyser. Le pH de chaque erlenmeyer est ajusté par addition de solution de NaOH ou HCl 0,01 et 0,1 M. L'agitation est maintenue pendant 48 heures à l'aide d'un système multi-agitation à une vitesse : 250 tr min^{-1} à la température ambiante (25°C). Le contenu de ces réacteurs est ensuite filtré à l'aide de membranes filtrantes de diamètre de pores 0,45 μm sous vide. Le pH final de chaque mélange est alors mesuré. Le pHpzc est déterminé par le point d'intersection de la courbe : pH (final) = pH (initial) et de la première bissectrice.

III. 2.3.4 pH d'équilibre

Le pH de biosorbants est le paramètre essentiel dans l'adsorption. En effet, la quantité adsorbée par le solide est tributaire des interactions électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les mesures de pH d'équilibre ont été effectuées sur des suspensions réalisées en mettant 0,2g des supports en contact avec 100 ml d'eau désionisée (0,7µS cm^{-1}) sous agitation de 250 tr min^{-1} à la température ambiante (25°C).

III. 3 Préparation des solutions

Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études de biosorption, nous avons préparé des volumes importants de (1 litre) de solutions mères de Cs^{+}, Sr^{2+} et de Co^{2+} de 1 g l^{-1} en dissolvant le chlorure de césium (CsCl), le chlorure de strontium ($SrCl_2$, $6H_2O$), ($Co(NO_2)_2$, $6H_20$) de catégorie analytique. Les solutions utilisées ont été préparées par des dilutions successives aux concentrations désirées. En outre, tous les autres produits chimiques utilisés (NaCl, $CaCl_2$, $2H_2O$, $MgCl_2$, $6H_2O$, KCl, $AlCl_3$, $6H_2O$, HCl, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ et NaOH) étaient de catégorie analytique. L'eau déionisée de préparation est produite par un système d'osmose inverse suivi d'un lit de résines mixtes (North Star ULTRA system: résistivité 1 MΩ cm).

III. 4 Protocole opératoire de l'étude d'adsorption en batch

Les études de biosorption du césium sur le broyat de la CR (CR/Cs^{+}) et celles du strontium et du cobalt sur les grains du MC (MC/Co^{2+}, MC/Sr^{2+}) ont été réalisées en batch, Figure III- 9. Cette dernière consiste à réaliser des essais dont le principe est la mise en contact d'une certaine quantité d'un adsorbant avec un volume donné d'une solution de polluant dans un dispositif, qui permet de disperser totalement les particules du solide dans la solution, sous l'effet d'une agitation pendant un certain temps et aux conditions expérimentales bien déterminées de pH, de force ionique et de température. Ensuite, les deux phases sont séparées par filtration sous vide et les concentrations des éléments d'intérêt dans le filtrat sont quantifiées par la SAA.

Cette méthode est dite statique car elle ne met pas en évidence les aspects liés à la dynamique de l'écoulement mais elle offre tout de même certains avantages pratiques dont la simplicité, la facilité et la rapidité de la mise en œuvre sans avoir recourt à un coût d'investissement onéreux.

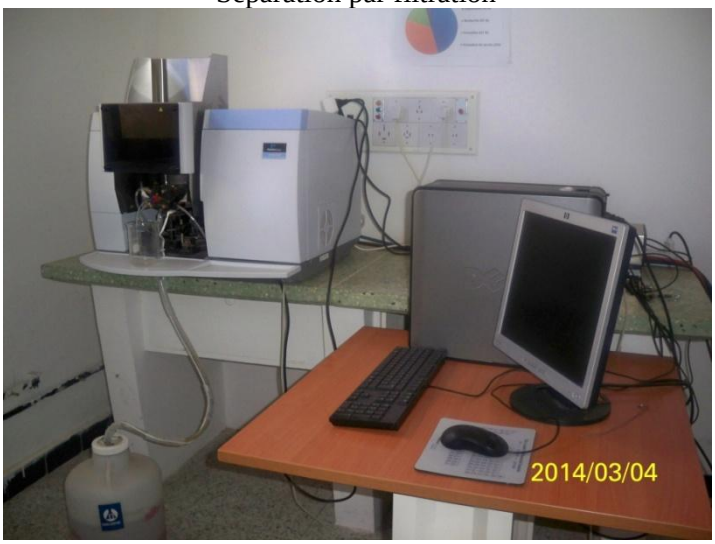




Mise en contact et agitation



Séparation par filtration



Analyse par SAA de type Perkin Elmer AAnalyst 400

Figure III- 9 : Procédure des expériences de biosorption en batch.

III. 4.1 Evaluation de la biosorption en fonction des paramètres qui l'affectent

La biosorption en batch peut être influencée par plusieurs paramètres relatifs principalement: aux conditions opératoires (pH, température, concentration initiale en polluant, rapport solide/liquide, force ionique ou concentration en ions compétiteurs) et à la mise en œuvre

de la technique elle-même (Vitesse, temps et mode d'agitation, granulométrie du support) et puis à la méthode de séparation des phases (Vitesse et temps de centrifugation, temps de décantation et diamètre des pores des membranes et la dépression exercée pour filtration).

Dans ce travail, nous nous sommes limités à l'étude des effets dites conditions opératoires puis à la vitesse et au temps d'agitation. Les procédures expérimentales de ces évaluations suivront la même méthodologie qui consiste à mettre en œuvre des expériences en « batch » où 0,1g de biosorbant (ϕ =200-400µm) a été entré en contact avec 50 ml de la solution de polluent (10 mg l^{-1}) dans des erlenmeyers, avec bouchon, de 100 ml, pré équilibré à la température 20°C et à pH 5,8 pour les solutions de cobalt et à pH 7 pour les solutions de strontium et de césium (ajusté par HCl ou NaOH) puis secoués à 250 t min^{-1} pendant le temps indiqué (sauf, si autre condition est spécifiée). Ensuite ces suspensions ont été séparées par des filtres de nitrate de cellulose 0,45µm (Sartorius) par filtration sous vide. Les filtrats ont été alors analysés par SAA à l'aide d'un appareil PerkinElmerAAnalyst 400.

Les produits chimiques utilisés étaient de catégorie analytique. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau désionisée (North Star ULTRA system: résistivité 1 MΩ cm).

La quantité adsorbée q_t (mg g^{-1}) et le rendement de rétention (%) à l'instant t sont calculées à l'aide des relations1et 2, respectivement:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \qquad 20$$

$$\text{Rétention}\,(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \qquad 21$$

Où V est le volume de la solution (l), m est la masse de l'adsorbant (g), C_0 est la concentration initiale de l'adsorbat (mg l^{-1}) et C_t est la concentration de l'adsorbat à un temps « t » (mg l^{-1}).

III. 4.1.1 Influence du temps de contact et de la masse du biosorbant

Afin de déterminer les conditions opératoires, en particulier le temps de contact, permettant d'atteindre l'équilibre de biosorption, Les cinétiques de fixation de polluants ont été étudiées à des concentrations identiques (10 mg l^{-1}) et sur trois concentrations en biosorbant (2, 10, 20mg l^{-1}). Les temps de contact adoptés varient entre 1et 120 min.

III. 4.1.2 Effet du pH initial de la solution et de la masse du biosorbant

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des effluents contaminés. Ces derniers peuvent être à différentes pH selon leurs provenances. Ce paramètre détermine à la fois l'état de la surface du support d'adsorption ainsi que l'état moléculaire dans lequel se trouve le polluant présent dans la solution. Il peut donc affecter la capacité d'adsorption du solide. C'est dans cet aboutissement que nous avons procédé à cette étude. D'une manière générale, le taux de biosorption croit avec l'augmentation de la valeur du pH.

Pour mieux montrer l'effet du pH sur le rendement de l'adsorption, nous avons montré cet effet pour trois concentrations en biosorbant ayant respectivement les valeurs 2 ; 10 et 20 mg l^{-1} et sur une gamme de valeurs de pH comprises entre 2 et 8,5 à température ambiante et en maintenant les autres paramètres constants. Ce dernier est ajusté si besoin avant l'introduction du biosorbant dans la solution avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique.

III. 4.1.3 Effet de la granulométrie

La granulométrie est un critère de choix d'un adsorbant ; elle détermine les facteurs de mise en œuvre de la technique à savoir : la perte de charge lors de l'écoulement et la surface spécifique. Cette dernière est une mesure de capacité de sorption de l'adsorbant. Pour observer l'effet de la taille particulaire nominale des biosorbants sur la biosorption, nous avons choisi cinq fractions différentes avec les diamètres nominaux, 100-140, 140-200, 200-400, 400-630 et 630-900 µm.

III. 4.1.4 Vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation a un effet important sur le transfert de masse en influant sur l'épaisseur du film liquide avec l'augmentation de la vitesse. Pour optimiser l'agitation (réduire l'énergie pour une bonne agitation), nous avons étudié cet effet sur sept vitesses de 100, 150 ,200 ,250 ,300 ,350 et de 400 t min^{-1}.

III. 4.1.5 Influence de la température

La température est une variable importante dans les processus de biosorption, elle décrit la nature de la biosorption (physique ou chimique), affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de la réaction, aussi elle peut influencer la capacité de biosorption. Pour montrer cet effet et étudier la thermodynamique, des expériences ont été conduites pour les températures 10, 20, 30, 40, 50 et 60 °C.

III. 4.1.6 Influence de l'ion compétiteur

La majorité des effluents aqueux contaminés contiennent d'autres éléments à savoir les métaux alcalins et alcalinoterreux (K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}), etc. Ces derniers peuvent entrer en compétition et engendrent un effet antagonique dans l'application du processus de biosorption des polluants. Pour s'approcher aux cas réels et de mieux comprendre l'impact de la présence des co-ions dans les rejets aqueux sur la réaction, nous avons sélectionné cinq cations en plus du Co^{2+}, Sr^{2+} et du Cs^+ en raison de leurs abondances dans les eaux contaminées ou parce qu'ils sont susceptibles d'entraver l'application de ce processus de traitement.

L'étude de la biosorption compétitive a été effectuée au moyen de mélanges binaires. Elle consistait à réaliser une série d'expériences en batch sur des mélanges composés d'un polluant à 10 mg l^{-1} et d'un des cations : Al^{3+}, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cs^+, Co^{2+}, Sr^{2+} (à l'exception du polluant étudié) à des concentrations 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15 et 20 mg l^{-1}.

III. 4.2 Cinétique de la biosorption

L'étude de la cinétique a été réalisée à six températures (10, 20, 30, 40, 50, 60 °C), suite à la mesure du taux de biosorption en fonction du temps et aux mêmes conditions expérimentales, détaillées plus haut.

III. 4.3 Isothermes d'adsorption

Dans les mêmes conditions opératoires précédentes, et pour une série d'erlenmeyers, les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec différentes concentrations initiales de césium allant de 10 à 100 mg l^{-1} pendant un temps de contact au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint.

III. 4.5 Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique est effectuée selon le même protocole opéré pour l'étude de l'effet de la température.

Chapitre IV Résultats et discussion

Introduction

Les résultats sont présentés en quatre parties. La première est consacrée aux épreuves de prospection de biosorbants. La deuxième est consacrée à la caractérisation des supports choisis. La partie suivante concerne l'étude de la biosorption en batch en fonction des paramètres qui l'affecte. Dans une dernière partie, on présente les résultats et discussion de l'étude des mécanismes de biosorption : Etudes de la cinétique, des équilibres et de la thermodynamique.

Un des objectifs les plus attendus dans cette étude est la caractérisation des supports utilisés. Un biosorbant se caractérise par des propriétés physiques et chimiques intrinsèques: forme et dimensions (poudre, granulés…), surface spécifique, volume poreux, densité (apparente et réelle), humidité, matière volatile, composition élémentaire etc. La biosorption est un phénomène de surface, d'où l'intérêt des structures poreuses est primordial. L'essentiel des propriétés physiques d'un matériau se rapporte donc à la description de sa porosité qui peut être décrite par la mesure de la surface spécifique, la révélation par imagerie MEB etc. Aussi, la connaissance des propriétés en milieux aqueux (capacité de rétention d'eau, gonflement, pH_{pzc} et pH d'équilibre) est capitale dans l'application de la décontamination des effluents aqueux par biosorption. En fin, la révélation des fonctions de surface responsables de l'adhérence des ions sur la surface des biosorbants a été effectuée par l'analyse FTIR et quantifiées par la méthode sélective de Boehm.

La section pivot de cette partie est consacrée à la détermination et l'optimisation des paramètres du procédé de biosorption. Elle regroupe les résultats et les interprétations de l'étude de la biosorption et les effets qui l'affectent. La dernière partie de ce chapitre est dédiée à l'explication du mécanisme du phénomène de biosorption, en plus de la détermination des paramètres essentiels de ce processus. A cet effet nous avons étudié les aspects liés à la cinétique, à la thermodynamique et à l'isotherme de la biosorption sur les trois systèmes (MC/Sr^{2+}, MC/Co^{2+}, CR/Cs^{+}). Dans ce même contexte, les résultats expérimentaux obtenus de l'équilibre et de la cinétique ont été modélisé aux moyens de différents modèles.

IV-1 Essais préliminaires

Afin d'élaborer une technique de traitement alternative faisable et économiquement rentable pour l'élimination des radioéléments des solutions aqueuses, plusieurs compagnes de prospections préliminaires ont été effectuées sur de nombreux matériaux de diverses formes et

origines. Les conditions et les résultats de ces essais sont récapitulés dans le Tableau IV- 1, Tableau IV- 2 et le Tableau IV- 3.

Tableau IV- 1 : Concentrations des filtrats et rendements de fixation du Cs^+ par quelques biomasses.

№	Biosorbant	C_e (mg l^{-1})	q_e(mg g^{-1})	Rétention(%)
1	Son de blé	8,80	0,60	12,00
2	Noyaux d'abricot	9,14	0,43	8,64
3	Cosses d'arachides	8,87	0,57	11,35
4	Écorce des grenadines	9,11	0,44	8,88
5	graines d'harmal	9,32	0,34	6,80
6	cône de pin	9,21	0,39	7,86
7	Noyaux des dattes	9,03	0,49	9,70
8	Déchets de thé	7,82	1,09	21,8
9	Déchets d'olives	8,73	0,63	12,69
10	Marc de café	8,56	0,72	14,44
11	Pelotes de posidonie	7,75	1,13	22,54
12	Cymodocienodosa	6,66	1,67	33,38
13	**Caulerpa racemosa**	**2,25**	**3,87**	**77,49**
14	Rhizomes de Posidonie	7,20	1,40	28,02
15	Ecailles de posidonie	5,97	2,02	40,31
16	Dictoyotafasciola	6,51	1,74	34,87
17	Algue rouge	4,32	2,84	56,77
18	Ulva,sp	6,77	1,62	32,30
19	Padinapavonoca	8,10	0,95	19,03
20	Feuilles de posidonie	4,75	2,63	52,53

Température 24°C; 0,1 g de biomasse; pH (eau désionisée) = 6±0,2 ; temps de contact total 1h ; 50 ml de solution de Cs^+ de C_0 = 10 mg l^{-1}.

A partir des résultats des essais préliminaires sur une vingtaine de biomasses (Tableau IV- 2 et Tableau IV- 3), le marc de café est avéré le biosorbant le plus efficace pour la rétention du cobalt et du strontium avec des taux d'élimination de 69 % et de 95 %, respectivement. Il a apparu d'après le Tableau IV- 1 que la caulerpa racemosa a beaucoup d'efficacité pour l'élimination du césium avec un rendement de 77 % suivie de l'algue rouge 57 % et puis par les feuilles de posidonie 53 %. Tandis que les rétentions des autres biosorbants sont inférieures à 40%.

A la lumière de ces résultats ; nous avons choisi la caulerpa racemosa comme biosorbant pour la rétention du césium et le marc de café pour la rétention du strontium et du cobalt pour le reste de ce travail. A l'égard de ces résultats, ces deux déchets sont plus favorables pour être valorisés : pour leurs propriétés de séparation par filtration (relativement facile), ils peuvent être

utilisés en colonnes et ils sont abondants. En outre, leur utilisation dans le traitement des eaux peut être une issue alternative pour diminuer leurs incidences néfastes sur l'environnement (Solange et al., 2011 ; Bursali al., 2009 ; Bekçi et al., 2009).

Tableau IV- 2 : Concentrations résiduelles et rendements de fixation du Co^{2+} sur quelques déchets.

№	Biosorbant	C_e (mg l^{-1})	q_e(mg g^{-1})	Rétention (%)
1	Son de blé	6,39	1,81	36,11
2	Noyaux d'abricot	6,66	1,67	33,38
3	Déchets d'olives	4,39	2,81	56,13
5	Écorce des cacahouètes	5,96	2,02	40,39
6	Noyau des dattes	6,19	1,91	38,13
7	**Marc de café**	**3,08**	**3,46**	**69,18**

Température ambiante; 0,1 g de biomasse; pH (eau désionisée) = 6±0,2 ; temps de contact total 1h ; Co^{2+} =10 mg l^{-1}.

Tableau IV- 3 : Concentrations résiduelles et rendements de fixation du Sr^{2+} sur des biomasses.

№	Biosorbant	C_e (mg l^{-1})	q_e(mg g^{-1})	Rétention(%)
1	Son de blé	1,31	0,04	34,5
2	Écorce des cacahouètes	0,50	0,07	74,95
3	Noyaux d'abricot	1,36	0,03	32
4	Écorce des grenadines	1,32	0,03	34
5	Son d'orge	1,61	0,02	19,3
6	Déchets d'olives	0,39	0,08	80,3
7	Déchets de thé	0,31	0,08	84,7
8	Noyau des dattes	0,77	0,06	61,3
9	**Marc de café**	**0,10**	**0,09**	**94,95**
10	Cône pin	1,70	0,02	15
11	graines d'harmal	1,99	0,00	0,65

T= 20 °C; 1 g de biomasse; pH (eau désionisée) = 6±0,2 ; temps de contact total 1h ; 50ml de solution de Sr^{2+} de C_0 = 2 mg l^{-1}.

IV.2 Caractérisation

IV. 2.1 Caractérisation physique des biosorbants

Les valeurs des propriétés physiques obtenues pour les deux matériaux sont réunies dans le Tableau IV- 4:

Tableau IV- 4 : Propriétés physiques du MC et de la CR.

Caractéristiques	**MC**	**CR**
D_r	2,15	1,41
D_{app}	0,52	0,215
VPT ($cm^3\ g^{-1}$)	1,46	3,94
Porosité	0,56	0,835
Gonflement (%)	133,33	177,50
CRE (%)	262,35	245,17
Humidité (%)	5,88	5,65
Matière volatile (%)	99,29	96,82
Teneur en cendre (%)	0,71	3,18

IV.2.1.1 Humidité

L'humidité des biosorbant étudiés est indiquée dans le Tableau IV- 4. Ces valeurs obtenues présentent des taux légèrement élevés par rapport à la valeur classique du charbon actif qui varie entre 1 à 5 % en masse (Omlin et Chesaux, 2010) et également par rapport à celle des feuilles d'ananas 2,9 % (Neupane et al., 2014) et des écorces de grenadine 3,36 % (El-Ashtoukhy et al., 2008).

IV.2.1.2 Matière volatile et teneur en cendres

La proportion relative de la matière inorganique contenue dans le MC et la CR est de 0,71 et 3,18 (%), respectivement. Les cendres représentent une faible part dans la composition chimique du MC (< 1%) par rapport à la CR (>3%). Ce résultat peut être épaulé par ceux de l'activation neutronique montrant que les teneurs en minéraux élémentaires de CR sont supérieures à celles du MC. En plus, ces proportions sont inférieures à celles du charbon actif préparé des noyaux des dattes (5,1%) préparé par Ziati et al, (2013); du fait que, le charbon

aurait perdu une partie de la matière volatile lors de sa carbonisation ainsi il se concentre en matière minérale.

IV.2.1.3 Porosité

La porosité est un paramètre capital dans la caractérisation des études d'adsorption. Elle évaluée à 0,56 pour le MC est inférieure à celle du CR (0,84). Cette différence est affermie par ceux du gonflement et du volume poreux. Ces deux valeurs sont comparables à celles du charbon actif commercial (0,64) (Namane, 2005) et à celle des écorces de grenadine (0,42) (El-Ashtoukhy et al., 2008).

IV.2.1.4 Densité apparente

Les densités apparentes des deux supports, MC et CR, sont estimées à 0,52 et 0,22 g cm^{-3} respectivement. Elles sont raisonnablement inférieures à leurs densités réelles et en relation inverse avec leurs porosités totales, puisque la masse solide est rapportée ici au volume total apparent et non seulement au volume solide. Ces valeurs sont comparables a celle du broyat des cônes de pin (0,499 g/cm^3); (Ofomaja et al., 2013).

IV.2.1.5 Densité réelle

Les densités réelles des deux biosorbants, MC et CR, sont évaluées à 2,15 et 1,41 g cm^{-3} respectivement. Ces dernières sont comparatives à celle des feuilles d'ananas, (1,9 g cm^{-3}) (Neupane et al. 2014) et supérieures à celle de l'eau, ce qui s'est confirmé par leurs décantations remarquées lors de l'agitation. Ces différences de densité aident ainsi le contact intime entre l'adsorbant et l'adsorbat en phase aqueuse et améliorent la qualité de séparation entre phases.

IV.2.1.6 Analyse texturale par la microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images recueillies donnent respectivement les clichés représentatifs des surfaces du MC (Figure IV- 1) et de CR (Figure IV- 2). Les grains des supports sont de formes irrégulières et d'ordre d'une centaine de micromètres. L'échantillon de la CR comporte des fragments de pinnules, de stolons et fondes et/ou de particules suspendues de la mer. L'agrandissement poussé (20μm), montre la continuité des cavités au sein des pores profonds du MC qui se rencontrent entre elles en créant une structure spongieuse et de nombreuses zones concaves et déchirées sur les pinnules de la CR. Ces structures est une indication de texture typique de biomasse (Tay et al., 2011). Ces résultats obtenus (structures poreuses) appuient l'aptitude de ces deux biosorbants pour retenir des particules par le mécanisme d'adsorption.

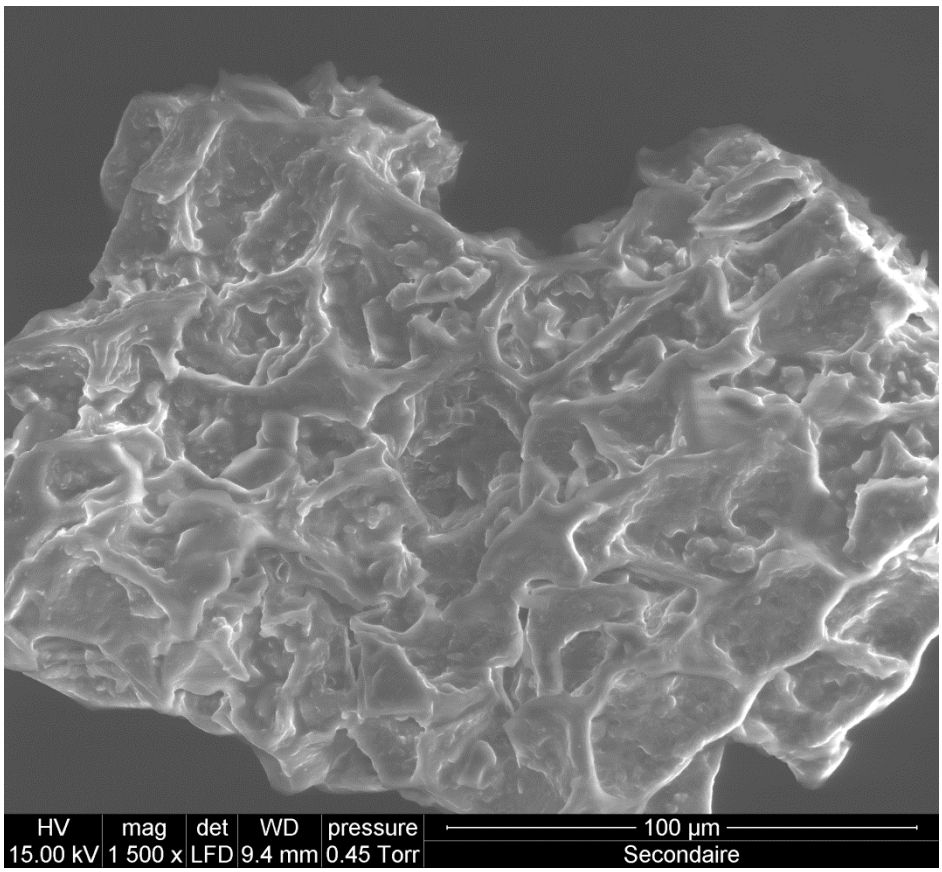
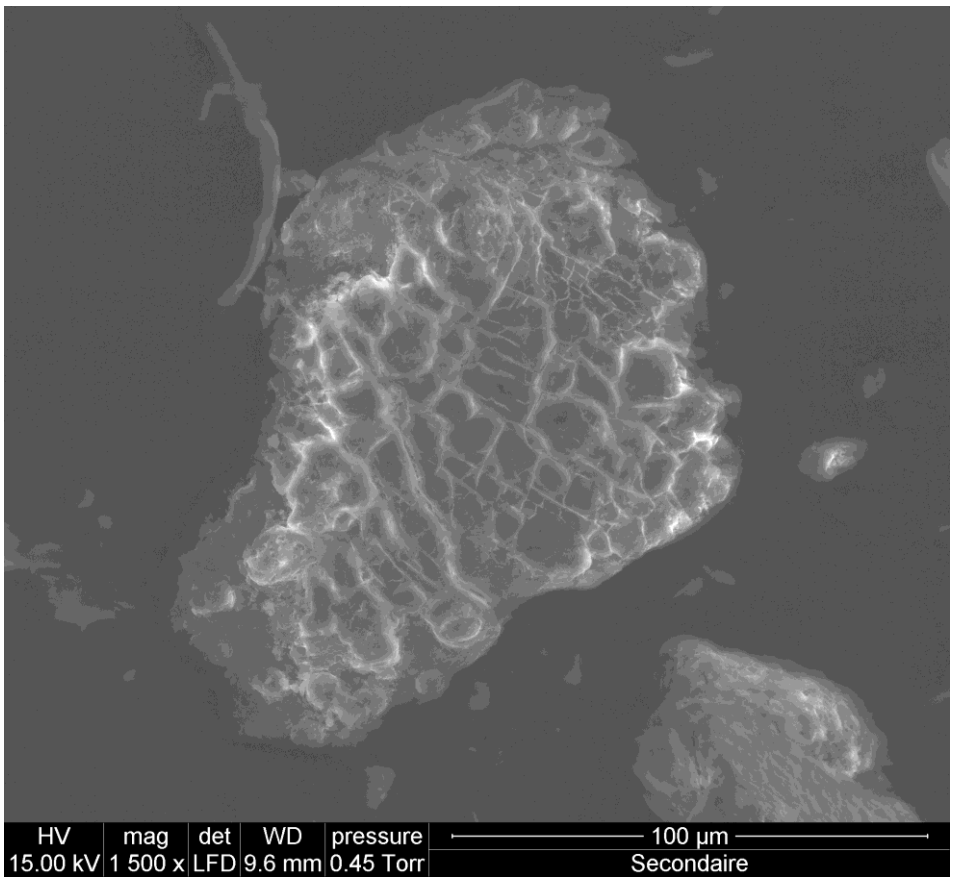


Figure IV- 1 : Images de MEB du marc de café à deux résolutions différentes.



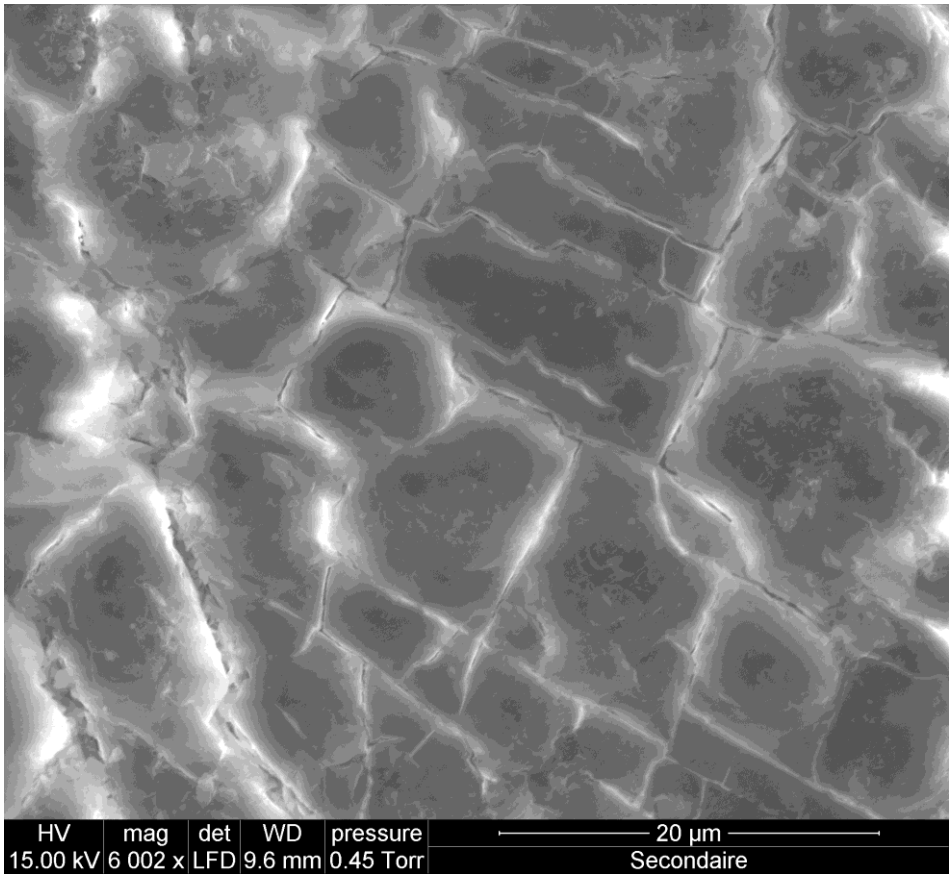


Figure IV- 2 : Images de MEB de la caulerpa racemosa à deux résolutions différentes.

IV. 2. 2 Caractérisation chimique des biosorbants

IV. 2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La Figure IV- 3 et la Figure IV- 4, mettent en évidence la diffraction DRX des poudres du MC et de CR, respectivement. Ces spectres sont typiques aux spectres des matériaux cellulosiques (Zou et al., 2012). Ils présentent des pics larges, correspondant aux corrélations entre des atomes donnés et leurs plus proches voisins ; signifiant que ces composés sont amorphes. Zhu et al., (2008) pensent que les pics principaux à 2θ de 15,38, de 21,38 et de 34,08° sont caractéristiques de la cellulose cristalline fortement organisée. Puis, les pics secondaires observés, à 2θ de 26,18, 36,28 et de 40,18°, concordent aux matériaux amorphes de polysaccharide (Ofomaja et al., 2013). Les positions angulaires des pics caractéristiques des deux échantillons sont réunies dans le Tableau IV- 5 et le Tableau IV- 6. Ils indiquent, probablement, la contenance du rubidium, barium, calcium, magnésium, cobalt, lanthane, fer, strontium, sodium et du potassium sur le MC. Egalement, l'identification des pics du spectre de la CR illustre la présence éventuelle du brome, strontium, sodium, calcium, fer, cobalt, lanthane, et du potassium. La présence de ces éléments, révélés par DRX, a été également prouvée lors de l'analyse par activation neutronique dans le chapitre suivant.

Tableau IV- 5 : Les angles de diffractions des éléments chimiques probables analysés en MC.

Eléments	Angle de diffraction 2θ du MC
Fer	44,6780 ; 65,0539
Calcium	27,6093 ; 67,6937 ; 75,6650
Potassium	35,0076 ; 41,5850 ; 67,6937 ; 72,3221 ; 75,6650 ; 78,1967
Magnesium	35,0076 ; 67,6937 ; 72,3221 ; 78,1967
Sodium	41,5850 ; 43,4376 ; 67,6937 ; 75,6650
Barium	35,0076 ; 43,4376 ; 44,6780 ; 50,7588 ; 65,0539 ; 756650
Strontium	27,6093 ; 35,0076 ; 41,5850 ; 44,6780 ; 50,7588 ; 65,0539
Rubidium	20,9913 ; 38,3619 ; 44,6780 ; 50,7588 ; 65,0539 ; 75,6650 ; 78,1967
Cobalt	41,5850 ; 43,4376 ; 44,6780 ; 75,6650
Lanthanum	41,5850 ; 43,4376 ; 44,6780 ; 65,0539 ; 72,3221 ; 78,1967

Tableau IV- 6 : Les angles de diffractions des éléments chimiques probables analysés en CR.

Eléments	Angles de diffraction 2θ de la CR
Sodium	29,2774 ; 62,2256
Strontium	25,3939 ; 44,6724 ; 48,7049 ; 64,9818
Calcium	31,2813; 72,3673
Lanthanum	29,2774 ; 31,2813, 44,6724 ; 62,2256, 64,9818 ; 72,3673 ; 78,2448
Potassium	48,7049 ; 62,2256 ; 72,3673 ; 78,2448
Cobalt	44,6724 ; 48,7049 ; 62,2256
Fer	44,6724 ; 64,9818
Brome	19,9580 ; 25,3939 ; 31,2813 ; 38,4300 ; 44,6724 ; 48,7049 ; 62,2256 ; 64,9818 ; 72,3673 ; 78, 2448

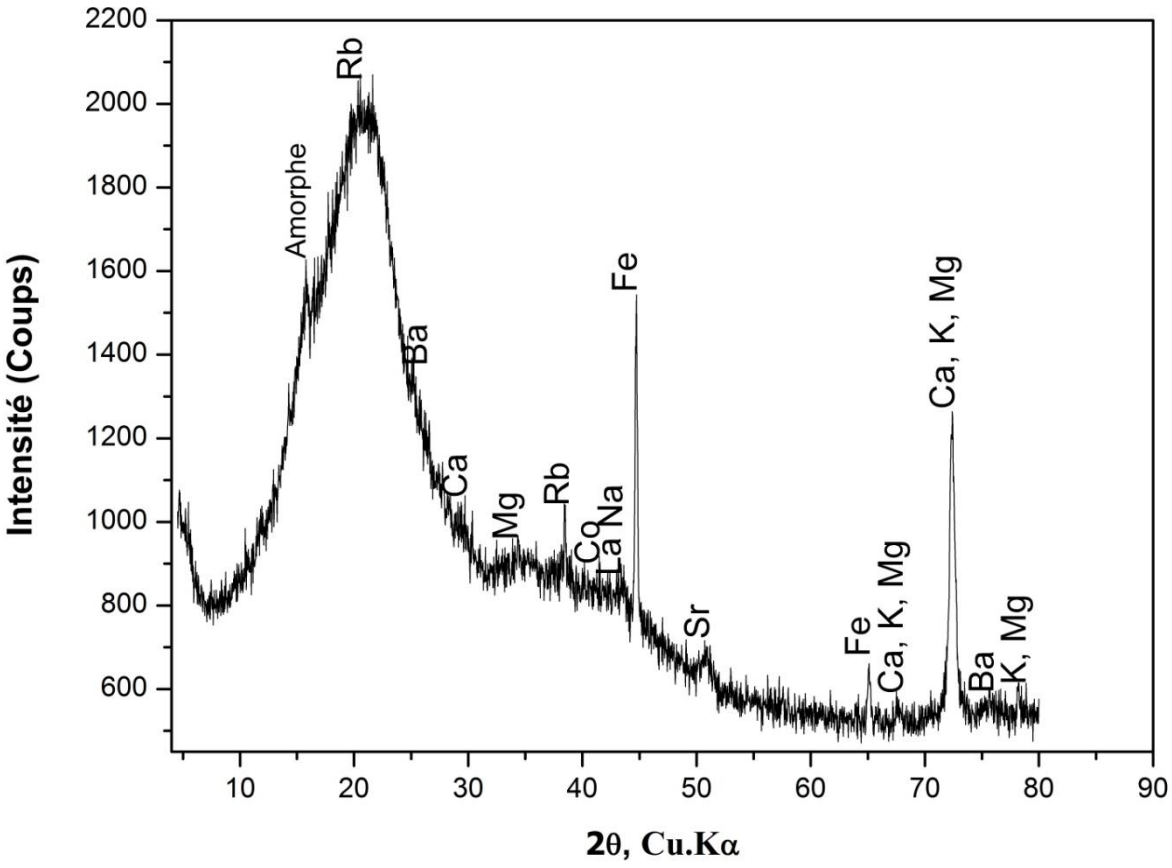


Figure IV- 3 : Spectre DRX de la poudre du MC

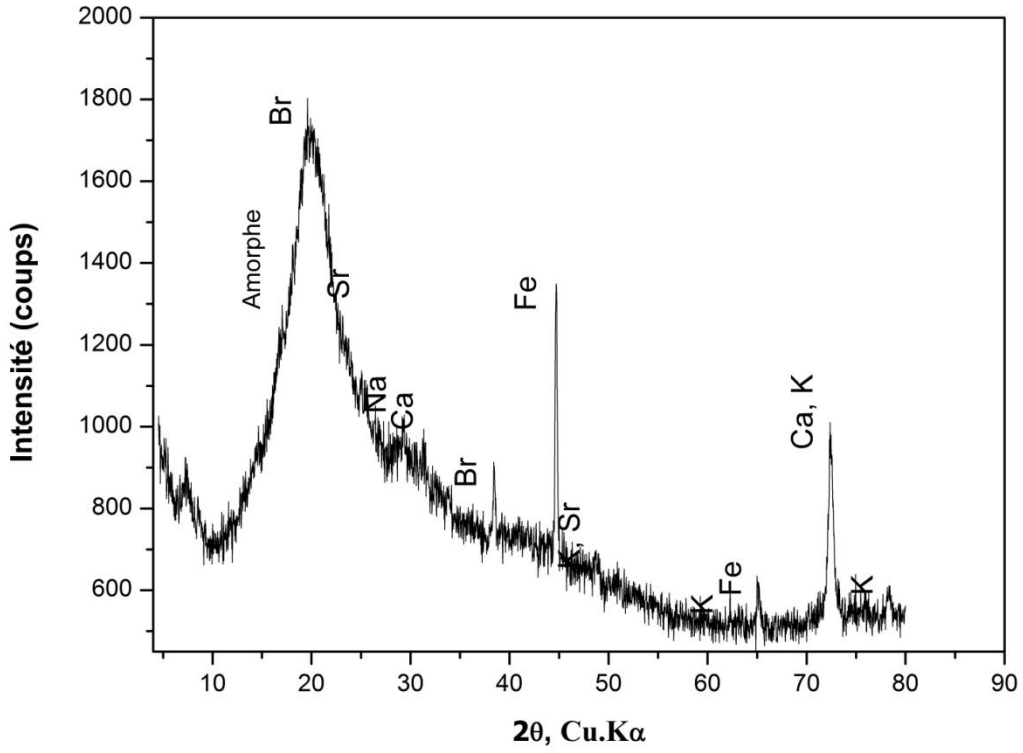


Figure IV- 4 : Spectre DRX de la poudre de CR.

IV.2.2.2 Analyse élémentaire par activation neutronique

Une vingtaine d'éléments majeurs et mineurs présents dans le MC et la CR ont été déterminés par la technique d'analyse par activation neutronique à moyenne et longue période. Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV- 7. Ces concentrations élémentaires sont les valeurs moyennes de trois mesures distinctes. Nous remarquons que les éléments majeurs contenus dans ces biosorbants sont le fer, le calcium, le potassium et le sodium puis ne dépassent pas le 1%. En plus ils ne possèdent pratiquement pas de césium et de cobalt et très peu de strontium. En conséquence, le point zéro ou le bruit de fond pour les trois éléments ciblés dans cette étude est assez bas pour ne pas le tenir en compte, notamment en ce qui concerne l'étude de la biosorption. Les résultats de validation trouvés présentent une comparaison entre les valeurs calculées et certifiées (Figure IV- 5, Figure IV- 6). On remarque que les valeurs calculées sont proches des valeurs certifiées pour la plupart des éléments à l'exception de celles de Na, Cr et Sc qui sont loin des valeurs certifiées. Cette différence peut être causée par la contamination lors des différentes manipulations de préparation et de conditionnement. En outre, le LICHEN a présenté des meilleurs résultats en comparant avec le GSV4, de ce fait, le choix a été porté sur l'utilisation du GSV4 pour le dosage des éléments dans nos échantillons.

Tableau IV- 7 : Analyse multi élémentaire par Activation Neutronique (AAN) du MC et du CR.

Elements	**Concentration (mg kg^{-1})**	
	Marc de café	Caulerpa racemosa
Ag	0,016±0,003	-
As	0	8,5±1,0
Ba	3,2±0,5	-
Br	0,33±0,04	33,3±3,9
Ca	1346±100	9090±840
Ce	0,044±0,006	0,371±0,065
Co	0,83±0,10	0,208±0,032
Cr	0,57±0,01	0,809±0,028
Cs	0,044±0,003	0,277±0,023
Eu	0	0,009±0,002
Fe	1636±63	418,53±32,78
Hf	0	0,022±0,004
Hg	0,04±0,004	-
K	1171±60	320±0,006
La	0,016±0,002	0,178±0,019
Lu	0,0074±0,0006	-
Na	221±20	-
Nd	0	0
Rb	2,5±0,1	-
Sb	0,0082±0,0010	0
Sc	0,032±0,003	0,099±0,011
Se	0,045±0,008	-
Sm	0,0030±0,0006	0,047±0,010
Sr	10,2±0,6	98,9±7,0
Tb	0	0
Zn	51,7±1,9	20,1±0,9

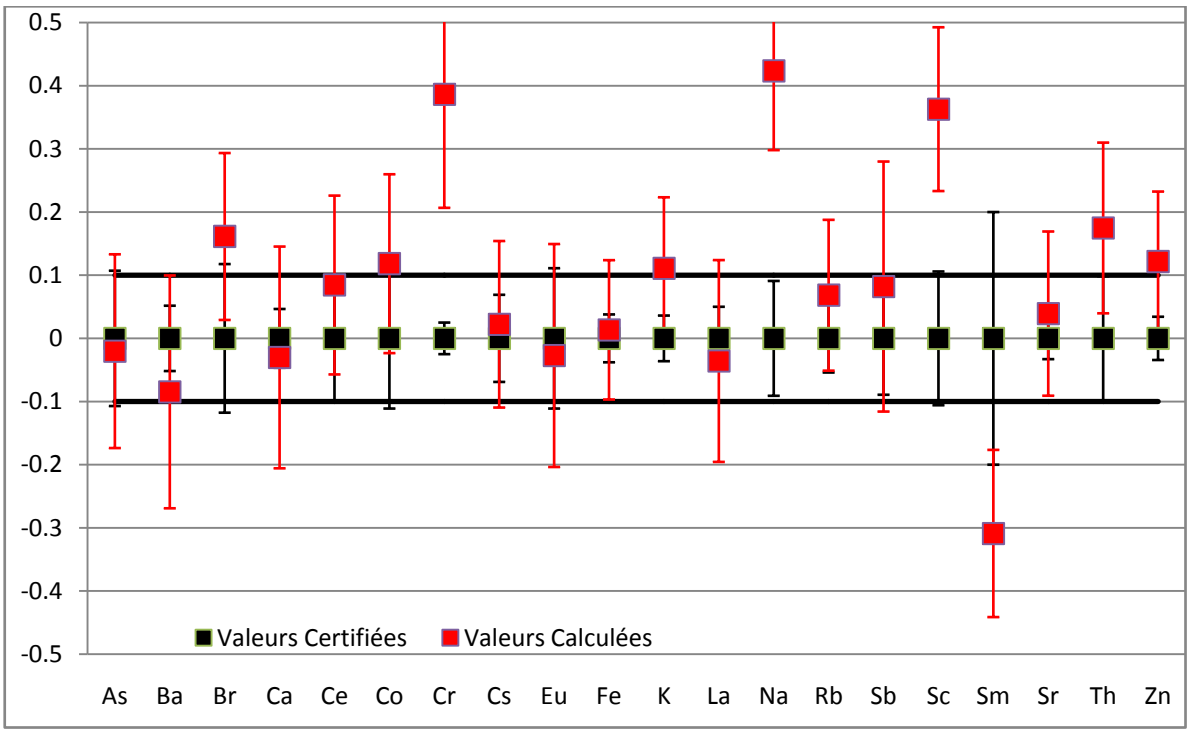


Figure IV- 5 : Comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs certifiées du standard GSV4.

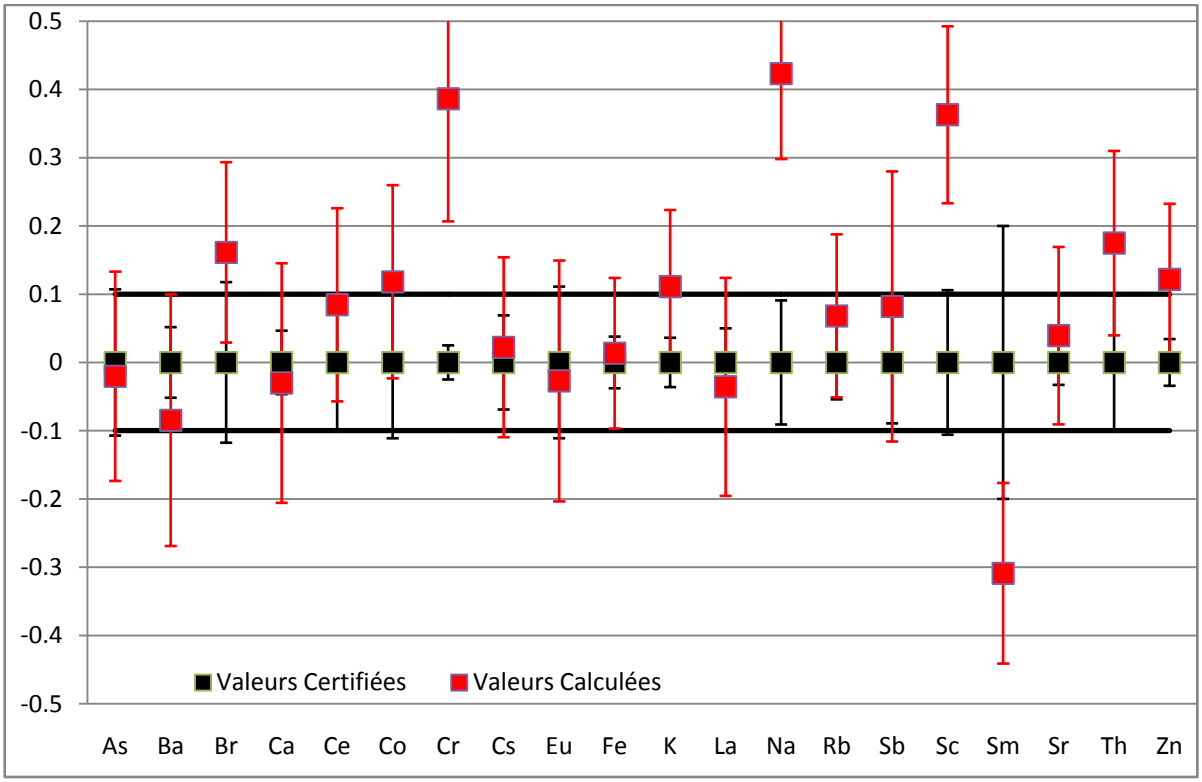


Figure IV- 6 : Comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs certifiées du standard LICHEN.

IV.2.2.3 Analyse par fluorescence X (XRF)

Les résultats de cette analyse sont donnés au Tableau IV- 8. La teneur des éléments dans nos supports est exprimée en pourcentage massique. Le taux d'oxygène est de 31,70 et 34,70% et le taux du soufre est de 0,9 et 2,8% du marc de café et de la caulerpa racemosa, respectivement. Donc, ces derniers sont très riches en oxygène et pauvre en soufre comme tous les biosorbants organiques ; illustrés dans le Tableau I-4. Encore, ces teneurs en soufre sont supérieures à celles de ces derniers ; entre autres les déchets de thé (0,56%) ; (Fazal et Rafik, 2012).

Tableau IV- 8 : pourcentage d'oxygène et du soufre dans le MC et la CR.

Elements	**Concentration (%)**	
	Marc de café	Caulerpa racemosa
O	31,70	34,70
S	0,90	2,80

IV.2.2.4 Détermination des fonctions de surface par la méthode de Boehm.

L'analyse des fonctions de surface a permis de quantifier les groupements acides et basiques. Les résultats, portés sur le Tableau IV- 9, nous donnent à constater que les proportions des fonctions acides sont plus importantes que celles des fonctions basiques. Les teneurs des fonctions acides comparées à celles basiques sont dans des rapports approximatifs de 2,17 pour MC et de 1,52 pour CR. Alors ces résultats sont en accord avec les valeurs de pH_{PZC} déterminées ; indiquant la nature acide des deux biosorbants. Cette acidité pourrait être expliquée par la richesse des biosorbants en oxygène, sous forme de groupements acides, révélés par la caractérisation par XRF.

Tableau IV- 9: Les groupements fonctionnels dans le MC et CR.

Biosorbants	Groupements basiques (meq g^{-1})	Groupements acides (meq g^{-1})				
		Total	Carboxyle	Lactone	Phénol	carbonyle
MC	0,80	1,82	0,43	0,99	0,28	0,12
CR	0,82	1,25	0,45	0,27	0,33	0,20

IV.2.2.6 Analyse par spectroscopie infrarouge

Les principaux groupements fonctionnels qui ont été identifiés sont joints au Tableau IV-10, Tableau IV- 11 et au Tableau IV- 12. Les Figure IV- 7 et Figure IV- 8 représentent les spectres infrarouge du MC et de CR, respectivement. Les spectres avant et après biosorption sont semblables montrant douze pics intenses. La bande commune, large et intense située vers 3480 cm^{-1} peut être attribuée aux déformations axiales des groupements OH et NH qui a été précédemment rapportées par Ferdag et al., (2009). Elle indique la présence de l'acide carboxylique et des groupes aminés. Ceci est confirmé par l'apparition des pics à 1088, 1641 et 1543 cm^{-1} attribués aux groupements OH, C=O et aux groupements amines respectivement. Vers 2925 et 2854 cm^{-1}, on observe des bandes qui pourraient être attribuées à la vibration des groupements –CH aliphatiques. Les bandes à environ 1741 et 1640 cm^{-1} peuvent correspondre à la vibration d'élongation de la liaison C=O dans les acides carboxyliques, anhydrides et lactones. La bande à 1250 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O dans les acides carboxyliques, anhydrides, phénols, lactones et éthers, bien que certains auteurs l'associent aussi aux groupements CH_3 en parallèle avec la bande à 1462 cm^{-1}. Aussi, Dekhil et al., (2011) associent la bonde au environ de 1370 cm^{-1} à l'élongation des groupes S=O des sulfonyles et sulfonates. Puis, d'autres auteurs attribuent, les bandes dans la gamme 1200-900 cm^{-1} à (S=O), montrant l'existence du soufre dans les matrices de nos biosorbants: du MC et de CR, (Kaikake et al., 2007; Azouaou et al., 2008). En outre, les derniers tableaux montrent les caractéristiques spectrales des supports et la comparaison entre les nombres d'onde pour les spectres de FTIR avant et après le processus de biosorption.

En conclusion, il convient de noter que les décalages des spectres FTIR, aux bandes vers 3473, 1641, 1543, 1377, 1088 et 613 cm^{-1}, après la biosorption des métaux, pourraient être affectés à la participation des groupements fonctionnels de surface (- OH, C=O et des groupes d'amines) des particules adsorbantes dans le processus de biosorption. Comme, ces changements observés des spectres peuvent indiquer, probablement, des interactions entre les ions métalliques et les ligands contenant de l'azote et/ou l'oxygène. D'autres chercheurs ont abouti à la même conclusion (Sun et al., 2008; Al-Ghouti et al., 2010).

Tableau IV- 10 : Bandes caractéristiques du marc du café avant et après biosorption du strontium.

Fréquence		Décalage	Attribution
avant biosorption	**après biosorption**		
3473	3465	-8	Elongation de groupements –OH et N-H
2925	2925	0	Aliphatiques groupements –CH
2854	2854	0	Aliphatiques groupements –CH
1741	1741	0	C=O élongation
1641	1635	-6	C=O élongation,
1543	1520	-23	Groupements amines secondaires
1462	1462	0	Symétrique déformation de CH_3
1377	1379	-2	COO−, S=O élongation vibration,
1246	1246	0	Symétrique déformation de CH_3
1165	1165	0	Vibration C–O–C
1088	1068	-20	Elongation vibration de C–OH
613	609	-4	Elongation vibration de C–O–H

Tableau IV- 11: Bandes caractéristiques du marc du café avant et après biosorption du cobalt.

Fréquence		Décalage	Attribution
avant biosorption	**après biosorption**		
3473	3474	+1	Elongation de groupements –OH et N-H
2925	2925	0	Aliphatiques groupements –CH
2854	2854	0	Aliphatiques groupements –CH
1741	1741	0	C=O élongation
1641	1642	+1	C=O élongation
1543	1520	+24	Groupements amines secondaires
1462	1462	0	Groupements amines secondaires
1377	1379	+2	COO−, S=O élongation vibration
1246	1246	0	Symétrique déformation de CH_3
1165	1165	0	C–O–C vibration
1088	1068	+7	Elongation vibration de C–OH
613	609	+6	Elongation vibration de C–O–H

Tableau IV- 12 : Bandes caractéristiques de la CR avant et après biosorption du césium.

Fréquence		Décalage	Attribution
avant biosorption	**après biosorption**		
3398	3411	+13	Elongation de groupements –OH et N-H
2925	2925	0	Groupements aliphatiques –CH
1654	1652	-2	C=O élongation
1542	1544	+2	Groupements amines secondaires
1481	1481	0	Symétrique déformation de CH_3
1380	1375	-5	COO^- élongation vibration symétrique
1246	1246	0	Symétrique déformation de CH_3
1161	1159	-2	C–O–C vibration
1072	1076	+4	Elongation vibration de groupements C–OH
1053	1053	0	Symétrique déformation de CH_3
1024	1028	+4	C-O élongation de groupements carbonyles
602	600	-2	Elongation vibration de C–O–H

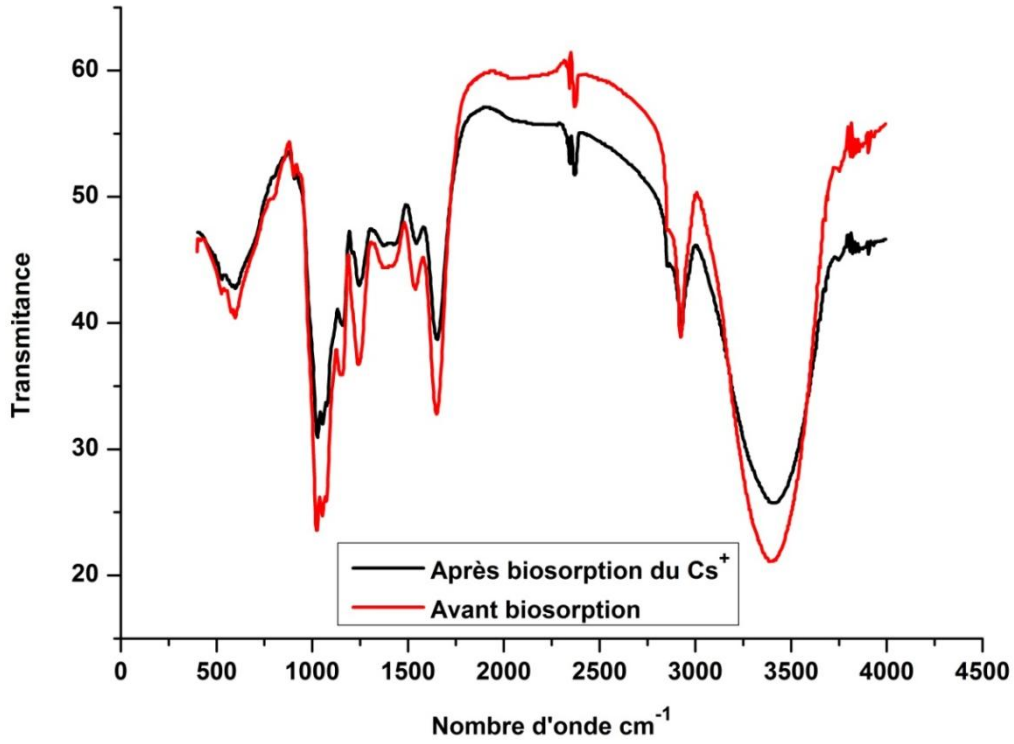


Figure IV- 7 : Spectre IR du CR avant et après la biosorption du Cs^+.

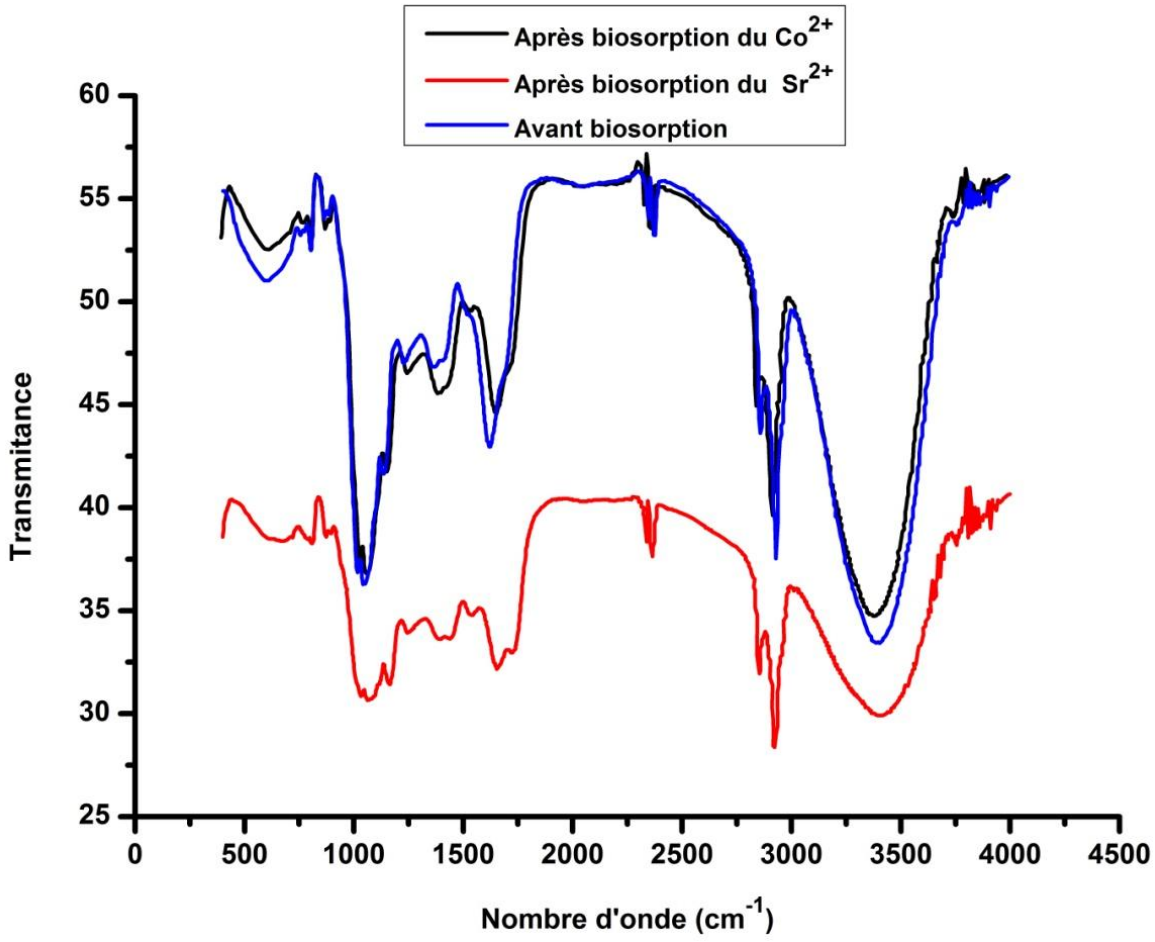


Figure IV- 8 : Spectre IR du MC avant et après la biosorption du Co^{2+} et Sr^{2+}.

IV.2.3 Propriétés en milieu aqueux

IV.2.3.1 Capacité de rétention d'eau

La capacité de rétention est une grandeur indispensable pour l'interprétation de la cinétique et de la capacité de biosorption en polluants. Les capacités de rétention moyenne en eau du MC et de la CR utilisés dans cette étude ont été estimées à 262,35 et 245,17%, respectivement. Ces valeurs montrent la capacité de ces biosorbants à retenir des masses d'eau supérieures à 2,45 fois leurs poids sec. Cependant, ces capacités sembleraient modérées et pourraient refléter les faibles surfaces spécifiques et porosités de ces deux matériaux. Ceci peut être appuyé par la faible influence de la taille des grains sur la performance de biosorption et qui est due notamment à la richesse de ces supports en groupements fonctionnels de surface, (voir l'influence de la granulométrie). Cette valeur a été évaluée à environ 7 fois le volume de la matière sèche par Khalfaoui lors de son étude sur les épluchures des oranges et de la peau des bananes (Khalfaoui, 2012).

IV.2.3.2 Gonflement

Les gonflements moyens du MC et de CR étudiés sont égaux à 133,33 et 177,50%, respectivement. Ils sont de l'ordre de grandeurs de celles des résines échangeurs d'ions utilisées dans les traitements des eaux (130 ~160%), (Ngom, 1982). Cette caractéristique des biosorbants est souvent recherchée pour être optimiser et améliorer comme les autres propriétés à savoir: la rétention de l'eau, la porosité autant que le pouvoir d'adsorption. A cet effet Oladipo (2011) a élaboré un bio composite pour améliorer le gonflement de la chitine, qui permet aux ions fluorures de pénétrer dans la structure de la matière et, par conséquent, l'accès aux sites d'adsorption. Donc, nos supports peuvent être utiles dans le domaine de la décontamination en raison de leur capacité de gonflement dans l'eau. Même si, ce phénomène pourrait entraver la mise en œuvre des matériaux lors de la conduite des essais en colonne, son effet sur le comportement du lit fixe peut être minimisé par un compactage correct (Oladipo, 2011).

IV.2.3.3 Détermination de pHpzc

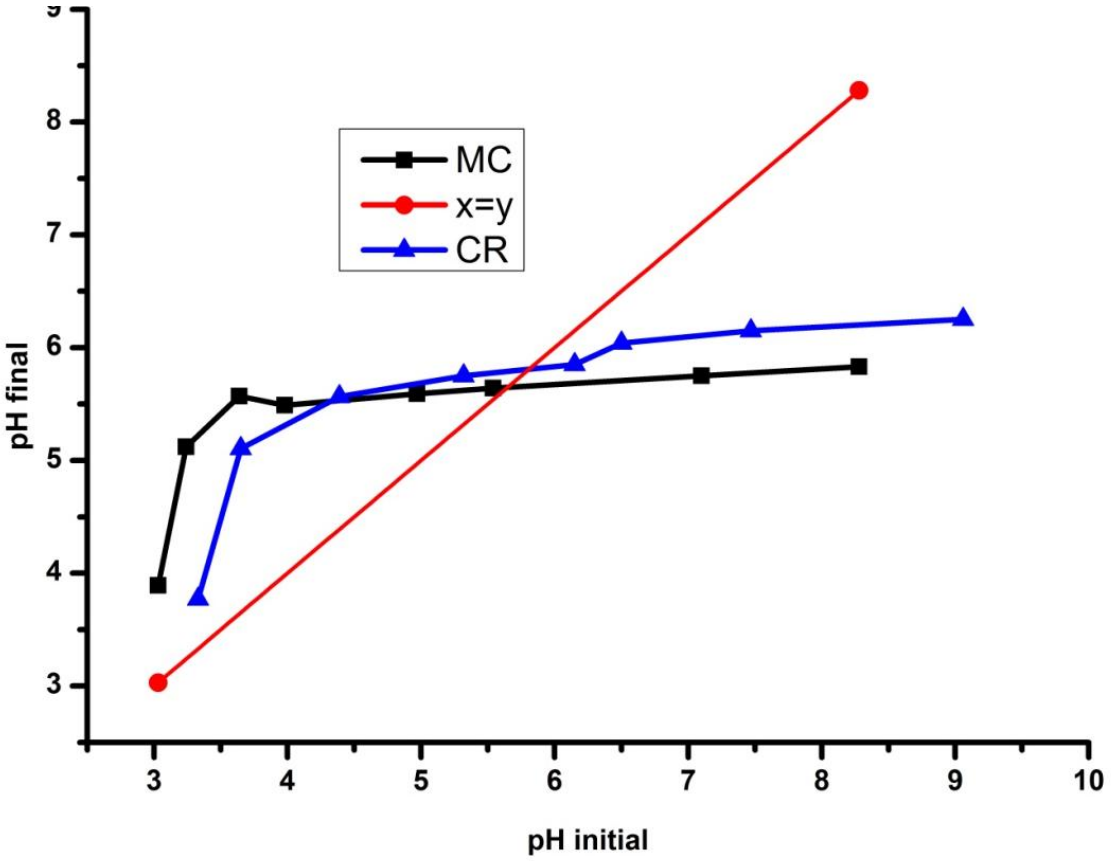


Figure IV- 9 : Détermination du pHpzc.

Les courbes (Figure IV- 9) montrent un saut prompt du pH_f s'étendant entre 3 et 3,3 pour les deux supports qui est peut être attribué à la protonation des sites d'échange chargés négativement. Puis, l'évolution du pH_f accroit lentement en fonction du pH_{in}. Les intersections

des $pH_f = f(pH_{in})$ avec la première bissectrice indiquent les valeurs de pH_{PZC} de 5,65 et de 5,90. Ces valeurs du pH_{PZC} sont très proches des valeurs des pH d'équilibre. Ces résultats rejoignent les constatations précédentes relatives à l'analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm.

Donc les valeurs du pH des solutions devraient être maintenues au-dessus de 5,65 et 5,90 pour la rétention des cations avec le MC et la CR, respectivement. Ceci, pour assurer la dominance des charges négatives sur la surface de ces biosorbants, si les forces électrostatiques sont responsables de la rétention des métaux.

IV.2.3.4 pH d'équilibre

Les relevés des pH en fonction du temps sont représentés sur la Figure IV- 10. Les pH d'équilibre des suspensions tendent vers la valeur de pH 6 et ils ont été atteints après 30 et 180 minutes pour le MC et la CR, respectivement. Ils sont proches des valeurs de pH_{PZC} et confirment la nature légèrement acide de ces supports comportant des groupements fonctionnels acides. Autrement, ceci favoriserait la disponibilité de sites de surface négatifs à l'égard des trois cations étudiés : à savoir le césium, le cobalt et le strontium.

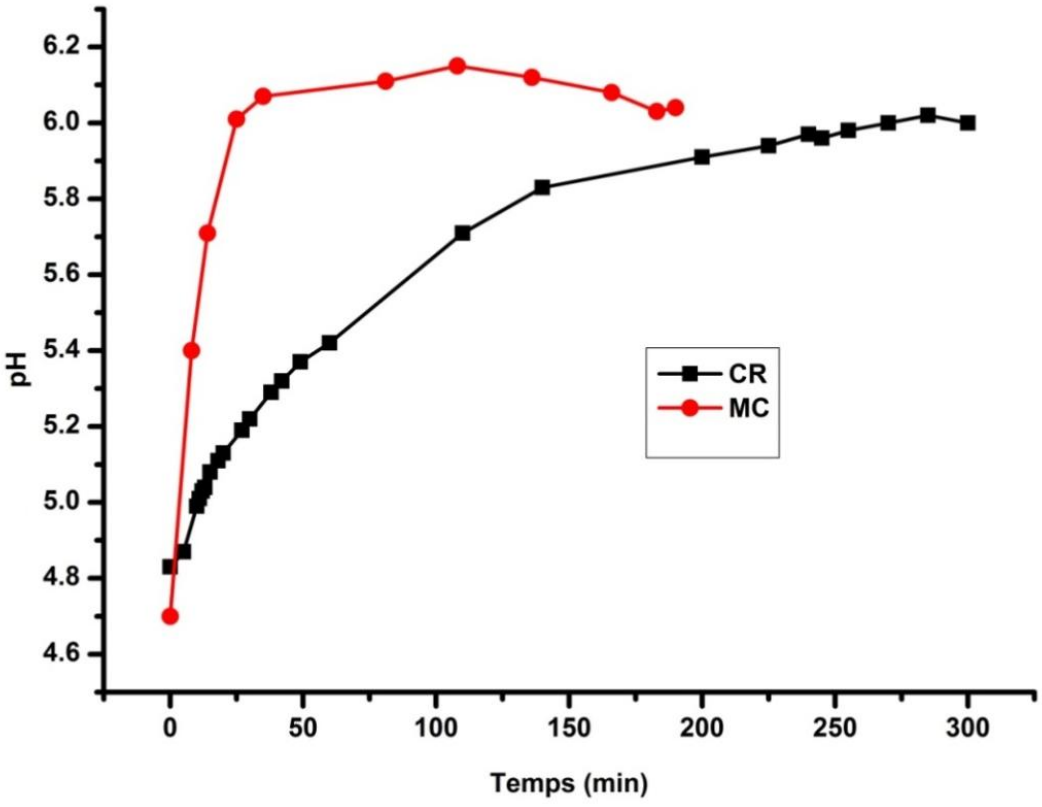


Figure IV- 10 : Détermination du pH d'équilibre.

IV. 3 Etude de la biosorption en batch

IV. 3.1 Evaluation de la biosorption en fonction des paramètres qui l'affectent

IV. 3.1.1 Influence du temps de contact et de la masse biosorbant

Les figures (Figure IV- 11, Figure IV- 12, Figure IV- 13) présentent les différentes courbes cinétiques de biosorption des systèmes, (MC/Sr^{2+}), (MC/Co^{2+}) et (CR/Cs^{+}), sur trois concentrations en biosorbants. Les courbes obtenues à l'issue de ces cinétiques ont montré que le processus de biosorption comprend deux étapes bien distinctes que ce soit pour le Cs^{+}, Co^{2+} ou pour le Sr^{2+}. Durant la première étape (5 à 10 minutes, selon les concentrations des supports et des polluants) la rétention, exprimée en pourcentage, augmente brusquement. Pendant cette période une grande quantité de polluants a été retenue des solutions. La deuxième étape, est relativement étendue et suivie d'un palier pratiquement horizontal où il n'y a pas de changement significatif dans le taux de biosorption. Ce palier correspond à la saturation des biomasses ; autrement dit l'établissement d'équilibre physico-chimique entre la phase liquide et solide. Cet équilibre est atteint au bout de 30 min pour le plus lent des cas ; où l'extension de ce temps ne conduit pas à une amélioration du pourcentage d'élimination. Les rendements de rétention à l'équilibre, pour les systèmes (CR/Cs^{+}), (MC/Co^{2+}) et (MC/Sr^{2+}), sont regroupés dans le Tableau IV- 13. Encore, on a remarqué une légère désorption, aussi rapide, apparait avant l'établissement du palier.

Au départ, le rendement de biosorption pour tous les systèmes étudiés est très élevé. Il est vraisemblablement l'effet de l'abondance des sites actifs sur les biosorbants facilement accessibles par les polluants. Il est possible aussi, que ce phénomène ait eu lieu au niveau des sites accessibles sur les surfaces de ces matériaux. Ainsi, ce comportement de sorption instantané indique que ces processus sont de type physique.

Pendant la seconde période, la disponibilité de ces sites se réduit au fur et à mesure du déroulement des réactions au cours du temps et l'occupation progressive, des sites extérieurs vides restants, est difficile. Ensuite, les polluants doivent pénétrer profondément dans les pores des particules solides pour atteindre les sites attractifs en rencontrant une résistance beaucoup plus grande. Ce qui retarde le rendement de rétention des polluants au cours de la période postérieure de la biosorption (Sun et al., 2010). La légère désorption qui précède cette étape peut être expliquée par la rediffusion des parties des polluants qui n'ont pas atteint les surfaces des supports pour s'adsorber d'une part (Bouzidi et al., 2010) et d'autre part, la surface correspondante au micropore n'est pas possiblement accessible au ions qui est due non seulement

à leurs tailles mais aussi aux forces de répulsion exercées par les ions adsorbés (Hanafi, 2010). A la lumière de ces résultats, le temps d'équilibre adopté pour la suite des expériences est d'une heure pour la biosorption par le MC et d'une demi-heure pour la CR.

Tableau IV- 13 : Le rendement de rétention des éléments étudiés sur le MC et la CR.

	Rendement de rétention %		
Concentration du support (g l^{-1})	(CR/Cs^{+})	(MC/Co^{2+})	(MC/Sr^{2+})
2	78,5	68,8	83,8
10	91,4	90,2	92,2
20	96,8	95,25	97,1

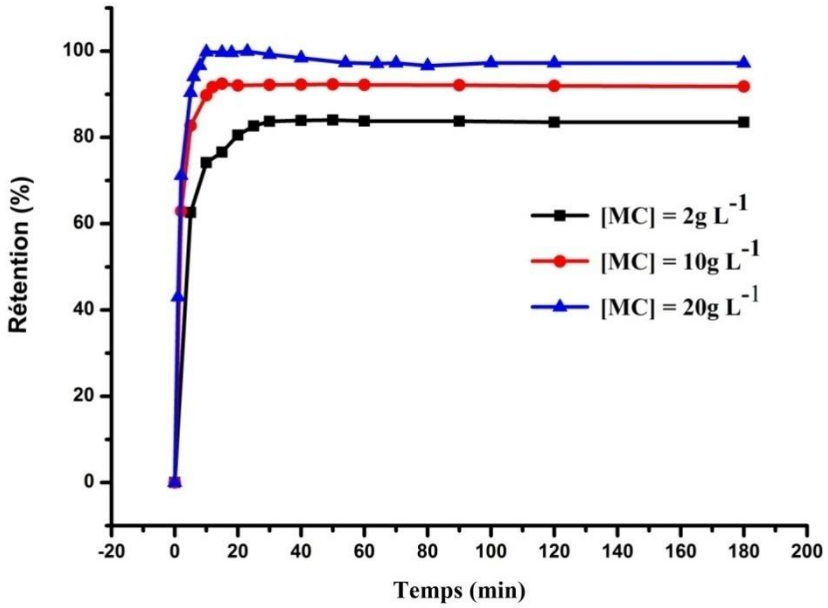


Figure IV- 11 : Effet du temps de contact et de la masse du MC sur la biosorption du Sr^{2+}.

En plus, les rendements obtenus en fonction des doses d'adsorbants montrent que l'augmentation de la quantité de biomasse mène à l'accroissement de l'efficacité de la biosorption. C'est principalement dû à une augmentation conséquente du nombre de sites actifs disponibles sur la surface de la biomasse. On constate, qu'en doublant les concentrations en adsorbants de 10 à 20 g l^{-1} la rétention augmente de 5 % (environ) pour obtenir les rendements maximums. Ceci peut être expliqué par l'aspect de l'équilibre physico-chimique ; en raison d'un gradient de concentration entre les ions en solution et les ions adsorbés sur la surface du biosorbant. Ainsi, pour optimiser la quantité de biomasse, le reste des expériences de biosorption a été effectué par la dose de biosorbants de 2 g l^{-1}.

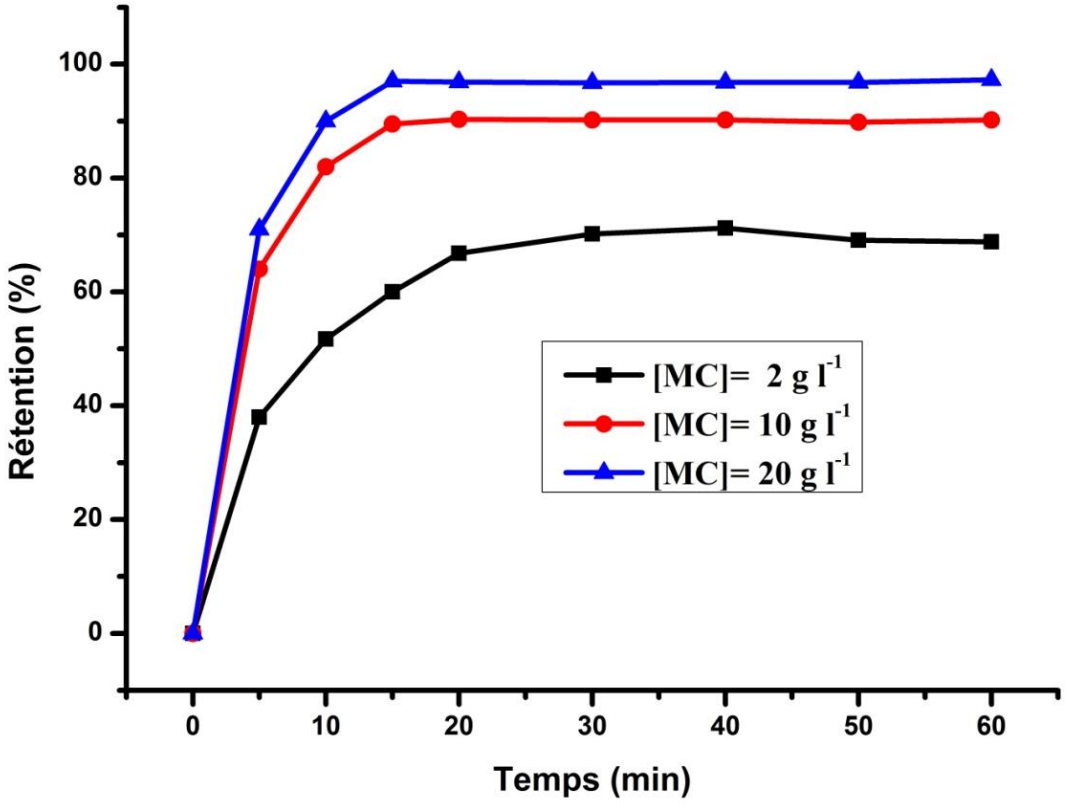


Figure IV- 12 : Effet du temps de contact et de la masse du MC sur la biosorption du Co^{2+}.

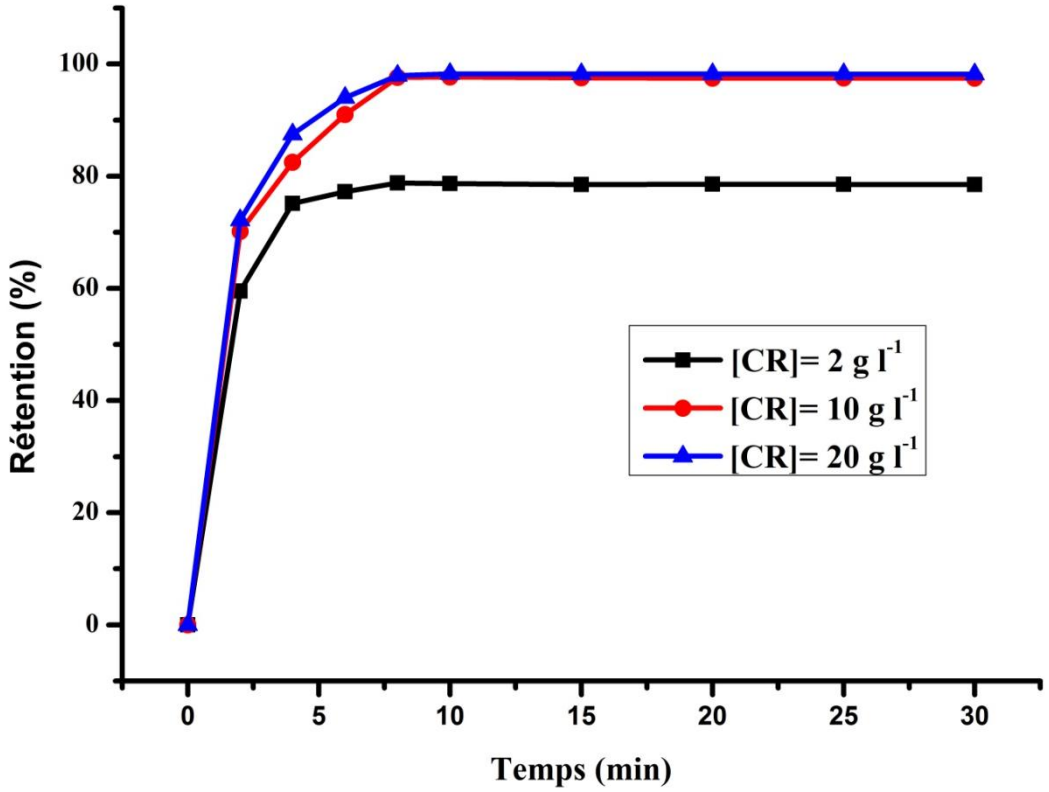


Figure IV- 13 : Effet du temps de contact et de la masse de la CR sur la biosorption du Cs^{+}.

IV. 3.1.2 Effet du pH initial de la solution et de la masse du biosorbant

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération lors de toute étude d'adsorption. Puisque, la spéciation des métaux en solution dépend du pH, et en même temps de la charge des sites actifs qui change avec la variation du pH en solution (Parab et Sudersanan, 2010). Pour mieux montrer l'effet du pH sur le rendement de l'adsorption, nous avons montré, sur les figures (Figure IV- 14, Figure IV- 15, Figure IV- 16), cet effet pour les systèmes (MC/Sr^{2+}), (MC/Co^{2+}) et (CR/Cs^{+}) et pour trois concentrations en MC et en CR ayant respectivement les valeurs 2, 10 et 20 mg l^{-1}.

Toutes ces courbes montrent un saut considérable du rendement de l'adsorption dans la gamme du pH s'étendant entre 3 et 4 pour les trois concentrations en support. Le faible taux de rétention enregistré à des pH acides peut être attribué à la protonation des sites d'échange chargés négativement par des protons H^{+} qui jouent un rôle compétitif à l'égard des cations d'intérêt. Ceci est constaté par plusieurs auteurs (Mezaguer et al., 2013 ; Ding DX et al., 2012; Bhat SV et al., 2008).

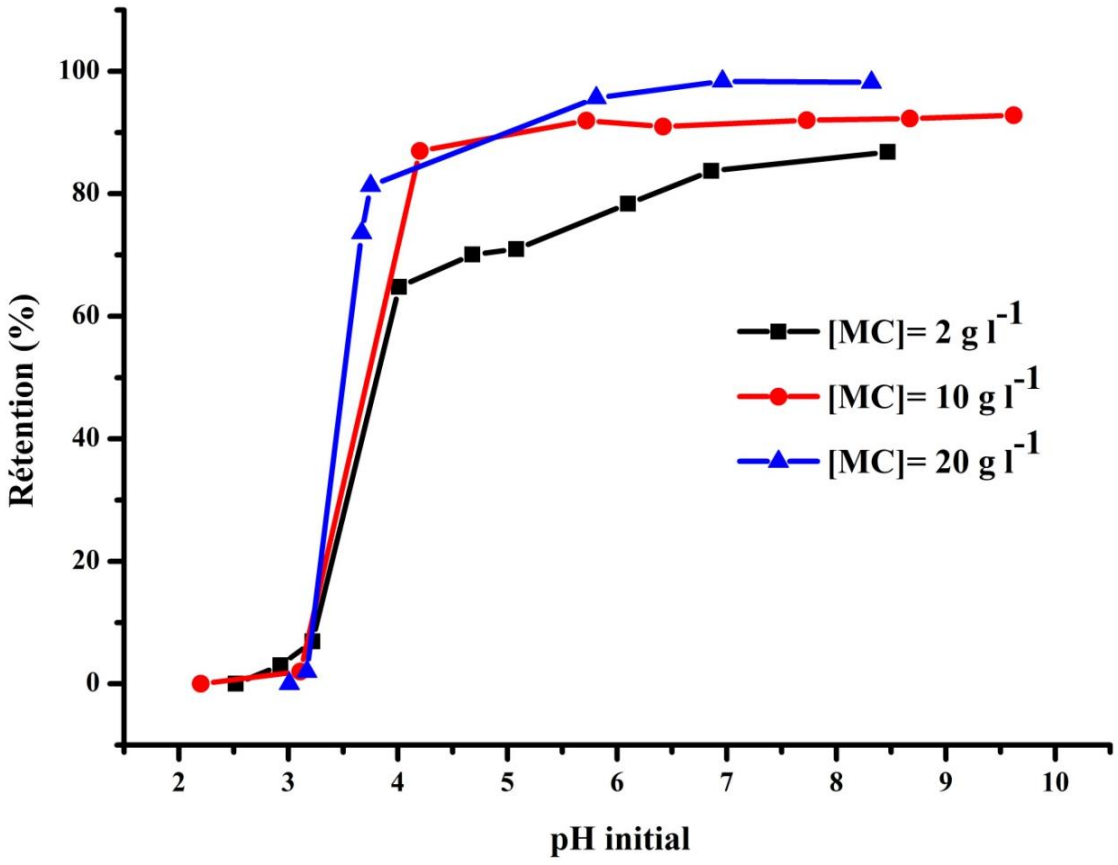


Figure IV- 14 : Effet du pH et de la masse du MC sur la biosorption du Sr^{2+}.

On remarque un rétablissement des plateaux des rendements de biosorption juste après le saut de rétention des polluants (pour les concentrations de 10 et 20 mg l^{-1} en CR et en MC); ceci peut être lié à la suffisance des sites libérés des protons H^+ ; autrement dit les sites, garantis par l'excès de la matière adsorbante, capable de retenir le maximum des cations à la place des protons H^+ libérés. En revanche pour la concentration de 2 mg l^{-1} de supports, les courbes présentent une deuxième pente montrant la progression de la rétention proportionnellement à l'accroissement du pH. Cette pente pourrait refléter la libération de supplément de sites par des protons H^+ au profit des polluants ; car le nombre de sites libérés après le premier saut (pH entre 3-4) est insuffisant pour contenir le maximum d'ions. La tendance similaire a été observée par d'autres chercheurs (Bhat et al., 2008, Ahmadpour et al., 2010). En suite et pour le système (MC/Co^{2+}), l'autre saut du rendement à pH > 6,6 est probablement due au début de précipitation des ions Co^{2+} (Vijayaraghavan et al., 2006).

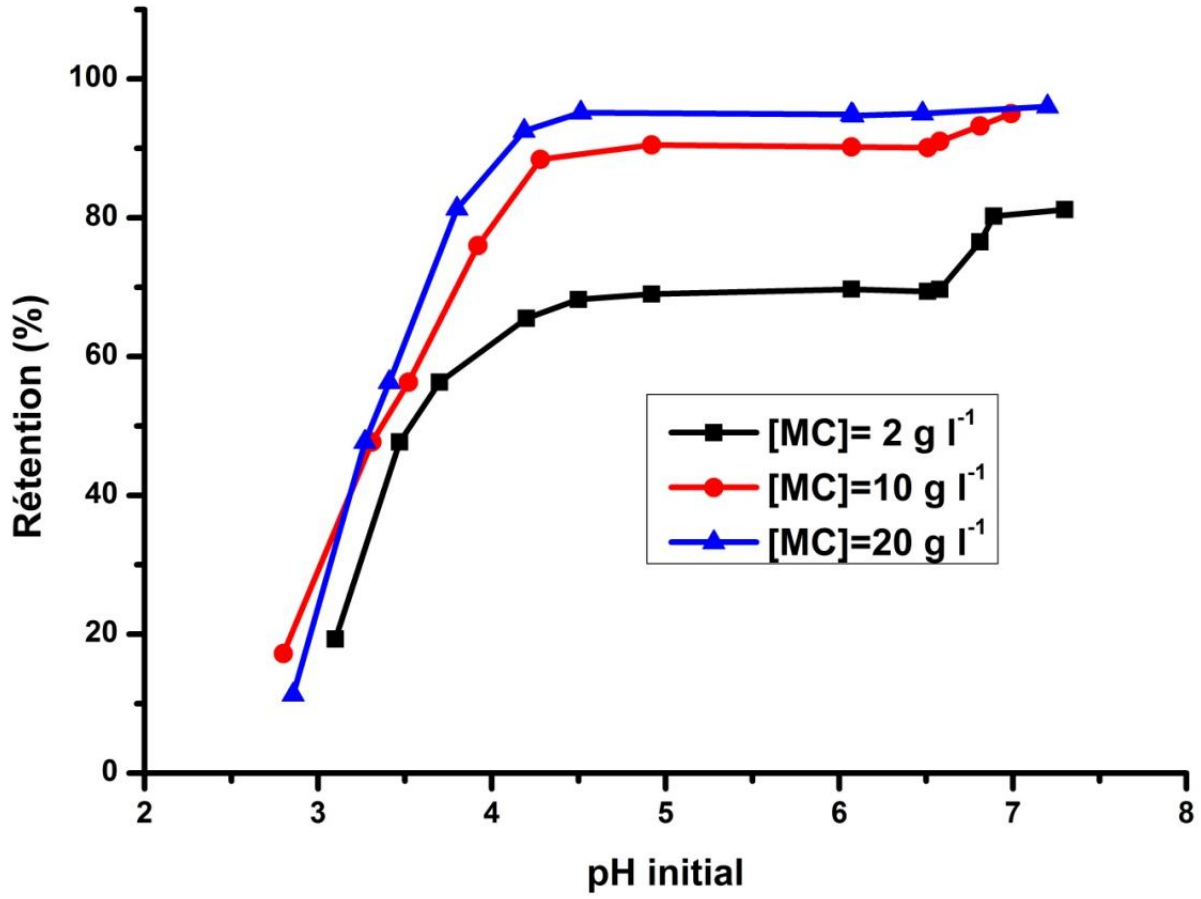


Figure IV- 15 : Effet du pH et de la masse du MC sur la biosorption du Co^{2+}.

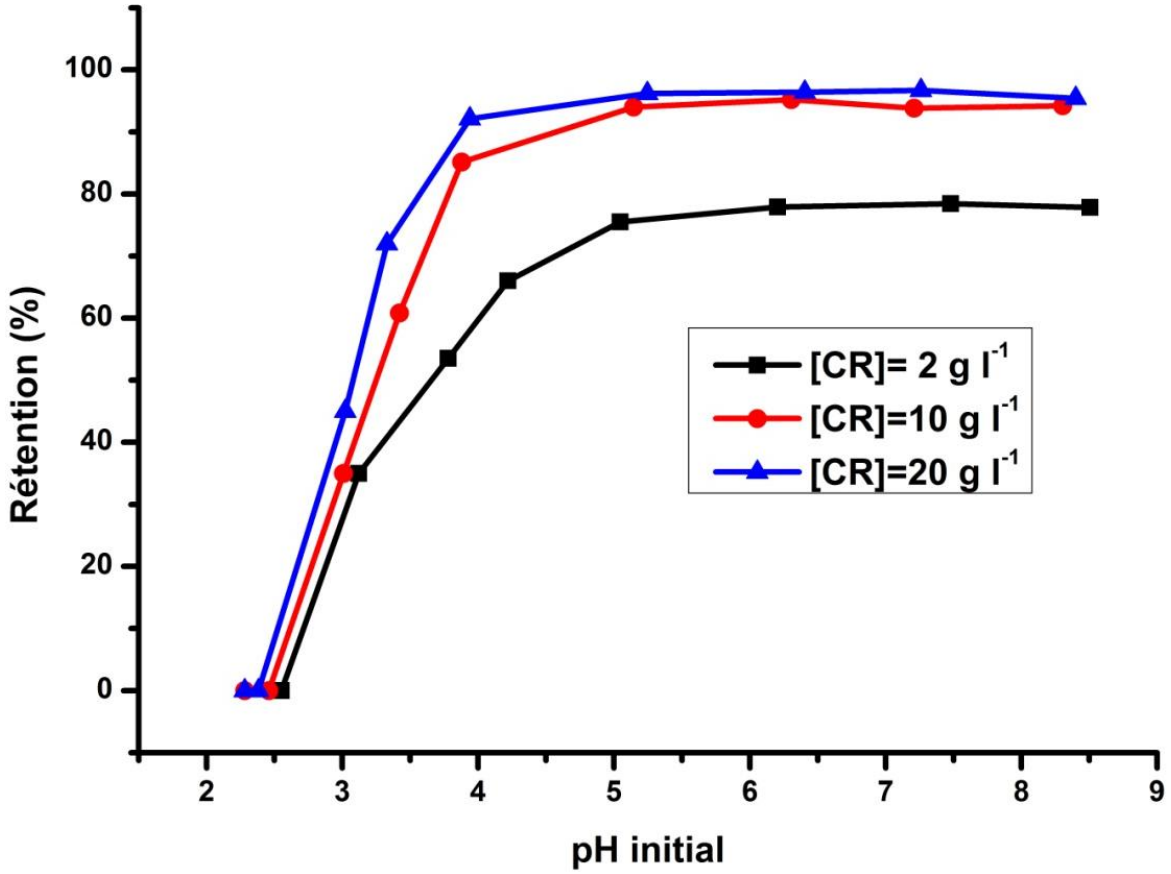


Figure IV- 16 : Effet du pH et de la masse de la CR sur la biosorption du Cs^{+}.

IV. 3.1.3 Effet de la granulométrie

Comme l'illustre la Figure IV- 17, la taille des particules exerce une faible influence sur la performance du MC dans la fourchette de granulométrie étudiée. Ce résultat met en évidence la ressemblance du comportement du MC à ceux d'autres biosorbants, par rapport à l'incidence de la taille des particules sur la fixation de plusieurs polluants, étudiés par d'autres auteurs, (Azouaoua et al, 2009 ; Eroglu et al., 2009). Pour la CR ce paramètre n'a pas d'effet remarquable: qui pourrait être lié à la faible épaisseur des grains qui détermine la distance de diffusion (à l'origine de la morphologie fine de l'algue morte, Figure IV- 18) ou à leur porosité importante permettant la diffusion facile des solutions; (Bhat et al., 2008). Dans ce cas, on peut penser que la rétention des polluants métalliques est due principalement à la présence des groupements fonctionnels de surface. En conséquence les deux supports sont favorables à être employés dans des processus continus; puisque les grandes particules ont pratiquement une capacité appréciable de rétention.

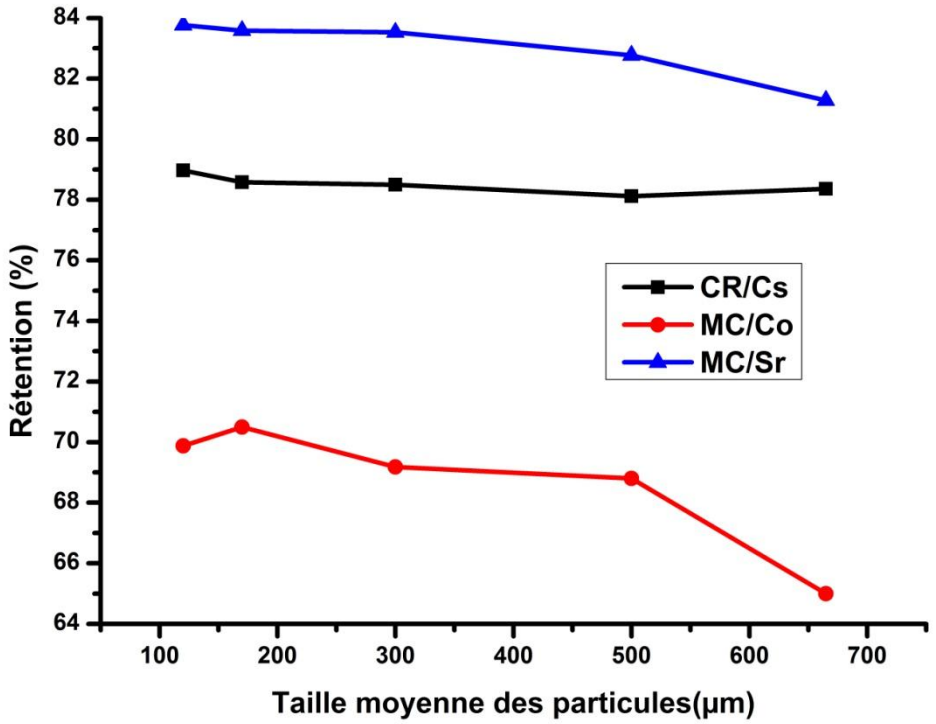


Figure IV- 17 : Effet de la granulométrie sur la biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC.



Figure IV- 18 : Photos de la poudre de la caulerpa racemosa.

IV. 3.1.4 Effet de la vitesse d'agitation

Les courbes de l'évolution des taux de rétention en fonction du temps pour les vitesses d'agitation supérieures à 200 t min^{-1} se superposent les uns sur les autres et se décalent, relativement, des autres correspondantes aux vitesses inferieures, Figure IV- 19, Figure IV- 20, Figure IV- 21. Ce décalage prouve que la vitesse d'agitation a un effet important sur le transfert

de masse aux vitesses d'agitation basses, qui devient insignifiant au degré plus élevé d'agitation. Puisqu'avec l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 200 t min^{-1}, les rendements d'adsorption ont augmenté puis ils n'ont pas changé après, ceci signifie que les ions polluants pourraient être répandus facilement et rapidement de la solution vers la surface de l'adsorbant et dans les pores sans avoir besoin d'agitation additionnelle. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par (Verma, et al., 2006) et (Eroglua et al., 2009).

Autant, nos résultats montrent qu'en diminuant la vitesse d'agitation ; le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre augmente et puis les quantités de cations fixées par le MC et la CR tendent vers des valeurs maximums. Ce comportement est expliqué par le fait que la diffusion de ces cations vers la couche limite entre les supports et la solution diminue avec la diminution de la vitesse d'agitation, le taux de transfert de masse externe des éléments diminuerait et l'équilibre serait atteint lentement. Cependant, l'agitation excessive pourrait offrir une énergie supplémentaire suffisante pour rompre les liaisons physiques formées entre les cations et la surface biosorbante (Bouzidi, 2010).

En conséquence, la vitesse de 250 t min^{-1} a été choisie, dans ce travail, comme vitesse optimale pour effectuer la totalité des expériences de biosorption : cette vitesse permet d'atteindre rapidement l'équilibre avec un coût énergétique minimal.

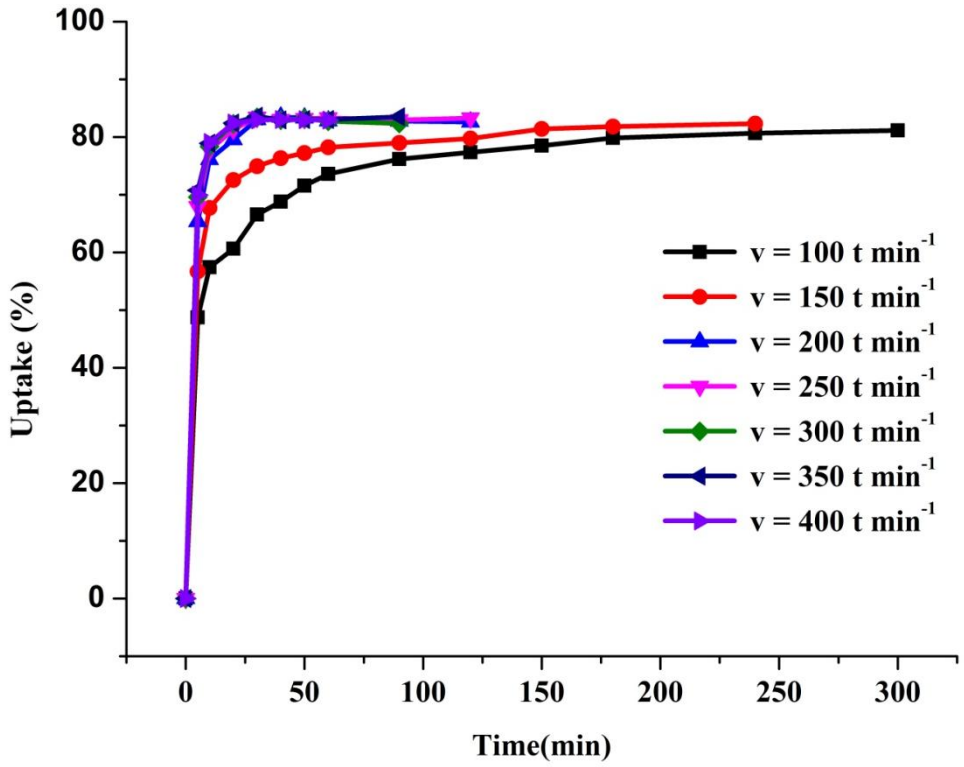


Figure IV- 19 : Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption du Sr^{2+} par Le MC.

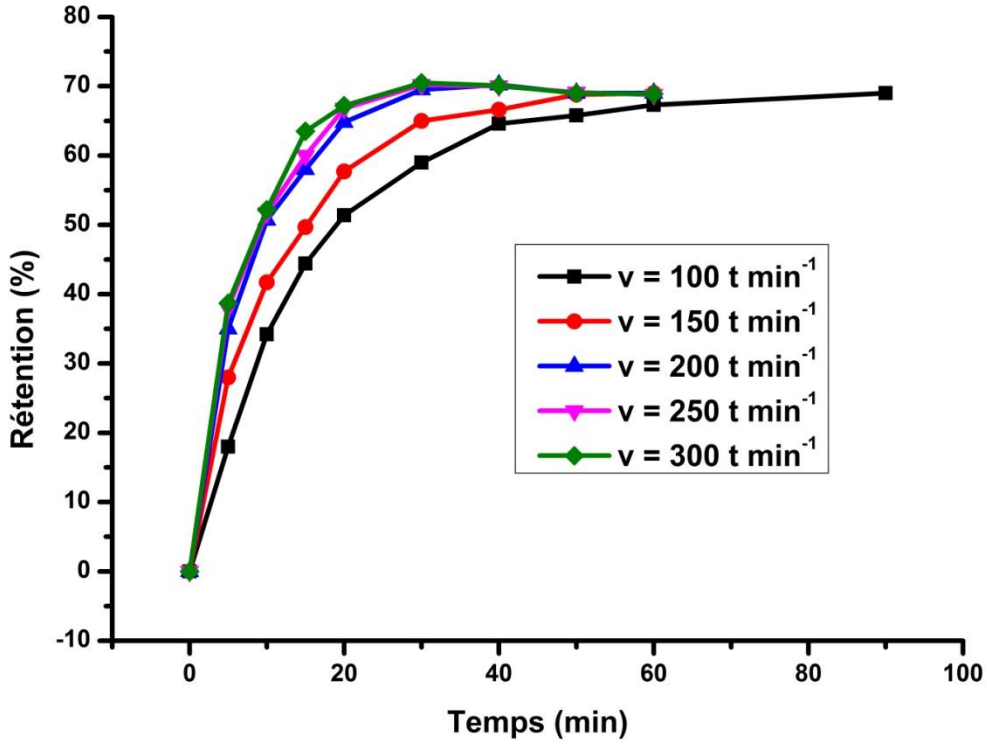


Figure IV- 20 : Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption du Co^{2+} par Le MC.

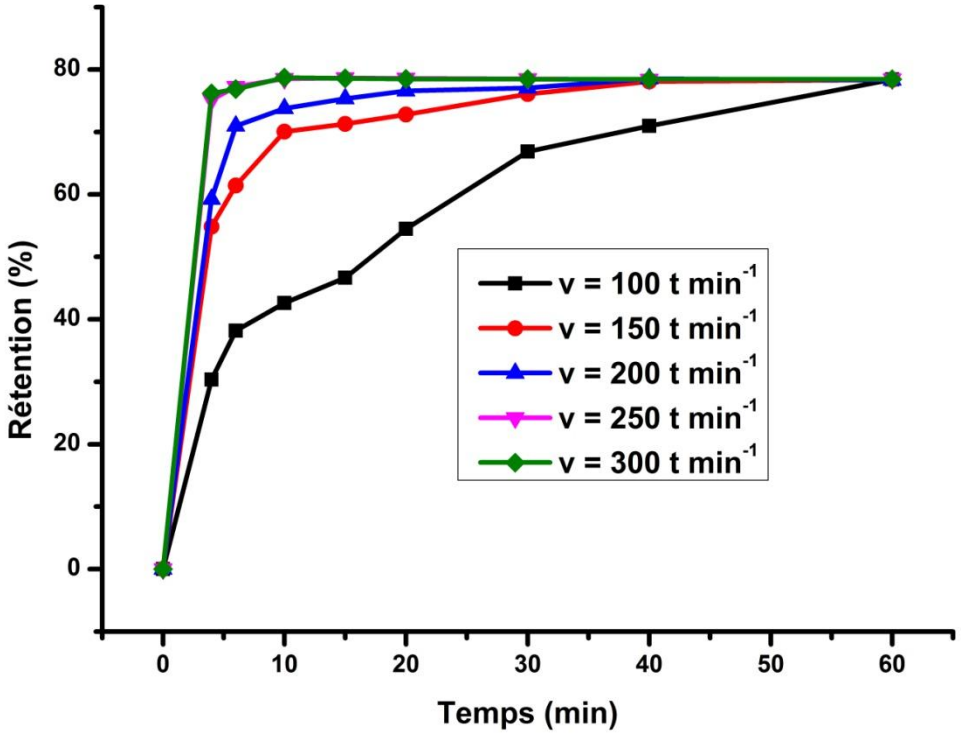


Figure IV- 21 : Effet de la vitesse d'agitation sur la biosorption du Cs^{+} par CR.

IV. 3.1.5 Influence de la température

Les pourcentages de rétention à l'équilibre sont indiqués dans la Figure IV- 22. La biosorption pour les systèmes (CR/Cs^{+}), (MC/Co^{2+}) et (MC/Sr^{2+}) n'a pas été beaucoup influencée par la température. Elle est inversement proportionnelle à la température et la biosorption maximum (de 81,47, 71,88 et de 83,95 % pour les trois systèmes (CR/Cs^{+}), (MC/Co^{2+}) et (MC/Sr^{2+}), respectivement) a été obtenue avec 10 °C. L'augmentation de 10°C dans la température induit une réduction moyenne de pourcentage de prise d'environ 2,2 %. Cette observation, était prévisible comme nous l'avons déjà mentionnée dans la rubrique de l'influence du temps de contact et peut indiquer que l'adsorption surgit suite à des interactions électrostatiques, où les liaisons les plus faibles peuvent être cassées avec l'augmentation de la température (Bhatti et al., 2013). Ce comportement peut être aussi causé par l'affaiblissement des régions actives sur la surface du biosorbant à la température plus haute. A température élevée, la structure interne de la matière organique peut subir des modifications qui affectent le pouvoir de rétention (Uzunoğlu et al., 2014). Ceci démontre que le processus est exothermique et de nature physique. Beaucoup d'auteurs ont rapporté que l'augmentation de la température diminue la biosorption de l'espèce cationique sur la biomasse entre autres Barot et al., (2012), Mezaguer et al., (2013), Gok et al., (2011).

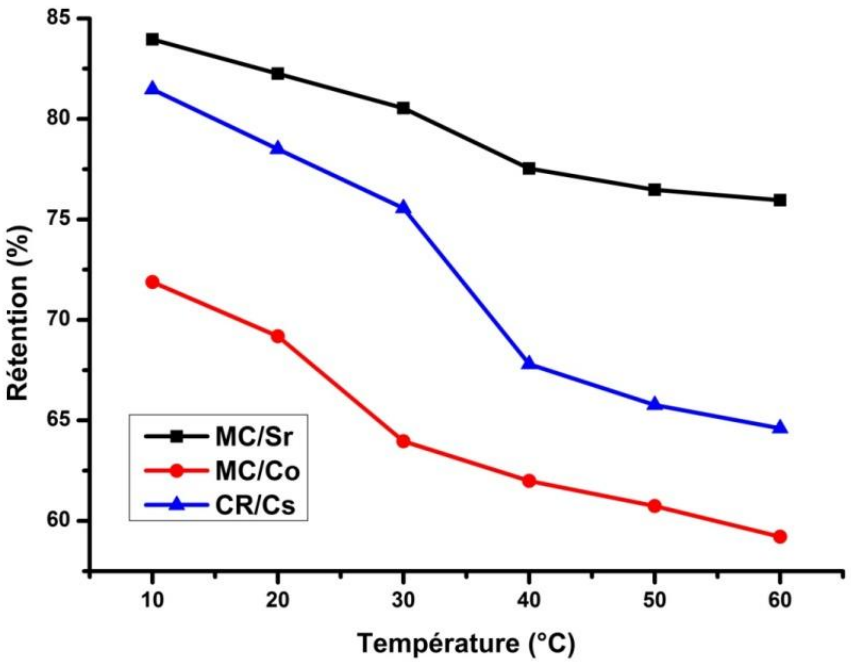


Figure IV- 22 : Effet de la température sur la biosorption.

IV. 3.1.6 Influence de l'ion compétiteur

L'effet de la compétition des cations, sur la rétention en mélange binaire du strontium et du cobalt sur le marc de café, sont représentés sur la Figure IV- 23, Figure IV- 24. Elles montrent que le rendement de rétention des deux polluants décroît d'une façon remarquable avec l'augmentation de la concentration des ions en compétition, à l'exception des ions monovalents étudiés; où le MC retient sélectivement le Sr^{2+} et le Co^{2+} vis-à-vis le Cs^{+}, K^{+}, et Na^{+}. La Figure IV- 25 représente les mêmes allures relatives à cet effet sur la rétention du césium par la CR. Cependant les cations monovalents gênent sensiblement la biosorption du césium (monovalent) puisque eux mêmes sont entrés en compétition à l'égard des autres multivalents.

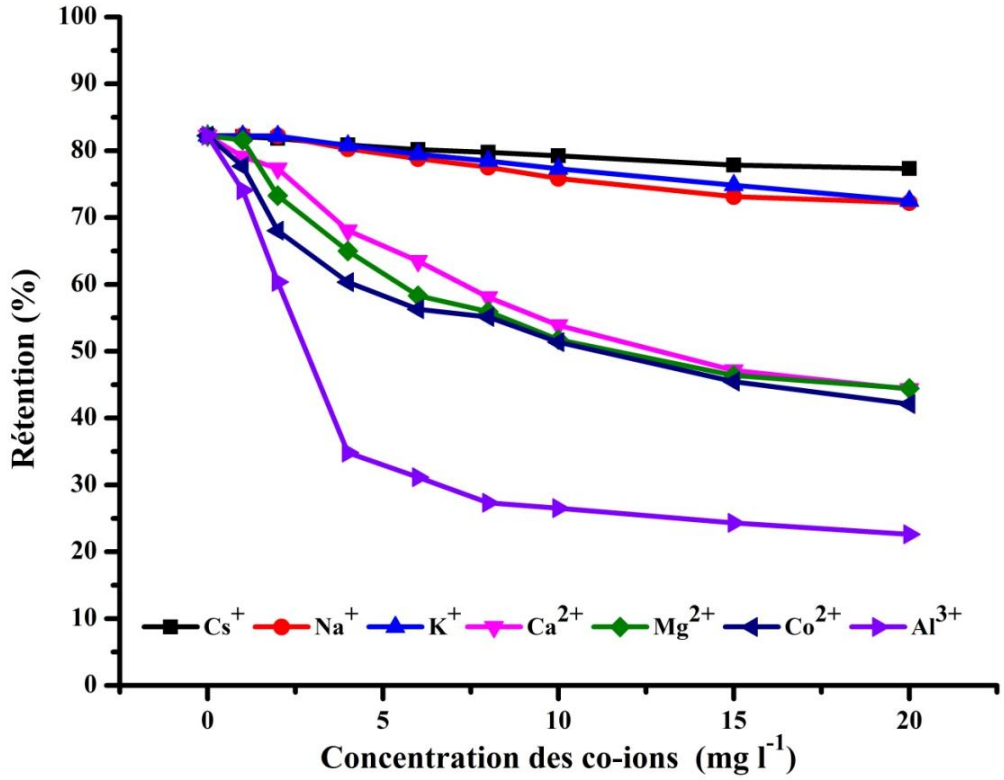


Figure IV- 23 : Effet de la présence des co-ions sur la biosorption du Sr^{2+} par le MC.

En outre, ces trois dernières figures indiquent que la rétention, en présence d'autres ions, dépendent fortement de la valence du co-ion et légèrement de son poids atomique. En conséquence, il semble que les réactions des deux biosorbants ressemblent à celle d'une résine d'échange ionique (Schiewer, 1996) et on peut classer l'effet négatif des cations étudiés sur le rendement de rétention des systèmes examinés comme suit :

- L'effet négatif sur la rétention du Sr^{2+} sur le MC suit l'ordre: $Al^{3+} >>> Co^{2+} \geq Mg^{2+} \geq Ca^{2+} >> Na^{+} \geq K^{+} \geq Cs^{+}$.

- L'effet négatif sur la rétention du Co^{2+} sur le MC suit l'ordre: $Mg^{2+} \geq Ca^{2+} \geq Sr^{2+} >> Cs^{+} \geq Na^{+} \geq K^{+}$. Ce classement est similaire à celui constaté par Pipíška et al., (2007) lors de leurs étude de la biosorption du cobalt par le lichen (Hypogymnia physodes) ;
- L'effet négatif sur la rétention du Cs^{+} sur la CR suit l'ordre: $Al^{3+} >>> Co^{2+} \geq Mg^{2+} \geq Ca^{2+} >> Sr^{2+} >> K^{+} \geq Na^{+}$.

Les explications fondamentales pour ces résultats, trouvées dans la littérature (Seliman, 2012 ; Chen et wang, 2008 ; Keshtkar et al., 2012 et Bayo 2012) ont été attribuées : au rayons ioniques, aux différences dans l'électronégativité ou aux énergies d'hydratation qui sont proportionnelles aux valences et aux rayons des cations en compétition. Dans ce cas, l'effet négatif des co-ions n'a pas suivi parfaitement l'ordre de décroissance du rayon ionique, où Ca^{2+} et Na^{+} possèdent presque le même rayon ionique (1,1 A°) mais ils ont influencé différemment la rétention des polluants. Ensuite, malgré que l'électronégativité du Co^{2+} (1,9) soit plus grande que celle de Al^{3+} (1,6), il concurrence modérément la biosorption différemment à l'effet conséquent de Al^{3+}.

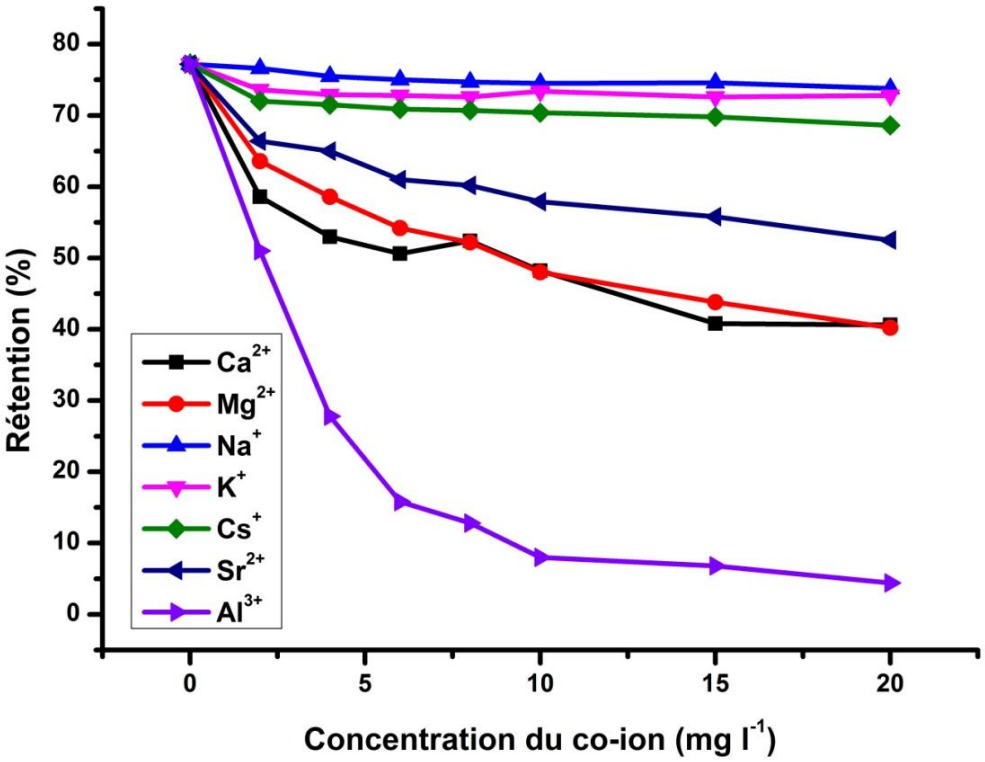


Figure IV- 24 : Effet de la présence des co- ions sur la biosorption du Co^{2+} par le MC.

Subséquemment, cet ordre d'effet négatif suivait l'ordre de l'augmentation d'énergies d'hydratation : $Al^{3+} > Co^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Na^{+} > K^{+} > Cs^{+}$; les cations ayant une énergie faible d'hydratation ont été adsorbés en préférence. Également, cet ordre d'effet négatif pourrait

être attribué à l'existence d'autres mécanismes parallèles de sorption, tels que les réactions de formation de complexes avec les groupes fonctionnels extérieurs. Ceci peut être consolidé par l'indication révélée par l'analyse de FTIR (voir la section de caractérisation) qui a appuyé l'implication des groupements carboxyles, hydroxyles et aminés dans la fixation des métaux (Eroglu et al; 2009). Ces fonctions peuvent complexer différemment les co-ions. En particulier, le Ca^{2+} et d'autres cations multivalents sont connus par leurs aptitudes de former des complexes avec les groupes carboxyliques contrairement au Na^{+} qui sont sensiblement moins prononcés (Adélia et al., 2011).

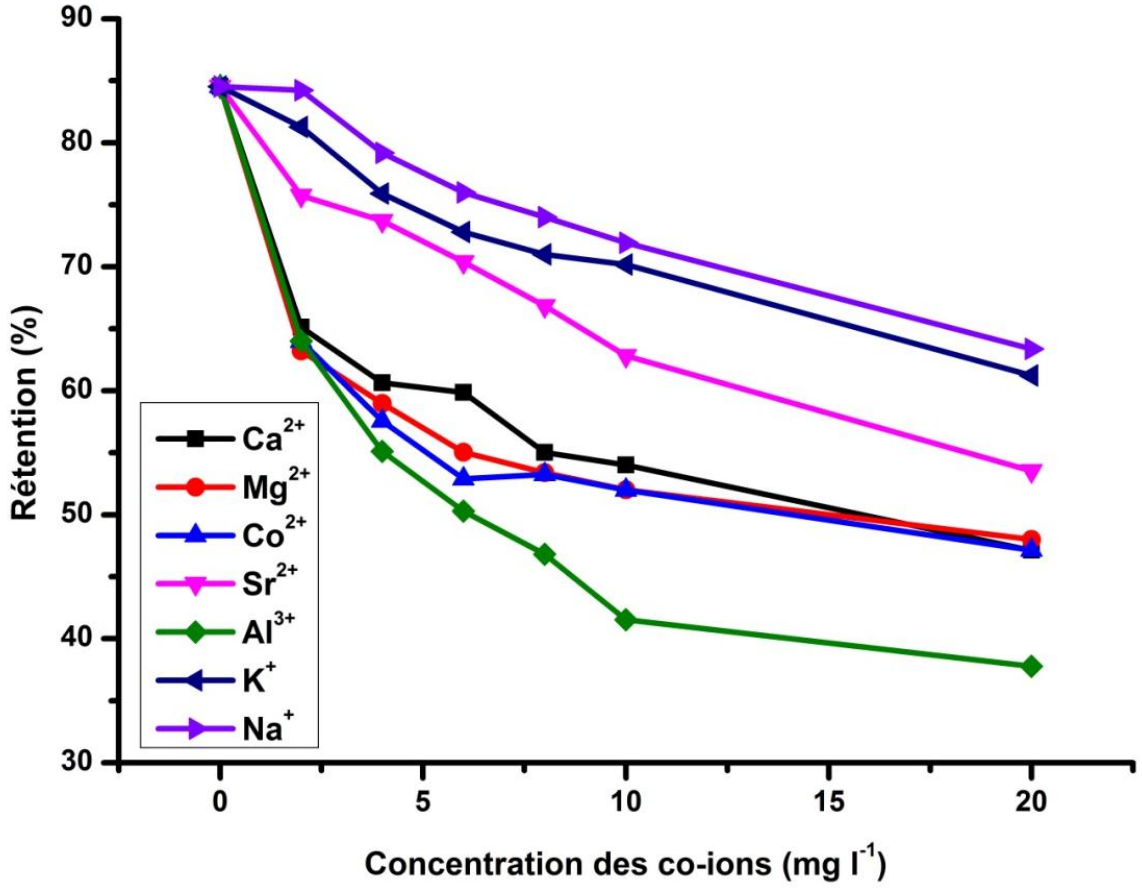


Figure IV- 25 : Effet de la présence des co- ions sur la biosorption du Cs^{+} sur la CR.

IV. 3.2 Isothermes d'adsorption

La concentration initiale garantie un gradient de potentiel entre la phase liquide et la phase solide permettant de vaincre les résistances de transfert de masse des particules chimiques entre solution et support. L'influence de la concentration initiale de Sr^{2+}, Co^{2+} et Cs^{+} sur la capacité d'adsorption du MC et de CR a été étudiée pour des concentrations allant de 10 à 100 mg l^{-1} en mettant les autres paramètres constants. Les allures, des résultats illustrés dans la Figure IV- 26, montrent une augmentation de la quantité des polluants retenue en fonction de l'augmentation de

la concentration initiale puis une stabilisation pour les concentrations élevées. A faibles concentrations (<60 mg l^{-1} pour les systèmes MC/Sr^{2+} et CR/Cs^{+} et < 20 mg l^{-1} pour le système MC/Co^{2+}) les augmentations de q_e sont rapides. Ensuite, au fur et à mesure que la concentration initiale augmente, les capacités de rétention ont subi un ralentissement jusqu'à fixation. Ce comportement est peut être évolué par le fait que plus la concentration initiale de polluant augmente, plus le nombre d'ions en solution augmente et plus la force d'entraînement de ces ions augmente (Akar et al., 2009 ; Juang et al., 2007 ; Ncibi et al., 2008). Ceci tant que les supports n'ont pas atteint la saturation et le nombre d'ions est largement inferieur à celui des sites actifs disponibles sur les biomasses. Une fois la concentration atteint des seuils, le nombre des sites présents sur la biomasse diminue (tend vers la saturation), conduisant aux ralentissement des capacités de biosorption (Bhat et al., 2008) jusqu'aux rétablissements des paliers correspondants aux états de saturation des biosorbants.

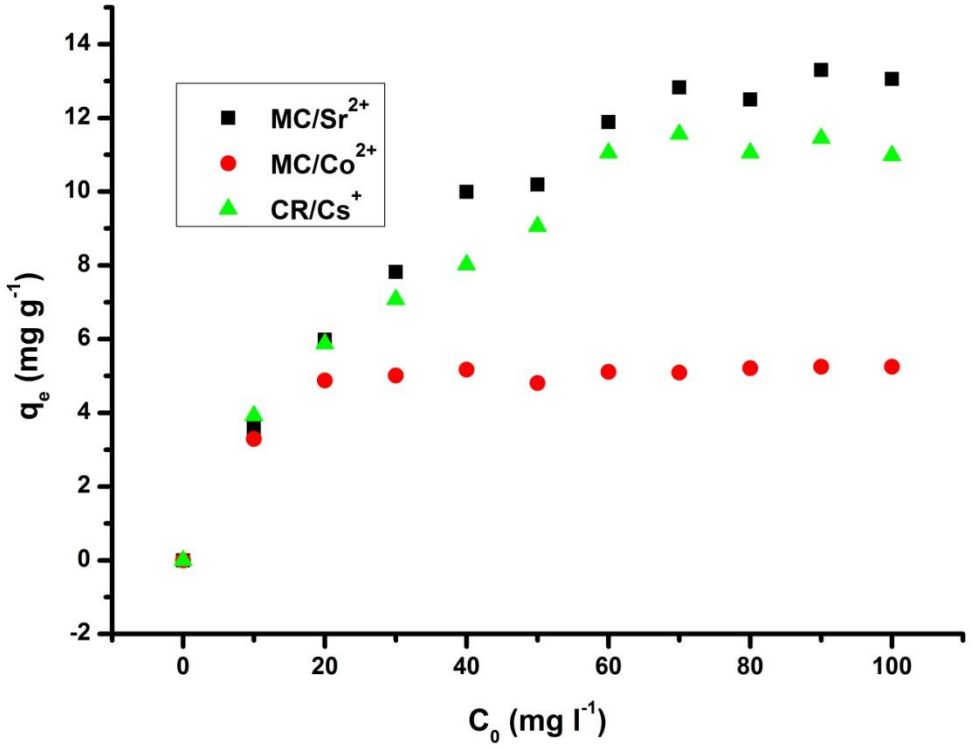


Figure IV- 26 : Isotherme de biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC.

En plus, pour le même support (MC), les quantités du cobalt retenues sont inferieures à celles du strontium. Cette différence est attribuée : au rayon ionique, à la différence dans l'électronégativité ou à l'énergie d'hydratation (Keshtkar et al., 2012 et Bayo 2012) comme nous l'avons montré plus haut dans la rubrique « influence de l'ion compétiteur ».

IV. 4 Etude des mécanismes de biosorption : Etudes des équilibres, de la cinétique et de la thermodynamique

IV. 4.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de décrire l'équilibre d'adsorption des solutés en milieu aqueux, les propriétés des surfaces et l'affinité des adsorbants, nous avons modélisé les résultats expérimentaux obtenus aux moyens des modèles linéaires de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich et de BET.

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \qquad 22$$

Avec : q_m : la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la mono-couche de molécules adsorbées), (mg g^{-1}) et K_L: constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l mg^{-1}).

A l'aide de la constante K_L nous pouvons déterminer une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir qui peut être exprimée en termes de facteur de séparation, constante adimensionnelle ou paramètre d'équilibre R_L, donné par l'équation 23. Elle peut être employée pour prévoir l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant (Rani et Sasidhar, 2012 ; Neupane et al., 2014).

$$R_L = \frac{1}{1+(K_L \times C_0)} \qquad 23$$

Les valeurs du paramètre R_L sont associées à la forme de l'isotherme selon les caractéristiques d'adsorption rapportées sur le Tableau IV- 14, (Awual et al., 2014).

Tableau IV- 14 : Paramètre d'équilibre R_L

$R_L > 1$	Adsorption défavorable
$R_L < 0$	Adsorption défavorable
$0 < R_L < 1$	Adsorption favorable
$R_L = 1$	Adsorption favorable (linéaire)
$R_L = 0$	Adsorption irréversible

La forme logarithmique du modèle de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$Ln(q_e)=Ln(K_F)+nLn(C_e) \quad (24)$$

Avec : K_F ($mg^{(1-n)}$ l^n g^{-1}) et n sont les constantes de Freundlich ; rapportées à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption, respectivement.

Le modele de Temkin est décrit par l'équation linéaire suivante :

$$q_e=\frac{R_T}{b_T}Ln(A_T C_e) \quad (25)$$

Où b_T et A_T sont des constantes d'isotherme de Temkin,

La forme linéaire de l'isotherme d'Elovich est indiquée par la relation :

$$Ln\frac{q_e}{C_e}=Ln\left(K_E q_m\right)-\frac{q_e}{q_m} \quad (26)$$

K_E : la constante d'équilibre d'Elovich (L mg^{-1})

L'isotherme de BET (Brunauer, Emmett, Teller) est représentée par l'équation linéaire suivante:

$$\frac{C_e}{(C_0-C_e)q_e}=\frac{1}{q_m K_b}+\frac{K_b-1}{q_m K_b}\left[\frac{C_e}{C_0}\right] \quad (27)$$

Les paramètres d'adsorption et les coefficients de corrélation (R^2) pour ces modèles sont récapitulés dans le Tableau IV- 15. Les figures (Figure IV- 27, Figure IV- 28 :, Figure IV- 30, Figure IV- 31 et Figure IV- 32) montrent les formes linéaires de ces isothermes de biosorption du strontium et du cobalt par le MC, et du césium par la CR.

Selon le coefficient de corrélation (R^2=0,73) relatif à l'isotherme de biosorption du cobalt par le marc de café, nous concluons que le modèle de Freundlich est non conforme aux données expérimentales. Quoique, les résultats obtenus pour les couples MC/Sr^{2+} et CR/Cs^+ ont indiqué que l'adsorption semble avoir lieu selon le modèle de Freundlich avec des valeurs satisfaisantes de R^2 (0,97 et 0,91, respectivement). Toutefois on remarque que, pour les concentrations élevées, un éloignement progressif des points expérimentaux des droites logarithmiques ; ceci est en accord avec la limitation de l'application de ce modèle aux milieux dilués (Belkacem Benguella, Aicha Yacouta-Nour, 2009). Les valeurs de n sont comprises entre 0 et 1, montrent que la biosorption de nos polluants par les deux supports est favorable aux conditions étudiées (Liu et

al., 2011 ; Ding et al., 2012 ; Bozkurt et al., 2011). Le K_f de 14,95 pour le système MC/Sr^{2+} et de 3,44 pour le système MC/Co^{2+} illustrent ainsi une biosorption plus importante du strontium comparée à celle du cobalt; ce qui est en conformité avec les capacités de rétention trouvées (Bouzidi, 2012).

Tableau IV- 15 : Paramètres des modèles des isothermes.

Modèle	Paramètres	Biosorbant/adsorbat		
		MC/Sr^{2+}	MC/Co^{2+}	CR/Cs^{+}
Freundlich	K_F ($mg^{(1-n)}$ l^n g^{-1})	14,95	3,44	3,20
	n	0,36	0,10	0,29
	R^2	0,97	0,73	0,91
Langmuir	q_m (mg g^{-1})	69,01	5,35	11,63
	K_L (l mol^{-1})	0,12	0,56	0,14
	R_L	0,08-0,45	0,02-0,15	0,07-0,43
	R^2	0,99	1	0,96
Temkin	b_T	8,87	52,09	10,76
	A_T	1,01	1,07	1,01
	R^2	0,97	0,74	0,92
Elovich	K_E (l mg^{-1})	0,94	127,08	0,96
	q_m (mg g^{-1})	4,55	0,76	3,77
	R^2	0,94	0,67	0,87
BET	K_b	240,60	3,75	25,84
	q_m (mg g^{-1})	0,83	0,29	0,70
	R^2	0,82	0,75	0,77

Le tracé des points expérimentaux $\frac{Ce}{qe} = f(Ce)$ représente une droite avec R^2 proche de 1, Figure IV- 27. Ainsi, on peut conclure que le modèle de Langmuir représente mieux la biosorption des polluants. En conséquence, les hypothèses liées à ce phénomène de biosorption sont celles du modèle de Langmuir, à savoir une adsorption sur des sites actifs énergétiquement homogènes et d'affinités similaires (Ghaemi et al., 2011). En outre, les valeurs de R_L montrées sur la Figure IV- 29 sont incluses entre 0 et 1, et suivant les indications du facteur de séparation précédentes ; l'adsorption des polluants sur les deux biosorbants étudiés est favorable. Enfin, l'adéquation du modèle de Langmuir et de Freundlich, ensemble dans les conditions de notre étude sur les MC/Sr^{2+} et CR/Cs^{+}, a été également conclu par A. Ahmadpour et al., (2010), suite à

l'étude de l'effet des adsorbants et des traitements chimiques sur l'enlèvement du strontium des solutions aqueuses. Donc, ces deux modèles peuvent montrer une description appropriée de l'adsorption à court durée et de mono-composé en ion métallique par de différents matériaux (Montanher et al., 2005).

De même, le modèle de Temkin peut décrire la biosorption dans le cas des systèmes MC/Sr^{2+} et CR/Cs^{+} sauf pour le cas de la biosorption du Co^{2+} par le MC. Les valeurs plus basses du b_T (8,87, 52,87, 10,76 J mol^{-1} des couples MC/Sr^{2+}, MC/Co^{2+} et CR/Cs^{+}; respectivement) montrent que les interactions mises en jeu entre les métaux et les supports des couples étudiés sont faibles. Par conséquent, il semble que les liaisons impliquées dans l'enlèvement de ces polluants sont de caractère physique (Gok, 2013). Par contre le modèle de B.E.T est loin d'être représentatif pour tous les résultats expérimentaux où les coefficients de corrélation (R^2) sont très inferieurs à 1, ne dépassant pas 0,796. Egalement, le modèle d'Elovich ne peut pas être appliqué pour la biosorption des systèmes étudiés vu les valeurs faibles de R^2, relativement à ceux de Freundlich et de Langmuir, et que les valeurs de q_e expérimentales sont anormalement supérieures aux valeurs de q_m théoriques. Ceci signifie que l'hypothèse du recouvrement exponentiel des sites d'adsorption n'est pas en accord avec l'expérience dans le domaine de concentrations étudié (Hamdaoui, 2007).

La comparaison des valeurs de q_m obtenues en cette étude avec celles des travaux déjà réalisés par d'autres chercheurs, indique que la biosorption des radioéléments par le MC et la CR étudiée, est comparable à d'autres biosorbants non traités, Tableau IV- 16, Tableau IV- 17, Tableau IV- 18.

Tableau IV- 16 : Biosorption des ions de Sr^{2+} par de différents biosorbants non traités.

Biosorbants	q_m (mg g^{-1})	Références
Azolla de ferrocyanure	117,20	(Mashkani et Ghazvini, 2009)
MC	**69,01**	**Cette étude**
perles d'alginate	51,02	(Khani et al., 2012)
arêtes des fruits de mer	44,00	(Park et al., 2012)
Mousse (Funaria hygrometrica)	38,00	(Krishna et al. 2004)
Bactéries (Bacillus polymyxa)	29,70	(Shevchuk et Klimenko,2009)
mousse (Rhytidiadelphus squarrosus)	12,66	(Marešová et al., 2011)
Racine de plante (Amaranthus spinosus)	13,23	(Chen ,1997)
Déchets de levure	8,19	(Chen et Wang, 2008)

Tableau IV- 17 : Biosorption des ions de Co^{2+} par de différents biosorbants non traités.

Biosorbants	q_m (mg g^{-1})	Références
Arêtes des fruits de mer	32,45	(Parc et al., 2012)
Chitosane modifié	14,39	(Zhu et al., 2014)
Coquille d'arca	11,53	(Dahiya et al., 2008)
Lichen (Hypogymnia physodes)	10,08	(Pipíška et al., 2007)
Lichen (Parmotrema tinctorum)	22,50	(Ohnuki et al. 2003)
Mousse (Rhytidiadelphus squarrosus)	7,38	(Marešová et al., 2011)
MC	**5,35**	**Cette étude**
Chitosane	2,98	(Chen et Wang, 2012)
Algue verte (Spirulina)	0,01	(Chojnacka et al., 2004)

Tableau IV- 18 : Biosorption des ions de Cs^{+} par de différents biosorbants.

Biosorbants	q_m (mg g^{-1})	Références
Coquille d'arca	4,76	(Dahiya et al., 2008)
Déchets de levure	10,11	(Chen et Wang, 2008)
CR	**11,63**	**Cette étude**
Moelle de fibre de coco	54,32	(Parab et Sudersanan 2010)
Algues marines	16,2-63,29	(Jalali-Rad et al., 2004)
Gel extrait de micro-algue	180,88	(Inoue et al., 2014)

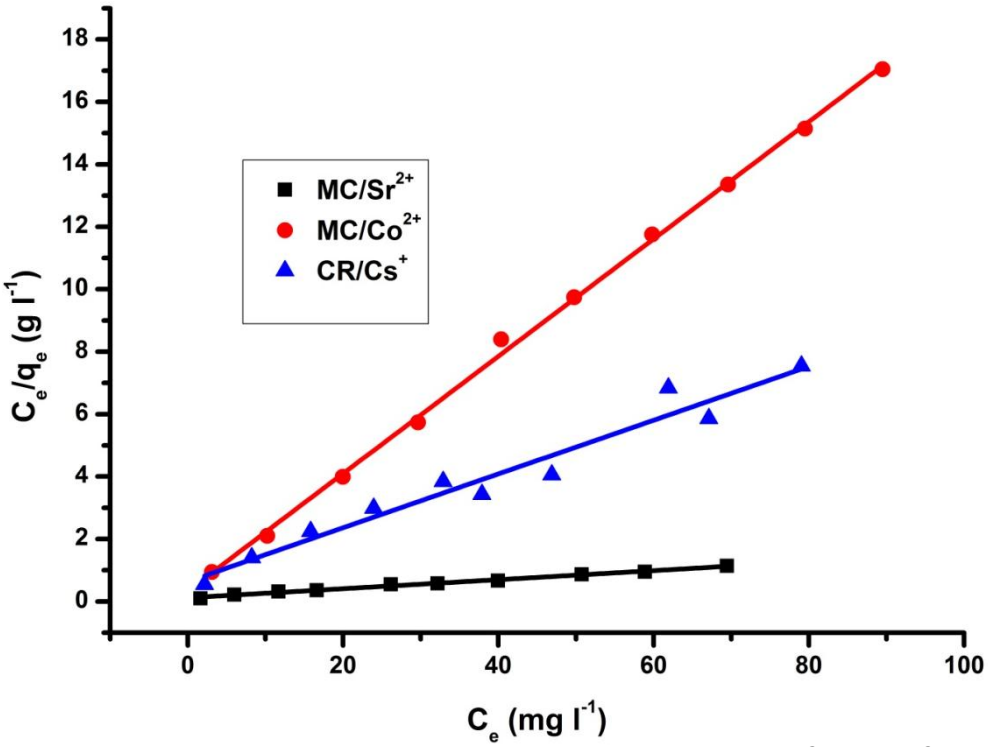


Figure IV- 27 : Isotherme de Langmuir de la biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC.

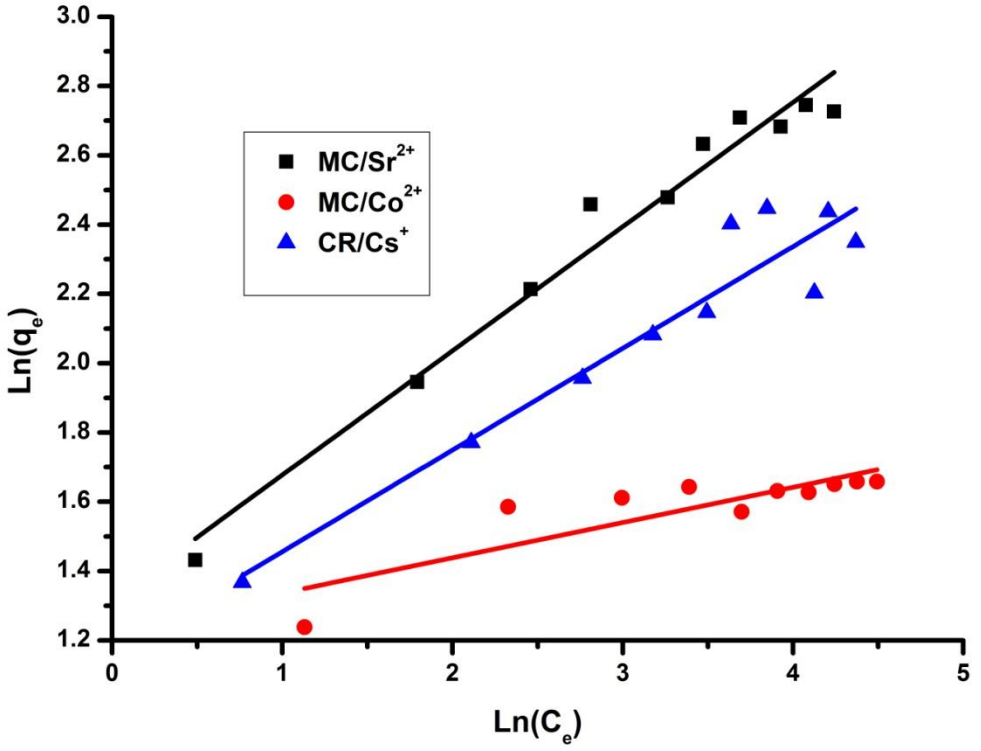


Figure IV- 28 : Isotherme de Freundlich de la biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC.

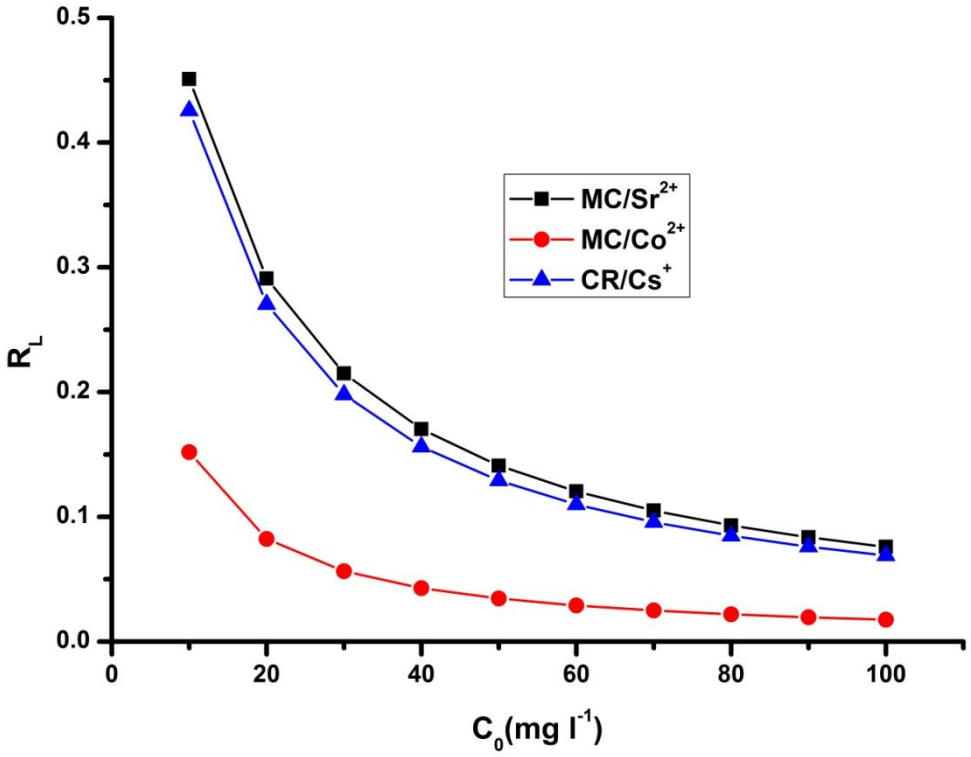


Figure IV- 29 : Courbe de R_L de la biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC.

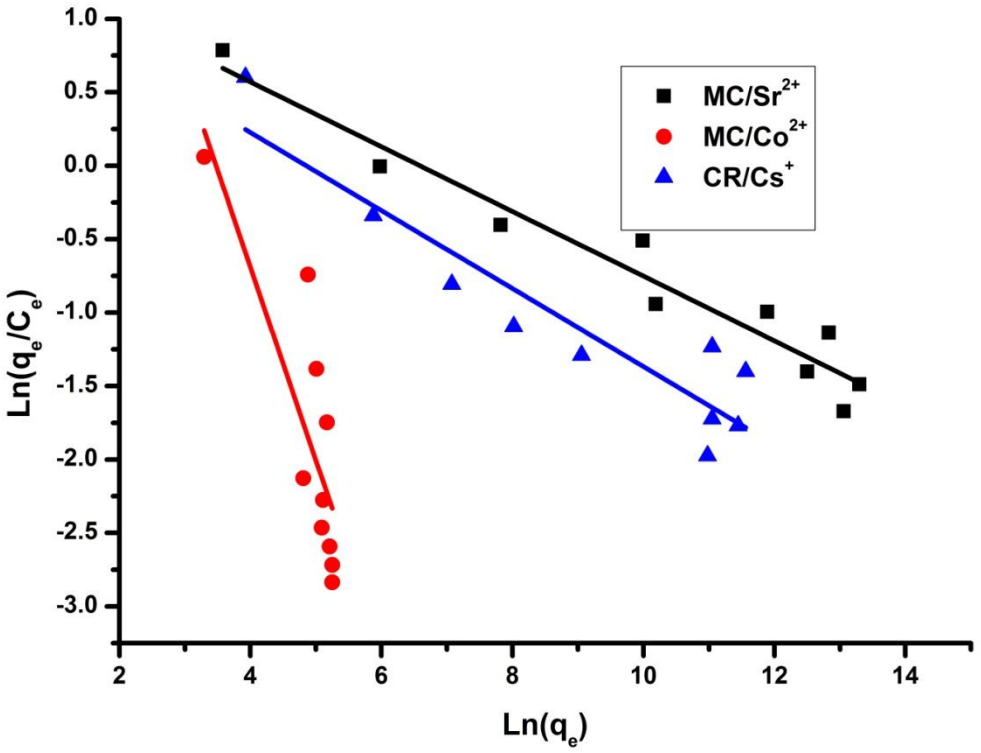


Figure IV- 30 : Isotherme d'Elovich de la biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC.

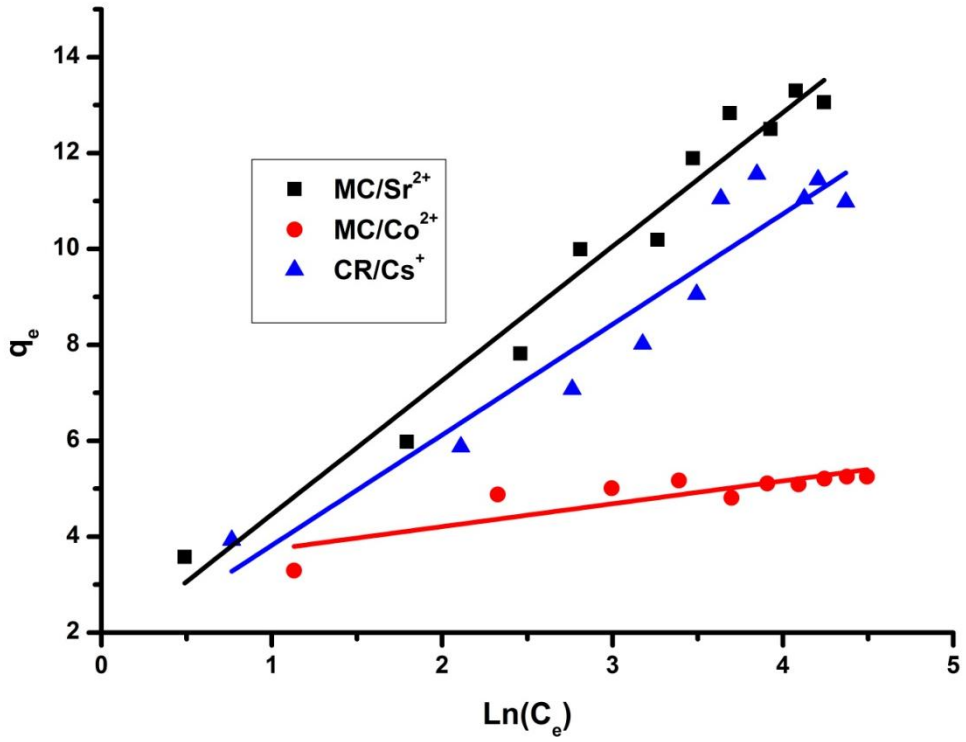


Figure IV- 31 : Isotherme de Temkin de la biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC.

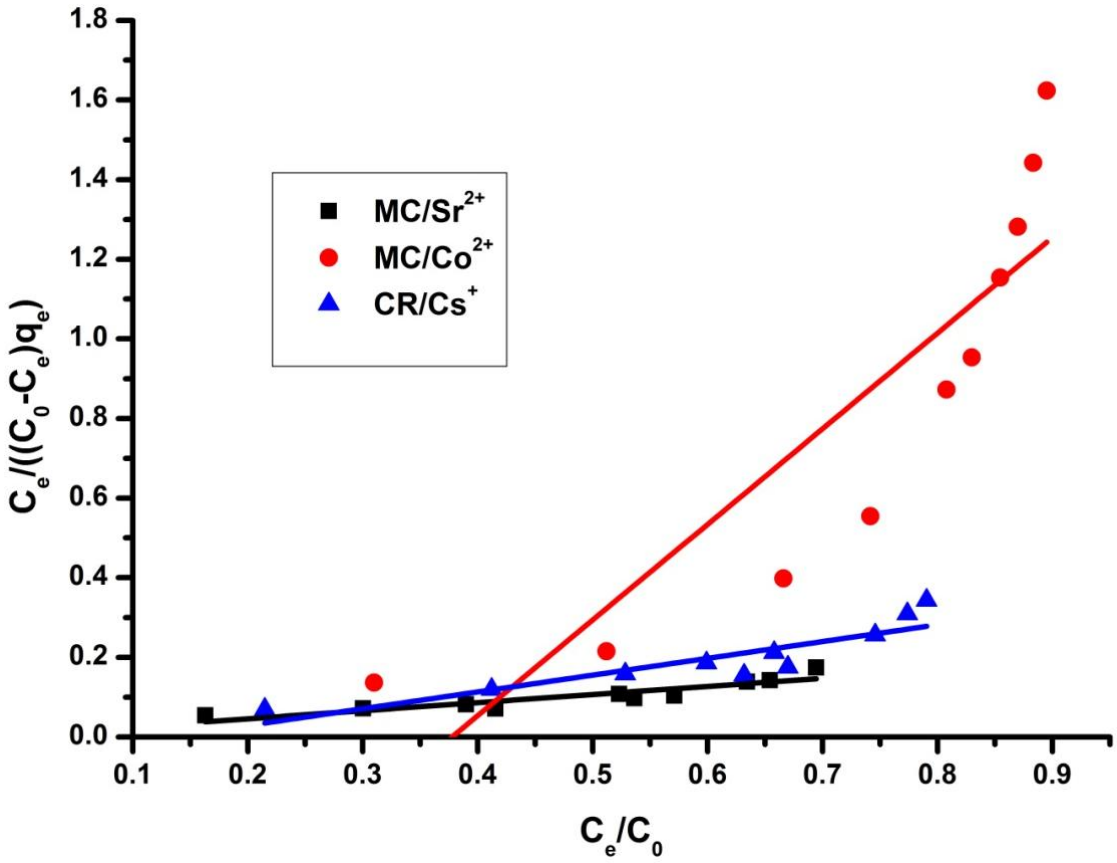


Figure IV- 32 : Isotherme de BET de la biosorption du Cs^{+} sur la CR et du Sr^{2+} et du Co^{2+} sur le MC.

IV. 4.2 Modélisation et analyse cinétique

IV.4.2.1 Modélisation de la cinétique de la biosorption

La modélisation des données expérimentales de la cinétique offre les interprétations nécessaires des mécanismes de rétention et des phénomènes qui contrôlent le processus de biosorption. De nombreux modèles rapportés dans la littérature, fondés sur des hypothèses théoriques diverses, sont largement exploités pour expliquer ces phénomènes. Dans ce travail, nous nous sommes limités à quatre modèles cinétiques pour décrire la biosorption des couples biosorbat / biosorbant. Il s'agit des formes linéaires des modèles de: pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra particulaire (Weber et Morris) et de diffusion dans le film liquide données respectivement par les équations 28, 29, 31 et 33 suivantes:

- L'équation du modèle cinétique du pseudo-premier ordre :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \qquad 28$$

Avec q_e et q_t (mg g^{-1}) sont respectivement les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant «t», et k_1 (min^{-1}) est la constante de la vitesse de la réaction d'adsorption.

- L'équation du modèle cinétique du pseudo-second ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad 29$$

Avec k_2 la constante de vitesse du pseudo-second ordre de la réaction d'adsorption. La connaissance de k_2 nous permet de déterminer la vitesse initiale d'adsorption (H) à l'aide de l'équation 30:

$$H = k_2 q_e^2 \qquad 30$$

- Le modèle de la diffusion intra particulaire proposé par Weber et Morris, appliqué dans le domaine d'adsorption et mis en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans la cinétique. Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \qquad 31$$

Où k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg g^{-1} $min^{1/2}$). Le coefficient de diffusion D est déduit de la formule suivante (Gherbi, 2008):

$$t_{1/2} = \frac{0.03 r_0^2}{D} \qquad 32$$

Où:

$t_{1/2}$: le temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en second,

r_0 : le diamètre moyen des grains de l'adsorbant en cm (dans cette étude ; r_0= 0.300 cm),

D : le coefficient de diffusion intra-particulaire (cm^2 s^{-1}).

- Le modèle de diffusion dans le film liquide :

$$Ln\left(1-\frac{q_t}{q_e}\right) = k_{fd} t \qquad 33$$

Où k_{fd} est la constante de vitesse.

A l'aide de ces formes linéaires, les valeurs des paramètres cinétiques des réactions des trois couples examinés ont été déduites puis rassemblées dans le Tableau IV- 19, Tableau IV- 20 et dans Tableau IV- 21.

Tableau IV- 19 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption de Sr^{2+} par MC.

Modèle	**Concentration du biosorbant (g l^{-1})**	**Paramètres**		**q_e (mg g^{-1}) experimental**
Pseudo premier-ordre	2	K_1 (min^{-1}) K_1 (min^{-1}) (*) q_e (mg g^{-1}) q_e (mg g^{-1}) (*) R^2 R^2(*)	1,847 0,157 4,337 3,117 0,860 0,969	4,189
	10	K_1 (min^{-1}) K_1 (min^{-1}) (*) q_e (mg g^{-1}) q_e (mg g^{-1}) (*) R^2 R^2(*)	0,326 0,393 1,709 1,279 0,961 0,976	0,922
	20	K_1 (min^{-1}) K_1 (min^{-1}) (*) q_e (mg g^{-1}) q_e (mg g^{-1}) (*) R^2 R^2(*)	0,633 0,633 1,896 1,896 0,979 0,979	0,485
Pseudo second-ordre	2	K_2 (g $mg^{-1}min^{-1}$) qe (mg g^{-1}) H (mg g^{-1} min^{-1}) R^2	0,310 4,207 5,488 1	4,189
	10	K_2 (g mg^{-1} min^{-1}) qe (mg g^{-1}) H (mg g^{-1} min) R^2	6,883 0,921 5,834 1	0,922
	20	K_2 (g mg^{-1} min^{-1}) qe (mg g^{-1}) H (mg g^{-1} min^{-1}) R^2	33,930 0,487 8,032 1	0,485
Diffusion intra particule (Weber et Morris)	2	K_{int} (mg g^{-1} $min^{0,5}$) D (cm^2 s^{-1}) R^2	0,22 1,5 10^{-7} 0,979	
	10	K_{int} (mg g^{-1} $min^{0,5}$) D (cm^2 s^{-1}) R^2	0,062 3,18 10^{-7} 0,959	
	20	K_{int} (mg g^{-1} $min^{0,5}$) D (cm^2 s^{-1}) R^2	0,047 3,38 10^{-7} 0,970	
Diffusion dans le film liquide	2	K_{df} (min^{-1}) R^2	0,167 0,980	
	10	K_{df} (min^{-1}) R^2	0,420 0,967	
	20	K_{df} (min^{-1}) R^2	0,507 0,995	

Tableau IV- 20 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption de Co^{2+} sur MC.

Modèle	**Concentration du biosorbant (g l^{-1})**	**Paramètres**		**q_e (mg g^{-1}) experimental**
Pseudo premier-ordre	2	K_1 (min^{-1}) K_1 (min^{-1}) (*) q_e (mg g^{-1}) q_e (mg g^{-1}) (*) R^2 R^2(*)	0,056 0,140 1,146 3,740 0,609 0,992	3,459
	10	K_1 (min^{-1}) K_1 (min^{-1}) (*) q_e (mg g^{-1}) q_e (mg g^{-1}) (*) R^2 R^2(*)	0,1 0,306 5,099 1,117 0,716 0,968	0,901
	20	K_1 (min^{-1}) $^*K_1$ (min^{-1}) q_e (mg g^{-1}) *qe (mg g^{-1}) R^2 $^*R^2$	0,096 0,383 13,237 1,365 0,547 0,934	0,484
Pseudo second-ordre	2	K_2 (g mg^{-1} min^{-1}) qe (mg g^{-1}) H (mg g^{-1} min^{-1}) R^2	0,076 3,745 1,059 0,999	3,459
	10	K_2 (g mg^{-1} min^{-1}) qe (mg g^{-1}) H (mg g^{-1} min^{-1}) R^2	0,966 0,924 0,825 0,999	0,901
	20	K_2 (g mg^{-1} min^{-1}) qe (mg g^{-1}) H (mg g^{-1} min^{-1}) R^2	2,023 0,496 0,498 0,999	0,484
Diffusion intra particule (Weber et Morris)	2	K_{int} (mg g^{-1} $min^{0,5}$) D (cm^2 s^{-1}) R^2	0,675 10^{-7} 0,995	
	10	K_{int} (mg g^{-1} $min^{0,5}$) D (cm^2 s^{-1}) R^2	0,157 1,28 10^{-7} 0,975	
	20	K_{int} (mg g^{-1} $min^{0,5}$) D (cm^2 s^{-1}) R^2	0,080 1,28 10^{-7} 0,966	
Diffusion dans le film liquide	2	K_{df} (min^{-1}) R^2	0,133 0,989	
	10	K_{df} (min^{-1}) R^2	0,339 0,975	
	20	K_{df} (min^{-1}) R^2	0,332 0,898	

Tableau IV- 21 : Paramètres cinétiques pour l'adsorption de Cs^+ sur CR

Modèle	**Concentration du biosorbant (g l^{-1})**	**Paramètres**		**q_e (mg g^{-1}) experimental**
Pseudo premier-ordre	2	K_1 (min^{-1}) K_1 (min^{-1}) (*) q_e (mg g^{-1}) qe (mg g^{-1}) (*) R^2 R^2 (*)	0,145 0,704 5,392 3,702 0,889 0,989	3,925
	10	K_1 (min^{-1}) K_1 (min^{-1}) (*) q_e (mg g^{-1}) qe (mg g^{-1}) (*) R^2 R^2(*)	0,288 0,435 0,486 1,197 0,952 0,977	0,975
	20	K_1 (min^{-1}) K_1 (min^{-1}) (*) q_e (mg g^{-1}) qe (mg g^{-1}) (*) R^2 R^2(*)	0,282 0,516 0,135 2,303 0,874 0,990	0,491
Pseudo second-ordre	2	K_2 (g mg^{-1} min^{-1}) qe (mg g^{-1}) H (mg g^{-1} min^{-1}) R^2	0,940 3,984 14,925 0,999	3,925
	10	K_2 (g mg^{-1} min^{-1}) qe (mg g^{-1}) H (mg g^{-1} min^{-1}) R^2	1,835 0,999 1,832 0,999	0,975
	20	K_2 (g mg^{-1} min^{-1}) qe (mg g^{-1}) H (mg g^{-1} min^{-1}) R^2	4,643 0,501 1,164 0,999	0,491
Diffusion intra particule (Weber et Morris)	2	K_{int} (mg g^{-1} $min^{0,5}$) D (cm^2 s^{-1}) R^2	0,218 3,75 10^{-7} 0,998	
	10	K_{int} (mg g^{-1} $min^{0,5}$) D (cm^2 s^{-1}) R^2	0,182 3,6 10^{-7} 0,999	
	20	K_{int} (mg g^{-1} $min^{0,5}$) D (cm^2 s^{-1}) R^2	0,063 3,6 10^{-7} 0,991	
Diffusion dans le film liquide	2	K_{df} (min^{-1}) R^2	0,707 0,989	
	10	K_{df} (min^{-1}) R^2	0,415 0,997	
	20	K_{df} (min^{-1}) R^2	0,684 0,948	

(*) Correspond à l'application du modèle avant l'établissement d'équilibre de biosorption

Comme il est connu que l'équation de pseudo-premier ordre n'est valable, en général, que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption (Sanae, 2009). L'application de ce modèle jusqu'au rétablissement de l'équilibre s'est avérée plus ou moins compatible à l'égard de nos données expérimentales avec des valeurs faibles de R^2, Figure IV- 33, Figure IV- 34 et Figure IV- 35. Ces coefficients de corrélations chutent jusqu'à 0,547 dans le cas de la biosorption du cobalt par le MC. Quoique, son application, sur les périodes qui devancent l'installation de l'équilibre, a donné des coefficients de corrélations satisfaisants ($0,990>R^2>0,934$), les valeurs de q_e prévues par ce modèle demeurent très déviées par rapport aux valeurs expérimentales.

En revanche, l'équation de pseudo-second ordre utilisée pour une large gamme de temps, semble suivre parfaitement nos résultats expérimentaux (Figure IV- 36, Figure IV- 37, Figure IV- 38), où la valeur du coefficient de corrélation de la courbe t/qt en fonction de t est proche de l'unité ($R^2=0,999$). On constate aussi, que les valeurs expérimentales du q_e coïncident avec celles calculées, et les éléments étudiés s'adsorbent plus rapide. Les vitesses d'adsorption initiales (H) des trois couples suivent l'ordre décroissant : $(CR/Cs^+) > (MC/Sr^{2+}) > (MC/Co^{2+})$ qui concordent avec les résultats montrés dans la partie influence du temps de contact. En effet, beaucoup d'auteurs, entre autres Eroglu et al. (2009), Chen et al. (2012), et Njoku et Hameed (2011), ont indiqué que la cinétique d'adsorption des métaux sur les différents biosorbants est conforme aux hypothèses du modèle du pseudo-deuxième ordre. En conséquence ce dernier modèle a été maintenu comme modèle cinétique pour cette étude.

D'après les figures (Figure IV- 39, Figure IV- 40 :, Figure IV- 41 :) et les coefficients de corrélation R^2 oscillant entre 0,898 et 0,997, il est clair que le modèle de diffusion dans le film est aussi valable dans le cas de la rétention des trois couples étudiés. Ceci indique que le transfert de masse à travers le film constitue un des facteurs limitants, confirmant que la vitesse d'agitation joue un rôle non négligeable dans nos cas de biosorption des trois polluants, comme montré dans la rubrique de l'étude de l'effet de la vitesse d'agitation (Gherbi, 2008).

Il est aisé de constater que les courbes montrées ne sont pas des droites passant par l'origine, (Figure IV- 42, Figure IV- 43, Figure IV- 44). Cependant, elles présentent, pratiquement toutes, trois segments linéaires montrant que la diffusion des ions polluants vers la surface des supports s'effectue en trois étapes indiquant que la diffusion intra-particulaire ne s'applique pas au processus entier de biosorption (Zhu et al., 2014). La première étape plus raide révélant la nature physique de la biosorption qui est limitée par la disponible des sites de surface ou au sein des macro-pores des biosorbants; facilement accessibles par les ions (Krishna et al.,

2004 ; Seliman, 2012) ou peut être attribuée à la diffusion des cations de la solution à travers la couche limite de la surface du support (Guan et al., 2011). Cette dernière hypothèse est supportée par la validité de l'application du modèle de diffusion dans le film et par l'importance relative de l'effet de la vitesse d'agitation, montré en haut. A la deuxième étape le taux de rétention a été ralenti parce que les ions du polluant ont rencontré plus de résistance pour pénétrer plus profondément vers les sites intra-particulaires restants dans les micropores (Ferrah, 2013 ; Lu et al., 2009), alors que la troisième étape est relative au rétablissement des états d'équilibre (Guan et al., 2011). Ainsi, les constantes des vitesses de diffusion ont été calculées pour la deuxième étape en appliquant la régression linéaire correspondante.

Tous les coefficients de diffusion calculés, pour chaque élément, en utilisant l'équation 32 sont supérieurs à 10^{-7} cm^2 s^{-1}. Ils sont constants ou augmentent peu avec la concentration en biosorbant démontrant que le processus de biosorption est peu conduit par le mécanisme de la diffusion dans les pores. Ceci peut renforcer l'hypothèse stipulant que la biosorption est due à la présence des groupements fonctionnels de surface comme il a été conclu en haut; dans le chapitre relatif à l'effet de la granulométrie.

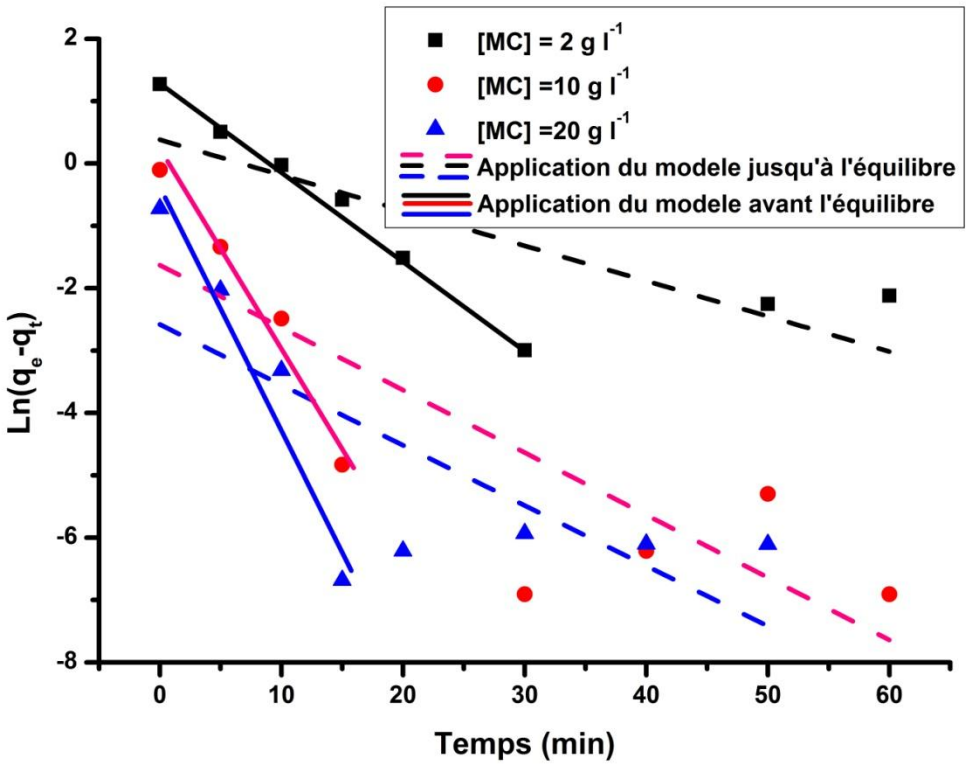


Figure IV- 33 : Modèle linéaire du pseudo-premier ordre de la biosorption du Co^{2+} par le MC.

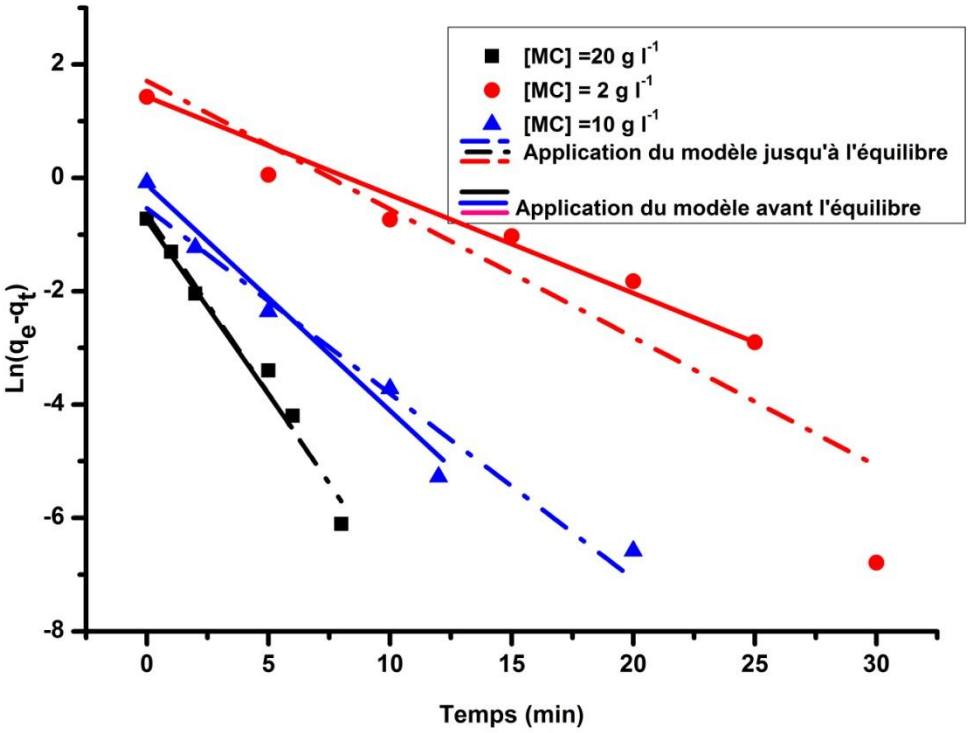


Figure IV- 34 : Modèle linéaire du pseudo-premier ordre de la biosorption du Sr^{2+} par le MC.

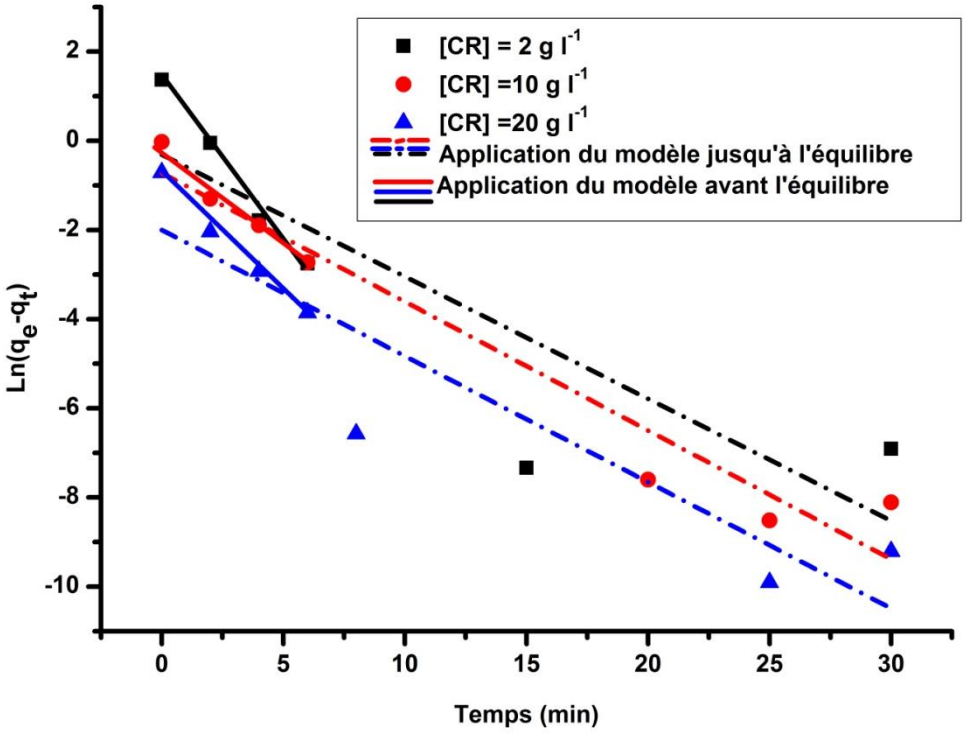


Figure IV- 35 : Modèle linéaire du pseudo-premier ordre de la biosorption du Cs^{+} sur la CR.

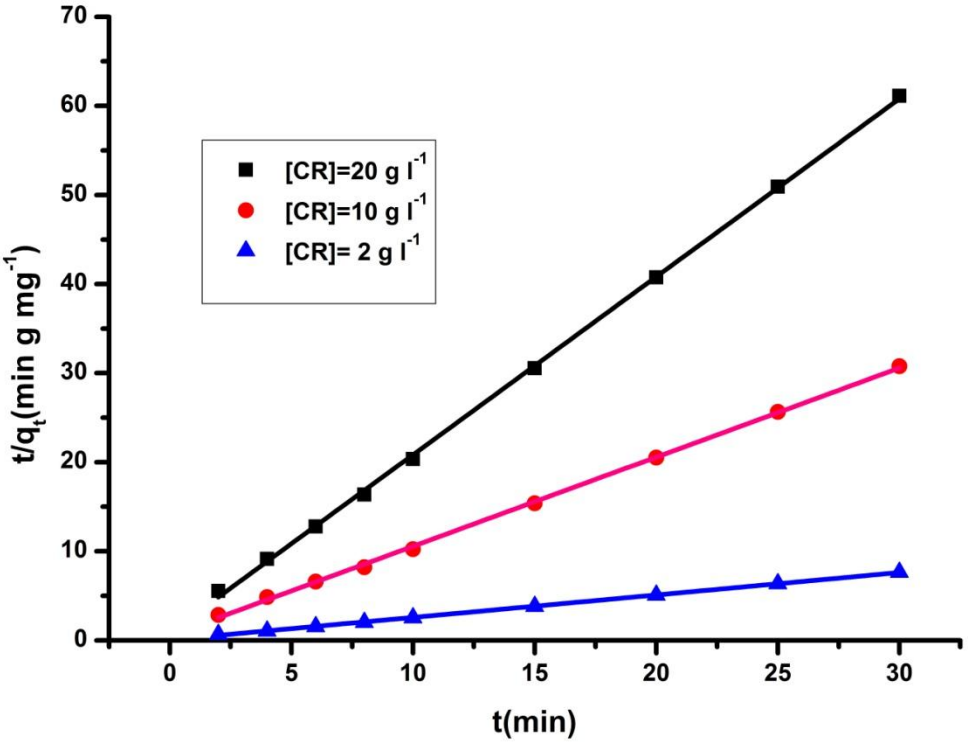


Figure IV- 36 : Modèle linéaire du pseudo-second ordre de la biosorption du Cs^{+} par la CR.

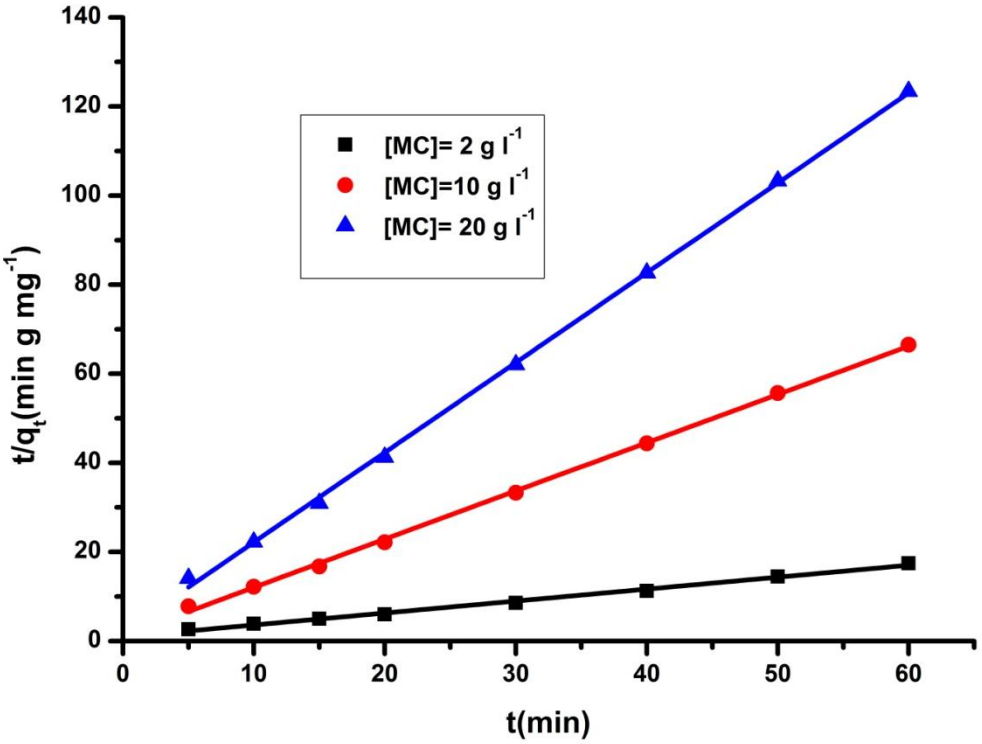


Figure IV- 37 : Modèle linéaire du pseudo-second ordre de la biosorption du Co^{2+} sur le MC.

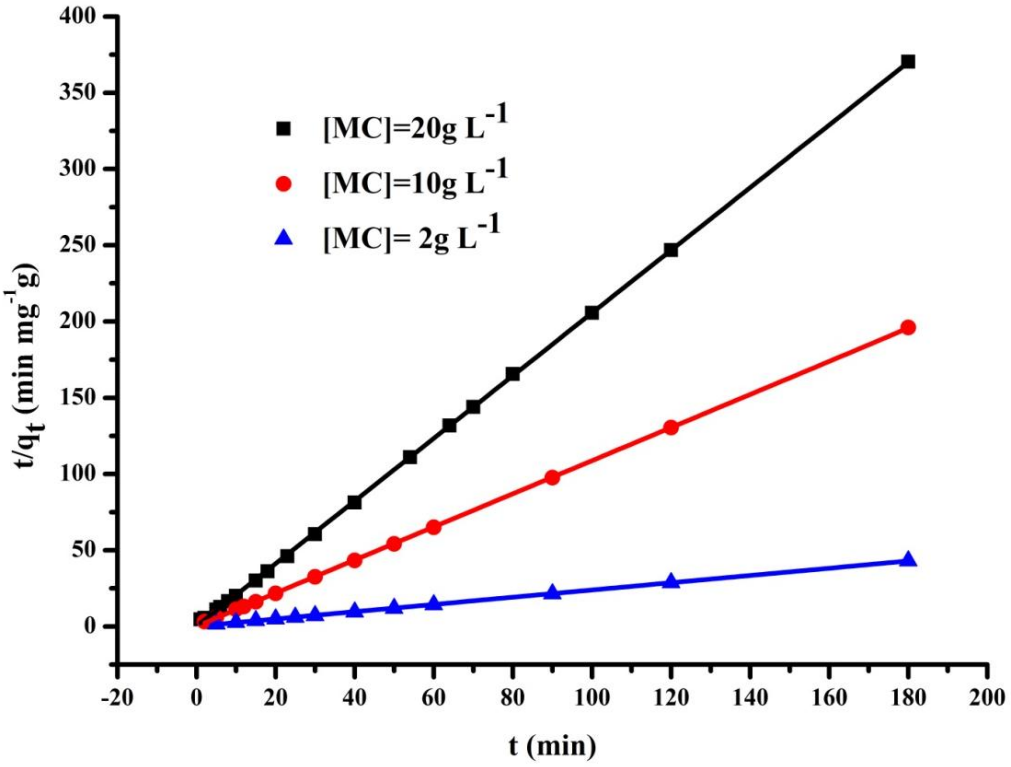


Figure IV- 38 : Modèle linéaire du pseudo-second ordre de la biosorption du Sr^{2+} par le MC.

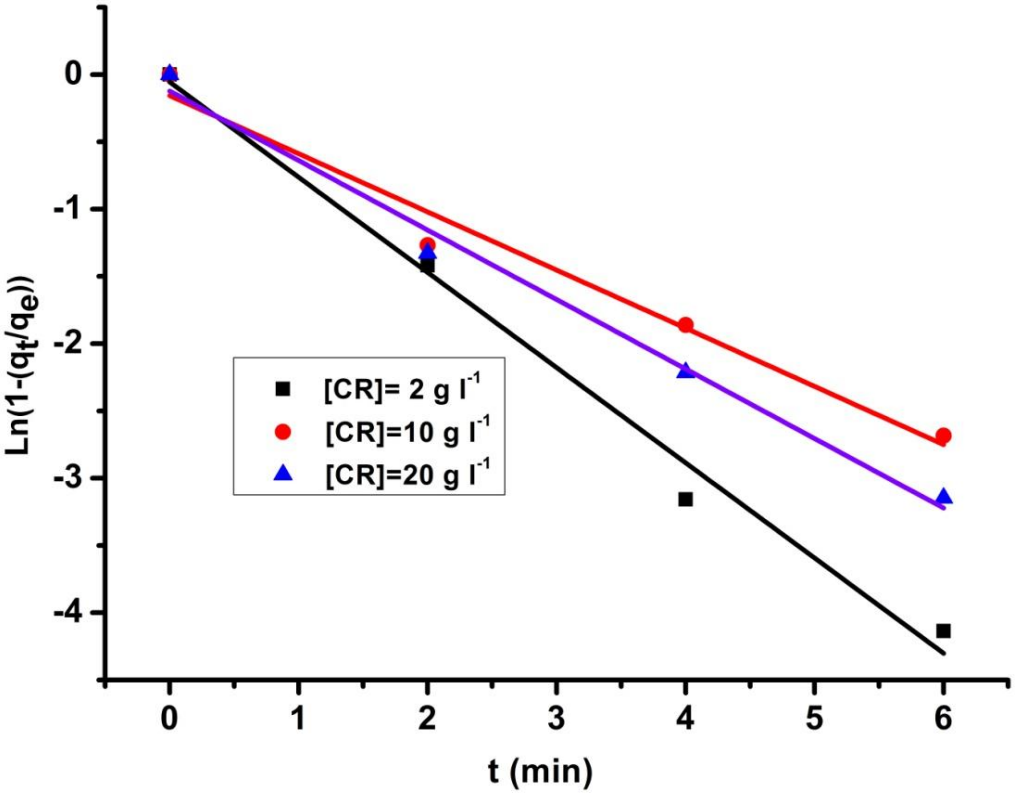


Figure IV- 39 : Modèle de diffusion dans le film liquide de la biosorption du Cs^{+} par la CR.

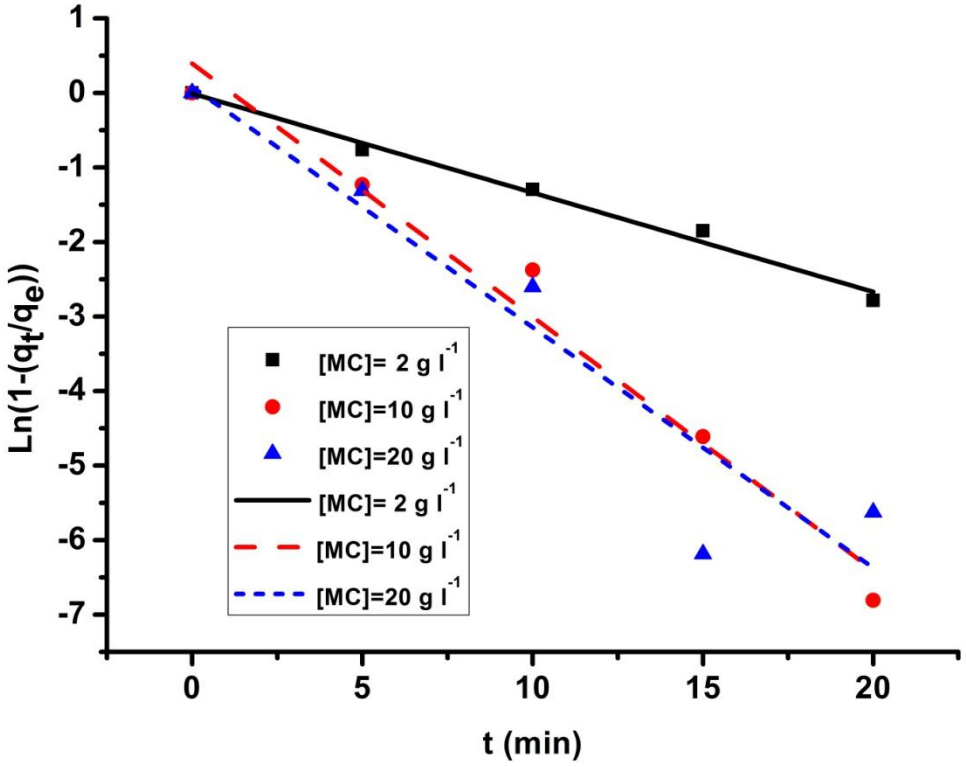


Figure IV- 40 : Modèle de diffusion dans le film liquide de la biosorption du Co^{2+} sur le MC.

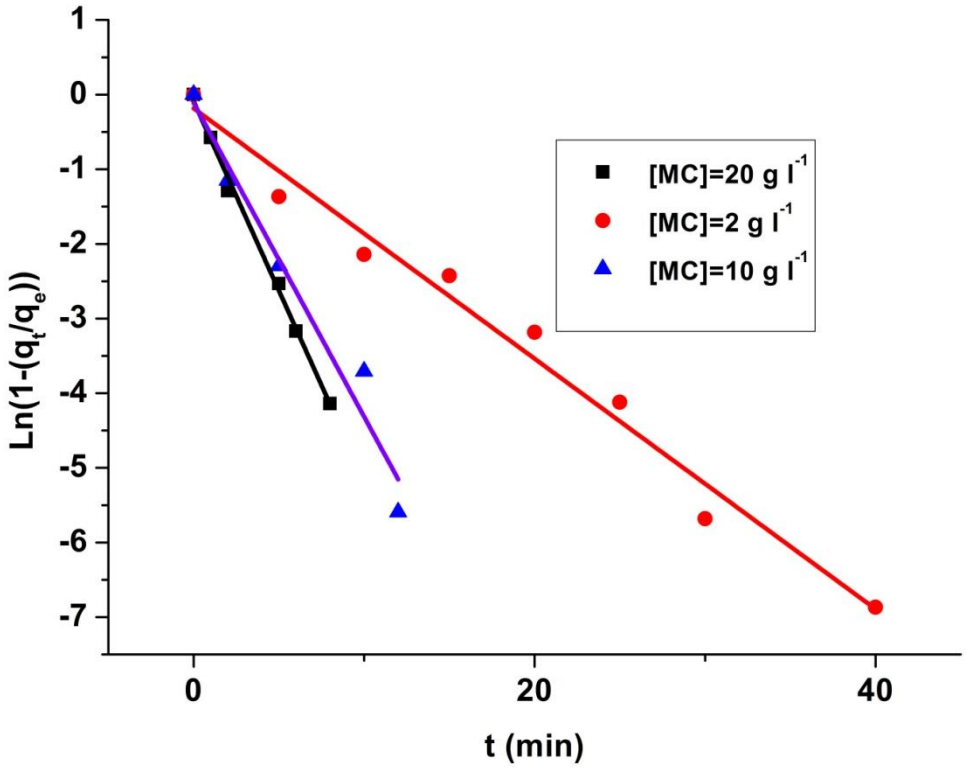


Figure IV- 41 : Modèle de diffusion dans le film liquide de la biosorption du Sr^{2+} sur le MC.

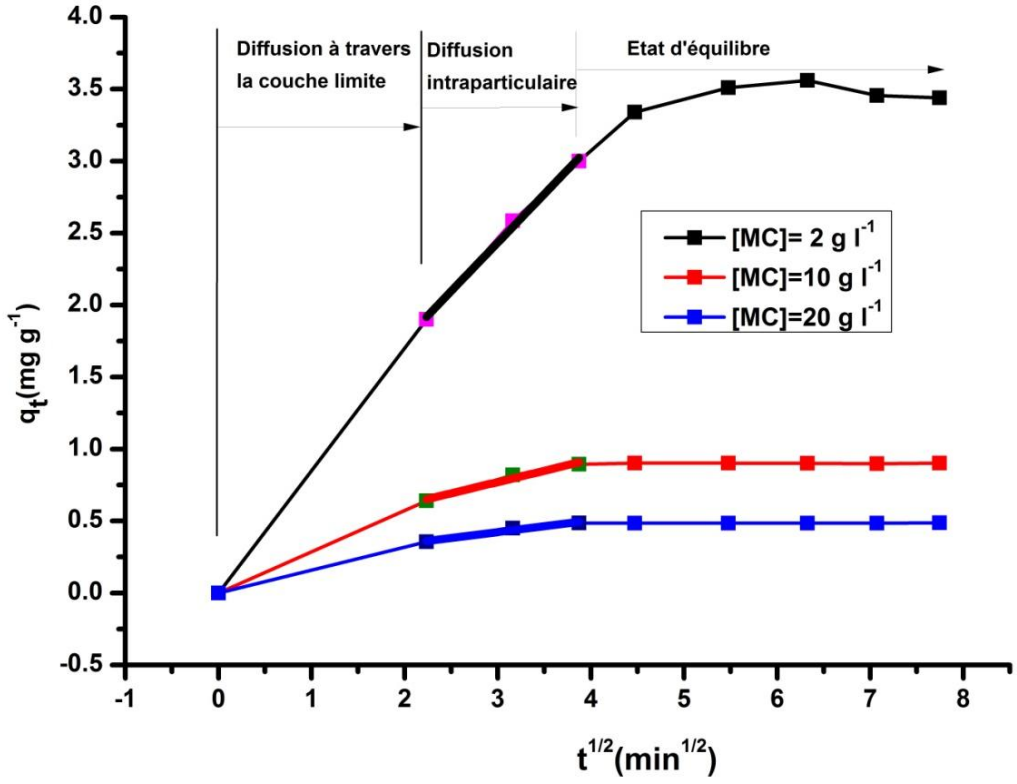


Figure IV- 42 : Modèle de la diffusion intra particulaire de la biosorption du Co^{2+} par le MC.

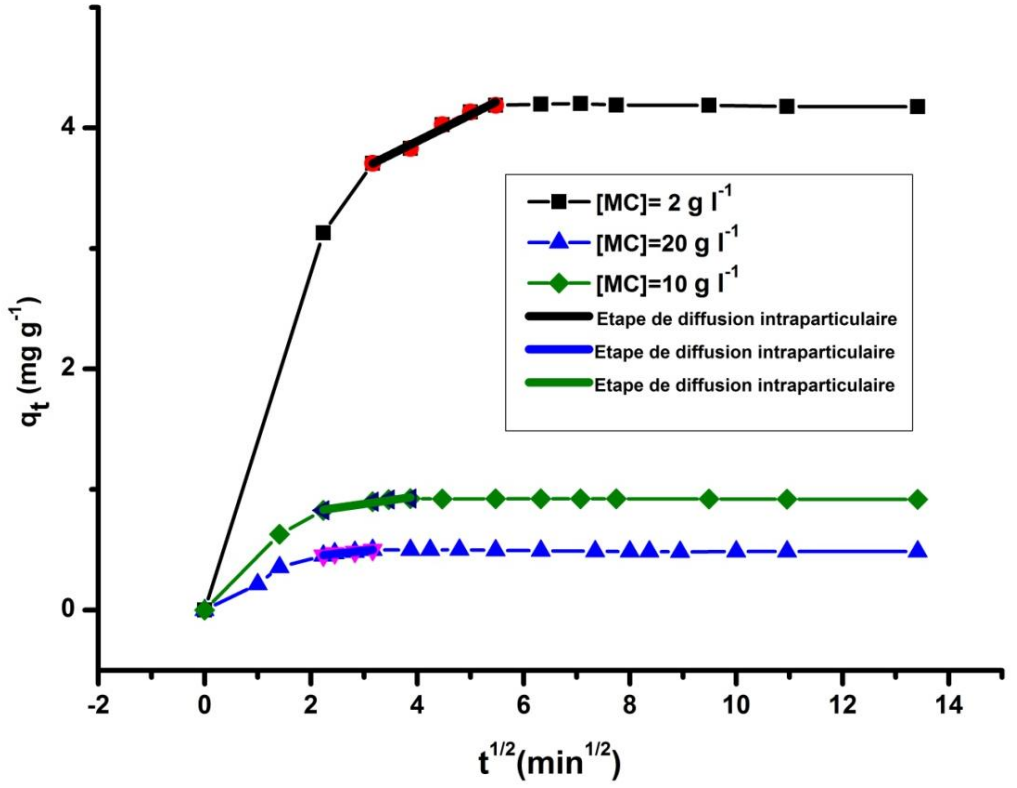


Figure IV- 43 : Modèle de la diffusion intra particulaire de la biosorption du Sr^{2+} par le MC.

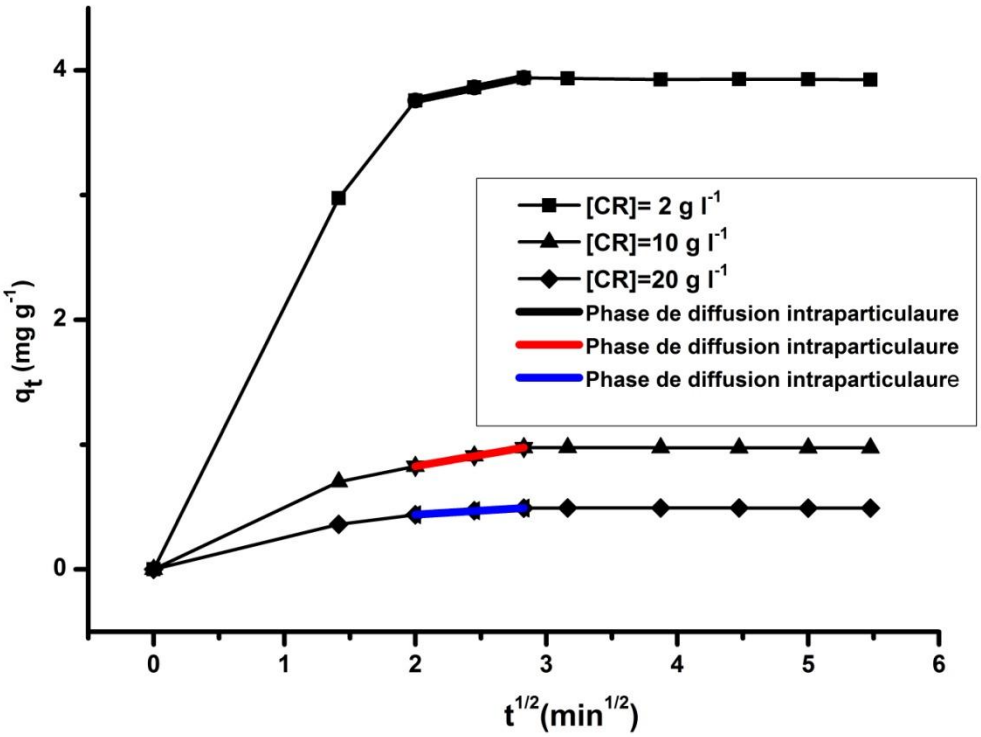


Figure IV- 44 : Modèle de la diffusion intra particulaire de la biosorption du Cs par la CR.

IV.4.2.2 Energie d'activation

L'énergie d'activation peut être définie en tant que barrière énergique minimale requise pour qu'une réaction donnée se produise. Elle peut être déterminée suite à l'obtention de la constante de la vitesse de réaction, à différentes températures, en utilisant l'équation d'Arrhenius 34.

$$\mathrm{Ln}(k_2) = \mathrm{Ln}(A) - \frac{E_a}{RT} \qquad 34$$

Où A est le facteur indépendant de la température (g mg^{-1} min^{-1}) et E_a est l'énergie d'activation d'adsorption (kJ mol^{-1}).

D'abord, pour parvenir à ce paramètre nous avons étudié la cinétique d'adsorption à différentes températures et en fonction du temps, (Figure IV- 45, Figure IV- 46, Figure IV- 47). Ces figures présentent les résultats et montrent que les allures des taux de rétention sont presque les mêmes pour les différentes températures, mais quantitativement présentent de légers décalages. Ainsi, la modélisation de ces résultats à l'aide du modèle du pseudo-second ordre

(Figure IV- 48, Figure IV- 49, Figure IV- 50) nous a permis de déterminer les constantes de vitesse nécessaires (k_2) pour l'application de la loi d'Arrhenius.

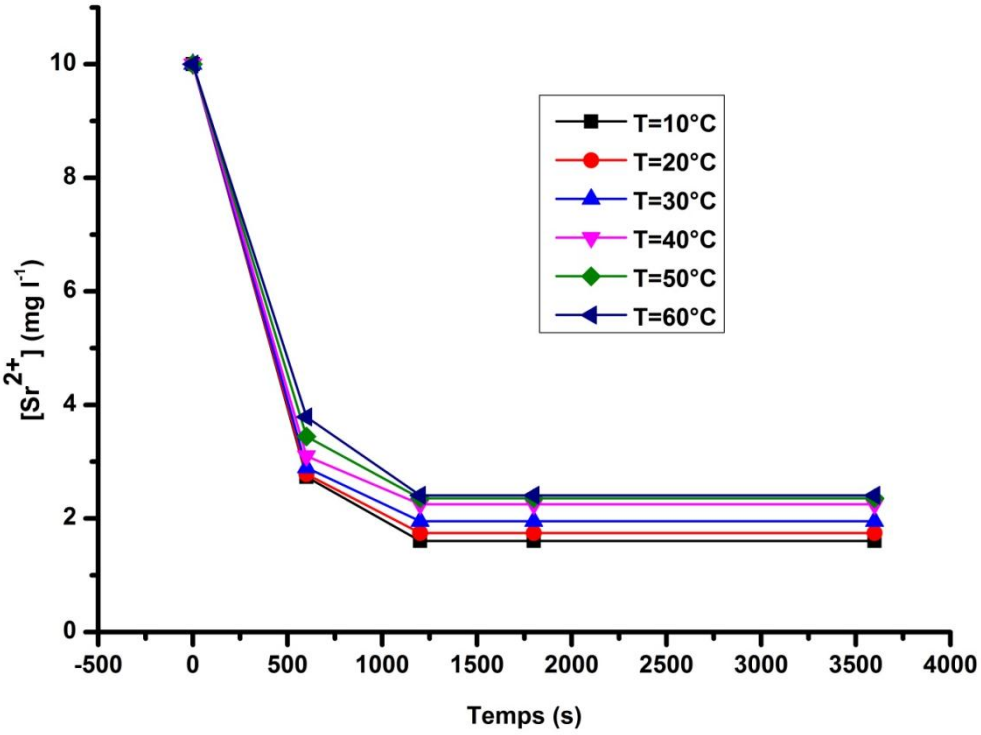


Figure IV- 45 : Effet de la température sur la cinétique de la rétention du Sr^{2+} par le MC.

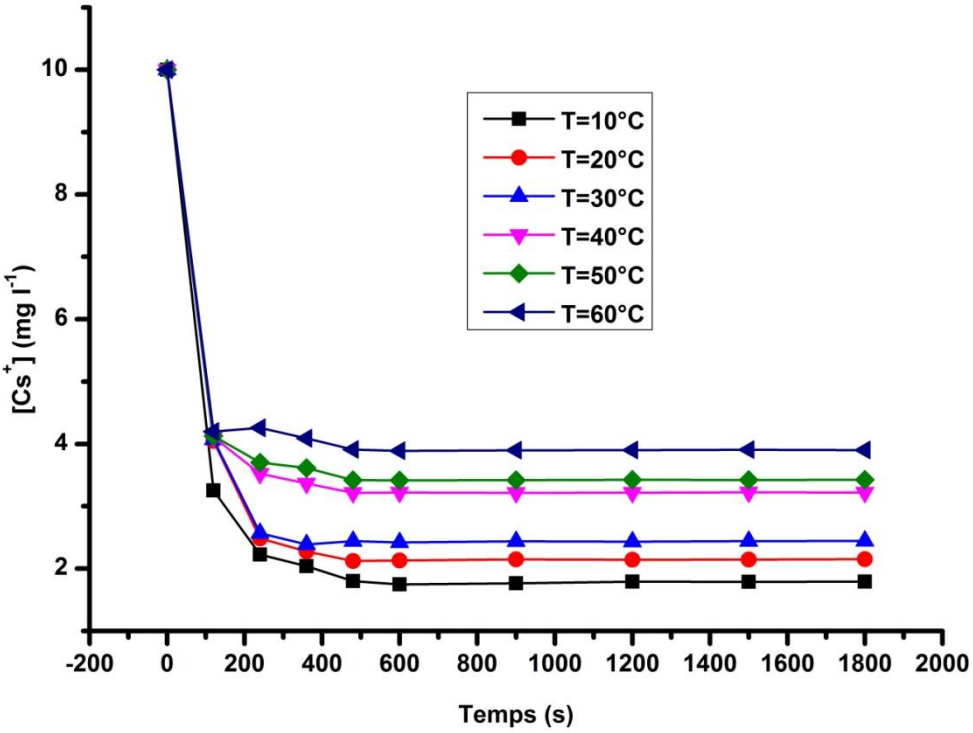


Figure IV- 46 : Effet de la température sur la cinétique de la rétention du césium par la CR.

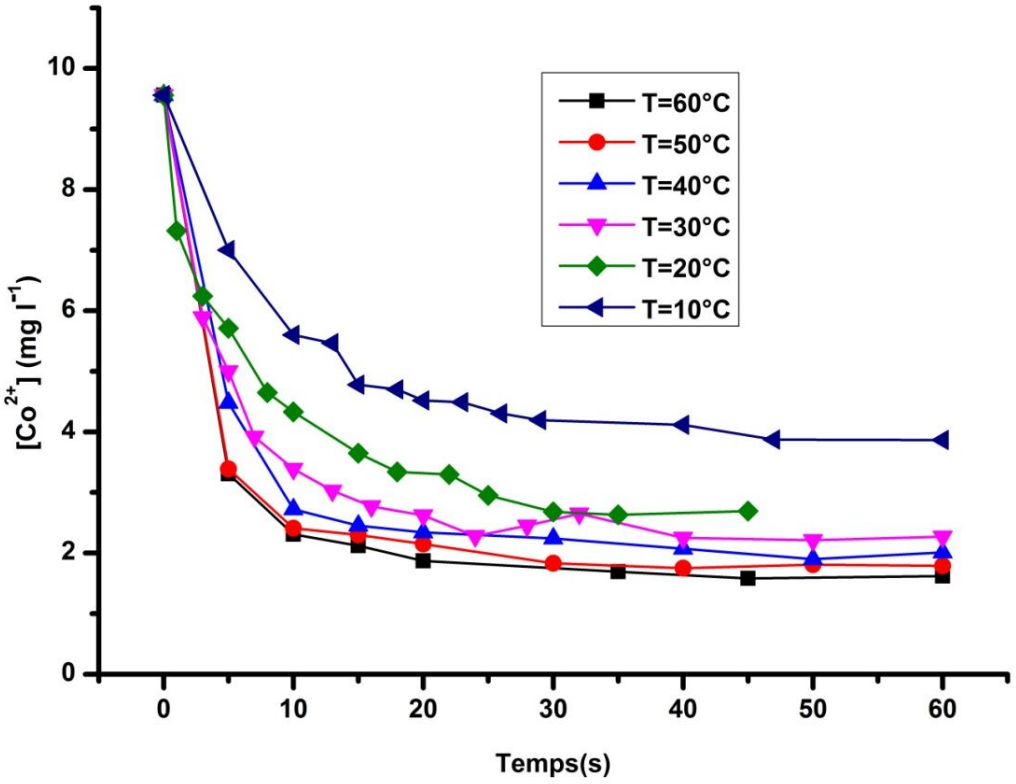


Figure IV- 47 : Effet de la température sur la cinétique de la rétention du Co^{2+} sur le MC.

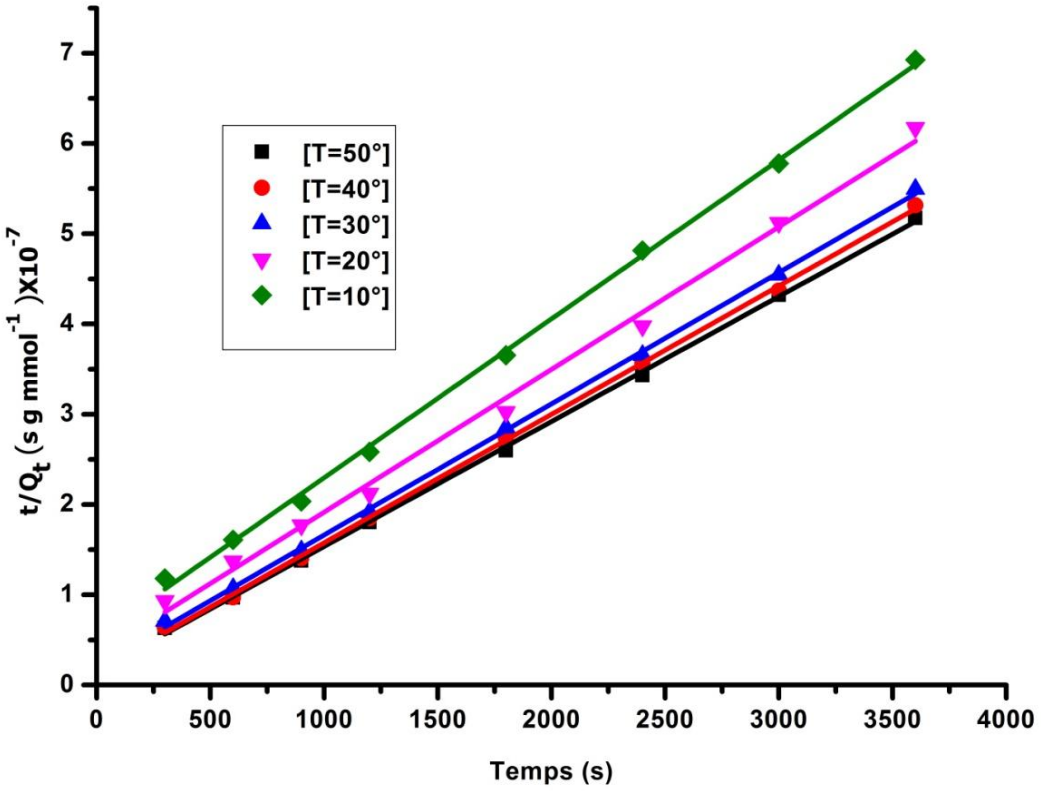


Figure IV- 48 : Modélisation de la cinétique en fonction de la température de la rétention du Co^{2+} par le MC.

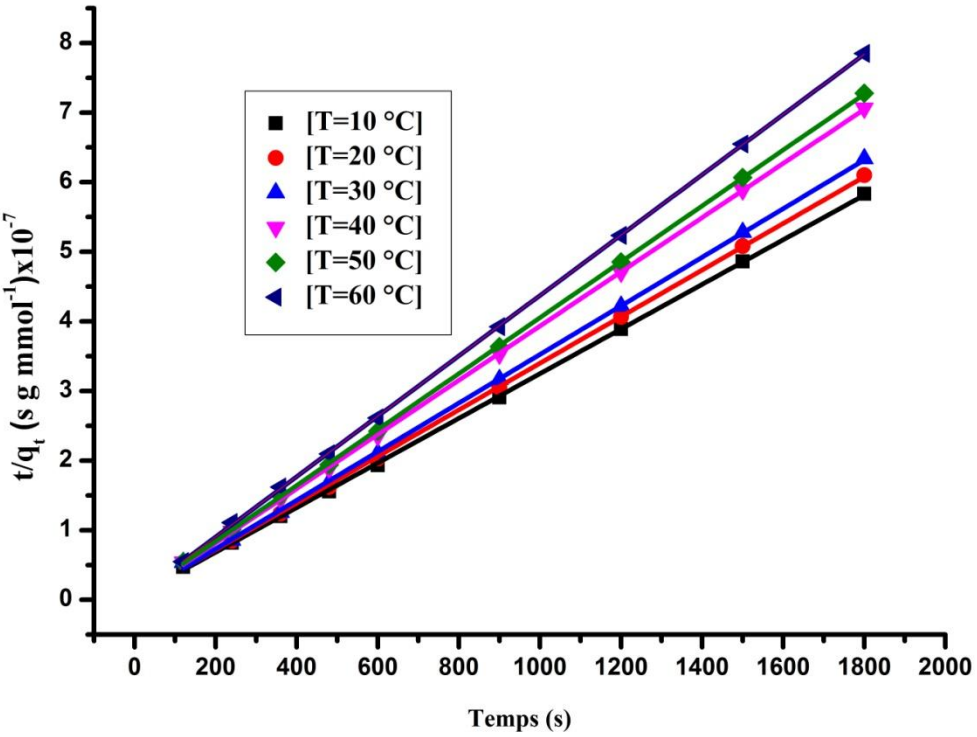


Figure IV- 49 : Modélisation de la cinétique en fonction de la température de la rétention du Cs^{+} par la CR.

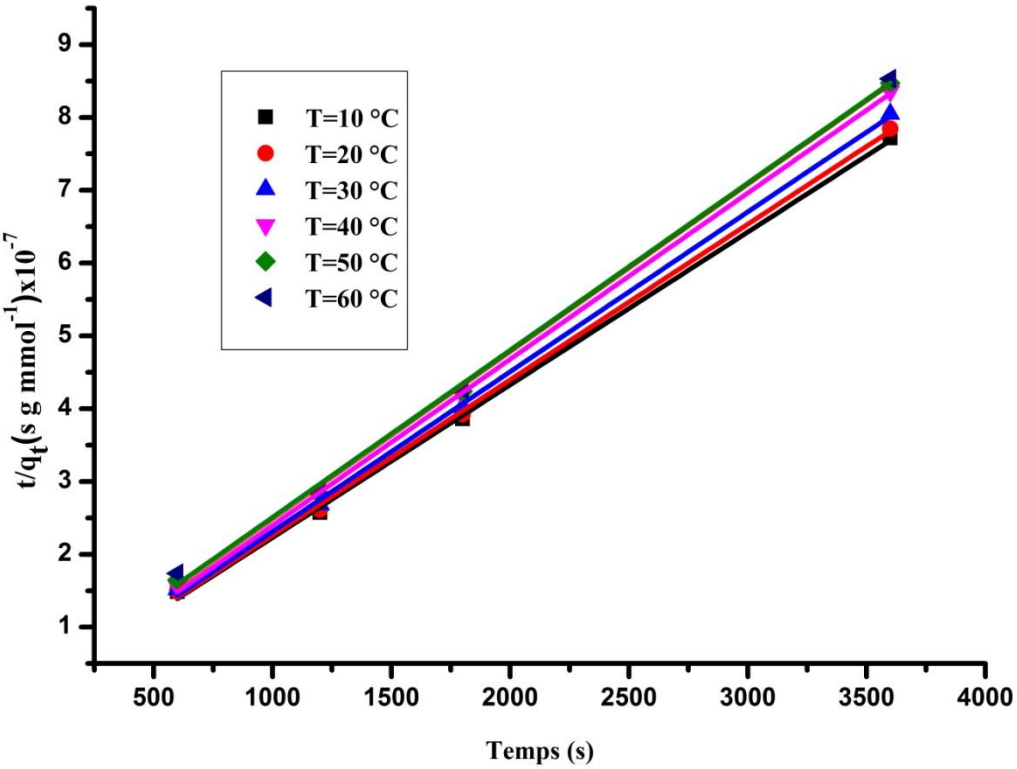


Figure IV- 50 : Modélisation de la cinétique en fonction de la température de la rétention du Sr^{2+} par la MC.

Les droites d'Arrhenius sont représentées sur la Figure IV- 51. Les énergies d'activation, des systèmes étudiés, sont réunies dans le Tableau IV- 22. Les valeurs de E_a indiquent que les barrières énergétiques contre ces réactions de biosorption sont faibles et faciles à surmonter. Ces valeurs peuvent montrer que le strontium se fixe mieux que le cobalt sur le marc de café.

Tableau IV- 22 : Energie d'activation.

Système	**E_a (kJ mol^{-1})**
CR/Cs^+	11,57
MC/Co^{2+}	10,92
MC/Sr^{2+}	8,37

D'autre part, les valeurs de E_a sont inferieures à l'énergie correspondante aux réactions de chimie-sorption (généralement > 18 kJ mol^{-1}). Autrement, le processus est physique et régi par la diffusion à travers la couche du film autour de la particule ; ceci est appuyée par l'observation de l'effet important de la vitesse d'agitation comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, (Eroglu et al., 2009). L'analyse thermodynamique appuie également le fait que ces réactions de sorption sont exothermiques et spontanées.

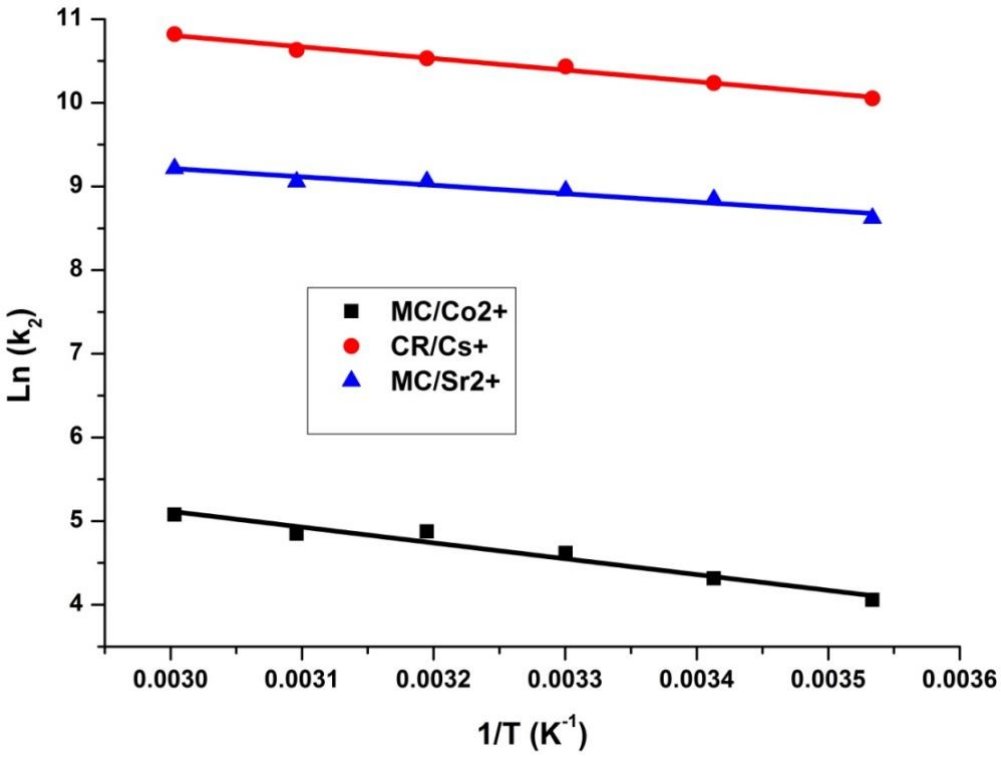


Figure IV- 51 : Variation des constantes de cinétique en fonction de la température.

IV. 5 Etude thermodynamique

Le but de cette étude est d'expliquer ou de prédire les phénomènes macroscopiques et de calculer les grandeurs thermodynamiques de ce système. Ainsi, en s'aidant de la modélisation des isothermes d'adsorption, le calcul de ces paramètres est rendu possible par les relations suivantes (Hannachi et al., 2014) :

$$\mathrm{Ln}(K_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \qquad 35$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad 36$$

Où R est la constante des gaz parfaits (8,314 J mol^{-1} K^{-1}), T est la température en degré Kelvin et K_d est le coefficient de distribution calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \qquad 37$$

ΔH^o (kJ mol^{-1}) correspond à l'enthalpie, ΔG^o (kJ mol^{-1}) à l'énergie libre de Gibbs et ΔS^o (kJ mol^{-1} K^{-1}) à l'entropie de la réaction. Les valeurs de ΔH^o et ΔS^o peuvent être calculées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite ln (K_d) = f (1/T) ; Figure IV- 52. Ensuite, il est possible de déduire les valeurs de ΔG°. Les résultats de calcul sont regroupés dans le Tableau IV- 23, Tableau IV- 24 et le Tableau IV- 25.

D'après les valeurs de ΔG° et ΔH°, nous pouvons réaffirmer que les réactions de biosorption pour les trois systèmes examinés sont spontanées et exothermiques. La diminution des valeurs de ΔG° avec l'augmentation de la température de 10 à 60 °C a révélé l'augmentation de la nature spontanée de la biosorption, suggérant que les réactions semblent être également favorisées pour toute la fourchette de température étudiée malgré le processus exothermique. A cet effet, la biosorption enregistre des valeurs rapprochées avec des diminutions moyennes, en rendements de fixation pour une augmentation de 10°C, de 1,6% pour le système MC/Sr^{2+}, 2,2% pour le système MC/Co^{2+} et de 3,92 % pour le système CR/Cs^{+}. Les valeurs positives de ΔS° montrent une affinité de ces biosorbants et l'augmentation de l'aspect aléatoire des systèmes pendant le processus de biosorption des éléments. En outre, les changements négatifs des énergies libres et des enthalpies accompagnées des changements positifs des entropies ont indiqué que les réactions de biosorption dans ces systèmes sont spontanées, exothermiques avec des affinités élevées pour les cations étudiés (Barot et bagla 2012).

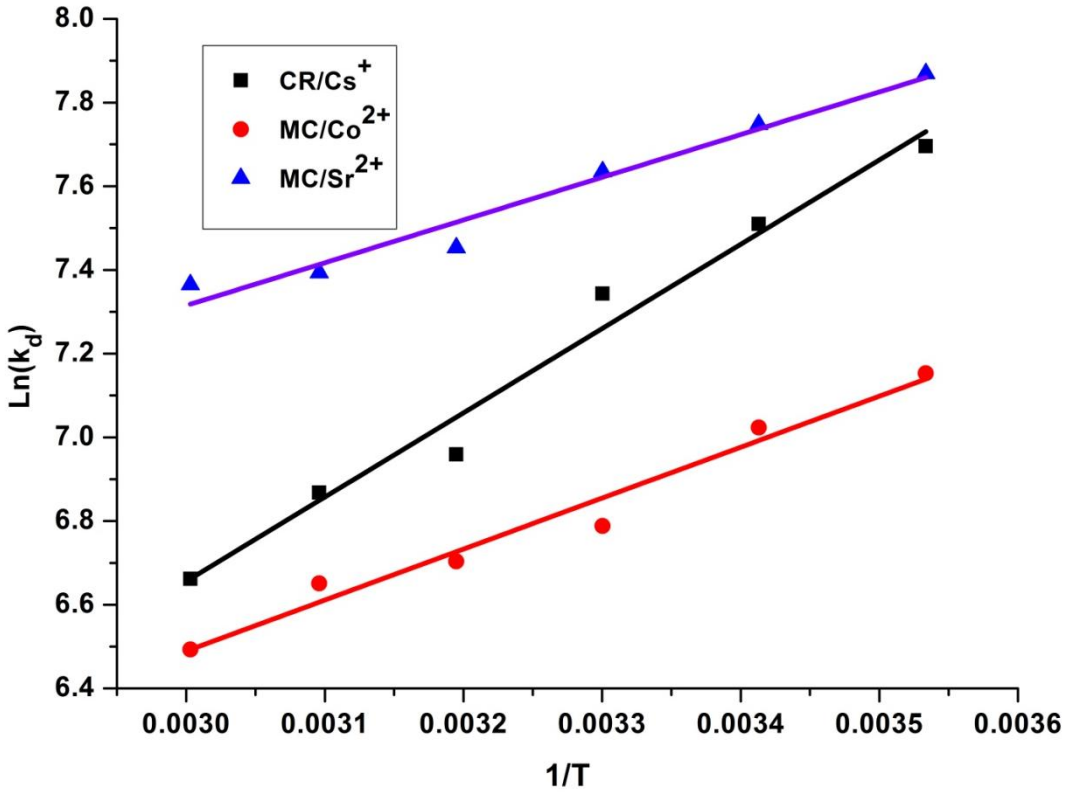


Figure IV- 52 : Courbe $Ln(K_d)= f (1/T)$.

Tableau IV- 23 : Paramètres thermodynamiques de la biosorption du strontium par le MC.

T (K)	K_d (l g^{-1})	ΔG° (kJ mol^{-1})	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° (KJ mol^{-1} K^{-1})	R^2
283	7,87	-18,52			
293	7,75	-18,88			
303	7,64	-19,23	-8,48	0,04	0,96
313	7,45	-19,40			
323	7,39	-19,86			
333	7,37	-20,39			

Tableau IV- 24 : Paramètres thermodynamiques de la biosorption du Césium par la CR.

T (K)	K_d (l g^{-1})	ΔG° (kJ mol^{-1})	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° (kJ mol^{-1} K^{-1})	R^2
283	2,20	-18,11			
293	1,83	-18,29			
303	1,55	-18,50	-16,74	0,01	0,97
313	1,05	-18,11			
323	0,96	-18,44			

Tableau IV- 25 : Paramètres thermodynamiques de la biosorption du Cobalt par le MC.

T (K)	K_d (l g^{-1})	ΔG° (kJ mol^{-1})	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° (kJ mol^{-1} K^{-1})	R^2
283	7,15	-16,82			
293	7,02	-17,10			
303	6,79	-17,07	-10,13	0,02	0,94
313	6,70	-17,44			
323	6,65	-17,85			

Conclusion

Les essais de prospection préliminaires ont montré l'aptitude de quelques biosorbants de retenir les radioéléments avec des capacités différentes. Le marc de café a un pouvoir remarquable de fixation du strontium et du cobalt et faible envers le césium. Par contre la caulerpa racemosa a pu fixer le césium. Ces derniers ont été confirmés par les résultats de caractérisation. L'agrandissement poussé (20 μm) effectuées par le MEB montre la nature spongieuse des deux biomasses caractéristique des bons supports. En outre l'analyse par FTIR (avant et après biosorption) a mis en évidence l'implication des groupements carboxyles, hydroxyles, amines et sulfures dans le processus de biosorption. Les teneurs des fonctions acides de surface comparées à celles basiques sont dans des rapports approximatifs de 2,17 pour le MC et de 1,52 pour la CR. Ces résultats ont été en accord avec les valeurs de pH_{PZC} acides.

L'analyse par diffraction DRX, des poudres de MC et de CR a donné des spectres typiques aux matériaux cellulosiques. Ces spectres indiquent la présence éventuelle de plusieurs éléments (plusieurs phases). Ce qui a été épaulé par les résultats des l'analyses élémentaires par activation neutronique illustrant la présence d'une vingtaine d'éléments majeurs et mineurs présents dans le MC et la CR.

Les capacités de rétention d'eau des deux supports sont modérées et supérieures à 2,45 fois leurs poids secs. En revanche, les gonflements moyens du MC et de CR sont de l'ordre de 133,33 et 177,5%, respectivement.

L'étude de la biosorption en fonction des paramètres qui l'affectent a montré, que les rendements de fixation sont faibles ou nuls pour des pH acide inférieurs à 3 et optimums à des pH supérieurs à 4,5. Quant à la température et à la granulométrie, la biosorption semble être diminuée par l'augmentation de l'un des deux, et indifférente en fonction de la vitesse d'agitation avec des retardements de l'établissement des équilibres. L'augmentation de la

concentration des co-ions influence négativement la biosorption des éléments d'intérêt. Cette influence est accentuée avec l'augmentation de la valence puis elle est moins sensible au poids atomique du cation en compétition.

Les isothermes de biosorption modélisées par les équations de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich et BET semblent être bien représentées par les modèles de Freundlich et de Temkin; cependant le modèle de Langmuir s'adapte mieux aux résultats expérimentaux des trois systèmes ; (CR/Cs^{+}), (MC/Sr^{2+}), (MC/Co^{2+}).

L'interprétation des résultats expérimentaux de la biosorption à l'aide des modèles cinétiques du: pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra particulaire (Weber et Morris) et de diffusion dans le film liquide a abouti finalement à ce que l'équation de pseudo-second ordre peut représenter parfaitement nos résultats expérimentaux. Quoique, le modèle de diffusion dans le film est aussi acceptable. L'application du modèle de Weber et Morris révèle trois étapes de transfert de matière. La première étape, plus raide, révèle la biosorption sur les groupements de surface ou au sein des macro-pores des biosorbants. La deuxième étape correspond à l'avancement des ions vers les sites intra-particulaires profonds dans les micropores, alors que la troisième étape est relative au rétablissement des états d'équilibre.

L'analyse thermodynamique montre que les réactions de biosorption, ont été peu défavorisées par la température. Ces réactions évoluent avec des changements négatifs des énergies libres et des enthalpies, accompagnées des changements positifs des entropies. Les énergies d'activation ont été estimées à 11,57, 10,92 et 8,37 kJ mol^{-1} et correspondantes aux réactions de physisorption.

Conclusion Générale

L'utilisation des bienfaits de la radioactivité est de plus en plus soumise à des obligations et prescriptions en faveur de la préservation de l'environnement. Les principales recommandations exigent que les rejets d'effluents des installations nucléaires ne soient rejetées dans l'environnement qu'à la condition qu'ils soient maîtrisés et optimisés et qu'ils restent dans les limites de rejet autorisées par les organismes de réglementation. L'évolution des règlementations pousse l'industrie nucléaire à s'adapter et à chercher sans cesse de nouvelles techniques de traitements. La biosorption est une technique prometteuse pour réduire le volume des effluents aqueux contaminés vu les propriétés adsorptives remarquables des biosorbants et leur combustibilité ; laissant uniquement de faibles résidus de cendres contaminés à gérer.

La biosorption est un phénomène rapide de rétention des contaminants. Les travaux réalisés par divers chercheurs ont montré d'une façon convaincante que les propriétés physicochimiques et les capacités de liaison de certaines biomasses/adsorbants sont comparables aux résines synthétiques commerciales d'échange cationique et aux charbons actifs.

Ce travail avait pour but de prospecter de nouveaux supports afin de limiter les rejets aqueux et de diminuer les volumes des déchets solides rétenteurs de substances dangereuses (radioéléments). Choses que, nous avons perçues et vérifiées de près à travers ce travail. En effet au cours de ce travail, différents types de biosorbants ont été préparés puis expérimentés pour la décontamination des solutions chargées en césium, cobalt et en strontium. A l'égard des résultats préliminaires nous avons choisi la caulerpa racemosa et le marc de café comme biosorbants pour la suite de notre étude. Ainsi cette étude a répondu au deuxième objectif pour valoriser le marc de café étant déchet ménager, industriel largement généré et d'amortir les frais de l'éradication des espèces invasives menaçant de disparition plusieurs espèces indigènes de la faune et de la flore.

La caractérisation expérimentale a confirmé les bonnes propriétés de biosorption des deux matériaux examinés. Les résultats, d'un point de vue physique, ont montré qu'ils sont plus au moins comparables à ceux du charbon actif entre autres : l'humidité, la matière volatile, la porosité et la densité apparente et réelle. L'agrandissement poussé (20 µm) effectués par le MEB montre la nature spongieuse du MC formées par la continuité et le croisement des cavités au sein des particules et de nombreuses zones concaves et déchirées sur les pinnules de la CR.

L'analyse par FTIR a mis en évidence la présence de groupements carboxyles, hydroxyles, amines et sulfures reconnus pour leur capacité à retenir les cations. Cette analyse a été complétée par l'analyse quantitative des groupements de surface de Boehm et par la méthode élémentaire de fluorescence x.

L'analyse par diffraction DRX, sur les poudres du MC et de CR a donné des spectres typiques aux matériaux cellulosiques. Ces spectres indiquent la présence éventuelle d'éléments entre autre le cobalt et le strontium. Cependant, l'analyse élémentaire par activation neutronique, à moyenne et longue période, a révélé une vingtaine d'éléments majeurs et mineurs présents dans le MC et la CR et que le bruit de fond pour le césium, le cobalt et le strontium concernés par l'étude de biosorption est assez bas.

L'étude des propriétés en milieu aqueux a montré que les capacités de rétention d'eau des deux supports sont modérées et supérieures à 2,45 fois leurs poids secs. En revanche, les gonflements moyens du MC et de CR sont de l'ordre de 133,33 et 177,50%, respectivement, et sont comparables à celles des résines échangeurs d'ions utilisées dans les traitements des eaux (130 ~160%). D'autre part, les pH d'équilibre des suspensions tendent vers la valeur de pH : 6, proches des valeurs de pH_{PZC} et garantissent la disponibilité des charges négatives sur la surface de ces biosorbants ayant la propriété de fixer les espèces positifs.

L'étude de la biosorption en batch des systèmes (CR/Cs^{+}), (MC/Co^{2+}) et (MC/Sr^{2+}) a abouti en termes d'analyse cinétique à une biosorption rapide. Cette biosorption rapide est caractéristique des adsorptions physiques des cations. Les énergies d'activation sont inferieures à l'énergie correspondante aux réactions de chimie-sorption (généralement > 18 kJ mol^{-1}), confirment, d'une part, la rapidité de cette sorption, et d'autre part, sa nature de physisorption. Ceci peut être argumenté par la favorisation de la biosorption à de basses températures et la constatation de l'influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse de biosorption qui est régi par la diffusion à travers la couche limite du film autour de la particule.

L'étude de la biosorption en fonction des paramètres qui l'affectent a montré, que les rendements de décontamination sont fortement influencés par le pH de la solution. Ces rendements sont faibles ou nuls pour des pH acides inférieurs à 3 et atteignent leurs maximums à des pH supérieurs à 4,5. Quant à la température, la biosorption semble être inversement proportionnelle à la température. Pareillement, la taille des particules exerce une faible influence sur la performance des deux supports. Quoique la vitesse d'agitation n'affecte pas les rendements de rétention mais elle retarde les temps d'équilibres.

L'étude de la décontamination par la biosorption en présence de cations compétiteurs a montré que le rendement de rétention des contaminants a été influencé dans le sens négatif en augmentant la concentration des ions en compétition. Cette influence dépend fortement de la valence puis faiblement du poids atomique du cation en compétition. Ce comportement est

semblable à celui d'une résine d'échange ionique. L'effet négatif des cations étudiés sur le rendement de rétention des systèmes examinés a suivi cet ordre de classement: Al^{3+}>>> $Mg^{2+}\geq$ Ca^{2+}>> $Na^{+}\geq K^{+}$.

L'influence de la concentration initiale a été étudiée pour des concentrations allant de 10 à 100 mg l^{-1} et à température ambiante. Les résultats obtenus montrent que le rendement de décontamination augmente en fonction de l'augmentation de la concentration initiale puis se stabilise pour les concentrations élevées. Nous avons tenté de reproduire ces résultats expérimentaux en simulant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich et de BET. Bien que, les résultats obtenus pour les systèmes MC/Sr^{2+} et CR/Cs^{+} ont indiqué que la biosorption semble avoir lieu selon les modèles de Freundlich et de Temkin; le modèle de Langmuir est le mieux adapté aux résultats expérimentaux des trois systèmes.

L'interprétation des résultats expérimentaux de la biosorption a été faite à l'aide des modèles cinétiques du: pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra particule (Weber et Morris) et de diffusion dans le film liquide. L'application du modèle de pseudo-premier ordre s'est montrée plus ou moins écartée par rapport aux valeurs expérimentales. En revanche, l'équation de pseudo-second ordre peut reproduire parfaitement nos résultats expérimentaux prévoyant des valeurs de q_e qui correspondent aux valeurs expérimentales, et les radioéléments étudiés s'adsorbent plus rapide. Les vitesses d'adsorption initiales (H) des trois couples suivent l'ordre décroissant : (CR/Cs^{+}) > (MC/Sr^{2+}) > (MC/Co^{2+}). Le modèle de diffusion dans le film est aussi valable montrant que le transfert de masse à travers le film constitue une étape déterminante, réaffirmant le rôle tangible de la vitesse d'agitation dans nos cas de biosorption. L'adaptation du modèle de diffusion intra particulaire prouve que la diffusion des ions polluants vers la surface des supports s'effectue en trois étapes. La première étape, plus raide, révèle la nature physique de la biosorption qui est limitée par la disponibilité des sites de surface ou au sein des macro-pores des biosorbants. A la deuxième étape la décontamination se ralentissait au fur et à mesure de l'avancement des ions vers les sites intra-particulaires profonds dans les micropores, alors que la troisième étape est relative au rétablissement des états d'équilibre entre les solutions et les particules solides.

L'analyse thermodynamique a été conduite pour les températures 10, 20, 30, 40, 50 et 60 °C. Elle montre que les réactions de biosorption, pour les trois systèmes examinés (CR/Cs^{+}), (MC/Co^{2+}) et (MC/Sr^{2+}), ont été peu défavorisées par la température. Cette influence surgit suite à des interactions électrostatiques, où les liaisons les plus faibles peuvent être cassées avec l'augmentation de la température. Ces réactions se déroulent avec des changements négatifs des énergies libres et des enthalpies accompagnées des changements positifs des entropies. Ce qui

indique que ces biosorbants ont des affinités élevées pour les cations étudiés et appuie également le fait que ces réactions de sorption sont rapides.

Cette étude ouvre d'importantes perspectives pour la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents contaminés et à la réduction de la quantité de déchets solides par le traitement additionnel d'incinération, qui porte sur la nécessité de:

- Une évaluation de la stabilité de ces biosorbants en milieu radioactif,
- Traitement d'effluents multi composés (matières organiques incluses),
- Combinaison de plusieurs biosorbants ayant des affinités différentes vis-à-vis des ions radioactifs, permettrait d'assurer une meilleure fixation de ces derniers : cette pratique compenserait éventuellement les déficits de chacun pour aboutir à une adsorption optimale,
- L'étude de biosorption en procédés continus.

Références:

Ai L., Luo X., Lin X., Zhang S., (2013). Biosorption behaviors of uranium (VI) from aqueous solution by sunflower straw and insights of binding mechanism, J Radioanal Nucl Chem 298:1823–1834.

Ahmadpour A., Zabihi M., Tahmasbi M., Rohani Bastami T., (2010). Effect of adsorbents and chemical treatments on the removal of strontium from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials 182:552–556.

Akar S.T., Safa Özcan A. , Akar T., Özcan A., Kaynak Z., (2009). Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste, Desalination 249:757–761.

Akar T., Kaynak Z., Ulusoy S., Yuvaci D., Ozsari G., and Akar S.T., (2009). Enhanced biosorption of nickel(II) ions by silica-gel-immobilized waste biomass: Biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode, Journal of Hazardous Materials, Turkey, pp. 1134–1141.

Al Mardini F., Legube B., (2009). Effect of the adsorbate (Bromacil) equilibrium concentration in water on its adsorption on powdered activated carbon. Part 2: Kinetic parameters. J. Hazard. Mater. 170:754–762.

El-Ashtoukhy E.-S.Z., Amin N.K., Abdelwahab O., (2008). Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. Desalination 223:162–173.

Al-Ghouti MA., Li J., Salamh Y., Al-Laqtah N., Walker G., Mohammad N., Ahmad M. (2010). Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent, Journal of Hazardous Materials 176:510‑520.

Altaher H., ElQada E., (2011). Investigation of the treatment of colored water using efficient locally available adsorbent, International journal of energy and environment, Volume 2, Issue 6, pp.1113-1124.

Am J., Seo Y., Paul L., (2005). The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch, Environmental Pollution 133:117–127.

Amel K., (2012). 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 doctorat université de Constantine, Algérie.

An H. K., Park B. Y., Kim D. S., (2001). Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution, Water Research, vol. 35:3551-3556.

Ararem A., (2013) Adsorption du cesium et du strontium sur supports argileux modifies a base d'une bentonite algerienne, these de doctorat, Universite Saad Dahlab de Blida.

Ayman F. Seliman, (2012). Affinity and removal of radionuclides mixture from low-level liquid waste by synthetic ferrierites. J Radioanal Nucl Chem 292:729–738.

Azouaou N., Sadaoui Z., Djaafri A., Mokaddem H. (2010). Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds:Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Journal of Hazardous Materials 184: 126–134.

Baek MH., Ijagbemi CO., Se-Jin O., Kim DS. (2010). Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, Journal of Hazardous Materials 176: 820‑828.

Bankar Ashok V., Zinjarde Smita S., and Kapadnis Balasaheb P.(2012). Chapter 16: Management of Heavy Metal Pollution by Using Yeast Biomass, T. Satyanarayana et al., (eds.), Microorganisms in Environmental Management: Microbes and Environment, Springer Science & Business Media B.V., p: 335-363.

Barot N.S and Bagla H.K. (2012). Biosorption of radiotoxic ^{90}Sr by green adsorbent: dry cow dung powder, J Radioanal Nucl Chem 294:81–86.

Barthelemy B., (2003). Combustion – Vitrification de déchets radioactifs par plasma d'arc: Modélisation de la thermique et de la dynamique, Thèse de doctorat, université de Limoges.

Bayo J., (2012). Kinetic studies for Cd(II) biosorption from treated urban effluents by native grapefruit biomass (Citrus paradisi L.): The competitive effect of Pb(II), Cu(II) and Ni(II). Chemical Engineering Journal 19:278– 287.

Beaugeard M., (2001). Biosorption of heavy metals by red algae (palmaria palmata), Thèse de Master en sciences agricoles et de la construction de biosystèmes, Université de Montréal, France.

Bec E., Boudouresque C.F., Gravez V., Lucchini S., (2002). Expansion de Caulerpa taxifolia en Méditerranée : Evaluation de l'incidence économique et représentations sociales d'une pollution biologique. Institut d'Economie Publique et Ministère de l'Amenagement du Territoire et de l'Environnement, Fr. : 1-188.

Bekçi Z., Seki Y., (2009). Levent Cavas,Removal of malachite green by using an invasive marine alga Caulerpa racemosa var. cylindracea, Journal of Hazardous Materials 161:1454–1460.

Benguella B.and Yacouta-Nour A., (2009). Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, C. R. Chimie 12:762-771.

Bhat SV., Melo JS., Chaugule BB., D'Souza SF., (2008). Biosorption characteristics of uranium(VI) from aqueous medium onto Catenella repens, a red alga. J Hazard Mater 158:628–635.

Bhatti, H.N.,Saleem, A. et Hanif M.A., (2013). Utilization of Mentha arvensis waste biomass for theremoval of Pb(II) and Co(II) from aqueous solutions. Desalination and Water Treatment 51:3335–3343.

BNFL, (1997). Annual Report on Radioactive discharges and monitoring of the environment.

Boehm, H.P., (1966). Chemical Identification of Surface Groups, Advances in Catalysis. Eley, DD., Pines, H,, Weisz, PB, eds. Academic Press, New York, 16,179-274.

Bouiadjra BB., Taleb MZ., Marouf A., Benkada MY., and Riadi H., (2010). First record of the

invasive alga Caulerpa racemosa (Caulerpales, Chlorophyta) in the Gulf of Arzew (western Algeria), Aquatic Invasions, Volume 5, Supplement 1: S97-S101, doi: 10.3391/ai.2010.5.S1.020.

Bouzidi A., (2012). Etude du comportement du Cs+ et du Sr2+ dans les sols de la région de Birine, Thèse de doctorat, Alger.

Bouzidi A., Souahi F., Hanini S., (2010). Sorption behavior of cesium on Ain Oussera soil under different physicochemical conditions, Journal of Hazardous Materials 184:640–646.

Bozkurt SS., Molu ZB., Cavas L., Merdivan M., (2011). Biosorption of uranium (VI) and thorium (IV) onto Ulva gigantean (Kützing) bliding: discussion of adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic, J Radioanal Nucl Chem 288:867–874.

Bursali E.A., Cavas L., Seki Y., Bozkurt S.S., Yurdakoc M., (2009). Sorption of boron by invasive marine seaweed: Caulerpa racemosa var. cylindracea, , Chemical Engineering Journal 150 :385–390.

Capiomont A., Breugnot E., Den Haan M., Meinesz A., (2005). Phenology of a deep-water population of Caulerpa racemosa var. cylindracea in the northwestern mediterranean Sea. Botanica marina, 48, pp 80-83. doi:10.1515/BOT.2005.006.

Ceccherelli G., and Piazzi L., (2001). Dispersal of Caulerpa racemosa fragments in the Mediterranean: lack of detachment time effect on Establishment, Frank Woodard, Industrial Waste Treatment Handbook, Butterworth–Heinemann Bot. Mar, pp. 209–213.

Chen C., Wang J., (2008) "Removal of Pb2+, Ag+, Cs+ and Sr2+ from aqueous solution by brewery's waste biomass. Journal of Hazardous Materials 151: 65–70.

Chen JP., (1997) Batch and continuous adsorption of strontium by plant root tissues. Bioresour Technol 60:185–189.

Chen Y. and Wang J., (2012). The characteristics and mechanism of Co(II) removal from aqueous solution by a novel xanthate-modified magnetic chitosan, Nuclear Engineering and Design 242 452– 457.

Chojnacka K., Chojnacki A., et Górecka H., (2004). Trace metal removal by Spirulina sp. from copper smelter and refinery effluent, Hydrometallurgy 73: 147–153.

Choppin G.R. and Khankhasayev M.Kh., (eds.), (1999). Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management, © 1999 Kluwer Academic Publishers187-208.

Dahiya S., Tripathi R.M., Hegde A.G., (2008). Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass, Journal of Hazardous Materials 150:376–386.

Davoudinejad M. and Ghorbanian S. A., (2013). Modeling of adsorption isotherm of benzoic compounds onto GAC and introducing three new isotherm models using new concept of Adsorption Effective Surface (AES), Scientific Research and Essays, 8(46):2263-2275.

Deepthi Rani R. and Sasidhar P., (2012). Sorption of Cesium on Clay Colloids: Kinetic and

Thermodynamic Studies, Aquat Geochem, pp. 281–296.

Dekhil A.B., Hannachi Y., Ghorbel A. and Taoufik Boubaker, (2011).Removal of lead and cadmium ions from aqueous solutionsusing the macroalga Caulerpa racemosa, Chemistry and Ecology, Vol. 27, No. 3, June, 221–234.

Ding DX., Liu XT., Hu N., Li GY., Wang YD., (2012) Removal and recovery of uranium from aqueous solution by tea waste. J Radioanal Nucl Chem 293:735–741.

Edris G., Alhamed Y., Alzahrani A., (2014). Biosorption of Cadmium and Lead from Aqueous Solutions by Chlorella vulgaris Biomass: Equilibrium and Kinetic Study, Arab J Sci Eng 39:87–93.

Efremenkov V., (1989). La gestion des déchets radioactifs des centrales nucléaires, AIEA Bulletin, 4.

Ekpete O.A., and Horsfall M.JNR, (2011). Preparation and Characterization of Activated Carbon derived from Fluted Pumpkin Stem Waste (Telfairia occidentalis Hook F), Research Journal of Chemical Sciences, 1(3): 10-17.

Eroglu H., Yapici S., Nuhoglu C., Varoglu E., (2009). An environmentally friendly process; Adsorption of radionuclide Tl-201 on fibrous waste tea, Journal of Hazardous Materials 163:607‑617.

Eroglu H., Yapici S., Nuhoglu C., Varoglu E., (2009). Biosorption of Ga-67 radionuclides from aqueous solutions onto waste pomace of an olive oil factory. Journal of Hazardous Materials 172:729–738.

Fazal A., et Rafique U., (2012). Biosorption of Cadmium on Spent Tea: Green Chemistry Approach, Journal of Water Sustainability 4 (2012) 259-270.

Ferrah Nacer M., (2013) Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III), thèse doctorat, Université Abou bekr Belkaid – Tlemcen.

Fiol N., Poch J., and Villaescusa I., (2004). Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads: Equilibrium and kinetics studies. Chemical Speciation and Bioavailability 16(1-2 SPEC. ISS.): 25-33.

Fiol N., Villaescusa I., Martinez M., Miralles N., Poch J., Serarols J., (2006). Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II)from aqueous solution by olive stone waste, Separation and Purification Technology, Vol. 50, 132-140.

Garcia-Araya J.F., Beltra F.J., Lvarez P.A., Masa F.J., (2003). Activated Carbon Adsorption of Some Phenolic Compounds Present in Agroindustrial Wastewater, Adsorption 9:107–115.

Ghaemi A., Torab-Mostaedi M., Ghannadi-Maragheh M., (2011). Characterizations of strontium (II) and barium(II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder, Journal of Hazardous Materials 190:916-921.

Gherbi N. (2008). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, thèse doctorat université de Constantine, Algérie.

Gok C., Gerstmann U., Aytas S., (2013) Biosorption of radiostrontium by alginate beads: application, J Radioanal Nucl Chem. 295:777–788.

Gok C., Turkozu DA., Aytas S., (2011) Removal of Th(IV) ions from aqueous solution using bi-functionalized algae-yeast biosorbent. J Radioanal Nucl Chem 287:533–541.

Gravez V., Boudouresque C.F., Ruitton S., (2005). Proposition d'une stratégie de contrôle des espèces envahissantes marines dans les eaux du Parc national de Port-Cros, illustrée par le cas de deux espèces de Caulerpa. GIS Posidonie et Parc national de Port-Cros publ., Fr : 1-68.

Guan W., Pan J., Ou X., Wang X., Zou X., Li W.H.C., Wu X., (2011). Removal of strontium(II) ions by potassium tetratitanate whisker and sodium trititanate whisker from aqueous solution: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, Chemical Engineering Journal 167:215–222.

Gürel N., Özkaya N., Özer A., Uzunoğlu D. (2014) The single batch biosorption of copper(II) ions on Sargassum Acinarum, Desalination and Water Treatment Desalination and Water Treatment 52:1514–1523.

Gurung m., Adhikari BB., Alam S., Kawakita H., Ohto K., Inoue K., Harada H., (2013). Adsorptive removal of Cs(I) from aqueous solution using polyphenols enriched biomass-based adsorbents, Chemical Engineering Journal 231:113–120.

Hamdaoui O., Naffrechoux E., (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I, Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, Journal of Hazardous Materials, 147: 381–394.

Hamdaoui O., Naffrechoux X., (2007). Modling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols anto granular actictivated carbon. Part I. Two parameters Models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. Journal of hazardous materials doi: 10.1016/j.Jhazmar.2007.01.021.

Hamdi B., Kessaissia Z., Donnet J. B., Wang T. K. (1998). Analytical study of physicochemical, textural and structural of kieselguhr durind its decarbonation, analysis journal, 26(4): 164-169.

Hamouche A., (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse doctorat, Université M'hamed Bouguera Boumerdes.

Hannachi Y, Rezgui A., Dekhil Abdelbasset B., Boubaker T., (2014). Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by biosorption onto the brown macroalga (Dictyota dichotoma), Desalination and Water Treatment, doi: 10.1080/19443994.2014.891078.

ICRP (1983). Radionuclide transformations, energy and intensity of emissions, International Commission on Radiological Protection, Publication n°38, Oxford Pergamon Press

Inglezakis V.J., Poulopoulos S.G., (2007). Adsorption, ion exchange and catalysis", Elsevier.

Inoue K., Gurung M., Adhikari BB., Alam SS., Kawakita H., Ohto K., Kurata M., Atsumi K., (2014). Adsorptive removal of cesium using biofuel extraction microalgal waste, Journal of

Hazardous Materials 271:196–201.

Jalali-Rad R., Ghafourian H., Asef Y., Dalir S.T., Sahafipour M.H., Gharanjik B.M., (2004). Biosorption of cesium by native and chemically modified biomass of marine algae: introduce the new biosorbents for biotechnology applications, Journal of Hazardous Materials B116:125–134.

Joseph O. (2009) Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse de Doctorat INSA de Lyon et Université Quisqueya, France.

Juang, R.S., Wu, F.C., Tseng, R.L., (1997). The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions, Environ, Technol, 18, 525-531.

Kaikake K., Hoaki K., Sunada H., Dhakal RP., Baba Y., (2007). Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium(II). Bioresource Technology 98: 2787–2791.

Kamsonlian S., S. Suresh, C.B. Majumder and S. Chand, (2011). Characterization of banana and orange peels: biosorption mechanism, International Journal of Science Technology & Management, Vol. 2 Issue 4.

Kang K. C., Kim S. S., Choi J. W., Kwon S. H., (2007). Sorption of Cu2+ and Cd2+ onto acid and base pretreated granular activated carbon fiber samples, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Vol. 14, 131-135.

Keshtkar AR., Kafshgari F., Mousavian MA., (2012). Binary biosorption of uranium(VI) and nickel(II) from aqueous solution by Ca-pretreated Cystoseira indica in a fixed-bed column. J Radioanal Nucl Chem 292:501–512.

Khan A ., Mahmood F., Khokhar MY., Ahmed S., (2006). Functionalized sol-gel material for extraction of mercury (II). React Funct Polym 66(10):1014–1020.

Khani MH., Pahlavanzadeh H., Alizadeh K., (2012). Biosorption of strontium from aqueous solution by fungus Aspergillus terreus, Environ Sci Pollut Res 19:2408–2418.

Klein J. and Velarque M., (2008). The Caulerpa racemosa invasion: a critical review, Marine Pollution Bulletin, pp. 205–225.

Kolenchenko E. A., Yu M., Khotimchenko, Khozhaenko E. V., and Yu. S., Khotimchenko, (2012). Strontium Sorption by Pectins Isolated from the Sea Grasses Zostera marina and Phyllospadix iwatensis, Russian Journal of Marine Biology, Vol. 38, No. 4, pp. 346–350.

Krishna M.V. B., Raoa S.V., Arunachalam J., Murali M.S., Surendra Kumar V.K., Manchanda, (2004). Removal of 137Cs and 90Sr from actual low level radioactive waste solutions using moss as a phyto-sorbent, Separation and Purification Technology 38:149–161.

Kuyucak N. and Volesky B., (1989). Desorption of cobalt-laden algal biosorbant, Biotechnol. Bioeng. 33(7):815-822.

Lecasble C., 2012. Le marc de café comme source atypique de tanins condensés dans le contrôle intégré des nématodes gastro-intestinaux chez les petits ruminants du yucatán,

mexique, These de Doctorat, Ecole nationale vétérinaire d'alfort.

Li Q., Liu Y., Cao X., Pang C., Zhang Z., Wang Y., Liu Y., Hua M., (2012) .Biosorption characteristics of uranium(VI) from aqueous solution by pummelo peel. J Radioanal Nucl Chem 293:67–73.

Li X., Yanru Tang, Xiuju Cao, Dandan Lu, Fang Luo, Wenjing Shao, (2008) .Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 317, 512–521.

Lide D., (1999) .Handbook of Chemistry and Physics. 79 th. Edition, Chemical Rubber Company CRC press, Florida, (USA).

Liu Y., Cao X., Hua R., Wang Y., Pang C., Hua M., Li X., (2011). Biosorption studies of uranium (VI) on cross-linked chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic aspects. J Radioanal Nucl Chem 290:231–239.

Lodeiro, P., J.L. Barriada, R. Herrero and Sastre de M.E. Vicente.; (2006), The marine macro algae Cystoseira baccata as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies, Environmental Pollution, 142: 264-273.

Mansire V., (2005). La gestion des effluents radioactifs : Analyse comparative des pratiques des centrales nucléaires françaises et étrangères, Note stratégique, Institut Supérieur d'Ingénierie et de Gestion de l'Environnement.

Marešová J., Pipíška M., Rozložník M., Horník M., Remenárová L., Augustín J., (2011). Cobalt and strontium sorption by moss biosorbent: Modeling of single and binary metal systems. Desalination 266: 134–141.

Maria P. Elizalde-Gonzàlez, W. Geyer, Marìa R.G. Guevara-Villa, Mattusch J., Alejandra A., Pelàez-Cid R., (2006). 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.

Mashkani SG., Ghazvini P.T.M. (2009) Biotechnological potential of Azolla filiculoides for biosorption of Cs and Sr: application of micro-PIXE for measurement of biosorption. Bioresour Technol 100:1915–1921.

Métivier H., Lorthioir S., (2000). Propriétés Physiques du Césium, IPSN, Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire, France.

Mezaguer M., Kamel N., Lounici H., Kamel Z. (2013). Characterization and properties of Pleurotus mutilus fungal biomass as adsorbent of the removal of uranium(VI) from uranium leachate. J Radioanal Nucl Chem 295:393–403.

Michalak I., Chojnacka K., Witek-Krowiak A., (2013). State of the Art for the Biosorption Process—a Review, Appl Biochem Biotechnol 170:1389–1416.

Mohammad M., Maitra S., Ahmad N., Bustam A., Sen T.K., Dutta B.K., (2008). Metal Ion Removal From Aqueous Solution Using Physic Seed Hull, Journal of Hazardous Materials.

Montanher S.F., Oliveira E.A., Rollemberg M.C., (2005). Removal of metal ions from

aqueous solutions by sorption onto rice bran, Journal of Hazardous Materials B117:207–211.

Morel F.M.M., (1983). Principles of aquatic chemistry, John Wiley & Sons, New York, pp. 237-266.

Mouni L., Merabet D., Bouzaza A., Belkhiri L., (2011). Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone, Desalination 276: 148–153.

Mussatto SI., Machado EMS., Martins S., Teixeira JA., (2011). Production, composition, and application of coffee and its industrial residues, Food Bioprocess Technol 4: 661–672.

Naja G. and Volesky., (2011)." Chapter 3: The Mechanism of Metal Cation and Anion Biosorption", P. Kotrba et al. (eds.), Microbial Biosorption of Metals, Springer Science+Business Media B.V, p: 19-58.

Naja G., Murphy V., and Volesky B., (2011). Biosorption, metals, Wiley Encyclopedia of Industrial Biotechnology, 2t-S-1Ed-D-P, pp 1 of 47.

Namane A., Mekarzia A., Benrachedi K., Belhaneche-Bensemra N., Hellal A., (2005). Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl2 and H3PO4, Journal of Hazardous Materials B119 189–194.

Ncibi M.C., Mahjoub B. and Seffen M., (2008). Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : Posidonia oceanica (L.) delile, Journal of Water Science, pp. 441–449.

Neupane S., Ramesh S.T., Gandhimathi R., Nidheesh P.V., (2014). Pineapple leaf (Ananas comosus) powder as a biosorbent for the removal of crystal violet from aqueous solution, Desalination and Water Treatment doi: 10.1080/19443994.2014.903867.

Ngom B., (1982). Contribution à l'étude électrochimique en milieu aqueux d'une électrode composite: Graphite polymère échangeur d'ions, cation de métaux de transition, Thèse de doctorat, Université de Paris.

Ngwenya N et Chirwa EMN (2010). Single and binary component sorption of the fission products Sr2+, Cs+ and Co2+ from aqueous solutions onto sulphate reducing bacteria. Miner Eng 23:463–470.

Njoku V.O., Hameed B.H., (2011). Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H_3PO_4 for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption, Chemical Engineering Journal 173:391– 399.

Nourbakhsh M., Sag Y., Ozer D., Aksu Z., Kutsal T. and Caglar A., (1994). A comparative study of various Biosorbents for Removal of Chromium(VI) ions from Industrial wastewaters Process Biochem. 29, 1-5.

Nouri L., Ghodbane I., Hamdaoui O., (2007). Chiha M., Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran, Journal of Hazardous Materials 149:115–125.

Ofomaja A.E., Pholosi A., Naidoo E.B., (2013). Kinetics and competitive modeling of cesium biosortion onto chemically modified pine cone powder, Journal of the Taiwan Institute of

Chemical Engineers 44:943–951.

Ohnuki T., Sakamoto F., Kozai N., Sakai T., Kamiya T., Satoh T. & Oikawa M. (2003). Micro-pixe study on sorption behavior of cobalt by lichen biomass. Nucl. Instrum. Methods Phys, Res. B 210: 407–411.

Oladipo A.A., (2011). Synthesis and Characterization of Modified Chitosan-based Novel Superabsorbent hydrogel: Swelling and Dye Adsorption behavior, Master of Science in Chemistry, Eastern Mediterranean University.

Omlin J. et Chesaux L., (2010). Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Thèse, école polytechnique fédérale de lausanne.

Ould-Ahmed N., and Meinesz A. (2007). First record of the invasive alga Caulerpa racemosa (Caulerpales,C hlorophyta) on the coast of Algeria, Cryptogamie Algologie, Algérie, pp. 303–305.

Pacary V., (2008). Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés, thèse de doctorat Institut national polytechnique de Lorraine.

Parab H. et Sudersanan M., (2010). Engineering a lignocellulosic biosorbent – Coir pith for removal of cesium from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies, water research 44:8 54 – 860.

Park Y., Shin W.S. and Choi SJ, (2012). Removal of cobalt and strontium from groundwater by sorption onto fishbone, J Radioanal Nucl Chem, DOI 10.1007/s10967-012-1959-8.

Paulin R., Strontium. In Galle P., ed. Toxiques nucléaires, Paris: Masson, (1997) p 105-123.

Perry, R.H., Green, D., (1999). Perry's Chemical Engineer's Handbook, 7th Edition, McGraw-Hill, International Editions.

Piazzi L., Ceccherelli G., Cinelli F., (2001). Threats to macroalgal diversity: effects of the introduced alga Caulerpa racemosa in the Mediterranean. Mar. Ecol. Progr. Ser., 210:149-159.

Piazzi L.,Ceccherelli G., Meinesz A., Verlaque V., Akçali B., Argyrou M., Balata D., Ballesteros E., Cinelli F., Darchino R., Javel J., Mifsud C., Pala D., Panayotidis P., Peirano A., Pergent G., Petrocelli A., Ruitton S., Zuljevic A. (2005). Invasion of Caulerpa racemosa (Caulerpales, Chlorophyta) in the Mediterranean Sea: the balance of Thirteen years of spread. Cryptogamie, Agol., 26 (2) : 189-202.

Pipíška M., Horník M., Vrtoch L., Augustín J. and LesnýJ., (2007). Biosorption of Co2+ ions by lichen Hypogymnia physodes from aqueous solutions, Biologia, Bratislava, 62/3: 276-282.

Rabiul Awual Md., Suzuki S., Taguchi T., Shiwaku H., Okamoto Y., Yaita Y. (2014). Radioactive cesium removal from nuclear wastewater by novel inorganic and conjugate adsorbents, Chemical Engineering Journal 242:127–135.

Relini M., Torchia G., Relini G., (2001). Fishes of bottoms dominated by Posidonia oceanica, Cymodocea nodosa and Caulerpa taxifolia. Fourth international workshop on Caulerpa

taxifolia, GIS Posidonie publ., Fr. : 246-255.

Robeau D., Deburon F., Métivier H., (2000).Le césium de l'environnement à l'homme, In: Franck D., Deburon F. (Eds.), Mesure du césium chez l'homme et les grands animaux domestiques, France, 27-38.

Roussel-Debet S., Beaugelin K., Colle C., IRSN, (2005). Fiche Radionucléide, Strontium 90 et environnement, Document de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire.

Ruitton S., Velarque M., Aubin G., and Boudouresque C.F., (2006). Grazing on caulerpa racemosa var. Cylindracea (caulerpales, chlorophyta) in the Mediterranean Sea by herbivorous fishes and sea urchins, Vie et Milieu, France, pp. 33–41.

Safa Özcan A., Tunali S., Akar T., Özcan A., (2009). Biosorption of lead (II) ions onto waste biomass of Phaseolus vulgaris L.: estimation of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters, Desalination 244:188–198.

Sağ Y., Aktay Y., (2000). Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin, Process Biochemistry 36:157–173.

Sanae E., (2009). Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Thèse doctorat, Université Mohammed V – Agdal, Rabat, Maroc.

Sbihi K., Cherifi O., Bertrand M. and EL Gharmali A., (2014). Biosorption of metals (Cd, Cu and Zn) by the freshwater diatom Planothidium lanceolatum: a laboratory study, doi.org/10.1080/0269249X.2013.872193.

Schiewer S, (1996). Ion exchange in metal biosorption, Ph.D. thesis, chemical engineering, McGill, University, Montreal, Canada.

Shevchuk IA, Klimenko NI, (2009). Biological features of sorption of U(VII) and strontium ions by Bacillus polymyxa IMV 8910 cells. J Water Chem Technol 31:324–328.

Solange I, Mussatto SI, Machado EMS, Martins S, Teixeira JA (2011). Production, composition, and application of coffee and its industrial residues, Food Bioprocess Technol 4:661–672.

Sun J., Ji Y., Cai F. and Li J., (2012). "Chapter 5: Heavy Metal Removal Through Biosorptive Pathways", S.K. Sharma and R. Sanghi (eds.), Advances in Water Treatment and Pollution, Springer Science+Business Media Dordrecht, p: 95-145.

Sun X.F., Wang S.G., Liu X.W, Gong W.X., Bao N., Gao B.Y., (2008). Competitive biosorption of zinc(II) and cobalt(II) in single- and binary-metal systems by aerobic granules. Journal of Colloid and Interface Science 324:1–8.

Švecová L., (2007). Etude des propriétés adsorbantes de biomasses fongiques – Application au traitement d'effluents métallifères, Thèse de doctorat universite ENSM Saint Etienne, France.

Tamilselvan N., Saurav K., and Kannabiran K., (2012). Biosorption of Cr (VI), Cr (III), Pb (II) and Cd (II) from Aqueous Solutions by Sargassum wightii and Caulerpa racemosa Algal Biomass, J. Ocean Univ. China (Oceanic and Coastal Sea Research), 11(1): 52-58

Tay CC., Liew HH., Yin CY., Abdul-Talib S., Surif S., Suhaimi AA., and Yong SK., (2011). Biosorption of cadmium ions using Pleurotus ostreatus: Growth kinetics, isotherm study and biosorption mechanism, Korean J. Chem. Eng., 28(3), 825-830.

Uçar S., Erde M., Tay T., Karagoz S., (2009). Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by $ZnCl_2$ activation. Applied Surface Science 255: 8890–8896.

Van Spronsen J. W., (1969). The periodic system of elements, a history of the first hundred years, Elsevier publishing Co.

Velarque M., Durand C., Huisman J.M., Boudouresque C.F. and Le Parco Y., (2003). On the identity and origin of the Mediterranean invasive Caulerpa racemosa (Caulerpales, Chlorophyta), European Journal of Phycology, pp. 325–339.

Verma A., Chakraborty S., Basu J.K., (2006). Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. Separation and Purification Technology 50:336–34.

Waleska E. Oliveira, Adriana S. Franca, Leandro S. Oliveira, Sonia D. Rocha, (2008). Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials 152:1073–1081.

Wilhelmi BS., (1997). The removal and recovery of toxic and valuable metals from aqueous solutions by the yeast Saccharomyces cerevisiae, Thèse de Doctorat, Faculty of Science, Rhodes University.

Wu Y., Zhou Z., Yan R., and Zheng J., (2014). Biosorption of Zn2+ and Pb2+ from aqueous solutions using native and microwave treated Flammulina velutipes stipe, Korean J. Chem. Eng., DOI: 10.1007/s11814-014-0048-9.

Zhu L., O'Dwyer JP., Chang VS., Granda CB., Holtzapple MT., (2008). Structural features affecting biomass enzymatic digestibility. Bioresour Technol, 99:3817–28.

Zhu Y, Hu J., Wang J., (2014). Removal of Co^{2+} from radioactive wastewater by polyvinyl alcohol (PVA)/chitosan magnetic composite, Progress in Nuclear Energy, 71:172-178.

Ziati M., Hazourli S., Nouacer S., Khelaifia FZ., Nait Merzoug N. (2013). Adsorption de l'arsenic (iii) sur un résidu naturel ligno-cellulosique valorisé en charbon actif - exemple des noyaux de dattes, Lebanese Science Journal, Vol. 14, 1: 73-85.

Zou W.H., Zhao L., Zhu L., (2012). Efficient uranium (VI) biosorption on grapefruit peel: kinetic study and thermodynamic parameters, J Radioanal Nucl Chem 292:1303–1315.

Annexes

Annexe : Liste des travaux et activités de recherches

Publication

1. Djillali Imessaoudene, Salah Hanini, A. Bouzidi, Biosorption of strontium from aqueous solutions onto spent coffee grounds, J Radioanal Nucl Chem., (2013) 298:893–902. ISSN: 0236-5731

Conférences internationales

1. Imessaoudene Djillali, Hanini Salah, Aguedal Hakim, Kaci Nabila, Lamouri Rahima, (2013). « kinetic and thermodynamic study of cesium biosorption by an invasive green alga: caulerpa racemosa var.», La 3ème Conférence Internationale sur l'Eau « CI.Eau 2013 », the 4rd maghreb conference on desalination and water treatment "cmtde 2013″ Hammamet, tunisia 15-18 december, 2013.

2. D. Imessaoudene & S. Hanini & A. Bouzidi & A. Ararem & F. Rebhi (2013). « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du cobalt sur la marc de café », La 3ème Conférence Internationale sur l'Eau « CI.Eau 2013 »organisée par le Laboratoire de recherches des Sciences de l'eau, Ecole Nationale Polytechnique, LRS-EAU/ENP, Le 18-19-20 Novembre 2013, Hôtel Hilton à Alger