

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا للعلوم البحر وتهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE DE FIN d'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR  
et DE MASTER

SPECIALITE : Biotechnologie marine

Thème :

**Elimination d'élément radioactif Cs\* et d'élément trace  
métallique Pb en solution aqueuse par adsorption sur  
les carapaces de crevettes**

Proposé par : Mme MESSILI Farida

Présenté par :

M<sup>lle</sup> BELKACEMI Sarah et M<sup>lle</sup> BOUDJEMA Meriem

Soutenu le 21/12/2020 devant le jury suivant :

Mme F. HOUMA-BACHARI	Professeur	ENSSMAL	Président du jury
Mr B. HAMDI	Professeur	ENSSMAL	Examineur
Mme N. KAMEL	Maitre de recherche A-HDR	CRNA	Examineur
Mme F. MESSILI	Ingénieur spécialisé	CRNA	Encadreur
Mr M. KADA	MAB	ENSSMAL	Promoteur
Mme M. MIZAGUERE	Chercheur principal	CRNA	Invité



## Remerciement

Nous exprimons notre profonde gratitude à ALLAH miséricordieux de nous avoir donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce travail.

Ce travail de recherche exposé dans ce mémoire a été réalisé au centre de recherche nucléaire d'Alger au sein de division de l'Environnement, de la Sûreté et des Déchets Radioactifs plus précisément, Département des Déchets Radioactifs, sous la direction de Madame **Farida MESSILI** que nous tenons à lui exprimer notre reconnaissance et nos remerciements de nous avoir suivi et dirigé durant ce mémoire, d'avoir trouvé la patience et le courage pour son encadrement, pour sa disponibilité et ses conseils précieux et mettre à notre disposition tous les moyens pour la réalisation et l'aboutissement de ce travail.

On remercie aussi notre promoteur, **Mr Mohammed KADA** maitre-assistant à l'ENSSMAL, de nous avoir encadré.

Nos remerciements s'adressent spécialement à **Mr ZIDI** secrétaire général du COMMENA pour son aide, à **Madame Z. MOKRANI** la directrice générale de CRNA, de nous avoir bien accueillis. Nous remercions également madame **H. KAMEL** Directrice division de l'Environnement, de la Sûreté et des Déchets Radioactifs au CRNA, pour tous les moyens mis à notre disposition pendant la réalisation de ce mémoire. Sans oublier tout le personnel de la Division, spécialement **Mr D. EL-TAYEB EL RAHMANI**.

Il nous tient à cœur à remercier **Mr TOUMERT IDIR** pour le temps qu'il nous a donné tout au long de notre période de pratique surtout pour les analyses d'ED-XRF, son aide est ses conseils, ainsi que **Mr HEDDOUN** pour ces conseils précieux.

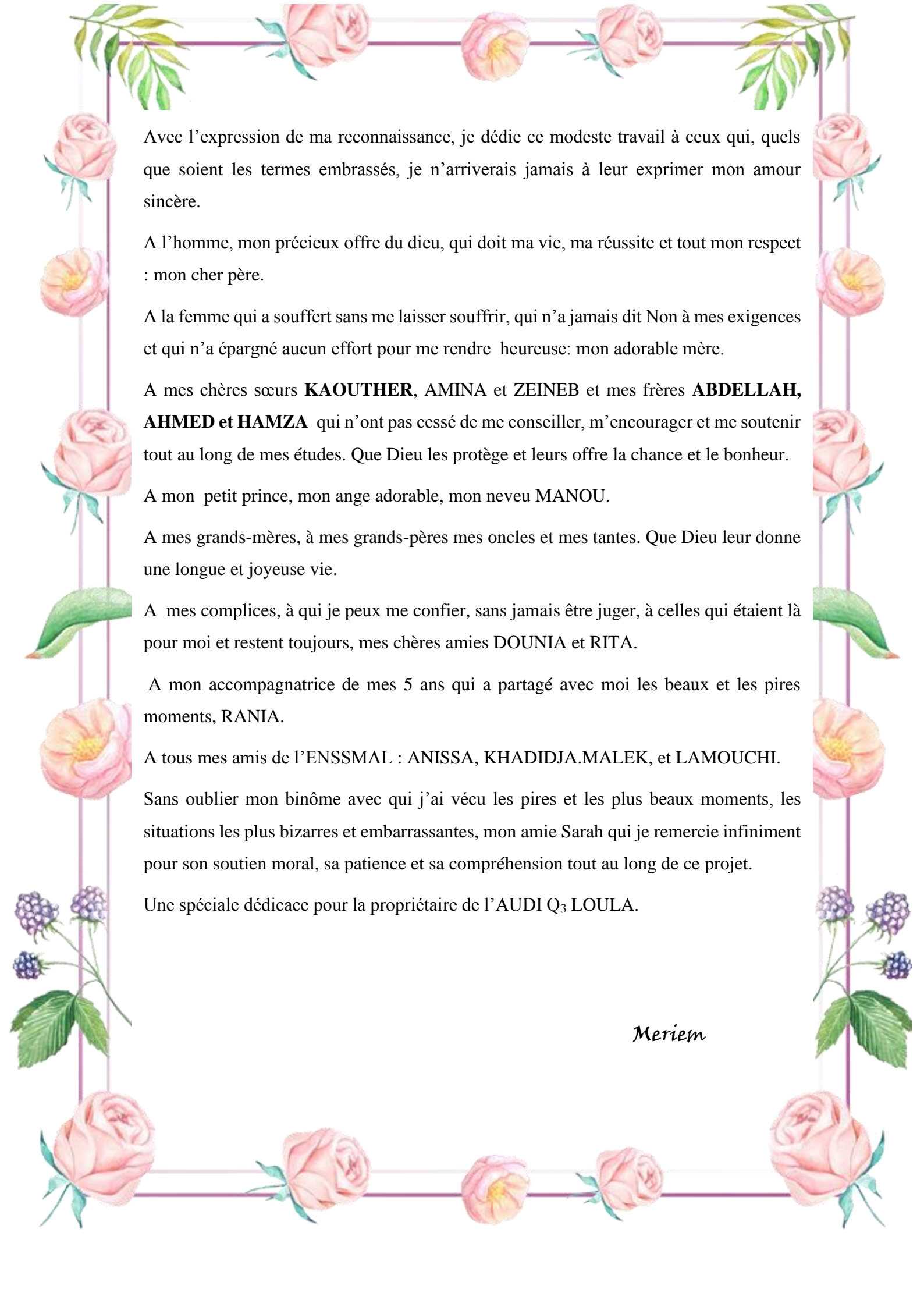
Nos vifs remerciements vont à **Mme S. KACI** du centre de recherche nucléaire de Draria pour l'analyse par BET, **A. KAMEL** et **Fouad** du COMENA qui nous ont facilité l'accès à CRND, **Mr. A. BADREDDINE**, madame **NACERKHOUDJA** pour l'analyse FTIR, **Mr Yousef** et **Mr SOUAMI** pour le MEB et Mme **HADJER** du CRNA.

Nos remerciements vont à l'équipe de **CRTSE**, pour l'accueil et particulièrement pour l'accès au FTIR **Mme L. TALBI**, **S. BELHOUCHE**, **Mr. CHRAGUA**.

Nos remerciements s'adressent à **Mr BOUDJELAL**, au niveau des laboratoires de recherche de l'ENSSMAL de Sidi Fradj pour la lyophilisation de nos échantillons et nous ne saurions oublier toutes les personnes qui nous aidés à réaliser notre projet de fin d'étude.



**Dédicaces**



Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit Non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse: mon adorable mère.

A mes chères sœurs **KAOUTHER**, **AMINA** et **ZEINEB** et mes frères **ABDELLAH**, **AHMED** et **HAMZA** qui n'ont pas cessé de me conseiller, m'encourager et me soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

A mon petit prince, mon ange adorable, mon neveu **MANOU**.

A mes grands-mères, à mes grands-pères mes oncles et mes tantes. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

A mes complices, à qui je peux me confier, sans jamais être juger, à celles qui étaient là pour moi et restent toujours, mes chères amies **DOUNIA** et **RITA**.

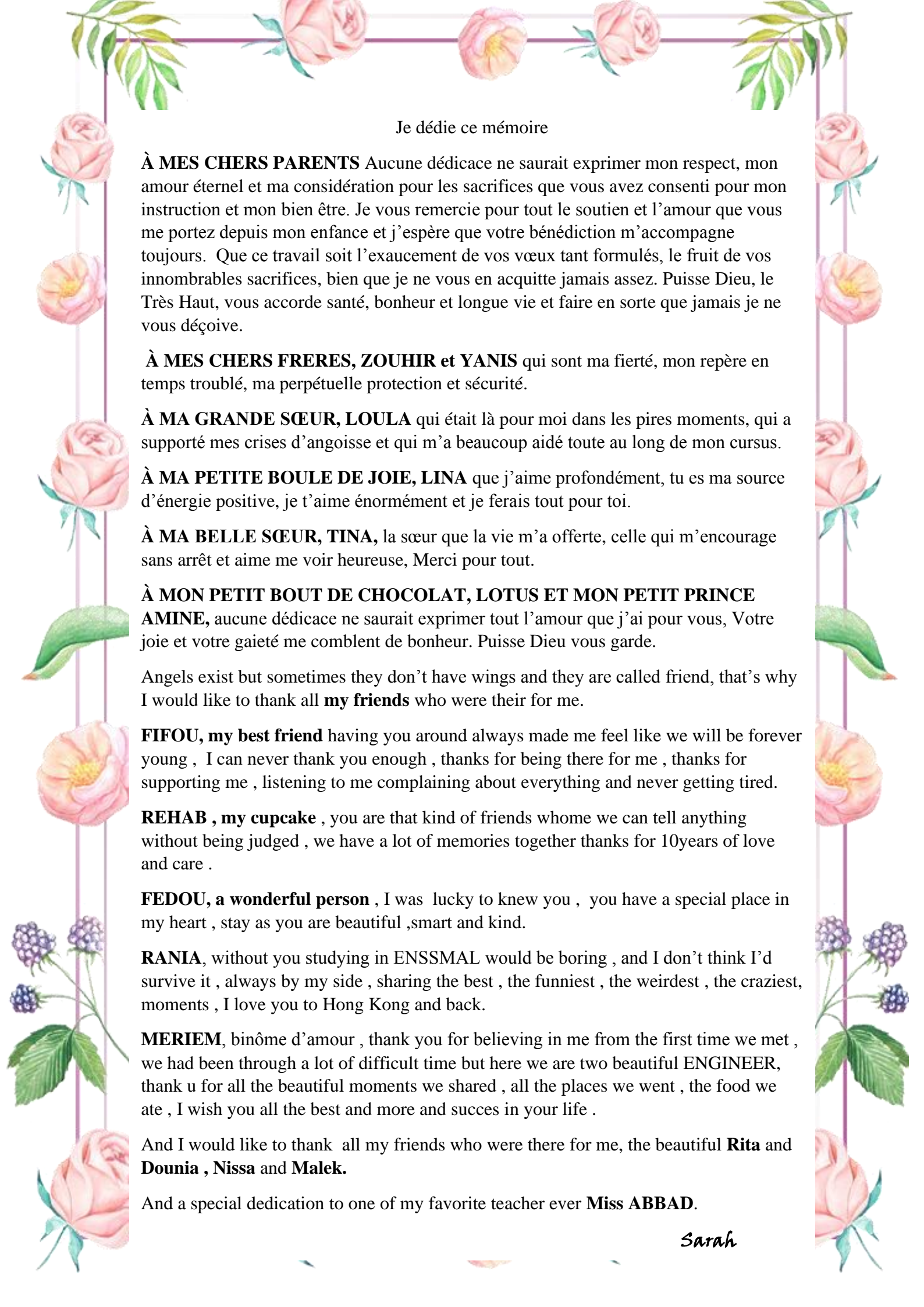
A mon accompagnatrice de mes 5 ans qui a partagé avec moi les beaux et les pires moments, **RANIA**.

A tous mes amis de l'ENSSMAL : **ANISSA**, **KHADIDJA.MALEK**, et **LAMOUCI**.

Sans oublier mon binôme avec qui j'ai vécu les pires et les plus beaux moments, les situations les plus bizarres et embarrassantes, mon amie Sarah qui je remercie infiniment pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

Une spéciale dédicace pour la propriétaire de l'**AUDI Q3 LOULA**.

*Meriem*



Je dédie ce mémoire

**À MES CHERS PARENTS** Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Que ce travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitte jamais assez. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorde santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

**À MES CHERS FRERES, ZOUHIR et YANIS** qui sont ma fierté, mon repère en temps troublé, ma perpétuelle protection et sécurité.

**À MA GRANDE SŒUR, LOULA** qui était là pour moi dans les pires moments, qui a supporté mes crises d'angoisse et qui m'a beaucoup aidé toute au long de mon cursus.

**À MA PETITE BOULE DE JOIE, LINA** que j'aime profondément, tu es ma source d'énergie positive, je t'aime énormément et je ferais tout pour toi.

**À MA BELLE SŒUR, TINA**, la sœur que la vie m'a offerte, celle qui m'encourage sans arrêt et aime me voir heureuse, Merci pour tout.

**À MON PETIT BOUT DE CHOCOLAT, LOTUS ET MON PETIT PRINCE AMINE**, aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, Votre joie et votre gaieté me comblent de bonheur. Puisse Dieu vous garde.

Angels exist but sometimes they don't have wings and they are called friend, that's why I would like to thank all **my friends** who were their for me.

**FIFOU, my best friend** having you around always made me feel like we will be forever young , I can never thank you enough , thanks for being there for me , thanks for supporting me , listening to me complaining about everything and never getting tired.

**REHAB , my cupcake** , you are that kind of friends whome we can tell anything without being judged , we have a lot of memories together thanks for 10years of love and care .

**FEDOU, a wonderful person** , I was lucky to knew you , you have a special place in my heart , stay as you are beautiful ,smart and kind.

**RANIA**, without you studying in ENSSMAL would be boring , and I don't think I'd survive it , always by my side , sharing the best , the funniest , the weirdest , the craziest, moments , I love you to Hong Kong and back.

**MERIEM**, binôme d'amour , thank you for believing in me from the first time we met , we had been through a lot of difficult time but here we are two beautiful ENGINEER, thank u for all the beautiful moments we shared , all the places we went , the food we ate , I wish you all the best and more and succes in your life .

And I would like to thank all my friends who were there for me, the beautiful **Rita and Dounia , Nissa and Malek.**

And a special dedication to one of my favorite teacher ever **Miss ABBAD.**

*Sarah*

## Liste des tableaux

### Chapitre I. Généralités

**Tableau I.1.** Quelques propriétés de Césium.....08

**Tableau I.2.** Principaux produits à haute valeur, intérêts et domaine d'utilisation.....21

### Chapitre III. Résultats et discussion

**Tableau III.1** Les concentration en Pb et en Cs des carapaces lyophilisées calculées  
par ED-XRF.....36

**Tableau III.2 :** Résultat de la surface spécifique par la méthode BET.....39

**Tableau III.3 :** Résultats des rendements de la sélectivité.....45

**Tableau III.4 :** Les constants de vitesse de pseudo premier et second ordre de l'adsorption  
de césium et de plomb.....47

**Tableau III.5 :** Les constantes caractéristiques des modèles de Freundlich et  
de Langmuir.....50

## Liste des figures

### Chapitre I. Généralités

<b>Figure I.1 :</b> Classification des isothermes.....	14
<b>Figure I.2:</b> Décétylation de chitine en chitosan.....	22

### Chapitre II. Matériel et méthodes

<b>Figure II.1:</b> les crevettes de la pêcherie d'Alger.....	25
<b>Figure II.2:</b> les crevettes de la poissonnerie d'Ain Tagourait.....	25
<b>Figure II.3:</b> la lyophilisation des carapaces.....	26
<b>Figure II.4:</b> les carapaces lyophilisées.....	26
<b>Figure II.5 :</b> broyage des carapaces lyophilisées.....	26
<b>Figure II.6 :</b> poudre des carapaces après tamisage.....	26
<b>Figure II.7:</b> chambre de ED-XRF.....	28
<b>Figure II.8:</b> capsule contenant l'échantillon à analyser.....	28
<b>Figure II.9:</b> compression et formation de la pastille.....	29
<b>Figure II.10:</b> spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée ATR.....	30
<b>Figure II.11:</b> chambre de MEB.....	31

### Chapitre III. Résultats et discussion

<b>Figure III.1 :</b> FTIR de la poudre des carapaces.....	37
<b>Figure III.2 :</b> Spectre ATR de la poudre des carapaces montrant les pics correspondant aux groupements fonctionnels.....	38
<b>Figure III.3 :</b> Images en MEB de la poudre des carapaces de crevette.....	38
<b>Figure III.4 :</b> Rendements de l'adsorption de Cs en fonction de pH.....	40
<b>Figure III.5 :</b> rendements de l'adsorption de Pb en fonction de pH.....	40
<b>Figure III.6 :</b> Rendement de l'adsorption de Cs en fonction de la concentration initiale.....	41
<b>Figure III.7 :</b> Rendement de l'adsorption de Pb en fonction de la concentration initiale.....	41
<b>Figure III.8 :</b> Rendement de l'adsorption de Cs en fonction de la température.....	42
<b>Figure III.9 :</b> Rendement de l'adsorption de Pb en fonction de la température.....	43
<b>Figure III.10 :</b> Rendement de l'adsorption de césium en fonction de temps.....	44

<b>Figure III.11 :</b> Rendement de l'adsorption de Pb en fonction de temps.....	44
<b>Figure III.12:</b> Modèle de pseudo premier ordre de l'adsorption de césium.....	45
<b>Figure III.13:</b> Modèle de pseudo second ordre de l'adsorption de césium.....	46
<b>Figure III.14 :</b> Modèle de pseudo premier ordre de l'adsorption de plomb.....	46
<b>Figure III.15 :</b> Modèle de pseudo second ordre de l'adsorption de plomb.....	47
<b>Figure III.16 :</b> Modèle de Langmuir pour l'adsorption de césium.....	48
<b>Figure III.17 :</b> Modèle de Freundlich pour l'adsorption de césium.....	48
<b>Figure III.18:</b> Modèle de Langmuir pour l'adsorption de plomb.....	49
<b>Figure III.19:</b> Modèle de Freundlich pour l'adsorption de plomb.....	49

## **Liste des symboles et abréviations**

**AIEA** : Agence Internationale de l'Énergie Atomique

**ATR** : La spectroscopie Infra Rouge en mode réflexion totale atténuée.

**BET** : Brunauer, Emmett et Teller.

**CRNA** : Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.

**CRND** : Centre de Recherche Nucléaire de Draria.

**CRTSE** : Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'énergétique.

**DR** : déchets radioactifs.

**ED-XRF** : La spectrométrie de fluorescence des rayons X à dispersion de longueurs d'ondes.

**FTIR** : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**IUPAC**: International Union of Pure and Applied Chemistry.

**MEB** : microscopie électronique à balayage.

**TFA** : matières dites très faiblement actives.

Remerciement.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Dédicace .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Liste des tableaux .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Liste des figures.....	<b>Erreur !</b>
	<b>Signet non défini.</b>
Liste des Abréviations.....	vi
Sommaire .....	viii
I. GENERALITES .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
I.1 LA RADIOACTIVITÉ ET LES DÉCHETS RADIOACTIFS NUCLÉAIRES ..	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
I.1.1 Définition des déchets radioactifs .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.1.2 Origine et forme des déchets radioactifs .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.1.3 Classification des déchets radioactifs.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.1.3 Classification algérienne des déchets radioactifs .....	7
I.1.4 Gestion des déchets radioactifs .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.2 LE CESIUM ET LE PLOMB DANS LES DECHETS : PROPRIETES, UTILISATION ET TOXICITE	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
I.2.1 Le césium .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.2.1.1 Propriétés .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.2.1.2 Utilisation .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.2.1.3 Toxicité.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.2.2 Le Plomb .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.2.2.1 Propriétés.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.2.2.2 Utilisation .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.2.2.3 Toxicité.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3 ADSORPTION DES RADIOELEMENTS SUR DES SUBSTRATS. <b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>	
I.3.1 Les effluents radioactifs .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3.2 Définition d'adsorption .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3.3 Historique .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3.4 Les types d'adsorption .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3.4.1 Adsorption physique ou physisorption.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3.4.2 Adsorption chimique ou chimisorption.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3.5 Isothermes d'adsorption .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

I.3.6	Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3.6.1	Modèle de Langmuir .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3.6.2	Modèle de Freundlich.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3.7	La cinétique d'adsorption.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.4	SUBSTRATS BIOLOGIQUES D'ADSORPTION .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
I.4.1	Les biosorbants.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.4.1.1	Définition et intérêt .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.4.1.2	Les différents types de biosorbants .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.4.1.2.1	Les biosorbants marins .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.4.1.3	Aperçu sur les crustacées .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.4.1.3.1	Les crevettes .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.4.1.3.2	Les différentes espèces de crevette .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.4.1.3.3	Les coproduits de crevette.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.4.1.3.4	Différentes voies de valorisation des coproduits.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
	<b>défini.</b>	
I.4.1.3.5	Chitine et chitosan .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.	MATERIEL ET METHODES .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
II.1	PRESENTATION DE BIOADSORBANT .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
II.2	PRETRAITEMENT DE BIOSORBANT .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
II.2.1	Lavage et séchage.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.2.2	broyage et tamisage .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3	LA CARACTERISATION DE BIOSORBANT .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
II.3.1	Technique de caractérisation physicochimique.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.1.1	Détermination du pH de la carapace .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.1.2	Détermination de taux d'humidité.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.2	Autres techniques de caractérisation .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.2.1	La spectrométrie de fluorescence X .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.2.2	Analyse par spectroscopie infrarouge .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.2.3	Microscopie Electronique à Balayage .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.2.4	Mesure de surface spécifique (BET) .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4	ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
II.4.1	Préparation des solutions.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4.2	Optimisation des conditions de la biosorption .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

II.4.3	Effet du pH sur l'adsorption de l'adsorption.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4.4	Effet de la concentration initiale .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4.5	Effet de la température sur l'adsorption .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4.6	Effet du temps de contact sur l'adsorption.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.5	ETUDE COMPETITIVE .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
III.	RESULTATS ET DISCUSSION .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
III.1	CARACTERISATION DE L'ECHANTILLON .....	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
III.1.1	Technique de caractérisation physicochimique.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.1.1	Le pH de biosorbant .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.1.2	Le taux d'humidité de biosorbant.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.2	Autres techniques de caractérisation .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.2.1	La spectrométrie de fluorescence X .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.2.2	La spectroscopie Infra Rouge FTIR et en mode réflexion totale atténuée....	37
III.1.2.3	La microscopie électronique à balayage (MEB) .	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.2.4	La mesure de la surface spécifique par BET .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.3	Etude de l'effet de certains paramètres sur l'adsorption .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.3.1	L'effet de pH .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.3.1.1	L'effet de pH sur l'adsorption de Cs .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.3.1.2	L'effet de pH sur l'adsorption de Pb .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.3.2	Effet de la concentration .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.3.2.1	Effet de la concentration sur l'adsorption de Cs .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.3.2.2	Effet de la concentration sur l'adsorption de Pb .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.3.3	Effet de la température .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.3.3.1	Effet de la température sur l'adsorption de Cs	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.3.3.2	Effet de la température sur l'adsorption de Pb	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.3.4	Effet de temps de contact .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.3.4.1	Effet du temps de contact sur l'adsorption de césium.	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.3.4.2	Effet du temps de contact sur l'adsorption de plomb..	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

III.1.4 Etude compétitive.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.5 La cinétique d'adsorption.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.5.1 Pseudo premier et second ordre .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.5.1.1 Pour le césium .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.5.1.2 Pour le plomb .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.5.2 Modélisation des isothermes d'adsorption .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.5.2.1 Modélisation des isothermes d'adsorption pour le césium	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>non défini.</b>	
III.1.5.2.1.1 Modèle de Langmuir .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.5.2.1.2 Modèle de Freundlich.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.5.2.2 Modélisation des isothermes d'adsorption pour le plomb .	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>non défini.</b>	
III.1.5.2.2.1 Modèle de Langmuir .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.1.5.2.2.2 Modèle de Freundlich.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Conclusion.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Références .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Annexes .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

# Introduction

La contamination de l'environnement par les éléments radiotoxiques en traces est une problématique émergente et préoccupante à l'échelle mondiale. Ces derniers se retrouvent anormalement concentrés dans certains de ses compartiments, généralement à cause des activités anthropiques (Borghesi et al., 2016). Leur présence en grande quantité dans l'atmosphère, les sols et l'eau provoque leur entrée dans la chaîne alimentaire et donc la contamination de l'Homme (Pan et al., 2015).

Les effluents radioactifs peuvent contenir des métaux, à savoir le cadmium, le plomb, le nickel, le cuivre, etc.), comme ils peuvent également être des métalloïdes (arsenic) et/ou encore des radionucléides (uranium, césium, radium, etc.).

Parmi ces éléments, le césium (Cs) qui se présente dans l'environnement sous sa forme stable ( $^{133}\text{Cs}$ ) du fait des activités industrielles nucléaires, plus exactement suite à l'accident de Tchernobyl (1986 ; Ukraine) et plus récemment de Fukushima (2011 ; Japon) qui ont rejeté de fortes quantités de ces isotopes (Michel et al., 2015 ; Rossi et al., 2013), le Cs se retrouve aujourd'hui, disséminé sous ses formes radiotoxiques ( $^{134}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$ ) (Robeau et al., 2000).

Le plomb (Pb), est un cristallogène. Il existe à l'état de trace à des teneurs variées dans des zones géographiques réparties à travers le monde. Dans les déchets, le plomb se retrouve soit sous forme métallique, inorganique ou organique. Très toxique à faible dose, il est responsable de maladies connues sous le nom généralement connu de saturnisme. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal mais ses principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang.

Ces deux éléments sont courants dans les déchets radioactifs, en particulier dans les effluents radioactifs, qu'il faut épurer, afin d'isoler ces éléments de l'homme et l'environnement.

L'élimination de ce genre de polluants et en réponse donc aux risques liés à cette contamination, divers efforts ont été et continuent à être déployés dans le but de développer plusieurs procédés et une variété de techniques de traitement aux milieux aquatiques, ce qui demeure un défi majeur. Les principales techniques fréquemment utilisées pour la dépollution des effluents pollués reposent sur des phénomènes de neutralisation, de précipitation, d'oxydation, de réduction, d'électrochimie, de filtration membranaire ou d'adsorption sur des matériaux de synthèse (Vijayaraghavan et Balasubramanian, 2015).

Le procédé d'adsorption est l'une des méthodes qui a exhibé une grande rentabilité pour l'élimination des contaminants de nature différente notamment les polluants organiques (Pesticides, colorants, composés phénoliques...), les métaux lourds (cadmium, plomb, mercure...).

Par ailleurs, dans un contexte de développement durable, la recherche se tourne aujourd'hui vers le développement de biotechnologies qui a pour but de modifier des matériaux vivants ou non-vivants aux fins de la production de connaissances de bien et de service, la biosorption, est un exemple de phénomène qui mets au point de nouveaux adsorbants naturels, abondants, économiquement rentables et efficaces pour le traitement des écosystèmes. Des bio-adsorbants comme les biomasses, les déchets solides agricoles, les algues, les sols et les argiles modifiées ou non ont montré une rentabilité prometteuse pour le piégeage des polluants.

La biosorption est un procédé utilisant la biomasse pour ses propriétés de rétention des éléments traces en solution. Cette biomasse d'origine animale (Al-Asheh et al., 2002 ; Dahiya et al., 2008), fongique (Can et Jianlong, 2010 ; Xia et al., 2015), bactérienne (Zhang et al., 2016) ou végétale (Christobel et Lipton, 2015 ; Šćiban et al., 2007) doit être sélectionnée à la fois pour ses propriétés de rétention des éléments à décontaminer, mais également pour son abondance et son faible coût de production.

Ce mémoire se divise en deux parties dont l'enchaînement s'effectue de la manière suivante.

**Partie théorique :** elle présente une étude bibliographique sur les polluants, les méthodes de traitements plus particulièrement l'adsorption, les adsorbants et les bioadsorbants ainsi que leurs applications dans le traitement des déchets.

**La partie expérimentale :** cette partie est dédiée à la présentation des principales caractéristiques physico-chimiques du bioadsorbant ainsi que l'application de ce dernier dans le traitement des effluents liquides. Une étude d'optimisation de différents paramètres, tels que la concentration initiale de césium ou de plomb, le pH, le temps de contact, et la température, a été réalisée, aussi une étude de la cinétique et la sélectivité du biosorbant ont aussi été abordées.

Cette partie comporte aussi une synthèse des résultats, les principales conclusions ainsi que les perspectives.

# Généralités

## I. Généralités

### I.1 La radioactivité et les déchets radioactifs nucléaires

Toute activité industrielle génère des déchets dont le mode de gestion est étroitement lié à leur nature. En raison des propriétés particulières des déchets radioactifs (notés DR), un cadre législatif a été instauré pour pouvoir proposer des solutions de traitement optimales de ces matières.

Depuis la découverte de la radioactivité, les éléments radioactifs présentent des risques pour la santé humaine vu leurs caractéristiques très particulières. De ce fait, l'être humain a été exposé, de tout temps, aux rayonnements naturels, dans les aliments et dans l'eau. A cette radioactivité naturelle, s'ajoute celle créée par l'homme qui utilise les matières radioactives et les générateurs de rayonnements dans tous les domaines notamment en médecine, en industries pétrolières et nucléaires.

Une centrale nucléaire est une installation très importante qui ne rejette à l'atmosphère ni gaz à effet de serre ni produits polluants tels que les dioxydes de soufre ou d'azote ou les poussières, mais produit en parallèles des déchets radioactifs.

Plusieurs procédés ont été utilisés pour réduire la nocivité des déchets radioactifs, comme la possibilité d'immobiliser le radionucléide dans une matrice de conditionnement adapté à ses spécificités (ANDRA,2020).

#### I.1.1 Définition des déchets radioactifs

Selon l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (AIEA), est considérée comme déchet radioactif, « toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle ». Certains radionucléides présents dans ces déchets peuvent être revalorisés dans le cycle du combustible. C'est en particulier le cas de l'uranium qui est séparé des autres radioéléments par solvant pour être réutilisé en tant que combustible.

### I.1.2 Origine et forme des déchets radioactifs

Les déchets radioactifs proviennent de l'industrie électronucléaire, la recherche, la médecine, la défense et également de l'industrie classique qui utilisent régulièrement des substances radioactives (ABADIE,2020).

Les déchets radioactifs se présentent sous trois formes différentes :

- Forme solide.
- Forme liquide aqueuse ou organique.
- Forme gazeuse.

### I.1.3 Classification des déchets radioactifs

La classification des DR est déterminée par un certain nombre de leurs caractéristiques. Celles-ci peuvent se résumer de la façon suivante :

- L'activité par unité de masse qui exprime la toxicité du déchet. Elle traduit le nombre de désintégrations radioactives spontanées par seconde à un instant donné et par unité de masse. Elle s'exprime généralement en becquerel par gramme (Bq/g).
- La période de décroissance radioactive : elle représente le temps nécessaire à une diminution de moitié de l'activité.
- Les émissions issues des désintégrations radioactives tels que les  $\alpha$ , les  $\beta^-$  ou les  $\beta^+$  et les  $\gamma$  (Gueron, 1982).

Il existe une autre classification très utilisée qui repose à la fois sur l'activité et la période (Annexe 01).

Nous distinguons trois catégories de déchets radioactifs (ANDRA,2019).

- Les déchets de catégorie A. Cette catégorie regroupe les déchets de faible et moyenne activité et dont la période ne dépasse pas 30 ans. On considère qu'après 10 périodes de décroissance, soit une durée de 300 ans, leur radioactivité est équivalente à la radioactivité naturelle et qu'ils ne constituent plus un danger.
- Les déchets de catégorie B sont des déchets de moyenne activité. Ils contiennent des radionucléides dont la période de décroissance est supérieure à 30 ans. Ces déchets dégagent peu ou pas de chaleur.
- Enfin, les déchets de catégorie C sont les déchets de haute activité et à période d'activité longue. Ce sont principalement les actinides issus du réacteur.

### I.1.3.1 Classification algérienne des déchets radioactifs :

La classification des déchets radioactifs se fait selon les types et catégories suivantes (BOUTEFLIKA,2005) :

Type I  $T < 6J$

Type II  $6J \leq T \leq 74J$

Type III  $74J < T \leq 30 \text{ ans}$

Type IV  $T > 30 \text{ ans}$  à l'exclusion du carbone 14 .

T représente la période de décroissance d'un radioélément donné.

Catégorie A : déchets solides combustibles.

Catégorie B : déchets solides non combustibles.

Catégorie C : déchets mixtes (flacons contenant moins de 20 ml de liquide).

Catégorie D : liquides aqueux.

Catégorie E : liquides organiques.

Catégorie F : déchets putrescibles.

Catégorie G : sources scellées.

### I.1.4 Gestion des déchets radioactifs

La gestion des déchets nucléaires constitue un problème majeur et inquiétant pour la majorité des nucléaristes. Les déchets radioactifs sont traités par des méthodes plus diverses, et de nouvelles technologies sont toujours en développement (ANDRA,2019).

Il y a au moins cinq façons d'aborder le problème des déchets radioactifs :

#### **Le tri :**

Le tri poussé évite de mélanger des déchets peu contaminés avec des déchets nécessitant un traitement et/ou un stockage coûteux.

#### **Le compactage**

Des presses destinées à diminuer le volume des déchets solides se trouvent sur la plupart des sites de production importants. Les risques sont normalement minimales, mais, selon la nature des déchets compactés, les presses peuvent disperser des effluents gazeux et des liquides qu'il faut piéger et conditionner.

### ❑ La décontamination

Utilisée depuis la création des sites nucléaires, la décontamination consiste en des traitements, mais des déchets secondaires sont créés et qui eux-mêmes nécessitent un traitement jusqu'à devenir des boues également faiblement actives, ou encore des effluents faiblement contaminés qui sont alors rejetés dans l'environnement.

### ❑ La réutilisation

Appelée « le recyclage », cette voie économise des matières nucléaires. La réutilisation est parfois aussi le moyen pour se débarrasser de matières dites très faiblement actives (TFA) dans le domaine public.

### ❑ Le traitement thermique

Comprenant des procédés divers, cette voie est de plus en plus utilisée :

- La fusion des métaux : Elle se fait dans des fours pour des métaux de moyenne activité et même la fusion pourrait être envisagée ultérieurement pour les métaux de forte activité.
- L'évaporation des effluents liquides qui s'effectue dans des évaporateurs.
- L'incinération.
- Autres procédés : A titre d'exemple, le traitement par distillation et pyrolyse des solvants organiques, la vitrification qui est une méthode de conditionnement où le traitement nécessite le chauffage des déchets.

## I.2 Le césium et le plomb dans les déchets : propriétés, utilisation et toxicité

### I.2.1 Le césium

#### I.2.1.1 Propriétés :

Le césium  $\text{Cs}^{137}$  est un isotope radioactif avec une masse atomique de 139. Il est répandu en raison de sa production spontanée, qui se produit à la suite de la fission nucléaire de certaines matières nucléaires telles que l'uranium. Le  $\text{Cs}^{137}$  a une demi-vie relativement longue, 30 ans, et se désintègre en émettant des particules bêta. (PubChem, 2019)

Le tableau suivant (Tableau I.1) résume les propriétés du césium :

<b>Tableau I.1. Quelques propriétés de Césium (NASLAIN,2010).</b>	
<b>Propriété</b>	<b>Valeur</b>
<b>Masse moléculaire</b>	137g/mol
<b>Structure électronique fondamentale</b>	$1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^{10}, 4s^2p^8d^{10}, 5s^2p^6, 6s$
<b>Densité</b>	1.9
<b>Surface polaire topologique</b>	0 Å <sup>2</sup>
<b>Température de fusion</b>	28.45°C
<b>Température d'ébullition</b>	670°C
<b>Sensibilité maximale de l'émission photo-électrique</b>	540 nm
<b>Rayon atomique</b>	0.235 nm
<b>Rayon ionique Cs<sup>+</sup></b>	0.169 nm
<b>Demi-vie</b>	30 ans

### *1.2.1.2 Utilisation*

Le Cs<sup>137</sup> et son isomère nucléaire métastable, le baryum Br<sup>137</sup>, émettent un rayonnement gamma d'énergie modérée et sont donc utilisés dans les procédures de stérilisation dans l'industrie alimentaire ou dans les environnements hospitaliers. Il présente également une application potentielle en radiothérapie.

Le césium a été considéré comme un carburant dans les moteurs à propulsion ionique pour les voyages dans l'espace lointain et comme moyen de transfert de chaleur pour certaines applications. Le  $\text{Cs}^{137}$  a remplacé le cobalt ( $\text{Co}^{60}$ ) dans le traitement du cancer et a été utilisé en radiographie industrielle pour le contrôle des soudures. Le  $\text{Cs}^{137}$  est également utilisé dans le commerce comme source scellée dans les spectromètres à scintillation liquide. Le rayon gamma de 661 keV qu'il émet est utilisé pour créer une distribution d'électrons, qui permet de déterminer le degré d'extinction de l'échantillon.

Le  $\text{Cs}^{137}$  est utilisé dans l'étalonnage des spectromètres gamma. Il est également utilisé dans certains spectrophotomètres à scintillation liquide pour générer une distribution Compton afin de déterminer la trempe (Anonyme, 2004).

### *1.2.1.3 Toxicité*

Le césium existe sous plusieurs formes appelées isotopes. Dans la nature, le césium n'existe que sous la forme d'un isotope non radioactif connu sous le nom de césium-133 ( $\text{Cs}^{133}$ ). Il existe plusieurs isotopes du césium qui sont radioactifs qui se forment lors de la fission nucléaire, dans des applications commerciales telles que la production d'électricité dans les centrales nucléaires.

Les isotopes du césium les plus importants en termes d'effets potentiels sur la santé humaine sont le césium-134 ( $\text{Cs}^{134}$ ) et le césium-137 ( $\text{Cs}^{137}$ ). Ces derniers émettent un rayonnement bêta et un rayonnement gamma.

Le rayonnement bêta parcourt de courtes distances et peut pénétrer la peau et les tissus corporels superficiels tandis que le rayonnement gamma peut parcourir de grandes distances et traverser tout le corps. Le contact cutané peut permettre au rayonnement bêta de traverser l'épiderme pour atteindre le tissu cutané vivant où il devient un contributeur majeur à la dose de rayonnement à la peau. Le rayonnement bêta et gamma peuvent provoquer des lésions tissulaires et une perturbation de la fonction cellulaire. Aussi, il y a des preuves sur la cancérogénicité du césium-137 chez l'homme et chez les animaux de laboratoires (Anonyme, 2002).

### *1.2.2 Le Plomb*

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines.

Généralement, les carburants représentent la source principale d'émission du plomb dans l'environnement. Mais, il existe d'autres ressources d'émissions telles que les procédés industriels et la combustion des déchets solides. L'exposition à long terme à des niveaux du plomb relativement bas ou l'exposition à court terme à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine (NASSEM et TAHIR ,2001).

#### *1.2.2.1 Propriétés*

Le plomb est un métal bleu grisâtre, il se trouve principalement dans les gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est présent essentiellement sous forme de sulfure (galène) (Bodek et al, 1988).

Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique. (Kabata et Pendias, 1992).

#### *1.2.2.2 Utilisation*

Les principales applications du plomb sont les suivantes (FOUASSIER,1971) :

- Batteries plomb-acide.
- Pigment et autres composés (notamment des stabilisants dans certains plastiques et caoutchoucs.
- Laminés et extrudés (feuilles de plomb), utilisés majoritairement dans le secteur de la construction, notamment pour les toits.
- Alliages, principalement les alliages étain-plomb (soudure), surtout dans l'industrie électronique.
- Verres et céramiques.
- Peintures.

#### *1.2.2.3 Toxicité*

Les effets nocifs du plomb sur la santé sont corrélés à l'importance de l'imprégnation dans l'organisme. Toutefois, il est aujourd'hui établi que le plomb est toxique pour les enfants, les femmes enceintes et les adultes, même à de faibles concentrations. Dans de faibles concentrations, le plomb altère également le développement staturo-pondéral et sexuel du jeune enfant, son comportement et l'acuité auditive. Chez la femme enceinte, le plomb altère le

développement foetal et le déroulement de la grossesse. Chez les adolescents et les adultes, il augmente les risques de maladie rénale chronique et d'hypertension artérielle, altère la qualité du sperme et diminue la fertilité masculine (INSERM, 2018).

### I.3 Adsorption des radioéléments sur des substrats

#### I.3.1 Les effluents radioactifs

Les effluents liquides issus des différentes activités d'une centrale nucléaire peuvent être classés selon leur nature : effluents acides ou basiques et selon leur activité : haute activité et moyenne activité. Ils contiennent la quasi-totalité des produits de fission et des actinides présents dans les solutions.

Ces effluents subissent des traitements par précipitation et par d'autres méthodes, comme le traitement chimique, le traitement thermique, l'incinération et l'adsorption. Dans ce travail, nous nous intéressons au traitement par adsorption (EFREMENKOV,1989).

- ❑ Le traitement chimique est un traitement de floculation, par lequel se forment des flocons où se fixent les substances radioactives. Une fois décantés, ces flocons produisent des boues résiduelles qui seront filtrées et séchées, tandis que l'eau purifiée est contrôlée avant d'être rejetée.
- ❑ Le traitement thermique, lui, consiste à porter les déchets liquides à ébullition, ce qui conduit à un résidu sous forme de boue radioactive et à des vapeurs qui sont condensées puis rejetées après contrôle.
- ❑ L'incinération de certains déchets liquides organiques ou gazeux de faible activité se déroule dans le même incinérateur que celui utilisé pour les déchets solides combustibles ; Les déchets solides et liquides ne sont jamais mélangés durant la combustion.

#### I.3.2 Définition d'adsorption

Le procédé d'adsorption constitue une technique couramment utilisée pour la décontamination d'effluents. Cette technique consiste à fixer les cations sur le support et permet leur élution avec un minimum de solution, de sorte qu'une réduction en volume de l'effluent de haute activité puisse être réalisée. De nombreux solides organiques et inorganiques, échangeurs d'ions ou chélatants ont été déjà utilisés. Ces derniers possèdent des groupements fonctionnels capables de fixer les ions d'une solution en les remplaçant par d'autres contenus dans leur structure (Sun et Meunier, 2003). (Annexe02).

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre la surface des adsorbants et les molécules adsorbées. Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation. Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption en termes d'équipements, du contrôle des procédés, du dimensionnement et de l'optimisation. Les performances de séparation dépendent non seulement des propriétés thermodynamiques, mais aussi des propriétés cinétiques et hydrodynamiques. (Sun et Meunier, 2003).

### I.3.3 Historique

Fantana et Scheele ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711. Ce phénomène rend compte de la fixation de molécules gazeuses (espèces adsorbables) à la surface d'un solide (adsorbant) sous l'effet de forces d'interaction entre les deux composés. Ce phénomène de surface universel met en jeu deux types d'interaction : les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

En 1881, Kayser et Ann avait introduit la notion d'adsorption pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces libres (externe et interne) et la différencier de l'adsorption qui indique que certains liquides ou gaz sont pénétrés dans la masse du solide.

### I.3.4 Les types d'adsorption

Selon la nature des forces d'interaction mises en jeu au cours de l'accumulation des molécules de gaz à la surface du solide, l'adsorption peut être qualifiée de chimique ou physique (Duong, 1998).

#### *I.3.4.1 Adsorption physique ou physisorption*

C'est un phénomène qui se produit souvent dans les procédés de séparation par adsorption. Les interactions entre les molécules (adsorbat) et le solide (adsorbant) sont du type des forces de Van der Waals et mettent en jeu des énergies plus souvent faibles. L'adsorption physique est non spécifique, éventuellement multicouches et réversible (Mechrafi, 2002).

### I.3.4.2 Adsorption chimique ou chimisorption

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption sont beaucoup plus grandes par rapport à l'adsorption physique. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface établissent une liaison avec les molécules de l'adsorbat. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons (Mekaoui, 2001).

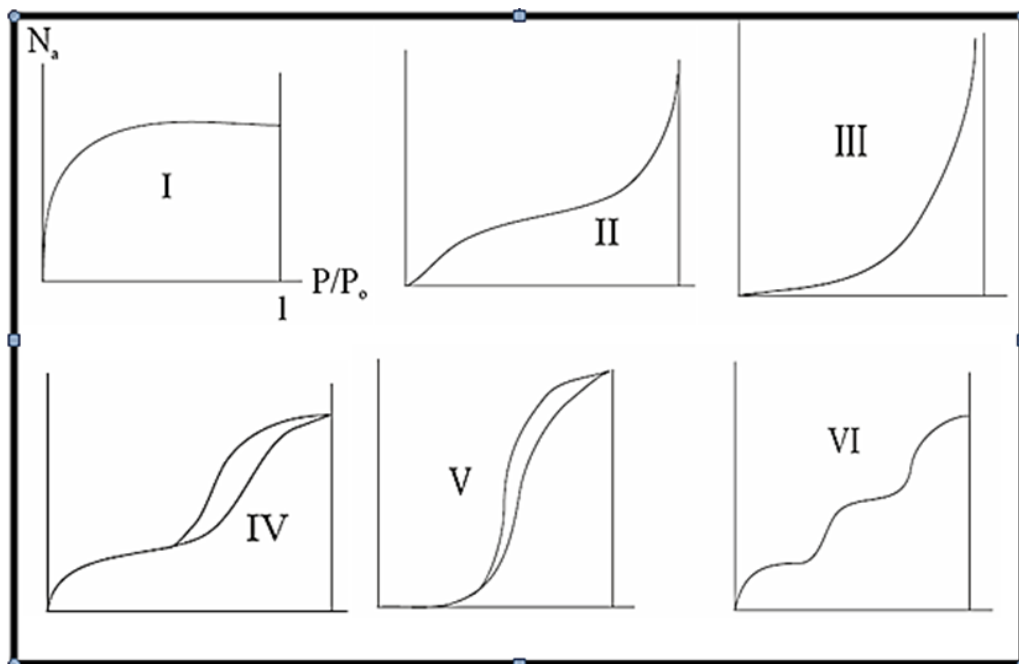
Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- Soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- Soit une liaison covalente.

### I.3.5 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption /désorption fournissent des indications sur la nature des interactions adsorbant/adsorbat et adsorbat/adsorbat ainsi que sur les caractéristiques géométriques de l'adsorbant (surface externe, porosité, capacité d'adsorption...).

Elles sont répertoriées en six catégories d'après la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Sing et al, 1985). (Figure I.1).



**Figure I.1** : Classification des isothermes

- ❑ Les isothermes de type I, sont typiques à une adsorption en monocouche, et sont réversibles. Elles sont caractéristiques d'une adsorption sur des matériaux microporeux tels que les zéolithes et le charbon (diamètre des pores inférieur à 2 nm). A titre de remarque, la quantité maximale adsorbée est limitée par le volume microporeux car aucune adsorption supplémentaire n'est observée au-delà du palier.
- ❑ Les isothermes de type II correspondent en général à l'adsorption en multicouches sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isotherme I et II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouches sur une surface externe).
- ❑ Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).
- ❑ Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.
- ❑ Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- ❑ Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouches sur une surface non-poreuse très homogène. La hauteur des paliers représente la capacité de chacune des couches adsorbées.

### I.3.6 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

#### I.3.6.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien aux systèmes en solution aqueuse d'après la relation 1 suivante : (Nimibofa et al, 2017).

$$Q_e = \frac{X}{M} = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad [I.1]$$

Avec :

**Q<sub>e</sub>** : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g ou mol/g).

**Q<sub>o</sub>** : capacité maximale d'adsorption (mg/g ou mol/g).

**b** : constante d'équilibre thermodynamique de l'adsorption pour le couple soluté-adsorbant (L/mol).

**C<sub>e</sub>** : concentration du soluté à l'équilibre dans la phase liquide (mg/L ou mol/L).

Les données expérimentales donnent une relation linéaire de Langmuir (relation 2).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_o} + \frac{1}{bQ_o} \quad [I.2]$$

Ou

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{bQ_o} C_e \quad [I.3]$$

### I.3.6.2 Modèle de Freundlich.

L'isotherme de Freundlich, présentée en 1926 repose sur l'équation empirique suivante

(Nimibofa et al, 2017) :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad [I.4]$$

Avec :

**C<sub>e</sub>** : concentration d'équilibre (mg/L ou mol/L)

**K<sub>f</sub>** et **1/n** : sont des constantes de Freundlich, associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité d'adsorption.

L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous forme logarithmique, soit :

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f + (1/n) \text{Log } C_e \quad [I.5]$$

### I.3.7 La cinétique d'adsorption

Différents modèles ont été suggérés afin de connaître le mécanisme de l'adsorption du soluté sur les sites actifs du solide. Deux modèles appliqués afin d'examiner le processus dynamique d'adsorption incluent le modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren (Ho, 2004) qui est donné par l'équation 6, et celui de Ho de pseudo deuxième ordre.

$$\text{Log } (Q_e - Q_t) = \text{Log } Q_e - K_{1ads} t / 2.303 \quad [I.6]$$

Avec

**Q<sub>e</sub>** : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'équilibre (mg/g).

**Q<sub>t</sub>** : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'instant t (mg/g).

**K<sub>1ads</sub>** : constante de vitesse du pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>).

Pour les réactions du pseudo deuxième ordre, l'équation (7) suggérée est exprimée comme suit :

$$t/Q_t = 1/ K_{2ads} Q_e^2 + 1/Q_e t \quad [I.7]$$

**K<sub>2ads</sub>** : la constante de vitesse du pseudo-deuxième ordre (g/mg .min).

#### I.4 Substrats biologiques d'adsorption

##### I.4.1 Les biosorbants

###### I.4.1.1 Définition et intérêt

Les biosorbants également appelés sorbants sont des substances biologiques ayant de bonnes qualités de biosorption. Ils présentent des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ils sont utilisés pour récupérer ou séparer des matières, telles que les métaux toxiques. Ils sont ainsi utiles pour la préservation de l'environnement, notamment dans les industries polluantes.

Les biosorbants, peuvent être des déchets de microorganismes comme les bactéries mortes ou vivantes, les algues, les levures, les champignons, les lichens, et certains déchets des industries pétrolière et biologique; ou des déchets végétaux tels que les déchets agricoles, les écorces de pin et de hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco, de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses de riz, etc. (CLERVIL, 2007).

###### I.4.1.2 Les différents types de biosorbants

Les micro-organismes tels que les bactéries, les champignons, les levures, les algues peuvent éliminer certains polluants des solutions aqueuses par les phénomènes de biosorption (Lin et Juang, 2009).

De nos jours, de larges catégories de biosorbants ont été testées pour la fixation des métaux et des colorants organiques. En général, tous les types de biomatériaux ont montré une bonne capacité de biosorption vis-à-vis de la plupart des ions métalliques courants.

#### I.4.1.2.1 Les biosorbants marins

Dans ce type de biosorbants, nous citons les algues marines et les carapaces des crabes.

Les algues sont des biosorbants qui ont acquis une importance considérable ces dernières années. Ce sont des ressources biologiques, disponibles dans de nombreuses parties du monde marin.

Les algues sont des êtres vivants capables de photosynthèse, et dont le cycle de vie se déroule généralement en milieu aquatique. On distingue les algues rouges, vertes et brunes. Ces dernières se trouvent être d'excellents biosorbants (Volesky et al, 2003).

En effet, elles contiennent une substance «alginate», qui est présente sous forme de gel dans leurs parois cellulaires. Aussi, leur structure macroscopique offre une base pour la production de particules biosorbantes (Vieira et Volesky, 2000). Par conséquent, une attention particulière doit être donnée à la sélection des algues pour un processus de biosorption.

Les carapaces de crustacés ont montré aussi une bonne capacité de sorption, des travaux récents ont montré que la chitine et le chitosane extraits des carapaces de manière générale ont d'excellentes capacités d'adsorption (Bailey et al, 1999).

#### I.4.1.3 Aperçu sur les crustacées

Les Crustacés forment un sous-embranchement de l'embranchement des arthropodes, comprenant notamment les écrevisses, les langoustes, les crabes, les anatifes, les cloportes et toutes les autres formes à respiration branchiale, à téguments solides composant une carapace chitineuse. (KHERRAZ, 2006).

Les Crustacés, ce sont des animaux de formes et de tailles différentes, recouverts d'une carapace et vivants :

- Dans la mer : Langouste, homard, crabes, araignée, crevettes pour les plus consommés.
- En eau douce : Ecrevisses.

#### I.4.1.3.1 Les crevettes

Dans notre étude, nous nous intéressons aux crevettes, le corps de la crevette comprend deux parties :

- Le céphalothorax, communément nommé la « tête » : là se trouvent les dents, les organes sensitifs (yeux et antennes) et quatre paires de pattes marcheuses qui lui permettent de se

déplacer sur les fonds sableux ; la première paire de ces pattes se termine par des pinces plus ou moins développées selon les espèces.

- L'abdomen, que l'on appelle habituellement la « queue » : c'est la partie comestible ; il est articulé et muni de deux pattes nageuses. Le tout est recouvert d'une carapace dont la couleur varie selon les espèces.

La crevette fait l'objet d'une pêche intense et industrielle. Elle est tout aussi intensément élevée en aquaculture. Plus de 1500 espèces de crevettes sont recensées et répandues dans les mers tempérées et tropicales. Environ 300 espèces présentent un intérêt économique et environ 100 espèces sont retrouvées dans le secteur de la pêche. (TOUATIA, 2016).

#### I.4.1.3.2 Les différentes espèces de crevette

Le but de notre étude est de valoriser les carapaces de crevettes donc l'identification de l'espèce n'est pas importante néanmoins il faut savoir que les crevettes appartiennent à la superclasse des crustacés, ordre des décapodes. Les décapodes contiennent toutes les espèces comestibles de crustacés (crevettes, homards, langoustes, langoustines, crabes...) (Rafalimanana, 2003).

Le terme de crevette/camaron rassemble différents groupes :

- Les crevettes Caridea qui incluent les crevettes grises (*Crangon crangon*) et les crevettes nordiques (*Pandalus borealis*).
- Les Palaemonidae qui sont soit d'eau de mer comme les crevettes roses (*Palaemon serratus*), soit d'eau douce comme les camarons d'eau douce (*Macrobrachium rosenbergii*).

#### I.4.1.3.3 Les coproduits de crevette

Les co-produits sont définis comme les parties non utilisées et récupérables lors des opérations traditionnelles de production, Pour les crevettes, ils engendrent les têtes, la carapace et la queue. Les co-produits marins constituent 30 à 60% des produits entiers et leur valorisation a attiré depuis plusieurs années l'attention des industriels pour un souci de rentabilité économique et de développement durable. En effet, ces matières renferment de nombreuses molécules valorisables notamment des protéines (Ibrahim et al., 1999 ; Heu et al., 2003), lipides (Dumay et al., 2006), minéraux, vitamines (Heu et al., 2003), ainsi que d'autres composés bioactifs (Kim et al., 2008), bénéfiques à la santé humaine et animale.

#### I.4.1.3.4 Différentes voies de valorisation des coproduits

L'industrie de transformation des crevettes génère chaque année plusieurs tonnes de déchets organiques (coproduits) mises en décharge qui commencent à constituer un problème pour les fabricants d'origine surtout pour les coûts de production (Aubin et al, 2015).

Alors dans un contexte de développement durable l'économie circulaire et la chimie verte encouragent l'exploitation de ces biodéchets soit comme des ressources alternatives pour un avenir mondial durable soit dans l'oxygénation des eaux en favorisant ainsi la vie animale (Garon-Lardiere, 2004).

Les coproduits de crevette peuvent aussi servir à la production de produits de haute valeur marchande. Ces produits dérivés trouvent leur application essentiellement en diététique, nutraceutique, pharmaceutique et en cosmétique (Johnson, 2002). Les principaux produits à haute valeur ajoutée pouvant être engendrés par les coproduits de crevette, ainsi que leur intérêt et leur domaine d'utilisation sont résumés dans le (tableau I.2).

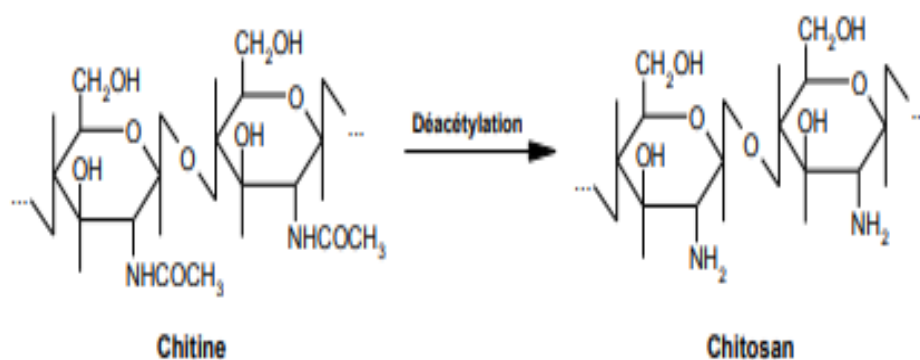
**Tableau I.2.** Principaux produits à haute valeur, intérêts et domaine d'utilisation

<b>Produits</b>	<b>Intérêt</b>	<b>Domaine d'utilisation</b>
Chitine et chitosan	Bioactivité Rétention d'eau Chélation de métaux	Agroalimentaire Nutraceutique Pharmaceutique Cosmétique Agriculture Traitement des eaux
Astaxanthine	Bioactivité Pigmentation	Alimentation animale Alimentation humaine Nutraceutique
Peptides	Bioactivité Digestibilité élevée	Alimentation humaine Alimentation animale Nutraceutique
Substances aromatiques	Aromatisant naturel	Agroalimentaire
Glucosamine	Nutrition	Diététique
Phosphatase alcaline	Enzymatique	Biotechnologie
Eléments minéraux	Nutrition	Agroalimentaire
Huile riche en $\omega 3$ et $\omega 6$	Nutrition Bioactivité	Agroalimentaire Nutraceutique

La richesse des crevettes en chitosan permet leur utilisation pour le traitement des effluents car le chitosane se présente comme une alternative économiquement viable (Namasivayam, 2001) au traitement des effluents par la technique d'adsorption.

#### I.4.1.3.5 Chitine et chitosan

La chitine est le biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose. Elle est formée par des résidus de N-acétyl-D-glucosamine liés par des liaisons  $\beta$ -(1-4) (Figure...). La chitine est un composant structural des exosquelettes de crustacés, mollusques et arthropodes. Elle est aussi rencontrée dans la structure de la membrane cytoplasmique de certains champignons et algues (Di Mario et al., 2008). La chitine constitue environ 14 à 35% des carapaces de crustacés qui contiennent pour le reste des protéines et carbonate de calcium. Les sources de chitine les plus exploitées commercialement sont constituées par les carapaces et les co-produits de crabe, de crevette, de homard, de krill, d'huitre et de calmar (Rasmussen et Morrissey, 2008). La chitine est insoluble dans l'eau. Elle peut être partiellement déacétylée pour donner le chitosan qui se solubilise dans l'eau à pH légèrement acide. La déacétylation de la chitine en chitosan est montrée sur (Figure I.2). Le degré de déacétylation de la chitine dépend de la température et du pH (Weska et al., 2007).



**Figure I.2:** Déacétylation de chitine en chitosan.

Le chitosan possède un degré d'acétylation qui varie de 5 à 30% avec un poids moléculaire entre 100 000 à 1 000 000 Da. Il peut se présenter sous forme amorphe, semi cristalline ou cristalline. Le chitosan peut former des liaisons avec des molécules chargées négativement comme les acides gras, les acides biliaires, les phospholipides, les protéines, les polysaccharides tels que les carraghénanes, les pectines et les alginates et il possède aussi des activités biologiques, notamment des activités antimicrobienne (Du et al., 2009), antiinflammatoire, 3antioxydante antitumorale (Wang et al., 2008), immunomodulatrice anti-ulcère(Rasmussen et Morrissey, 2008) ou encore antihypertensive (Kim et al, 2008). Le degré d'acétylation du chitosan a un rôle crucial dans sa bioactivité : plus il est acétylé, moins il possède une bioactivité (Kim et al., 2008).

Le chitosan est également utilisé pour guérir les maladies rénales, et enfin, ils ont les mêmes propriétés diététiques que les fibres alimentaires solubles d'origine végétale (Rasmussen et Morrissey, 2008). Par conséquent, le chitosan a plusieurs applications commerciales. Dans l'industrie alimentaire, il peut être utilisé comme bioadhésif (Dutta et al., 2009), additif alimentaire (Gibert et Rakshit, 2005). Il est aussi utilisé pour le traitement des eaux (Bhatnagar et Sillanpaa, 2009), dans l'agriculture (Han et al., 2008), comme base cosmétique, dans le secteur pharmaceutique et nutraceutique (Kumar et al., 2004).

Une étude récente a montré leur utilisation en microbiologie pour produire la chitinase et le chitosanase (Wang et al., 2006 ; Wang et al., 2008). Pour la production industrielle, la chitine est extraite des co-produits de crustacés par traitement avec de l'acide et de la base pour déminéraliser et déprotéiniser les carapaces. La poudre de chitine obtenue est ensuite traitée avec une solution alcaline pour provoquer la déacétylation et produire du chitosan. Annuellement, 80 000 tonnes de chitine sont produites industriellement à partir des coproduits de crustacés.

# Matériel & méthodes

## II. Matériel et méthodes

### II.1 Présentation de bioadsorbant

Notre étude s'intéresse aux carapaces de crevettes, ces dernières nous furent fournies les mois de Mars et Juin par les marins- pêcheurs de la pêcherie d'Alger qui se trouve au niveau de la commune d'EL Casbah et une autre poissonnerie qui se trouve à Tipaza au niveau de la commune d'Ain Tagourait.

Une fois les crevettes décortiquées, les carapaces ont été transportées dans des glacières au laboratoire.



**Figure II.1:** Les crevettes de la pêcherie d'Alger



**Figure II.2:** Les crevettes de la poissonnerie d'Ain Tagourait

### II.2 Prétraitement de biosorbant

La préparation de biosorbant est une étape importante qui précède les tests de biosorption.

#### II.2.1 Lavage et séchage

Les carapaces ont été nettoyées et lavées à l'eau du robinet puis à l'eau désionisée. Cette opération a pour but d'éliminer toutes les impuretés éventuelles pouvant interférer le phénomène de biosorption.

Une fois la phase de lavage achevée, la biomasse est égouttée à travers un tissu poreux, en appliquant une pression manuelle.

Il existe de nombreux procédés de séchage : le séchage à l'air ambiant (Azam et al., 1989), le séchage à l'aie chaud (Sufia et al.,2009), le séchage sous vide (Jaeyoung et al., 2009) et le séchage par lyophilisation (Volesky, 1994). Dans notre travail, le séchage par lyophilisation a été choisi. Les carapaces de crevettes sont tout d'abord séchées à l'air libre sur un plateau puis par

lyophilisateur de marque CHRIST Beta 1-8 qui se trouve au niveau du laboratoire de chimie au sein de la station marine et laboratoire de recherche de l'ENSSMAL à Sidi Fredj (figure II.3) pendant 48h. Ce type de séchage ne modifie pas la structure de biosorbant. La figure II.4 représente la carapace de crevette séchée.



**Figure II.3:** La lyophilisation des carapaces

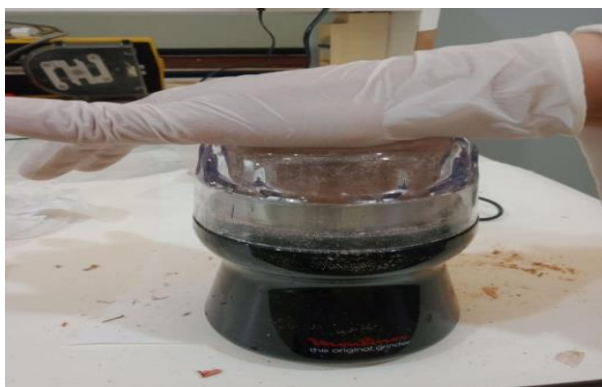


**Figure II.4 :** Les carapaces lyophilisées

### II.2.2 broyage et tamisage

Après le séchage vient l'étape de broyage et tamisage. Ces deux étapes de traitement permettent de travailler sur une structure homogène.

La biomasse subit d'abord un broyage mécanique à l'aide d'un broyeur Moulinex pour biote puis un tamisage afin de choisir la fraction granulométrique fine dont le diamètre choisi est inférieur à 2 micromètres (figure II.5). Cette dernière est conservée dans des flacons fermés à l'abri de l'humidité. Une quantité de 200 g de bioadsorbant séché, tamisé et sélectionné est conservé pour la suite de notre étude. (Figure II.6)



**Figure II.5 :** Broyage des carapaces lyophilisées



**Figure II.6:** Poudre des carapaces après tamisage

### II.3 La caractérisation de biosorbant

Plusieurs techniques ont été utilisées pour une bonne caractérisation du biosorbant, en particulier pour la détermination des sites actifs de la biomasse impliquée. Une courte description de chacune de ces techniques est donnée ci-après ainsi que les conditions d'utilisation.

Ces techniques peuvent-être simples comme la mesure du pH et le taux d'humidité, ou plus sophistiquées comme les techniques d'analyse spectroscopique, à savoir, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrométrie de fluorescence X et la microscopie électronique à balayage (MEB).

#### II.3.1 Technique de caractérisation physicochimique

##### II.3.1.1 Détermination du pH de la carapace

Pour estimer le pH de la carapace de crevette, nous avons appliqué la méthode normalisée AFNOR (n° NF T 90-008), utilisée pour la mesure du pH des sols, appliquée par plusieurs auteurs pour les boues et les biomasses.

Une masse de 2 g de poudre est mise à macérer dans 1000 ml d'eau distillée et agiter à une vitesse de 250 tr/min, pendant 90min. La valeur du pH est déterminée par la lecture directe du surnageant à l'aide d'un pH-mètre de marque HI 2211 pH/ORP Meter de Hanna Instruments.

##### II.3.1.2 Détermination de taux d'humidité

La teneur en eau de la carapace est déterminée, selon la norme AFNOR (NF-ISO712, 2010). La méthode consiste à mettre une masse de 5 g en un étuvage à 105 °C pendant 24h.

La perte de masse est équivalente à la quantité d'eau présente dans la carapace. L'humidité notée H% est donnée par

$$H\% = \left( \frac{m_0 - m_1}{m_0} \right) \times 100 \quad \text{[II.8]}$$

Avec :

$m_0$  : la masse des carapaces avant le séchage à 105 °C

$m_1$  : la masse des carapaces après le séchage à 105 °C

## II.3.2 Autres techniques de caractérisation

## II.3.2.1 La spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence des rayons X à dispersion de longueurs d'ondes (ED-XRF) est une technique d'analyse multi-élémentaire non destructive permettant d'identifier et de déterminer avec précision la composition chimique globale d'un échantillon. Son domaine d'analyse s'étend du bore (N=5) à l'uranium (N=92), à des concentrations atteignant quelques ppm à 100%. Elle présente les avantages de la simplicité de la préparation des échantillons, la rapidité des analyses, et surtout une bonne reproductibilité.

Cette technique est basée sur le principe (Annexe03) suivant : l'échantillon à analyser est bombardé par un faisceau de rayons X (primaires) qui excite chaque atome des différents constituants, ce qui se traduit par un arrachement d'électrons au cœur des atomes (près du noyau). L'atome se retrouve ainsi ionisé. Un électron d'une couche périphérique va venir combler la place de l'électron ionisé. Cet électron dit électron secondaire va perdre de l'énergie, sous la forme de photon (rayons X), ayant une énergie qui lui est propre, et donc caractéristique. C'est cet effet photoélectrique, qui conduit au phénomène de "fluorescence". L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique (Valérie, 2014).



**Figure II.7:** Chambre de ED-XRF



**Figure II.8:** Capsule contenant l'échantillon à analyser

## II.3.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

- **La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie Infrarouge (FTIR) est une technique simple et rapide qui permet la détermination de la présence des groupes fonctionnels. Elle se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes (Vazquez et al., 2008). Le principe de l'IRTF repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule (Annexe 04). Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques (Gueye.,2016).

1 mg d'échantillon de poudre de crevette est mélangé finement avec 100mg de Kbr (bromure de potassium) dans un mortier en pierre d'agate avec un pilon, ce mélange poudreux est comprimé avec une pression de 8 tonnes pendant 5 minutes afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer. La pastille est ensuite passée sur le détecteur de l'IRTF de type (Nicolet 380 FT-IR.)



**Figure II.9:** Compression et formation de la pastille

- **La spectroscopie Infra Rouge en mode réflexion totale atténuée (ATR).**

La réflexion totale atténuée (ATR) est une technique d'échantillonnage utilisée parallèlement à la spectroscopie infrarouge traditionnelle, qui permet en fin de compte de qualifier et de mettre en évidence les groupements chimiques des échantillons pour qu'ils soient observés directement à l'état solide ou liquide, sans préparation supplémentaire.

Cette technique élargit le champ d'application de la spectroscopie FT-IR en augmentant la nature des échantillons à analyser. Elle permet d'étudier les échantillons à analyser par la méthode FTIR à transmission/absorption, comme les échantillons opaques ou fortement dispersifs. Ce système permet une multi réflexion à l'interface cristal/échantillon dans le but d'augmenter le signal à la détection (Bourahla, 2018).

Après avoir nettoyé le port-échantillon avec de l'éthanol pour éliminer toute source de contamination, l'échantillon est déposé sur un cristal de réflexion et l'analyse est réalisée dans un domaine spectral compris entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $600\text{ cm}^{-1}$ . L'analyse a été réalisée au CRTSE avec un équipement de marque Thermo Nicolet muni du logiciel OMNIC.



**Figure II.10:** Spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée ATR

### II.3.2.3 *Microscopie Electronique à Balayage*

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon (Medjani ,2018).

La microscopie électronique à balayage utilise un faisceau électronique, et permet d'obtenir des images d'un objet de quelques dizaines de nanomètres (Annexe 05). Cette technique consiste en l'analyse des électrons secondaires et rétrodiffusés issus du bombardement

de l'échantillon par un canon à électrons. Les électrons secondaires et rétrodiffusés viennent de la couche superficielle de l'échantillon. Ils ont de faibles énergies et nécessitent donc d'être amplifiés avant de pouvoir être visualisés. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux.

Les biosorbants ont été observés au microscope électronique à balayage pour voir plus précisément leurs morphologies. En combinant, l'analyse MEB à celle de l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX), le MEB peut apporter une précieuse contribution dans la détermination de la répartition des différents éléments chimiques à la surface de l'échantillon. (Medjani ,2018).

Une petite quantité de la poudre de crevette est déposée sur porte-objet métallique porte-objet et fixée sur ce support à l'aide d'une colle conductrice. Ce support est introduit dans la chambre du MEB, l'observation est faite par un grossissement de 4000. Cette analyse est réalisée à l'aide d'un microscope électronique balayage au Département de Spectrométrie du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger. L'équipement utilisé est un microscope électronique de marque Philips ESEM XL 30 FEG.



**Figure II.11:** Chambre de MEB

### II.3.2.4 *Mesure de surface spécifique (BET)*

La méthode la plus connue pour mesurer l'aire de surface des solides est la méthode BET développée par Brunauer, Emmett et Teller en 1938. Elle reflète la morphologie et donc la complexité de la surface (Brunauer et al., 1938).

Cette méthode consiste à déterminer la surface spécifique d'une poudre par adsorption physique d'un gaz (adsorbat) sur la surface du solide, à basse température. Le gaz adsorbant peut-être l'azote ou le krypton, introduit avec un gaz vecteur (l'hélium).

Les mesures sont effectuées au centre de recherche nucléaire CRND à Draria, à l'aide d'un appareil automatique ASAP 2010 par construction de l'isotherme en points. L'échantillon est soumis au préalable à une désorption à pression réduite ( $P < 10^{-4}$  bar).

## II.4 Etude paramétrique de l'adsorption

### II.4.1 Préparation des solutions

Pour réaliser les tests de sorption du césium et du plomb séparément, deux solutions aqueuses de nitrate de césium et de nitrate du plomb, ont été utilisés dans nos expériences à 1 g/L (1000 ppm) et à 0.5 g/L (500 ppm) respectivement. Elles ont été préparées à partir du nitrate de césium hexahydraté ( $\text{Cs}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), de pureté 99% et du nitrate plomb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) de pureté 99%, dissous dans de l'eau désionisée.

### II.4.2 Optimisation des conditions de la biosorption

Des essais d'adsorption en mode discontinu (batch) sont effectués afin de voir l'effet de la variation de certains paramètres opératoires à savoir le pH, la concentration, la température et le temps de contact sur l'adsorption des Cs ou Pb par les carapaces de crevettes.

Les différentes expériences sont effectuées dans des flacons fermés de 50 ml de capacité où nous introduisons le biosorbant. A chaque flacon, nous ajoutons un volume de la solution de nitrate de césium synthétique/ de nitrate de plomb synthétique.

Le mélange est soumis à une agitation à l'aide d'un agitateur à la température ambiante. Les deux phases sont séparées par filtration. Les filtrats obtenus sont analysés par spectrophotométrie de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (ED-XRF).

Le calcul du rendement d'adsorption de l'adsorbat est donné par la formule suivante :

$$\% \text{ d'adsorption} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{[II.9]}$$

$C_0$  et  $C_f$  représentent les concentrations initiales et finales en l'adsorbat (mg/L) dans les solutions.

La capacité d'adsorption  $Q_e$  est calculée à partir de l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad [\text{II.10}]$$

Où  $C_e$  est la concentration de l'adsorbat à l'équilibre mg/L,  $V$  est le volume de la solution (ml),  $m$  est la masse de l'adsorbant (g).

#### II.4.3 Effet du pH sur l'adsorption de l'adsorption

Le paramètre le plus important qui influe sur le processus d'adsorption est le pH. Afin d'évaluer l'influence de ce dernier sur l'adsorption, nous avons fait varier le pH de 4 à 10 ; ce dernier est ajusté avec de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  et l'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  (0.1N).

Les autres paramètres étaient maintenus constants tels que la température, le rapport Solide/Liquide qui est égal à (1g/30ml), le temps de contact fixé à 90 minutes, la concentration en césium et plomb est à 1 g/L (1000 ppm) et à 0.5 g/L (500 ppm) respectivement.

#### II.4.4 Effet de la concentration initiale

Pour étudier l'influence de la concentration sur l'adsorption, nous avons choisi, pour le césium les concentrations 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3 et 1 g/L, et 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 et 0.05 g/L, pour le plomb respectivement. Les autres paramètres sont maintenus constants tels que la température, le rapport Solide /Liquide qui est égal à (1g/30ml), le temps de contact fixé à 90 heures, le pH à 5.

#### II.4.5 Effet de la température sur l'adsorption

Afin de voir l'influence de la variation de la température de l'adsorption de césium et de plomb sur les carapaces, des expériences ont été réalisées en variant la température entre 25°C et 80°C alors que les autres paramètres d'adsorption étaient maintenus constants : pour le Plomb (pH=5 et une concentration de 0.05 g/L pour chaque solution fille (cette concentration est égale à celle de la solution mère) et pour le Césium (PH=5 et une concentration de 0.3g/L pour chaque solution fille).

#### II.4.6 Effet du temps de contact sur l'adsorption

La cinétique d'adsorption de césium ou de plomb sur les carapaces a été étudiée à la température  $T=40^{\circ}\text{C}$  et à un pH égal à 5. Chaque solution doit être agitée pendant 30 min, 60min, 90 min, 120 min, 180min et 5 h.

#### II.5 Etude compétitive

Après le choix des paramètres optimums de l'adsorption des deux éléments Cs et Pb étudiés séparément précédemment. Et dans le but de déterminer l'affinité de notre adsorbant vis-à-vis ces deux éléments, nous avons mélangé les deux solutions, 30 ml de chacune, dans une fiole de 100 ml avec 2 g de la poudre de carapace et ce dans les conditions optimums de chaque élément (pH=5,  $[\text{Cs}]=0.3\text{g/L}$ ,  $T=40^{\circ}\text{C}$  et  $t=30$  min pour le césium / pH=5,  $[\text{Pb}]=0.05\text{g/L}$ ,  $T=40^{\circ}\text{C}$  et  $t=30$  min), en maintenant une agitation moyenne (250 tr/min). Une fois l'agitation terminée, la solution est filtrée, le filtrat à son tour est mesuré par EDXRF.

Résultats

&

Discussion

### III. Résultats et discussion

#### III.1 Caractérisation de l'échantillon

##### III.1.1 Technique de caractérisation physicochimique

##### III.1.1.1 Le pH de biosorbant

La valeur initiale de la suspension mesurée est de 8.89 à 90min. Cette valeur augmente et se stabilise au bout de 120 min à 7.86, ce qui indique un caractère basique, cela est dû à la forte présence des ions hydroxydes issus des fonctions chimiques présentes dans les carapaces.

##### III.1.1.2 Le taux d'humidité de biosorbant

Le taux d'humidité de la biomasse est de 33.12%. Ce résultat montre que la biomasse étudiée est hygroscopique.

#### III.1.2 Autres techniques de caractérisation

##### III.1.2.1 La spectrométrie de fluorescence X

L'analyse par ED-XRF a donné les résultats suivants :

<b>Tableau III.1 Les concentration en Pb et en Cs des carapaces lyophilisées déterminées par ED-XRF</b>		
<b>L'échantillon</b>	<b>Concentration en Pb (g/kg)</b>	<b>Concentration en Cs (g/kg)</b>
<b>Carapaces lyophilisées</b>	0.001981	0.000676

Nous pouvons remarquer que les concentrations de Cs et de Pb contenues dans la poudre des carapaces sont faibles. Donc, nos échantillons ont été peut-être pêchés dans des zones non contaminées ni par le Pb ni par le Cs ou alors en surface et non pas dans les profondeurs car la concentration des métaux lourds accumulés dans les crustacés est inversement proportionnelle à la profondeur. Cela s'explique par le fait que la nourriture est abondante à la surface de l'eau, et cette abondance de nourriture stimule le phénomène de mue, les crevettes perdent ainsi leurs exosquelettes et donc il n'y a pas de temps pour une accumulation des métaux sur les carapaces (KAREN A et al.2002).

III.1.2.2 La spectroscopie Infra Rouge FTIR et en mode réflexion totale atténuée (ATR)

Les trois constituants majoritaires de la carapace des crustacés, chitine, protéines et  $\text{CaCO}_3$ , forment un réseau dense. Tous ces constituants sont à l'origine des groupements fonctionnels qui sont susceptibles d'interagir avec le milieu extérieur. Tout d'abord, il y a lieu de préciser qu'un spectre FTIR fait via un accessoire Transmittance ou via un accessoire ATR donne les mêmes informations à savoir les bandes de vibrations des liaisons qui sont sensibles à l'infrarouge.

Le spectre ATR de la poudre des carapaces, est représenté par la figure (fig. III.2).

L'analyse des bandes d'absorption montre que la biomasse présente les fonctions chimiques.

La bande 870 correspond à la vibration d'élongation de  $\text{CO}_3$ .

Les bandes de vibrations des liaisons NH autour de 3450 sont confondues dans la grande bande d'absorption de la liaison OH (vibration d'élongation entre 3660 et 3030).

A 2900 et 2800 c'est les vibrations d'élongations de la liaison CH, leur vibration de déformation apparaît autour de 1400 à 1300.

A 2900 et 2800 c'est les vibrations d'élongations de la liaison CH, leur vibration de déformation apparaît autour de 1400 à 1300, autour de 1600 une bande importante ou l'on note l'apparition de pics à l'intérieur de cette bande. L'idéal est de faire une déconvolution pour séparer les différents pics mais la difficulté réside dans la confirmation de l'exactitude de chaque pic.

La bande de 1600 correspond à la vibration de : la liaison CO du  $\text{CO}_3$ , à la vibration de NH II et NH I.

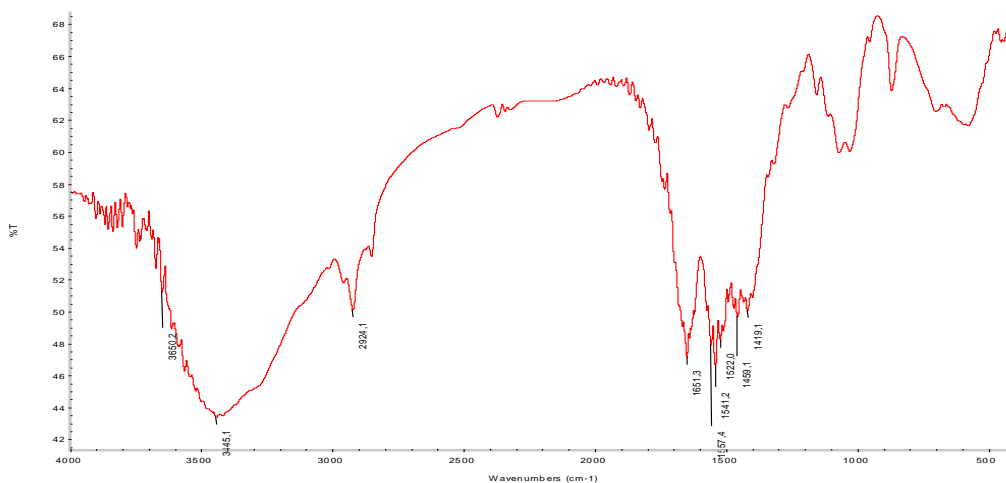
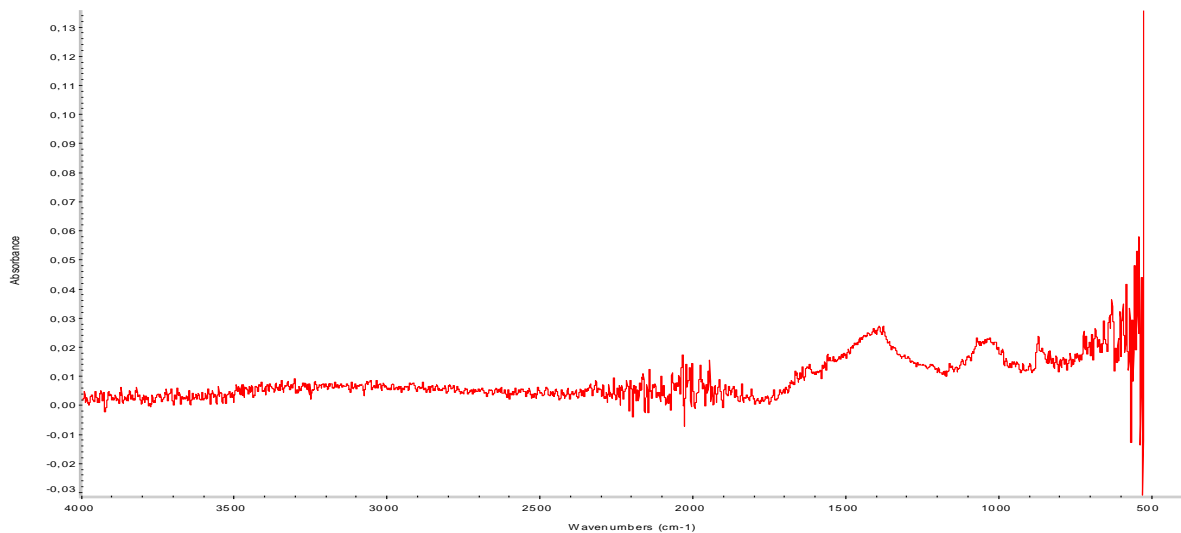


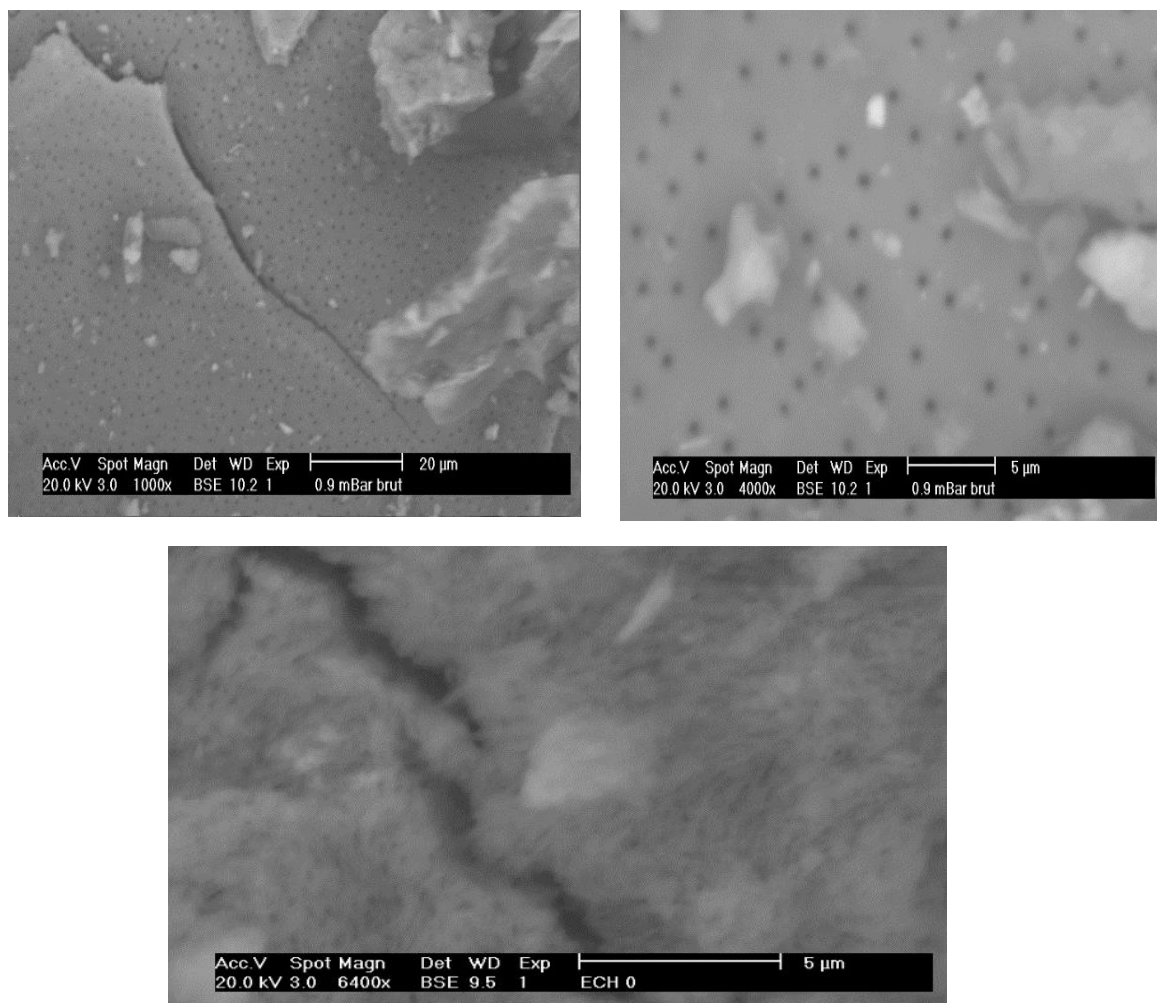
Figure III.1 : FTIR de la poudre des carapaces



**Figure III.2 :** ATR de la poudre des carapaces

*III.1.2.3 La microscopie électronique à balayage (MEB)*

Cette technique de caractérisation nous permet de voir la morphologie de la surface de notre biosorbant. L'observation de la biomasse au microscope électronique à balayage a permis d'obtenir les micrographies suivantes à différents grossissements (figure III.2).



**Figure III.3 :** Images en MEB de la poudre des carapaces de crevette

Les photographies représentent la morphologie de la carapace lyophilisée, elles montrent la présence de « trous » sur la surface qui correspondent aux pores présents sur la surface de la poudre.

Les microfibrilles et les plans sont stabilisés par des liaisons hydrogènes ou covalentes (PILLAI et al. 2009).

#### III.1.2.4 La mesure de la surface spécifique par BET

L'adsorption d'azote a permis d'évaluer la surface spécifique de la poudre des carapaces de crevettes (tableau III.2).

<b>Tableau III.2 : Résultat de la surface spécifique par la méthode BET</b>	
<b>Bioadsorbant</b>	<b>Surface spécifique BET (m<sup>2</sup>/g)</b>
Poudre de carapaces des crevettes	2,318

Nous constatons que les carapaces de crevettes possèdent une microporosité rudimentaire.

#### III.1.3 Etude de l'effet de certains paramètres sur l'adsorption

##### III.1.3.1 L'effet de pH

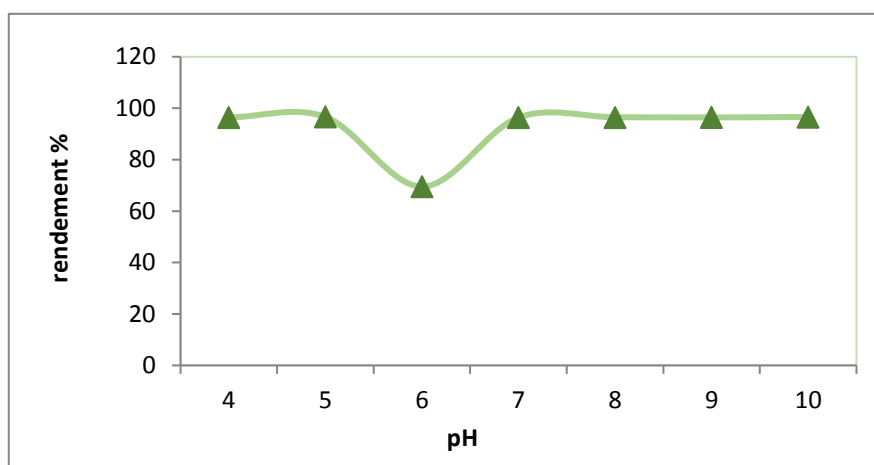
##### III.1.3.1.1 L'effet de pH sur l'adsorption de Cs

Le pH de la solution est un facteur pouvant affecter de façon importante la biosorption. En effet, la valeur du pH peut d'une part modifier la spéciation du métal à adsorber, mais également les propriétés d'adsorption. Dans le cas du césium, la valeur du pH de la solution possède peu d'influence sur sa spéciation et, entre les valeurs de pH 0 et 9, la forme majoritaire du césium en solution est la forme Cs<sup>+</sup> (SHEHA,2012).

L'effet du pH sur la biosorption du césium par la carapace de crevette a été étudié au cours d'une adsorption sous agitation. Dans ce domaine de pH, le césium chargé positivement va être adsorbé par attractions électrostatiques ce qui favorise l'adsorption des ions Cs<sup>+</sup>.

Les résultats de cette étude indiquent que la biosorption n'est pas significativement affectée par le changement du pH. Même si on remarque une diminution importante de rendement de 69.51 % à pH = 6, cela est peut-être dû à une erreur lors de l'analyse, puisque le reste des valeurs sont pratiquement proches avec un maximum d'adsorption 96.61 % à pH =5.

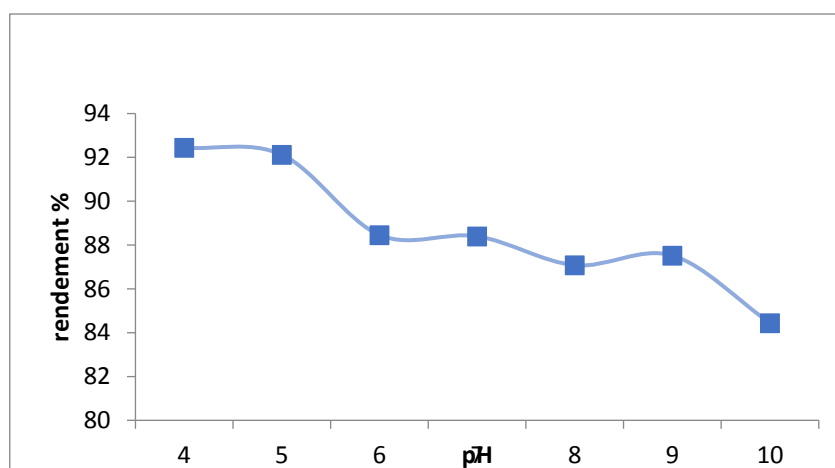
La figure III.4, illustre la variation de la quantité adsorbée en césium en fonction du pH.



**Figure III.4 :** Rendements de l'adsorption de Cs en fonction de pH

#### III.1.3.1.2 L'effet de pH sur l'adsorption de Pb

Les résultats de la figure III.5 représente l'effet du pH sur l'adsorption du plomb. En milieu acide pH=4 et pH=5 La capacité d'adsorption augmente et atteint un maximum 92.44 % à pH=5. C'est la raison pour laquelle la valeur optimale du pH a été fixée à 5 pour toute autre expérience. En milieu alcalin, la diminution de l'adsorption du plomb a pour origine la neutralisation des sites acides présents dans le support et la précipitation du plomb. (NIU et al.,1993).

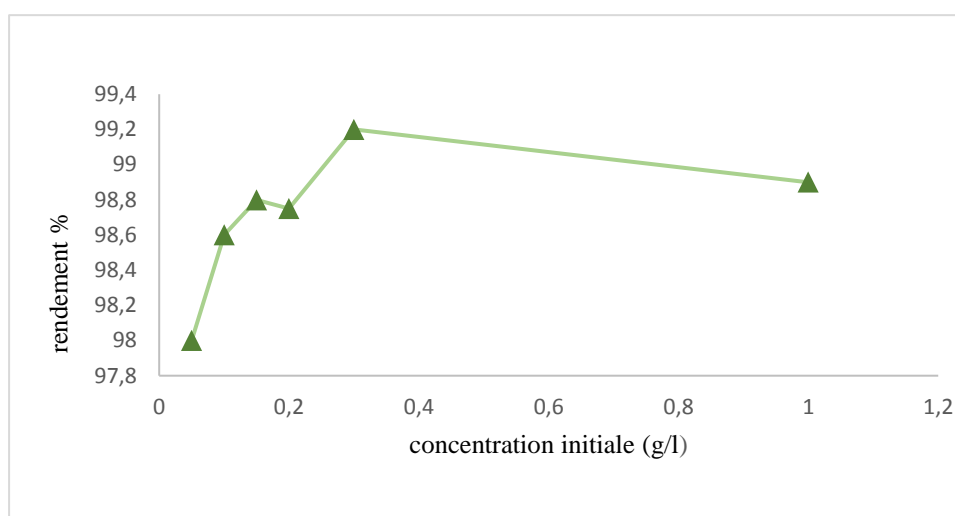


**Figure III.5 :** Rendements de l'adsorption de Pb en fonction de pH

III.1.3.2 Effet de la concentration

III.1.3.2.1 Effet de la concentration sur l'adsorption de Cs

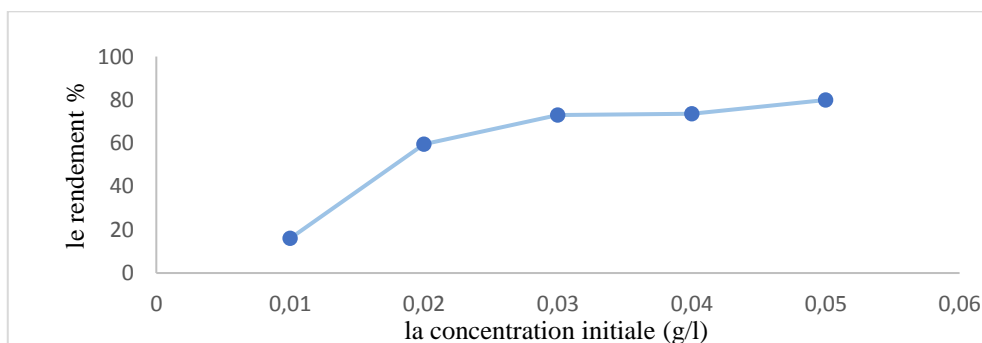
La capacité d'adsorption de césium diminue avec l'augmentation de la concentration (figure III.6). Cela s'explique par le fait qu'à faible concentration en césium le rapport entre les molécules de la solution et la surface disponible est faible, et la fraction adsorbée devient indépendante de la concentration initiale. Pour les concentrations initiales en césium très élevées, les sites disponibles pour la sorption deviennent insuffisants comparés au nombre de molécules à adsorber, ce qu'on appelle le phénomène de saturation.



**Figure III.6 :** Rendement de l'adsorption de Cs en fonction de la concentration initiale

III.1.3.2.2 Effet de la concentration sur l'adsorption de Pb

Les résultats (figure III.7) de rendement d'adsorption de Pb en fonction de la concentration initiale montrent que le rendement d'adsorption du plomb augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du plomb. Au-delà d'une concentration de 0.03g/L nous observons une stabilisation dû à la saturation des sites actifs d'adsorption. (AARFANE et al.2014).



**Figure III.7 :** Rendement de l'adsorption de Pb en fonction de la concentration initiale

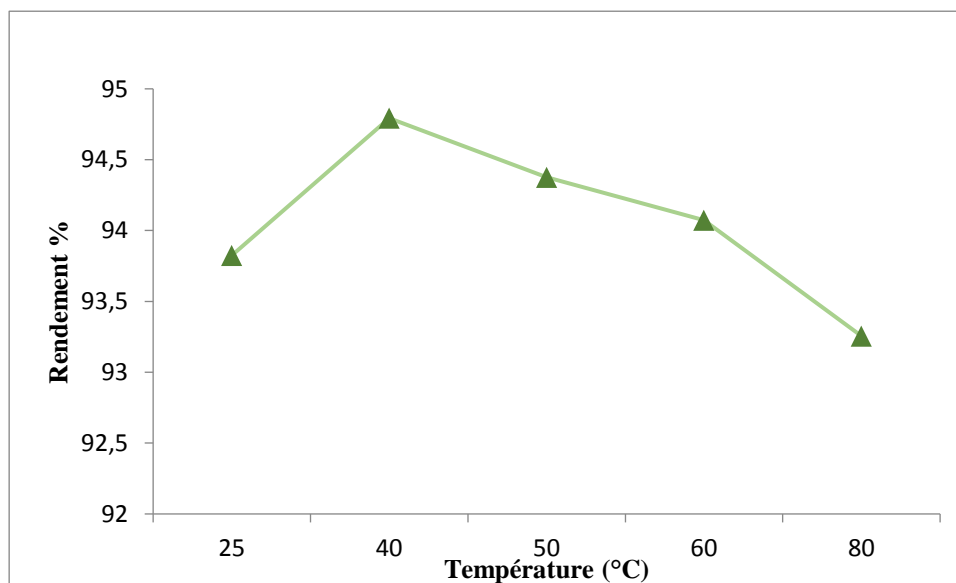
### III.1.3.3 Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée dans l'intervalle 25 - 80 °C. Les essais ont été réalisés sur des mélanges à la concentration de 0.3 g/l pour les solutions de Cs et de 0.05 g·L<sup>-1</sup> pour les solutions de Pb au pH optimale de 5. Ces mélanges sont maintenus à des agitations constantes de 250 tr/min, pendant une durée de 90 minutes. Les concentrations ont été déterminées par l'ED-XRF.

#### III.1.3.3.1 Effet de la température sur l'adsorption de Cs

La température joue un rôle important sur le phénomène de biosorption, de ce fait, nous avons cherché à évaluer son effet sur l'adsorption du césium par les carapaces de crevettes.

Les résultats obtenus représentés sur la figure (III.9) indiquent d'une part une augmentation de rendement de l'adsorption de 93.82% mg/l à 94.79% mg/l lorsque la température passe de 25 à 40 °C. D'autre part lorsque la température dépasse 40 °C, nous observons une diminution de rendement d'adsorption, cette diminution peut être expliquée par le fait que le processus de biosorption du césium par les carapaces est exothermique et s'accompagne donc d'une libération de chaleur, comme c'est le cas pour la majorité des processus d'adsorption. (DE ROME L.,2004)



**Figure III.8 :** Rendement de l'adsorption de Cs en fonction de la température

III.1.3.3.2 Effet de la température sur l'adsorption de Pb

Les résultats obtenus (figure III.10) montrent l'influence de la température sur le rendement d'adsorption de Pb sur l'adsorbant.

À partir de la figure, nous remarquons que le rendement diminue avec l'augmentation de la température donc l'élévation de la température défavorise le déroulement d'adsorption.

La diminution de la capacité d'adsorption du Pb avec la température laisse supposer que la réaction de surface est exothermique. (Bayramoglu et al.,2006).

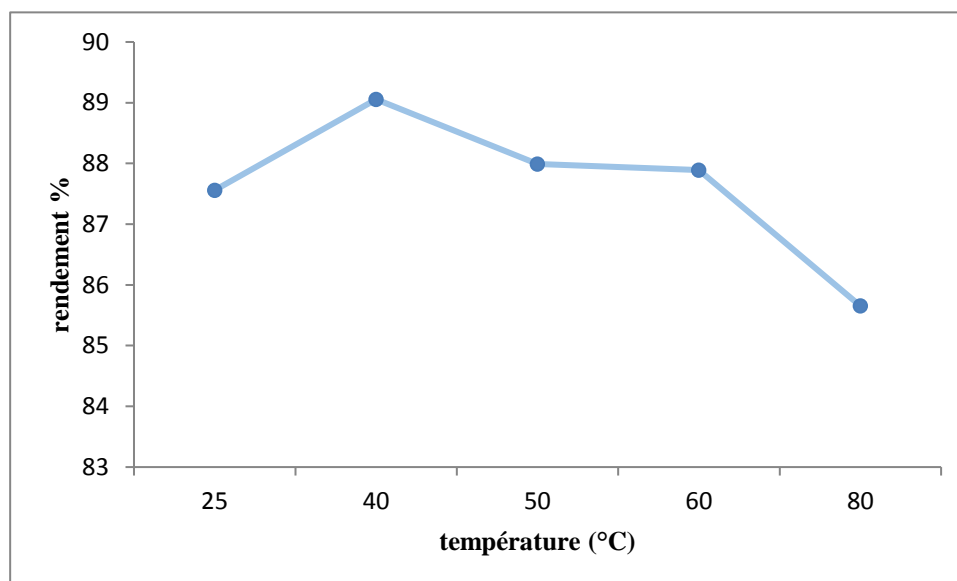


Figure III.9 : Rendement de l'adsorption de Pb en fonction de la température

III.1.3.4 Effet de temps de contact

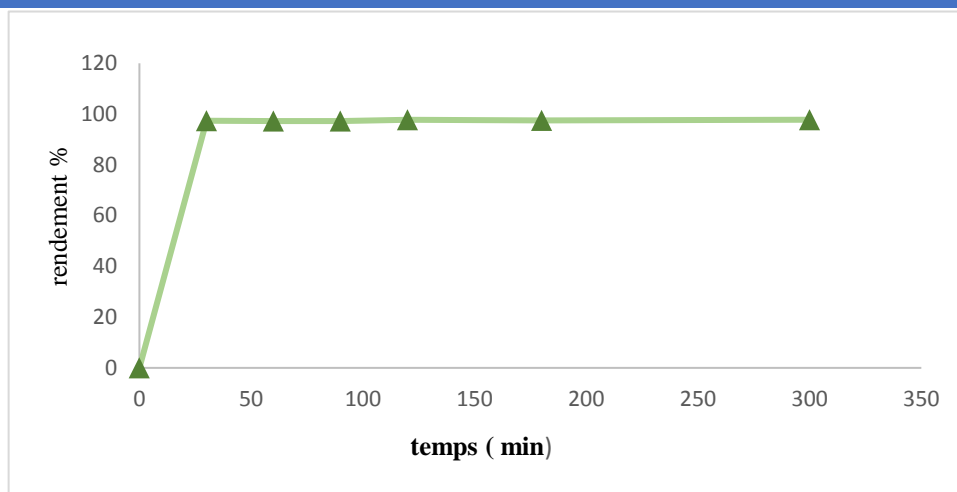
III.1.3.4.1 Effet du temps de contact sur l'adsorption de césium

L'effet du temps de contact sur l'adsorption de césium a été étudié aussi. Les résultats sont illustrés sur la figure ci-dessous (figure III.11).

La cinétique d'adsorption de césium est constituée de deux phases : une première phase rapide et une deuxième phase lente (BAYRAMOGLU et al.2006).

Dans la première phase, le rendement augmente rapidement jusqu'à 97% ce qui peut être expliqué par le nombre des sites actifs libres disponibles sur la surface de l'adsorbant.

Et dans la deuxième phase, l'adsorption devient plus lente après la saturation de la majorité des sites par les ions de césium.

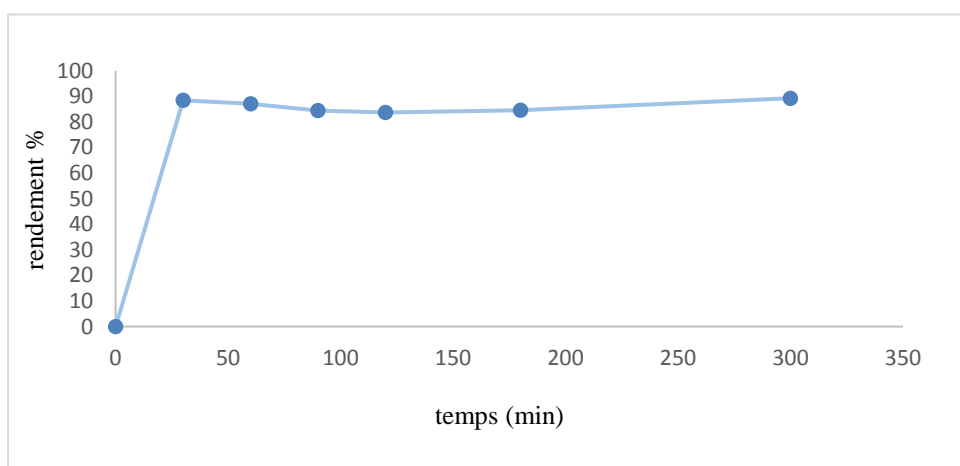


**Figure III.10 :** Rendement de l'adsorption de césium en fonction de temps

#### III.1.3.4.2 Effet du temps de contact sur l'adsorption de plomb

A partir des résultats (figure III.12) de rendement de l'adsorption de Pb en fonction de temps, nous remarquons qu'au bout de quelques dizaines de minutes le rendement augmente rapidement jusqu'à 88% ensuite il se stabilise, la courbe obtenue a la même allure caractérisée par une première phase de biosorption rapide dès les premières minutes de contact solution-biosorbant, suivie d'une deuxième phase de stabilisation.

Cela peut être aussi expliqué par l'abondance des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant ce qui favorise la fixation des ions de plomb, puis après 30 min les sites d'adsorption se saturent (DBIK et al.2014) ce qui explique l'équilibre atteint par la suite.



**Figure III.11 :** Rendement de l'adsorption de Pb en fonction de temps

III.1.4 Etude compétitive

L'analyse sur l'ED-XRF a donné les résultats suivants :

Tableau III.3 : Résultats des rendements de la sélectivité	
Rendement d'adsorption de Pb (%)	Rendement d'adsorption de Cs (%)
89.14	98.54

Nous constatons que le rendement d'adsorption de Cs est plus important que le rendement d'adsorption de Pb.

Notre adsorbant a donc une affinité que ce soit pour le Cs ou pour le Pb mais son affinité pour l'adsorption de Cs est meilleure avec un rendement plus élevé 98.54 % > 89.14.

III.1.5 La cinétique d'adsorption

III.1.5.1 Pseudo premier et second ordre

Pour examiner le mécanisme dirigeant le processus de l'adsorption des ions de césium et de plomb séparément sur les carapaces de crevettes et déterminer l'ordre de la réaction, deux modèles cinétiques ont été utilisés ; pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre (figure III.13) pour le césium et (figure III.13) pour le plomb.

III.1.5.1.1 Pour le césium

- Pseudo premier ordre

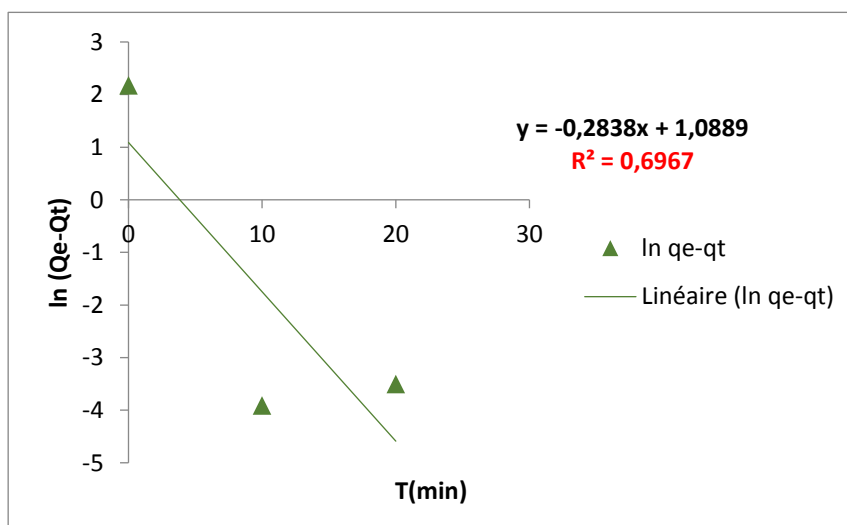


Figure III.12: Modèle de pseudo premier ordre de l'adsorption de césium

- Pseudo second ordre

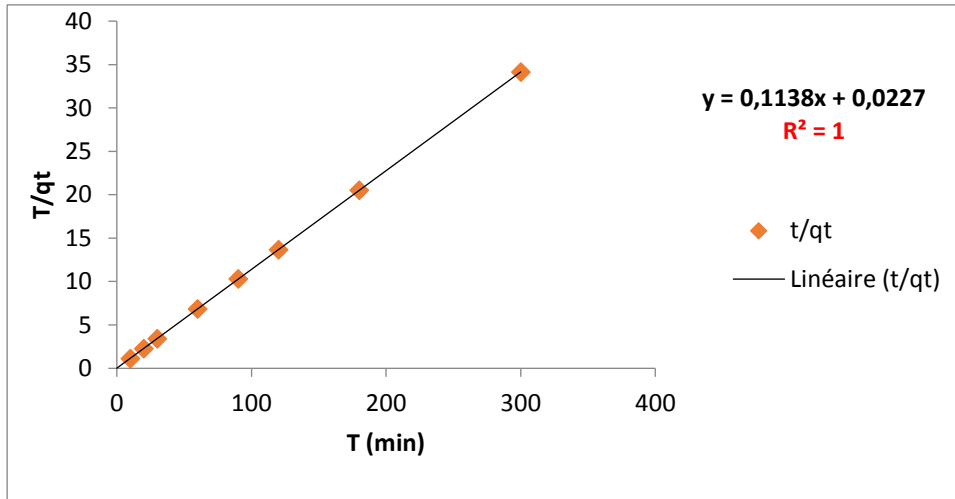


Figure III.13 : Modèle de pseudo second ordre de l'adsorption de césium

III.1.5.1.2 Pour le plomb

- Pseudo premier ordre

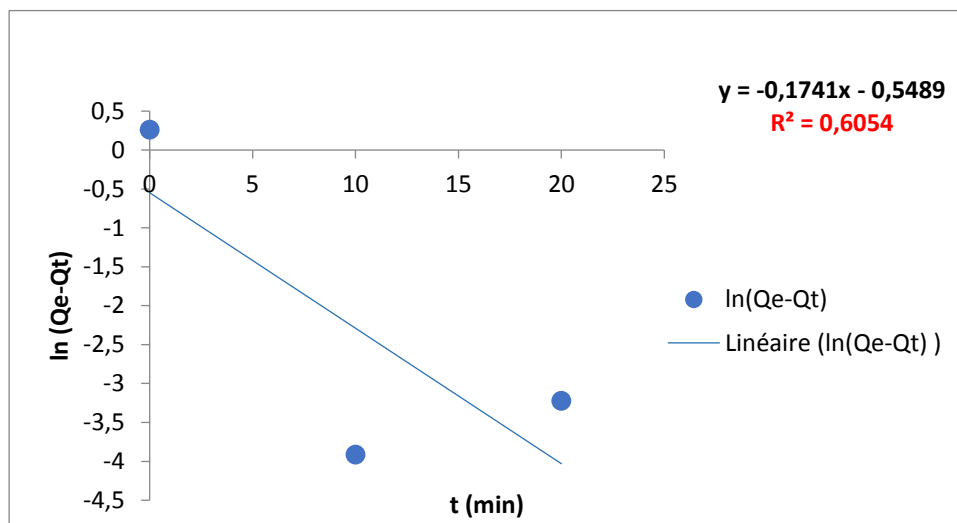


Figure III.14 : Modèle de pseudo premier ordre de l'adsorption de plomb

• Pseudo second ordre

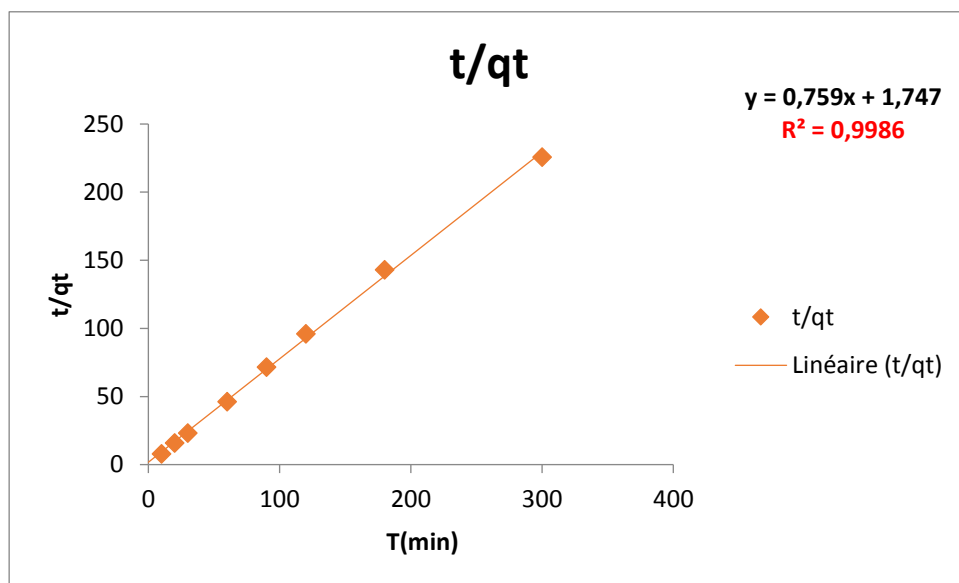


Figure III.15 : Modèle de pseudo second ordre de l’adsorption de plomb

Les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre de l’adsorption de Cs<sup>+</sup> et de Pb<sup>2+</sup> sont déterminées à l’aide des figures ci-dessus.

Tableau III.4 : Les constants de vitesse de pseudo premier et second ordre de l’adsorption de césium et de plomb						
Adsorbats	Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre		
	Qe (mg/g)	K1ads (min-1)	R <sup>2</sup>	Qe (mg/g)	K2ads (g/ mg min)	R <sup>2</sup>
Cs <sup>+</sup>	2.97	0.65	0.69	8.78	0.57	1
Pb <sup>2+</sup>	1.73	0.40	0.60	1.31	0.32	0.99

D’après ces résultats, il ressort que le modèle le plus adéquat dans ces conditions pour l’adsorption est le pseudo-deuxième ordre.

III.1.5.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour modéliser les données de la biosorption de césium et de plomb séparément, par le biosorbant, nous avons utilisé respectivement deux modèles, de Langmuir (type 1) et de Freundlich.

III.1.5.2.1 Modélisation des isothermes d'adsorption pour le césium

III.1.5.2.1.1 Modèle de Langmuir

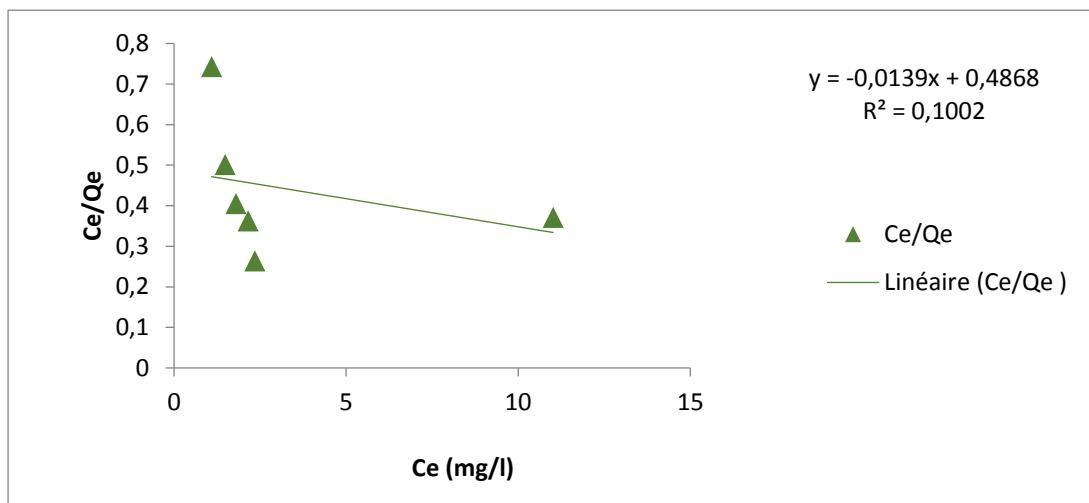


Figure III.16 : Modèle de Langmuir pour l'adsorption de césium

III.1.5.2.1.2 Modèle de Freundlich

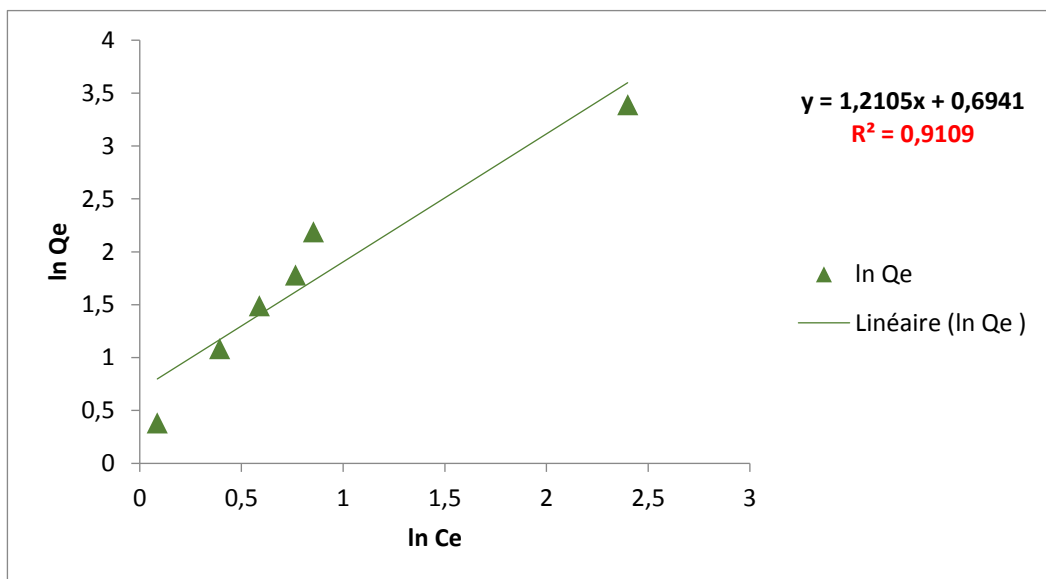


Figure III.17 : Modèle de Freundlich pour l'adsorption de césium

III.1.5.2.2 Modélisation des isothermes d'adsorption pour le plomb

III.1.5.2.2.1 Modèle de Langmuir

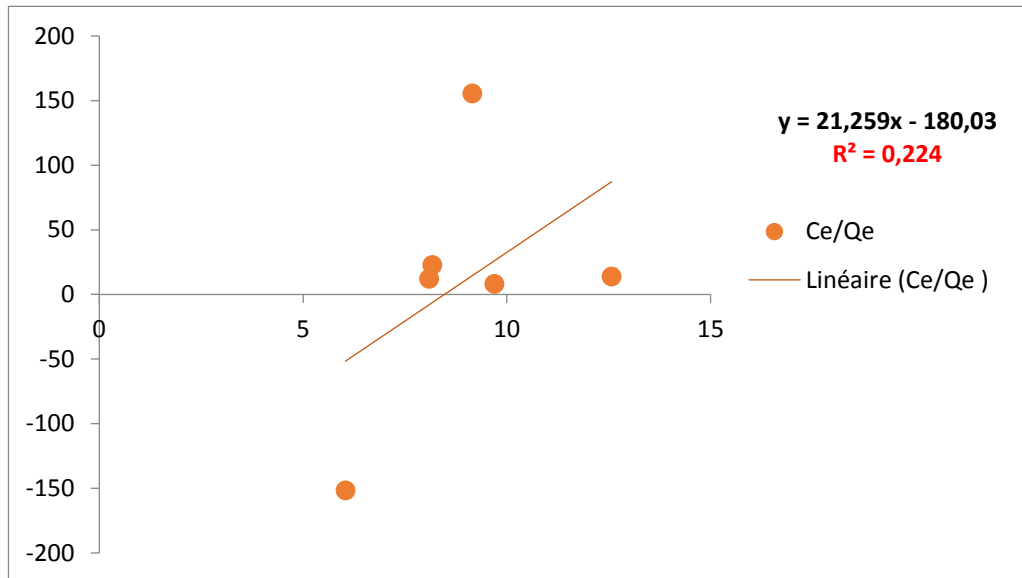


Figure III.18 : Modèle de Langmuir pour l'adsorption de plomb

III.1.5.2.2.2 Modèle de Freundlich

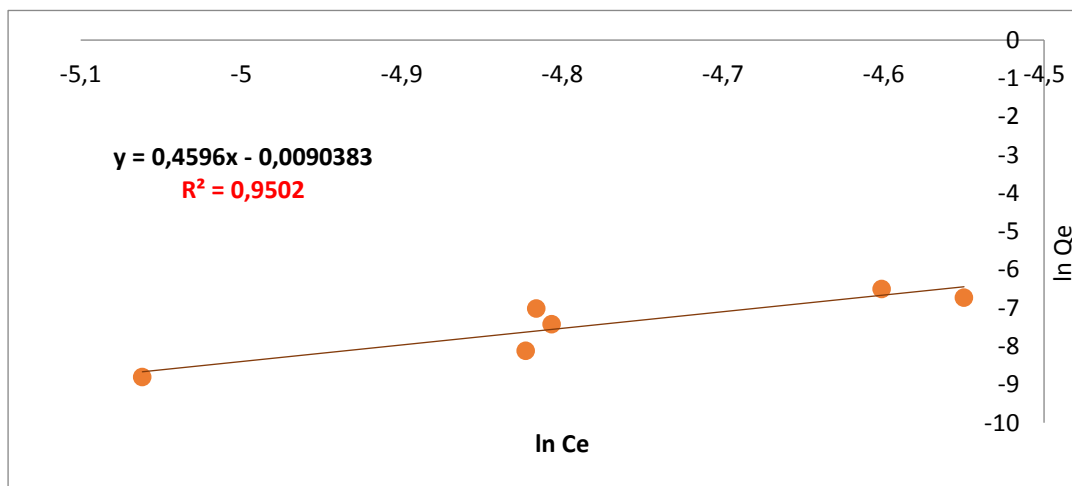


Figure III.19 Modèle de Freundlich pour l'adsorption de plomb

Les constantes caractéristiques à chaque modèle sont regroupées dans le tableau suivant (tableau III.5).

**Tableau III.5 :** Les constantes caractéristiques des modèles de Freundlich et de Langmuir

Adsorbants	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	Kf (mg/g)	n	R <sup>2</sup>	Qo (mg/g)	K (l/mg)	R <sup>2</sup>
Cs <sup>+</sup>	2.00	0.82	0.91	71.94	0.02	0.10
Pb <sup>2+</sup>	1.00	2.17	0.95	0.03	0.13	0.22

D'après ces résultats, il ressort que le modèle le plus adéquat dans ces conditions pour l'adsorption de césium et de plomb est le modèle de Freundlich donc il s'agit d'une chimisorption (Humpola et al,2013).

Nous supposons alors que la surface de notre biosorbant est hétérogène et les que les sites d'adsorption ont la même énergie d'adsorption (l'énergie d'adsorption est l'énergie d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant). ( Duong ,1998).

# Conclusion

Cet humble travail a été consacré à l'étude du problème du traitement des effluents liquides radioactifs et les métaux lourds, issus des activités de recherche et de développement par un procédé d'adsorption sur un biomatériau.

L'objectif principal de notre travail, est de valoriser des sous-produits marins tels que les carapaces de crustacées plus précisément les carapaces de crevettes, dans le but de les utiliser comme supports naturels de fixation des éléments radioactifs (le césium) et les métaux lourds (plomb) contenus dans les rejets.

Dans un premier temps, nous avons effectué :

La caractérisation physico-chimique du biosorbant par la détermination du taux d'humidité ce qui a montré qu'il est hygroscopique.

L'évolution du pH du biosorbant en fonction du temps montre que la biomasse étudiée présente un caractère légèrement basique.

La spectroscopie infrarouge FTIR a permis de déterminer les différents groupements fonctionnels du biosorbant, susceptibles d'interagir avec le césium et le plomb en solution aqueuse.

L'observation par microscope électronique à balayage a montré que ce biosorbant présente une surface rudimentaire. L'analyse par ED-XRF des carapaces de crevettes a permis de déterminer les concentrations en Cs et en Pb. Les résultats obtenus montrent que les concentrations de Cs et de Pb dans la poudre des carapaces brutes sont à l'état de trace à savoir 0.676 mg/kg et 1.981 mg/kg respectivement.

L'analyse par BET a permis d'évaluer la surface spécifique de la poudre des carapaces de crevettes, les résultats montrent que celle-ci possède une microporosité rudimentaire.

Nous avons étudié l'influence de divers paramètres liés, au milieu réactionnel, à l'adsorbat et au biosorbant sur la biosorption. Il ressort que la biosorption du plomb par les carapaces de crevettes est influencée par le pH initial de la solution, alors que la biosorption du césium ne semble pas affectée par le pH de manière significative.

Les meilleurs rendements d'élimination de l'ion  $\text{Cs}^+$  et les ions  $\text{Pb}^{2+}$  ont été obtenus à une température de 40 °C, et à une vitesse d'agitation moyenne de 250 tr/min.

## CONCLUSION

Une augmentation dans la concentration initiale en césium ou en plomb défavorise la biosorption.

Les isothermes de biosorption du césium et du plomb par les carapaces de crevettes, sont décrits de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich.

La cinétique d'adsorption du césium et du plomb sur les carapaces de crevettes est régie par un modèle de type pseudo-ordre 2. La quantité adsorbée à l'équilibre, calculée à l'aide de ce modèle est de 8.78.mg/g pour le Cs et 1.31.mg/g pour le plomb.

Enfin, nous avons effectué une étude compétitive entre l'adsorption du mélange césium- plomb en solution aqueuse. Nous avons observé que la quantité maximale de césium fixé par les carapaces de crevettes est nettement supérieure à celle du plomb.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes en termes de confirmation de nos résultats expérimentaux, et d'étude d'autres méthodes de biosorption et de caractérisations plus approfondies.

Un travail ultérieur est prévu, il consistera à augmenter les sites actifs du biomatériau par voie chimique et physique.

L'étude du processus d'adsorption des ions  $Cs^+$  et  $Pb^{2+}$  sur colonne s'avère aussi nécessaire.

Il est également intéressant d'étudier l'utilisation des carapaces de crevettes pour l'adsorption d'autres polluants.

# Références

**AARFANE A et al., (2014).** *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium).* Journal of Materials and Environmental Science, 5 (6) : p.p 1927-1939.

**ABADIE P-M., (2020).** *La gestion des déchets radioactifs en France et dans le monde.* Annales des Mines - Responsabilité et environnement, 97 : p.p 48-52.  
<https://www.cairn.info/revue-responsabilite-et-environnement-2020-1-page-48.htm>

**AGBALAGBA E-O., AVWIRI G-O. et CHAD-UMOREH Y-E., (2012).** *g-Spectroscopy measurement of natural radioactivity and assessment of radiation hazard indices in soil samples from oil fields environment of Delta State, Nigeria.* Environmental Radioactivity, 109 : p.p 64-70.

**AI-ASHEH S., BANAT F. et AI-ROUSAN D., (2002).** *Adsorption of Copper, Zinc and Nickel Ions from Single and Binary Metal Ion Mixtures on to Chicken Feathers.* Adsorption Science & Technology, 20(9): p.p 849–864.

**ANDRA,** (Page consulté avril 2020). *Des matières et Déchets Radioactifs.* [En ligne].  
<https://inventaire.andra.fr/les-matieres-et-dechets-radioactifs/substances-matieres-et-dechets-quelques-notions-utiles>

**ANDRA,** (page consulté le 08 avril 2020). *Inventaire national des matières et déchets radioactifs - LES ESSENTIELS 2020.* Page d'information : 26p. [En ligne].

**ANONYME, (2002).** *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to human volume 82 : Some traditional herbzl medicines, some Mycotoxins, naphthalene and styrene.* IARCPress, LYON : 601 p.

**ANONYME, (2004).** *Multi Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual (MARLAP) Part II: Chapters 10 – 17 Appendix F (Volume II).* Ed. Edith federal form inc : 658 p.

**AUBIN J et al., (2015).** *Aquaculture.* Aquaculture, 435 (2015) SL : p.p 217-227.

**AZAM F., STEVENSON F-J. et MULVANEY R-L., (1989).** *Chemical extraction of newly immobilized N and native soil N as influenced by substrate addition rate and soil treatment.* Biochemistry, 21(5): p.p 715-722.

**BAILEY S-E., OLIN T-J et BRICKA R-M., (1999).** *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.* Water Research, 33(1999): p.p 2469–2479.

**BAPTISTE SIRVEN J., (2006).** *Détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser.* Thèse de doctorat, université de Bordeaux 1 : 253 p.

**BAYRAMOLU G., GOKCE C et ELIK M., (2006).** *Studies on accumulation of uranium by fungus *Lentinus sajor-caju*.* Journal of Hazardous Materials, 136(2) : p.p 345-353.

**BHATNAGAR A., SILLANPAA M., (2009).** *Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater — A short review.* Advances in Colloid and Interface Science, 152(1-2) : p.p 26–38.

**BODEK I., LYMAN W., REEHL W., (1988).** *Environmental Inorganic Chemistry, Properties, Processes, and Estimation Methods.* Ed. Pergamon Press, New York: 1206 p.

**BORGHESIA F et al., (2016).** *Metals and trace elements in feathers: A geochemical approach to avoid misinterpretation of analytical responses.* Science of The Total Environment, 544: p.p 476-494.

**BOUHILA G., (2018).** *Étude de la répartition de radionucléides présents dans les lacs de barrages artificiels. Applications : 'Barrage de Beni Haroun'.* Thèse de Doctorat de 3<sup>o</sup> cycle, UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1 : 3 p.

**BOURAHLA S., (2018).** *Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF.* These de doctorat. Mostaganem : Université Abdelhamid Ibn Badis, 231 p.

**BOUTEFLIKA A., (2005).** Décret présidentiel n°05-120. Journal officiel de la république algérienne (N°27). Algérie : 29 p.

**BRUNAUER S., EMMET P-H., & TELLER E., (1938).** *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.* Journal of the American Chemical Society, 60(2) : p.p 309–319.

**CAN C. et JIANLONGI W., (2010).** *Removal of Heavy Metal Ions by Waste Biomass of *Saccharomyces Cerevisiae*.* Journal of Environmental Engineering, 136(1): p.p 95–102.

**CHRISTOBEL J. et LIPTRON A-P., (2015).** *Evaluation of Macroalgal Biomass for Removal of Heavy Metal Arsenic (As) From Aqueous Solution.* International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEM), 4(5) : p.p 94-104.

**CLERVIL E., (2007).** *Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux.* Mémoire d'ingénieur, Haiti : Université Quisqueya, 53 p.

**DAHUYA S., TRIPATHI R-M. et HEGDEK A-G., (2008).** *Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass.* Journal of Hazardous Materials, 150 (2): p.p 376–386.

**DBIK A., EI MESSAOUDI N et LACHERAI A., (2014).** *Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc): Application à l'élimination de bleu de méthylène.* Journal of Materials and Environmental Science, 5 (S2) : p.p 2510-2514.

**DE ROME L. et GADD G-M., (1987).** *Copper adsorption Rhizopus arrhizus, Cladosprium resinae and Penicillium italcium.* Applied Microbiology and Biotechnology, 26 (1): p.p 84-90.

**DI BENEDETTO M., (1997).** *Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, les métaux lourds.* Centre spin, Ecole des mines de Saint-Étienne : 48 p.

**DI MARIO F., RAPANA P., TOMATI U., (2008).** *Chitin and chitosan from Basidiomycetes.* International Journal of Biological Macromolecules, 43(1) : p.p 8–12.

**DU J., JIANG H., LIN H., (2009).** *Investigating the ADP-ribosyltransferase activity of sirtuins with NAD analogues and 32P-NAD.* Biochemistry 48(13) : p.p 2878–2890.

**DUMAY J et al., (2006).** *Improvement of lipid and phospholipid recoveries from sardine (Sardina pilchardus) viscera using industrial proteases.* Process Biochemistry,41(11) : p.p 2327–2332.

**DUONG D., (1998).** *Adsorption analysis : equilibria and kinetics.* Australia : imperial colleg press :913 p.

**DUTTA P-K et al., (2009).** *Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications.* Food Chemistry, 114(4) : p.p 1173–1182.

**EFREMENKOV V., (1989).** *La gestion des déchets radioactifs des centrales nucléaires Généralités sur l'origine et le traitement des diverses sortes de déchets de faible et moyenne activité.* AIEA Bulletin, 4 : p.p 37-42.

**EL HRAIKI A et al., (1992).** *Contamination par le cadmium, le chrome, le mercure et le plomb des produits de la pêche marocaine prélevés en mer Méditerranée.* Médecine Vétérinaire, 143 : p.p 49-56.

**FABRITIUS H-O et al., (2009).** *Influence of Structural Principles on the Mechanics of a Biological Fiber-Based Composite Material with Hierarchical Organization: The Exoskeleton of the Lobster Homarus americanus.* Advanced Materials, 21(4): p.p 391-400.

**FERGUSON J-E., (1980).** *Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants.* Journal of science, New Zetland, 2830 p.

**FOUASSIER C., et al (consulté le 4 janvier 2021).** « *PLOMB* ». [en ligne]. Encyclopædia Universalis. URL : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/plomb/>.

**GARON-LARDIERE S., (2004).** *Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge Asparagopsis armata (Bonnemaisoniales).* Thèse de doctorat. France :Université de Bretagne occidentale, 332 p.

**GIBERT O., RAKSHIT S., (2005).** *Cassava starch snack formulation using functional shell fish by-products : Mechanical, sorption and geometric properties.* Journal of the Science of Food and Agriculture, 85 (11) : p.p 1938-1946.

**GUERON J., (1982).** L'énergie nucléaire. 3ème Ed. "Que sais-je?", Paris (France) : 126p.

**GUEYE M., (2016).** *Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).* Thèse de doctorat. France : Université de Lorraine, 252 p.

**HAKAM O-K et al., (2006)** *Activités de l'uranium et du radium dans des échantillons d'eau naturelle au Sahara marocain.* Afrique Science, 2 : p.p 327-334.

**HAN H-D et al., (2008).** *A chitosan hydrogel-based cancer drug delivery system exhibits synergistic antitumor effects by combining with a vaccinia viral vaccine.* International Journal of Pharmaceutics, 350(1-2) : p.p 27–34.

**HEU M-S., KIM J-S. et SHAHIDI F., (2003).** *Components and nutritional quality of shrimp processing by-products.* Food Chemistry, 82(2) : p.p 235–242.

**HO Y-S., (2004).** *Citation review of Lagergren Kinetic rate equation on adsorption reactions.* Scientometrics, 59 (2004): p.p 171-177.

- HÚMPOLA P-D et al., (2013).** *Thermodynamic analysis of adsorption models of phenol in liquid phase on different activated carbons.* Journal of the Chilean Chemical Society, 58(1): p.p 1541-1544.
- IBRAGIM A-M., BIISHAI H-M. & KHALIL M-T., (1999).** *Freshwater molluscs of Egypt.* Egyptian Environmental Affairs Agency, National Biodiversity Unit (10) : 145 p.
- INSERM, (2018).** (Page consulté le 25 juin 2020). *Saturnisme, Intoxication au plomb.* [En ligne].<https://www.inserm.fr/>
- IRSN, (2019),** (page consulté mars 2020). *La gestion et le stockage des déchets radioactifs : Les différents types de déchets radioactifs.* Page d'information : 6p. [En ligne]. [https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations\\_nucleaires/dechets-radioactifs/gestion-stockage-dechets-radioactifs/Pages/1-dechets-radioactifs-differents-types.aspx#.XmJeAZVKjIU](https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/dechets-radioactifs/gestion-stockage-dechets-radioactifs/Pages/1-dechets-radioactifs-differents-types.aspx#.XmJeAZVKjIU)
- JAEYOUNG C., LEE J-Y. et YANG J-S., (2009).** *Biosorption of heavy metals and uranium by starfish and Pseudomonas putida.* Journal of Hazardous Materials 161 : p.p 157–162.
- JOHNSON M-J., (2002).** *The Medication Adherence Model: A Guide for Assessing Medication Taking.* Research and Theory for Nursing Practice, 16(3) : p.p 179–192.
- KABATA A. et PENDIAS H., (1992).** *Trace elements in soils and plants.* Ed C.R.C Press, Boca Raton, Florida : 208 p.
- KALL B et al., (2015).** *Contribution à l'étude de dose due à la radioactivité gamma du sol sur la rive de la baie des Français, Antsiranana, Madagascar.* Afrique Science, 11 : p.p 122-135.
- KAREN A-R., BAIRDA D-J., WRONAB F-J., (2003).** *Surface metal adsorption on zooplankton carapaces: implications for exposure and effects in consumer organisms.* Environmental Pollution, 122(2) : p.p 159–167.
- KHERRAZ A., (2006).** *Premières Données sur la Crevette Rouge, Aristeus antennatus (RISSO, 1816) de la région Oranaise.* Mémoire de magister. Oran : Univ Oran 1,37 p.
- KIM D-E et al., (2008).** *Numerical investigation on thermal–hydraulic performance of new printed circuit heat exchanger model.* Nuclear Engineering and Design, 238(12) : p.p 3269–3276.

- KRMAR M., VARGA E. et SLIVKA J., (2013).** *Correlations of natural radionuclides in soil with those in sediment from the Danube and nearby irrigation channels.* Environmental Radioactivity, 117 : p.p 31-35.
- KUMAR A-V. et TGARANATHAN R-N., (2004).** *A comparative study on depolymerization of chitosan by proteolytic enzymes.* Carbohydrate Polymers, 58(3): p.p 275–283.
- LE ROUX K., (2012).** *Purification de la chitine par hydrolyse enzymatique à partir de coproduits de crevette Penaeus vannamei. Caractérisations des produits et optimisation du procédé.* Thèse de doctorat. Univ.G.P de Nantes : 222 p.
- LIN S-H., et JUANG R-S., (2009).** *Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review.* Journal of Environmental Management, 90(3) : p.p 1336–1349.
- LU X., ZHANG X. et WANG F., (2008).** *Natural radioactivity in sediment of Wei River, China.* Environmental Geology ,53 : p.p 1475-1481.
- Mathur N-K. et Narang C-K., (1990).** *Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals.* Chemical Education, 67(11) : p.p 938-942.
- MECHRAFI E., (2002).** *Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux.* Thèse de doctorat. Maroc : Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat, 52 p.
- MEDJANI H., (2018).** *Influence de certains additifs organiques sur les caractéristiques d'un revêtement à base de zinc élaboré par voie électrochimique, application : « Evaluation de la résistance à la corrosion dans un milieu NaCl à 3 % en poids ».* Mémoire de Master., Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou : 96 p.
- MEKAOUI M., (2001).** *Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Methylé (TBM) dans le sol et l'eau.* Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculte des Sciences-Rabat.
- MESSAOUD T., (2016).** *Contribution à la purification de la chitine à partir des coproduits de la crevette rouge Aristeus antennatus (RISSO, 1816).* Mémoire de master., Univ. Abdelhamid Ibn Badis. Mostaganem : 88 p.

- MILLER R-F et al., (1993).** *Chitin preservation in Quaternary Coleoptera: preliminary results.* Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 103(3) : p.p 133-140.
- NAMASIVAYAM C., RADHIKA R. et SUBA S., (2001).** *Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith.* Waste Management, 21(4) : p.p 381–387.
- NASEEM R .et TAHIR S-S., (2001).** *Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent.* Water Research, 33(11) : p.p 3982–3986.
- NASLAIN R.,** (consulté le 4 janvier 2021). « *CÉSIUM* ». [en ligne]. Encyclopædia Universalis <https://www.universalis.fr/encyclopedie/cesium/>
- National Center for Biotechnology Information, (2020).** *PubChem Compound Summary : Cesium137.* [ En ligne]. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cesium-137>.
- NICHOLAS HEWITT C.et RASHED M-B., (1988).** *Organic lead compounds in vehicles exhaust.* Applied organometallic chemistry ,2(2) : p.p 25-100.
- NIMIBOFA A., EBELEGI A-N., DONBEBE W., (2017).** *Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms.* Journal of Chemistry, 2017(1): p.p 1–11.
- NIU H., SHU X., WANG J-H. et VOLESKY B., (1993).** *Removal of lead from aqueous solutions by Penicillium biomass.* Biotechnol. Bioeng. 42 (6): p p 785–787.
- PAN X et al ., (2015).** *A multi-model evaluation of aerosols over South Asia: Common problems and possible causes.* Atmospheric, Chemistry and Physics, 15 : p.p 5903-5928.
- PILLAI CKS., PAUL W., SHARMA C-P., (2009).** *Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation.* Prog Polym Sci, 34(7): p.p 641-678.
- RAFALIMANANA H-J., (2003).** *Evaluation des effets d'insecticides sur deux types d'Hyménoptères auxiliaires des cultures, l'abeille domestique (Apis mellifera L.) et des parasitoïdes de pucerons : études de terrain à Madagascar et de laboratoire en France.* Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Institut National Agronomique Paris- Grignon : 206 p.
- RASMUSSEN R-S., MORRISSEY M-T., (2008).** *DNA-Based Methods for the Identification of Commercial Fish and Seafood Species.* Comprehensive reviews in food science and food safety, 7(3): p.p 280–295.

**RINAUDO M., (2006).** *Chitin and Chitosan: Properties and Applications*. Polymer Science, 31 : p.p 603-632.

**ROBEAU D., DABURON F., et METIVIER H., (2000).** *Le Césium de l'environnement à l'homme*. Ed. EDP Sciences: 294 p.

**ŠCIBAN M et al., (2007).** *Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust*. Bioresource Technology ,98(2) : p.p 402–409.

**SHEHA S., (2012).** *Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 388(1): p.p 21–30.

**SING W et al., (1985).** *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems*. Pure Appl. Chem., 57; p.p 603–619.

**SOLENER M et al., (2008).** *Adsorption characteristics of lead (II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite*. Desalination, 223(2) : p.p 308–322.

**SUFIA K., KAZYA S-F. et SARC P., (2009).** *Uranium and thorium sequestration by a Pseudomonas sp.: Mechanism and chemical characterization*. Journal of Hazardous Materials, 163(9): p.p 65–72.

**SUN L-M. et MEUNIER F., (2003).** *Adsorption - Aspects théoriques*. Techniques d'ingénieur : 20 p.

**TAOUINT AISSA N., (2016).** *Préparation de Chitosanes à partir de la biomasse marine. Application au conditionnement des boues urbaines*. Mémoire de magister, TIZI-OUZOU : UNIV, MOULOUD MAMMERI, 118 p.

**VALERIE T-M, (2014).** *Spectrométrie de fluorescence X, Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes*. Ed. Des archives contemporaines, Collection Sciences Archéologiques : 7 p.

**VAZQUEZ A et al., (2008).** *Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination*. Applied Clay Science. 41 (1-2) : p.p 24-36.

**VERLOO M, (2003).** *Les métaux lourds dans les denrées alimentaires : origine et évolution des teneurs*. Institut Danone .

- VIEIRA R-F. et VOLESKY B., (2000).** *Biosorption: A solution to pollution?*. International Microbiology Journal, 3(1): p.p 17–24.
- VIJAYARAGHAVAN K. & RAJASEKHAR B., (2015).** *Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters?*. Journal of environmental management, 160(1): p.p 283–296.
- VIMALAR R. et DAS N., (2009).** *Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution using mushrooms: a comparative study.* Journal of Hazardous Materials, 168(1) : p.p 376-382.
- VOLESKY B., (1994).** *Advances in biosorption of Metals: Selection of biomass types.* IFFMS Microbiology Reviews 14(4): p.p 291-302.
- VOLESKY B., WEBER J., PARK J-M., (2003).** *Continuous-flow metal biosorption in a regenerable Sargassum column.* Water Research, 37(2003): p.p 297-306.
- WANG F et al., (2006).** *One-pot synthesis of chitosan/LaF<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanocrystals for bio-applications.* Nanotechnology, 17(5) :
- WANG W-P., DU Y-M. & Wang X-Y., (2008).** *Physical properties of fungal chitosan.* World Journal of Microbiology and Biotechnology, 24 (8): p.p 2717–2720.
- WESKA R-F et al., (2007).** *Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology.* Journal of Food Engineering, 80(3) : p.p 749–753.
- XIA W., ASIF M et RUQIANG Z. (2015).** *Metal–organic frameworks and their derived nanostructures for electrochemical energy storage and conversion.* Energy Environmental Science, 8(7) : p.p 1837–1866
- YIM-W., ZAHARUDI A. et ABDUL-KADIR I., (2009).** *Distribution of naturally occurring radionuclides activity concentration in east Malaysian marine sediment.* Applied Radiation and Isotopes ,67(4) : p.p 630-635.

## Annexe 01 : tableau qui représente la classification des déchets en fonction de l'activité

Type de déchet	Activité	Type d'émission	Sources
Très faible activité (TFA)	< 100 Bq/g	$\beta, \gamma$	Démantèlement des installations nucléaires
	< 10 Bq/g	$\alpha$	
Faible activité (FA)	< 3700 Bq/g	Principalement : $\beta, \gamma$ (de période inférieure à 30 ans) + quelques isotopes émetteurs $\alpha$ ou à vie longue d'activité inférieure à 3700 Bq/g au bout de 300 ans	Installations nucléaires : gants, résines,
Moyenne activité (MA)	> 3700 Bq/g	$\alpha, \beta, \gamma$	Usines du cycle du combustible (fabrication, retraitement), centres de recherche
Haute activité (HA)	Entre $10^{10}$ et $10^{13}$ Bq par litre de vitrifiât	$\alpha, \beta, \gamma$	Solutions de produits de fission et d'activation issues du retraitement du combustible utilisé

## Annexe02 : Représentation schématique des étapes de l'adsorption

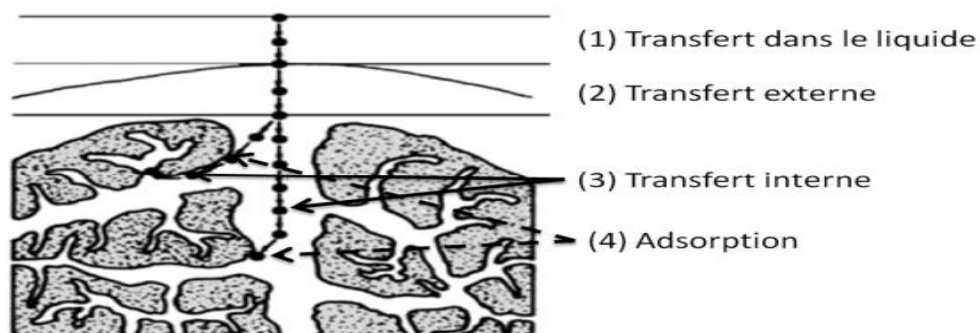
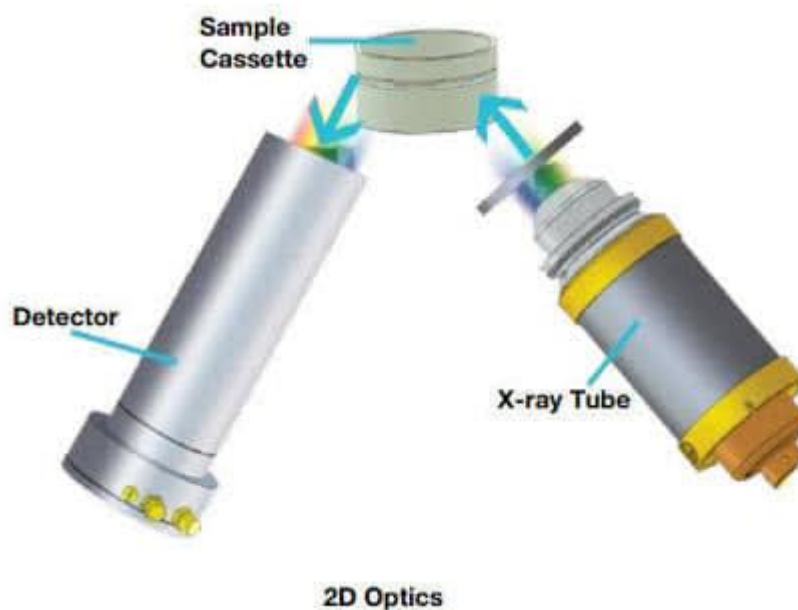


Figure I. Les étapes de l'adsorption

### Annexe 03 : Principe de l'EDXRF

Le concept de base de l'EDXRF est constitué des éléments suivants : une source de rayonnement, un échantillon et un système de détection, le tube à rayons X, qui agit en tant que source, irradie directement un échantillon et la fluorescence provenant de l'échantillon est mesurée avec un détecteur à dispersion d'énergie. Ce détecteur est capable de mesurer les différentes énergies du rayonnement caractéristique provenant directement de l'échantillon.



**Figure II.** Principe de fonctionnement de l'EDXRF

### Annexe 04: principe détaillé de Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique, chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison. Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge :  $\lambda = 0.8 \text{ à } 2.5 \text{ mm}$  (ou  $\nu = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$ ).
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2.5 \text{ à } 25 \text{ mm}$  (ou  $\nu = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$ ).
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \text{ mm}$  (ou  $\nu = 10 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$ )

L'analyse IR s'effectue sur des pastilles de KBr fabriquées en respectant les proportions suivantes : 80% de KBr et 20% de matériau finement broyé.

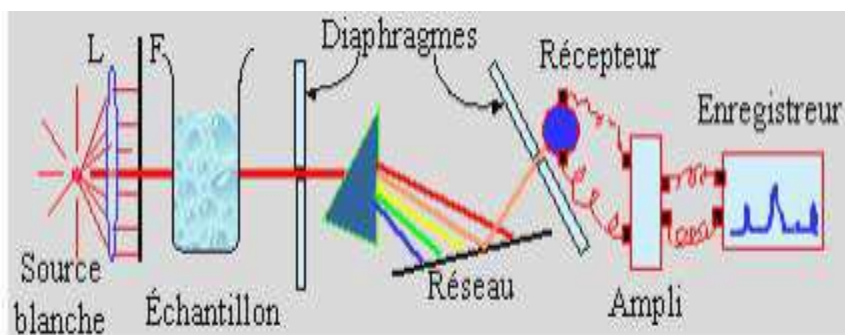


Figure III : principe de fonctionnement de IR

Annexe 05 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage

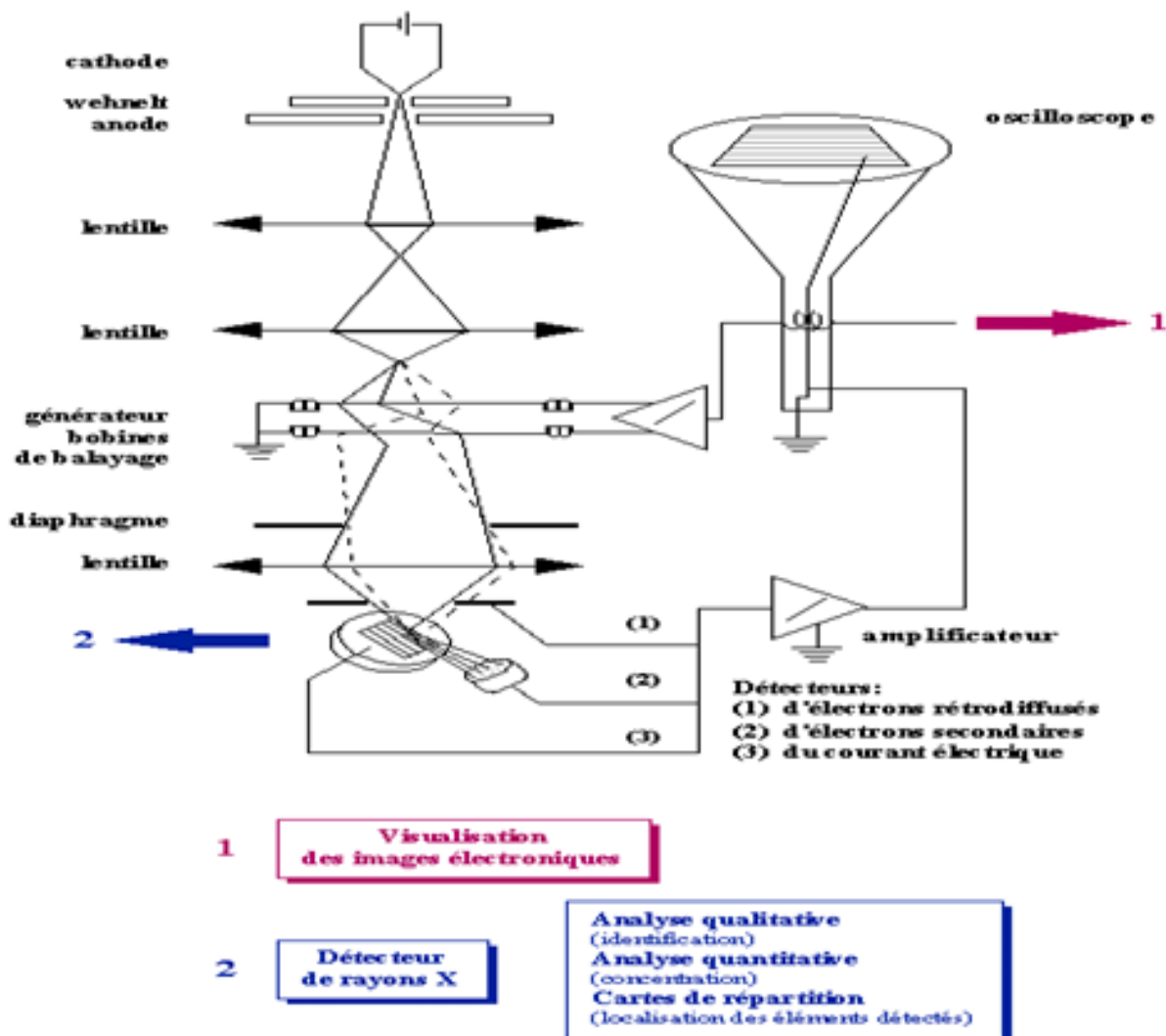


Figure IV : schéma explicatif de principe de MEB

## **Résumé :**

Ce travail constitue une contribution au traitement des effluents radioactifs qui peuvent contenir des métaux lourds, générés par les activités de recherche et de développement. Leur présence en grande quantité présente un risque sanitaire sur l'homme, et peut également avoir un impact non négligeable sur l'environnement. L'élimination des éléments radiotoxiques, en traces à savoir le césium et le plomb est un problème majeur qui n'a pas trouvé de solution totalement satisfaisante. Notre travail a pour but de proposer une procédure de traitement, dont le but étant d'une part valoriser les carapaces de crevettes et d'une autre part réduire la concentration par adsorption sur les carapaces.

Dans un premier temps, nous avons effectué une caractérisation des carapaces de crevettes par différentes techniques à savoir l'ED-XRF, FTIR, ATR, MEB, BET, par la suite, nous avons appliqué le procédé d'adsorption sur les carapaces de crevette dans le traitement de ces effluents. Une étude d'optimisation des paramètres opératoires de Cs et Pb séparément, tels que le pH, la concentration initiale, la température, et le temps de contact, a été réalisées. On a également effectué, une étude compétitive entre le césium et le plomb afin de déterminer l'affinité de ces deux éléments. L'étude cinétique, l'étude des isothermes d'adsorption des ions de césium et de plomb sur le biomatériau ont été aussi réalisées.

**Mots clés :** effluents radioactifs, métaux lourds, éléments radiotoxiques, césium, plomb, carapaces de crevettes, adsorption.

## **Abstract :**

This work constitutes a contribution to the treatment of radioactive effluents which may contain heavy metals, generated by research and development activities. Their presence in large quantities presents a health risk for humans, and may also have a significant impact on the environment. The elimination of radiotoxic elements, namely cesium and lead, is a major problem which has not found a completely satisfactory solution. It is in this perspective that our present work falls within the scope of the final objective of proposing a treatment procedure, the aim of which is on the one hand to enhance the shrimp shells and on the other hand to reduce the concentration by adsorption on the shells.

First, we carried out a characterization of shrimp shells by different techniques namely ED-XRF, FTIR, ATR, MEB, BET, and then we applied the adsorption process to shrimp shells in the treatment of these effluents. An optimization study of the operating parameters of Cs and Pb separately, such as pH, initial concentration, temperature, and contact time, was performed. A competitive study between cesium and lead was also performed to determine the affinity of these two elements. The kinetic study, the study of the adsorption isotherms of cesium and lead ions on the biomaterial were also carried out.

**Key words:** radioactive effluents, heavy metals, radiotoxic elements, cesium, lead, shrimp shells, adsorption

## **ملخص:**

يشكل هذا العمل مساهمة في معالجة النفايات السائلة المشعة التي قد تحتوي على معادن ثقيلة، الناتجة عن أنشطة البحث والتطوير. يمثل وجودها بكميات كبيرة خطراً على صحة الإنسان، ويمكن أن يكون له أيضاً تأثير كبير على البيئة. يعد التخلص من هذه العناصر السامة، كالسيوم والزرنيخ، مشكلة رئيسية لم تجد حلاً مرضياً تماماً. من هذا المنطلق، فإن عملنا الحالي يساهم في اقتراح إجراء علاجي، يكون الهدف منه الاستفادة من قشور الجمبري من جهة وتقليل تركيز الملوثات عن طريق الامتصاص من جهة أخرى.

أولاً، قمنا بتوصيف قشور الجمبري بتقنيات مختلفة ED- XRF و FTIR و ATR و MEB و BET ..... .

ثم طبقنا عملية الامتصاص على قشور الجمبري في معالجة هذه النفايات السائلة التي تحتوي على Cs و Pb بشكل منفصل. حيث قمنا بدراسة تأثير دراسة عدة عوامل من درجة حموضة، تركيز أولي، درجة حرارة والزمن على هذه الظاهرة.

أجرينا دراسة تنافسية بين السيزيوم والزرنيخ لتحديد أي من هذين العنصرين له قدرة أكبر على الارتباط بقشور الجمبري.

سمحت المعطيات التجريبية بدراسة الحركية والنماذج الحرارية لامتصاص كل من السيزيوم والزرنيخ على المادة الحيوية.

**الكلمات المفتاحية:** النفايات السائلة المشعة، المعادن الثقيلة، العناصر المشعة، السيزيوم، الرصاص، قشور الجمبري، الامتزاز.