

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

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



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME  
D'INGENIEURE D'ETAT EN SCIENCES DE LA MER

Spécialité : ENVIRONNEMENT

Sujet :

*Étude de la rétention de Césium en milieu  
aqueux par un biosorbant*

Préparé par :

**Hakim AGUEDAL**

Soutenu le 16/09/12 devant le jury suivant :

<b>Mr. R. BELKESSA</b>	<b>Professeur (ENSSMAL)</b>	<b>Président</b>
<b>Mm. L. BENTCHIKOU</b>	<b>Maître Assistante A (ENSSMAL)</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mr. S. AMZERT</b>	<b>Attaché de Recherche (CRNB)</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Mr. D. IMESSAOUDENE</b>	<b>Attaché de Recherche (CRNB)</b>	<b>Promoteur</b>
<b>Mr. M. BOULAHDID</b>	<b>Professeur (ENSSMAL)</b>	<b>Co - promoteur</b>

**Promotion : 2012**

---

---

## *Remerciements*

---

---

En préambule, je tiens à remercier, tout naturellement en premier lieu, Le Seigneur Dieu Le Tout Puissant qui m'a donné la force, le courage et la patience de bien mener ce travail.

Au terme de ce mémoire, je souhaiterais d'adresser mes remerciements aux personnes ayant contribué de près ou de loin, à leur manière et à des degrés différents, à l'élaboration et à l'accomplissement de ce mémoire. Il s'agit pour moi, d'un devoir spontané de reconnaissance et de gratitude, envers toutes les personnes sans lesquelles ce mémoire n'aurait pas pu prendre forme. Ce travail est aussi à leur.

Un grand merci à mon directeur de mémoire, Mr. D.IMESSOUADENE Attaché de recherche au CRNB, pour avoir suggéré un thème aussi passionnant et pertinent, d'avoir accepté de diriger ce travail malgré ses multiples occupations, de m'avoir toujours ménagé une attention particulière et surtout pour m'avoir laissé une grande liberté dans mon choix tout en étant présent à chaque fois que je l'ai eu besoin. Merci pour votre grandeur scientifique et votre modestie.

Toute mon estime à Monsieur le Professeur M. BOULAHIDJ qui a assuré la co-direction de ce travail et qui m'a accompagné dans mes débuts de recherche. Je le remercie également pour sa confiance, sa disponibilité, ses encouragements et ses précieux conseils qui m'ont été d'un grand soutien.

Je tiens à remercier le Professeur R. BELKESSA de m'avoir fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury de ce mémoire, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Un grand merci également à Mr. S. AMZERT Attaché de recherche (CRNB) et à Mm. L. BENTCHIKOU Maître Assistante A (ENSSMAL) pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au membre de jury, et en apportant leurs vives contributions à l'enrichissement de ce travail par leurs commentaires constructives, leur bon sens et leur expérience.

Je voudrais remercier tout particulièrement Mr. BOUKOURTT et Mr. BOUZIDI pour leur aide, leur amitié et leur côté humain et professionnel.

J'exprime aussi ma profonde reconnaissance au personnel de laboratoire de recherche de Sidi Fredj (ENSSMAL) et ceux de la station de production de de l'eau déminéralisée et de Département de Chimie des Réacteurs de (CRNB) pour leur précieuse aide.

Je suis reconnaissant à tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation et à toute personne qui m'a appris une lettre ou une phrase, qu'ils trouvent ici un petit fruit de leurs sueurs.

Ce travail n'aurait jamais été réalisé sans l'encouragement, le soutien moral et affectif, et l'aide de mes parents tout au long de mes études. Je les remercie de m'avoir donné un environnement familial et matériel idéal, de m'avoir enseigné les valeurs essentielles de la vie (humilité, honnêteté, passion et rigueur). Merci d'avoir su me comprendre et me diriger dans les moments les plus difficiles et de m'avoir toujours fait confiance, de m'avoir comblés de votre tendresse et amitié.

---

---

## *Dédicaces*

---

---

*Je dédie ce modeste travail à*

❖ *Mes très chers parents*

❖ *Mon frère Lyes*

❖ *Mes Sœurs Nassima et Samira*

❖ *A Amel spécialement*

❖ *A tous mes amis et surtout Mahmoud*

❖ *Tous ceux qui me sont chers*

---

## Résumé

Les écosystèmes marins sont dotés d'une grande diversité biologique, dont les espèces algales font une grande partie. Dans l'objectif de mieux connaître le comportement du césium radioactif ( $^{137}\text{Cs}$ ) dans le milieu marin ces végétaux aquatiques sont exploités dans cette étude dans la décontamination des solutions aqueuses contaminées artificiellement par le césium stable ( $^{133}\text{Cs}$ ). A partir des expériences en batch, des essais préliminaires sur une dizaine de biomasses d'algues marines mortes ont été effectués pour déterminer le meilleur biosorbant. *Caulerpa racemosa* s'est avérée le biosorbant le plus efficace avec un pourcentage d'élimination de césium de 77,49 %. Les caractéristiques de biosorption du Cs en utilisant *Caulerpa racemosa* ont été étudiées en fonction de l'influence des paramètres opératoires suivants : le temps de contact, la concentration initiale, la masse du biosorbant, le pH, la force ionique et la température. L'étude cinétique montre que l'équilibre est rapidement atteint au bout de 20min. Le modèle du pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux la cinétique d'adsorption. Les isothermes d'adsorptions semblent être en accord avec le modèle de Langmuir d'où la supposition d'une biosorption en monocouche se faisant sur des sites énergétiquement homogènes. La valeur du pH d'optimum était dans la gamme de 4-7. La présence du sodium et du potassium de 5 à 20mg/L n'empêche pas la biosorption de césium. La biosorption est optimisée aux ratios Solide/Liquide élevés et à moindre degré par l'augmentation de la température. L'étude des paramètres thermodynamiques standards a révélé que le présent processus d'adsorption est un phénomène spontané ( $\Delta G^\circ < 0$ ), réversible et favorable ( $\Delta S^\circ < 0$ ), exothermique et qu'il s'opère par physisorption ( $\Delta H^\circ < 40$ ).

**Mots clé :** Biosorption, Césium, Algue marine, *Caulerpa racemosa*, Décontamination.

---

## Abstract

The marine ecosystems are equipped with a great biological diversity, of which the species algae's make a great part. In the objective for a better understanding of the behavior of radio cesium ( $^{137}\text{Cs}$ ) in the sea these marine plants are exploited in this study in the decontamination of the aqueous solutions artificially contaminated by stable cesium ( $^{133}\text{Cs}$ ). From the experiments in batch, preliminary tests on ten biomasses of non-living marine algae were carried out to determine the best biosorbents. *Caulerpa racemosa* proved it most biosorbant effective with a percentage of cesium elimination of 77,49%. The biosorption characteristics of Cs using *Caulerpa racemosa* were studied according to the influence of the following operational parameters: contact time, initial concentration, amount of biosorbent, pH, the ionic strength and the temperature. The kinetic study shows a fast equilibrium and it reached within 20min. The pseudo-second order model is the one that fits the most the sorption kinetics. However, it was the Langmuir isotherm that describes the best the adsorption phenomena. Therefore, the assumption of a monolayer adsorption, which occurs on homogeneous sites, is taken. The optimum pH value was in the range of 4-7. The presence of sodium and potassium from 5 to 20 mg/L did not inhibit cesium biosorption. The biosorption capacity was enhanced by increasing the biosorbent amount, and by a lesser degree of the temperature. Besides, the thermodynamic studies revealed that the present adsorption process is a spontaneous ( $\Delta G^\circ < 0$ ), reversible and favorable ( $\Delta S^\circ < 0$ ) and exothermic phenomenon. Moreover, it operates by physisorption ( $\Delta H^\circ < 40$ ).

**Keywords:** Biosorption, Césium, Marine algae, *Caulerpa racemosa*, Decontamination.

---

---

---

# Sommaire

---

---

<i>Remerciements</i> .....	I
<i>Dédicaces</i> .....	II
<b>Résumé</b> .....	III
<i>Liste des figures</i> .....	VII
<i>Liste des tableaux</i> .....	IX
<i>Liste des formules</i> .....	XI
<i>Listes des symboles, indices et abréviations</i> .....	XII
<b>Introduction générale</b> .....	1

---

## Chapitre I

### *Synthèse bibliographique*

---

I. Césium.....	4
I.1. Origines .....	4
I.1.1. Naturelle .....	4
I.1.2. Artificielle.....	4
I.2. Propriétés du césium .....	5
I.2.1. Physiques .....	5
I.2.2. Chimiques .....	5
I.2.3. Nucléaires et radioactives .....	6
I.3. Caractéristiques biologiques.....	7
I.4. Toxicité.....	7
I.5. Effets .....	8
I.6. Mobilité et biodisponibilité en milieu marin.....	8
II. <i>Caulerpa racemosa</i> .....	9
II.1. Systématique .....	9
II.2. Morphologie .....	9
II.3. Reproduction .....	10
II.4. Description écologique.....	10
II.8. Utilisation des biomasses mortes de <i>Caulerpa</i> .....	14
III. Adsorption et biosorption .....	15
III.1. Adsorption .....	15

III.1.1. Définition de l'adsorption .....	15
III.1.2. Différents types d'adsorption.....	16
III.1.3. Processus d'adsorption.....	16
III.1.4. Paramètres affectant l'adsorption.....	17
IV. Traitements alternative : la technologie de biosorption .....	21
IV.1. Définition de Biosorption.....	21
IV.1.1. La complexation de surface .....	22
IV.1.2. Échange d'ions .....	22
IV.2. Propriétés des biosorbants .....	24
IV.3. Performance des biosorbants pour le traitement d'effluents .....	25
V. Modélisation de l'adsorption .....	25
V.1. Cinétique d'adsorption.....	25
V.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	25
V.3. Isothermes d'adsorption.....	29
V.4. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	30
V.5. Thermodynamique d'adsorption (Aspect énergétique).....	33

---

## Chapitre II

### *Matériel et Méthodes*

---

I. Matériel .....	36
I.1. Produits chimiques .....	36
I.2. Verrerie et autres.....	36
I.3. Outils logistiques .....	38
I.4. Appareils et systèmes de mesure .....	38
II. Méthodes.....	39
II.1. Conditionnement de la biomasse.....	39
II.2. Etude de l'adsorption de Césium sur les la biomasse de <i>Caulerpa racemosa</i> .....	40
II.2.1. Préparation de la solution de césium.....	40
II.2.2. Mode opératoire des essais en batch .....	40
II.2.3. Protocoles expérimentaux .....	40
II.2.4. Récapitulatif des essais en batch .....	43
III. Méthode de quantification de césium .....	43
III.1. Spectrométrie d'absorption atomique SAA .....	43
III.2. Principe de la méthode.....	43
III.3. Principe de fonctionnement de l'appareil .....	44
III.4. Avantages et inconvénients.....	45

I.V. Validation des modèles .....	45
I.V.1. Validation des modèles de cinétique d'adsorption .....	45
I.V.2. Validation des modèles d'isothermes d'adsorption .....	46

---

### **Chapitre III**

#### ***Résultats et Discussion***

---

I. Les essais préliminaires.....	48
II. Etude de l'adsorption de Césium sur la biomasse de <i>Caulerpa racemosa</i> .....	49
II.1. Etude de la cinétique d'adsorption .....	49
II.2. Etude de l'effet de la variation de la concentration initiale de césium.....	52
II.3. Etude de l'effet de la variation de la masse.....	57
II.4. Etude de l'effet de la variation du pH de la solution.....	58
II.5. Etude de l'effet des ions compétiteurs .....	59
II.6. Etude de l'effet de la variation de température de la solution.....	61
II.7. Etude thermodynamique de l'adsorption .....	62
III. Comparaison avec d'autres biosorbants .....	64
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>65</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>69</b>
<b>Annexe I .....</b>	<b>73</b>
<b>Annexe II.....</b>	<b>77</b>
<b>Annexe III .....</b>	<b>78</b>
<b>Annexe IV.....</b>	<b>83</b>
<b>Annexe V .....</b>	<b>85</b>
<b>Annexe VI.....</b>	<b>86</b>

---

---

## Liste des figures

---

---

<b>Figure 1 :</b> Colonie de <i>Caulerpa racemosa</i> dans son milieu naturel. (Prise par Mr. R.BOUKORTT au niveau de presqu'île de Sidi ferdj).....	9
<b>Figure 2 :</b> Thalle de <i>Caulerpa racemosa</i> (Klein & Verlaque 2008). ....	10
<b>Figure 3 :</b> Phénomène d'adsorption (Rapportée : Chekirou. [18]).....	15
<b>Figure 4 :</b> Les étapes du mécanisme d'adsorption. (Rapportée : Khalfani et Keraghel [22]). ....	17
<b>Figure 5 :</b> Schématisation des deux types de formation de complexes de surface : complexe de sphère interne et de sphère externe.....	22
<b>Figure 6 :</b> Processus d'échange ionique. ....	23
<b>Figure 7 :</b> Comparaison entre le concept d'échange ionique (à gauche) et celui de la complexation de surface (à droite) (Source : Hubbe et al. [27]).....	23
<b>Figure 8 :</b> Les différents types d'isothermes. ....	30
<b>Figure 9 :</b> Verrerie utilisée au laboratoire; 1) Bêchers, 2) Fioles,.....	37
<b>Figure 10 :</b> Ensemble de petits matériels utilisés au laboratoire. ....	37
<b>Figure 11 :</b> Spectromètre d'absorption atomique à flamme SAA de type Perkin Elmer A Analyst 400. (Source : Google image).....	38
<b>Figure 12 :</b> Source lumineuse : lampe à cathode creuse. ....	44
<b>Figure 13 :</b> Comparaison des propriétés de rétention de césium des différents biosorbants. ....	48
<b>Figure 14 :</b> Cinétique de biosorption de $Cs^+$ par <i>C. racemosa</i> ; $T = 25^{\circ}C$ ; 0,1 g de biomasse native ; $pH = 6 \pm 0,2$ ; 250 tours/min ; $C_0 = 10mg/l$ .....	49
<b>Figure 15 :</b> (A) Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre type 1, (B) Cinétiques théoriques d'adsorption du Cs sur <i>C. racemosa</i> selon le modèle de pseudo-second ordre type 1 ; les lignes représentent les $Q_t$ théoriques et les points représentent les $Q_t$ expérimentales ; $T = 25^{\circ}C$ ; 0,1 g de biomasse native ; $pH = 6 \pm 0,2$ ; 250 tours/min ; ..	51
<b>Figure 16 :</b> Effet de la concentration initiale sur la sorption de césium. (0,1g de biomasse native ; 250 tours/min ; $t=1h$ ; $T= 25^{\circ}C$ et $pH=6 \pm 0,2$ ).....	53
<b>Figure 17 :</b> (A) Représentation graphique du modèle de Langmuir type I à $25^{\circ}C$ , (B) Isothermes théoriques d'adsorption du $Cs^+$ sur la biomasse de <i>C. racemosa</i> selon le modèle de Langmuir type I ; la ligne représente les $Q_t$ théoriques et les points représentent les $Q_t$ expérimentales ; 250 tours/min ; 0,1 g de biomasse native ; $pH = 6 \pm 0,2$ ; temps de contact total=1h. ....	56
<b>Figure 18 :</b> Facteurs de séparation de l'adsorption du césium. ....	57
<b>Figure 19 :</b> Evolution des rendements de fixation de césium en fonction de la variation de la quantité de biomasse.....	58
<b>Figure 20 :</b> Evolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre du $Cs^+$ en fonction du pH des solutions utilisées ( $C_0=10mg/l$ ; 0,1g de biomasse native ; $T=25^{\circ}C$ ; $t=1h$ ; 250 tours/min). ....	58
<b>Figure 21 :</b> Effet des ions compétiteurs sur la sorption de césium.....	60
<b>Figure 22 :</b> Effet de la variation de la température sur la capacité d'adsorption de césium. ....	61
<b>Figure 23 :</b> Variation de la constante de distribution d'adsorption en fonction de la température...62	

<b>Figure 24 :</b> Carte de la distribution de <i>Caulerpa</i> en Méditerranée et en Atlantique nord (îles Canaries) le point rouge représente la première signalisation (Klein & Verlaque. [9], (modifiée). .....	77
<b>Figure 25 :</b> La distribution mondiale de <i>Caulerpa racemosa</i> . (D'après Verlaque et al. [7])......	77
<b>Figure 26 :</b> Classification des isothermes selon Brunauer, Emmet et Teller .....	82
<b>Figure 27 :</b> Système optique du spectrophotomètre d'Absorption Atomique utilisé. ....	83
<b>Figure 28 :</b> Histogrammes représentant : A gauche, les coefficients de corrélation des différents modèles de la cinétique utilisés. A droite, les pourcentages de déviation calculés pour ces mêmes modèles (Voir Tableau 25, en suivant l'ordre des modèles pour la numérotation). .....	87
<b>Figure 29 :</b> Représentations graphiques des modèles cinétiques à deux paramètres de l'adsorption du $Cs^+$ sur la <i>Caulerpe</i> ( $T = 25^{\circ}C$ ; 0,1g de biomasse native ; $pH = 6\pm 0,2$ ; temps de contact total 1h ; $C_0 = 10mg/L$ ). .....	88
<b>Figure 30 :</b> Histogrammes représentant : A gauche, les coefficients de corrélation des modèles d'isothermes utilisés. A droite, les pourcentages de déviation d'erreur de ces mêmes modèles (Voir Tab 26, en suivant l'ordre des modèles pour la numérotation). .....	90
<b>Figure 31 :</b> Représentations graphiques des modèles à deux paramètres utilisés des isothermes d'adsorption du $Cs^+$ sur la <i>Culerpe</i> ( $T = 25^{\circ}C$ ; 0,1 g de biomasse native ; $pH = 6\pm 0,2$ ; temps de contact total 1h ; $C_0$ de 10 à 100mg/l). .....	91
<b>Figure 32 :</b> Représentations graphiques des modèles de Redlich-Peterson et Koble-Corrigan des isothermes d'adsorption du $Cs^+$ sur la <i>Caulerpe</i> ( $T = 25^{\circ}C$ ; 0,1 g de biomasse native ; $pH = 6\pm 0,2$ ; temps de contact total 1h ; $C_0$ de 10 à 100 mg/l). .....	92

---

---

## Liste des tableaux

---

---

<b>Tableau 1</b> : Propriétés radioactives des principaux isotopes de césium et l'un de ces radionucléides associés. ....	6
<b>Tableau 2</b> : Effets des doses d'irradiation de césium radioactif. ....	8
<b>Tableau 3</b> : Définition des étapes de fixation d'une molécule (ou atome) d'adsorbat.....	17
<b>Tableau 4</b> : Les principales propriétés des biosorbants. ....	24
<b>Tableau 5</b> : Les modèles les plus utilisés dans la modélisation de la cinétique d'adsorption en phase liquide –solide.....	27
<b>Tableau 6</b> : Les modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide – solide.....	31
<b>Tableau 7</b> : Les hypothèses des modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide – solide.....	32
<b>Tableau 8</b> : Les énergies de liaison des différents mécanismes d'adsorption.....	34
<b>Tableau 9</b> : Récapitulatif des caractéristiques des produits utilisés. ....	36
<b>Tableau 10</b> : Inventaire de la verrerie utilisée au laboratoire.....	36
<b>Tableau 11</b> : Récapitulatif des expériences réalisées au laboratoire. ....	43
<b>Tableau 12</b> : Avantages et inconvénients de la SAA. ....	45
<b>Tableau 13</b> : Résultats de calcul des paramètres du modèle de pseudo second-ordre type 1. ....	52
<b>Tableau 14</b> : Valeurs des coefficients de corrélation et des pourcentages de déviation d'erreurs des modèles à deux paramètres.....	54
<b>Tableau 15</b> : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du Cs <sup>+</sup> sur la de <i>C. racemosa</i> par le modèle de Langmuir type 1 ; T = 25°C ; 0,1 g de biomasse native ; pH = 6±0,2 ; temps de contact total =1 h ; C <sub>0</sub> = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 100mg/l. ....	55
<b>Tableau 16</b> : Les paramètres thermodynamiques de la sorption du césium.....	63
<b>Tableau 17</b> : Comparaison des capacités maximales d'adsorption prédites par le modèle de Langmuir et du temps d'équilibre de <i>C. racemosa</i> avec d'autres biosorbants.....	64
<b>Tableau 18</b> : Les propriétés atomiques et physico-chimiques du Césium.....	73
<b>Tableau 19</b> : Isotopes du césium et propriétés radioactives.....	74
<b>Tableau 20</b> : Récapitulatif des méthodes conventionnelles d'épuration des effluents chargés en éléments métalliques.....	78
<b>Tableau 21</b> : Listes de fonctions des erreurs. ....	84
<b>Tableau 22</b> : Concentrations résiduelles et les rendements de fixation des essais préliminaires.....	85
<b>Tableau 23</b> : Résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption du Cs <sup>+</sup> sur <i>C. racemosa</i> par les modèles à 2 paramètres : Elovich ; Pouvoir fractionnel, Ordre zéro, 1 er ordre, Pseudo premier-ordre, Second ordre, Pseudo second-ordre type 2, 3 et 4, Weber et Moris et Urano et Tachikawa (T = 25°C ; 0,1 g de biomasse native ; pH = 6±0,2 ; temps de contact totale 1h ; C <sub>0</sub> = 10 mg/L). ....	86
<b>Tableau 24</b> : Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du Cs <sup>+</sup> à 25°C par les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir type 2, 3, 4, Temkin et Duninin-Radushkevich) ; 0,1 g de biomasse native ; pH = 6±0,2 ; temps de contact total 1h ; C <sub>0</sub> = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 100mg/l.....	89

<b>Tableau 25</b> : Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du $Cs^+$ sur la Caulerpe par les modèles de Redlich-Peterson et Koble-Corrigan ( $T = 25^{\circ}C$ ; 0,1 g de biomasse native ; $pH = 6 \pm 0,2$ ; temps de contact total 1h ; $C_0$ de 10 à 100mg/l). .....	92
<b>Tableau 26</b> : Résultats de calcul du facteur de séparation $R_L$ de l'adsorption du $Cs^+$ à $25^{\circ}C$ ( $pH = 6 \pm 0,2$ ; 0,1g de biomasse native ; temps = 1h ; vitesse d'agitation = 250 tours/min ; $C_0$ de 10 à 100 mg/l). .....	93

---

---

## *Liste des formules*

---

---

- (1) Calcul de la quantité adsorbée à un temps  $t$
- (2) Calcul du rendement de fixation à un temps  $t$
- (3) Formules des modèles de cinétique (Tableau 6)
- (4) Formules des modèles d'isothermes (Tableau 7)
- (5) Calcul de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  (méthode 1)
- (6) Calcul de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  (méthode 2)
- (7) Calcul des paramètres thermodynamiques  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$
- (8) Calcul du coefficient de distribution
- (9) Loi de Beer-Lambert
- (10) Formules des fonctions d'erreurs (Tableau 21 Annexe IV)
- (11) Calcul de l'erreur NSD, Normalized Standard Deviation
- (12) Calcul de l'erreur ARE, Average Relative Error
- (13) Calcul de l'erreur MPSD, Marquardt's percent standard deviation
- (14) Calcul de l'erreur HYBRID, Hybrid error function
- (15) Calcul du facteur de séparation  $R_L$

---



---

## *Listes des symboles, indices et abréviations*

---



---

<b>Symbole</b>	<b>Désignation</b>	<b>Dimension</b>
1/n	Exposant de Freundlich	-
A	Absorbance	-
A <sub>KC</sub>	Koble-Corrigan	(L/mg) <sup>p</sup>
A <sub>RP</sub>	Redlich-Peterson	L/mg
B <sub>KC</sub>	Koble-Corrigan	(L/mg) <sup>p</sup>
B <sub>RP</sub>	Redlich-Peterson	(L/mg) <sub>g</sub>
C	Concentration massique de l'élément dosé	mg/l
C <sub>0</sub>	Concentration initiale de l'adsorbat	mg/L
C <sub>e</sub>	Concentration résiduelle de l'élément à l'équilibre	mg/L
C <sub>t</sub>	Concentration de l'adsorbat à un temps t	mg/L
D	Coefficient de Duninin-Radushkevich	mol <sup>2</sup> .K.J <sup>-2</sup>
d <sub>p</sub>	Diamètre des particules	m
D <sub>u</sub>	Coefficient d'Urano	m <sup>2</sup> /s
D <sub>w</sub>	Coefficient de diffusion intra-particulaire	m <sup>2</sup> /s
F	Rendement de fixation	%
g	Redlich-Peterson	-
G <sup>o</sup>	Enthalpie libre	KJ/mol
H	Vitesse initiale d'adsorption	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
H <sup>o</sup>	Enthalpie	KJ/mol
I	Intensité du rayonnement émergent	Ampère
I <sub>0</sub>	Intensité du rayonnement incident	Ampère
K	Coefficient spécifique d'absorbance massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée	l.cm <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup>
k	Constante du pouvoir fractionnel	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
k <sub>0</sub>	Constante cinétique de l'ordre zéro	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
k <sub>1</sub>	Constante cinétique du premier ordre	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
k <sub>1p</sub>	Constante cinétique du pseudo-premier ordre	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
k <sub>2</sub>	Constante cinétique de second ordre	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
k <sub>2p</sub>	Constante cinétique de pseudo-second ordre	mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
K <sub>d</sub>	Coefficient de distribution	l/g
K <sub>F</sub>	Constante de Freundlich	mg/g
K <sub>L</sub>	Constante de Langmuir	l/mol

$k_p$	Constante de la diffusion intra-particulaire	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$K_T$	Constante de Temkin	$\text{l/mg}$
$L$	Longueur du trajet optique	-
$m$	Quantité de biomasse	$\text{g}$
$M$	Masse molaire de l'adsorbant	$\text{g/mol}$
$N$	Nombre de mesures effectuées	-
$P$	Koble-Corrigan	-
$P_m$	Nombre de paramètres du modèle de régression	-
$Q_e$	Quantité adsorbée à l'équilibre	$\text{mg/g}$
$q_{ei}^{\text{cal}}$	Quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des modèles	$\text{mg/g}$
$q_{ei}^{\text{exp}}$	Quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch	$\text{mg/g}$
$Q_m$	Capacité maximale d'adsorption	$\text{mg/g}$
$Q_t$	Quantité adsorbée à un temps $t$	$\text{mg/g}$
$R$	Constante des gaz parfait	$\text{J}/(\text{mol.K})$
$R^2$	Coefficient de corrélation	-
$R_L$	Facteur de séparation de Langmuir	$\text{mol/mg}$
$R_w$	Facteur d'approche à l'équilibre	-
$S^\circ$	Entropie	$\text{KJ/mol.K}$
$T$	Température	$^\circ\text{C}$ ou $\text{K}$
$t$	Temps de contact	$\text{min}$
$t_{\text{réf}}$	La plus longue durée basée sur les expériences de cinétique	$\text{min}$
$V$	Volume de la solution	$\text{L}$
$\alpha$	Rayonnements alfa	$\text{MeV}$ ou $\text{Bq}$
$\alpha_E$	Coefficient d'Elovich	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$\beta$	Rayonnements beta	$\text{MeV}$ ou $\text{Bq}$
$\beta_E$	Constante d'Elovich	$\text{g/mg}$
$\gamma$	Rayonnements gamma	$\text{MeV}$ ou $\text{Bq}$
$\nu$	Coefficient du pouvoir fractionnel	-
$h\nu$	Photon d'énergie	

<b>Abréviations</b>	<b>Désignation</b>
ARE	Average Relative Error (Erreur Relative Moyenne)
B	Bore
Bq	Becquerel
<i>C. racemosa</i>	<i>Caulerpa racemosa</i>
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
CEFAS	Centre for Environment Fisheries and Aquaculture Science
Cl	Chlore
Co	Cobalt
Com.verb	Communication Verbale
Cr	Chrome
CRE	Capacité de rétention d'eau
CRNB	Centre de Recherche Nucléaire de Birine
Cs	Césium
Eh	Potentiel d'oxydo-réduction
ENSSMAL	Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral
GPS	Global Position System
HYBRID	Hybrid error function (Fonction d'Erreur Hybride)
I	Iode
Ir	Iridium
IUPAC	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
K	Potassium
Mg	Magnésium
MPSD	Marquardt's percent standard deviation (Pourcentage de Déviation Standard de Marquardt).
Na	Sodium
Ni	Nickel
NSD	Normalized Standard Deviation
pH	Potentiel d'Hydrogène
ppm	Partie par million
REP	Réacteur à Eau Pressurisée
S/L	Ratio Solide/Liquide
SAA	Spectrophotomètre d'Absorption Atomique
Zn	Zinc

---

# Introduction générale

---

Le développement technologique, l'amélioration du niveau de vie et la concurrence industrielle ont poussés la technologie à augmenter, développer et diversifier ses sources d'énergie. Les problèmes causés à l'environnement par l'emploi croissant des sources fossiles et leur épuisement ont motivé la recherche et le développement de nouvelles sources énergétiques dites propres. Parmi ces sources, le nucléaire jouit d'un intérêt particulier non seulement du point de vue énergétique, mais dans autres domaines d'application (médecine, pharmacie, agronomie, ... etc.).

La protection de l'environnement contre la pollution dangereuse de déchets radioactifs est une ère d'étude qui commande toujours une attention considérable pour optimiser la vaste utilisation de la technologie nucléaire pour les besoins journaliers.

L'industrie nucléaire produit de ce fait différents types d'effluents radioactifs. Certains de ces effluents sont aqueux nécessitent un traitement pour extraire les éléments radioactifs qu'ils contiennent et de se débarrasser des volumes considérables des eaux contaminées. Différentes techniques peuvent être utilisées pour décontaminer ces effluents. Une partie du traitement des effluents fait appelle à plusieurs supports adsorbants tels que : les résines échangeuses d'ions, le charbon actif, les argiles, les biosorbants...etc., afin de limiter les rejets liquides et de diminuer les volumes des déchets solides qui retiennent les substances dangereuses entre autre le Césium.

Dans le cadre de la recherche et de développement de ces supports à savoir les biosorbants, pour le traitement des effluents aqueux des installations nucléaires, notre travail s'inscrit dans cette optique. Il porte sur la valorisation des matériaux biologiques d'origine marins comme biosorbant dans l'élimination de césium ( $Cs^+$ ) en milieu aqueux.

Le choix du césium pour cette étude n'est pas dû au hasard car il est parmi les radioéléments qui sont produits avec une relative abondance dans les réacteurs nucléaires et il constitue la principale source de radioactivité des déchets de ces réacteurs.

De plus la présence du césium 137 dans l'environnement issu de ces opérations a été une question de préoccupation en raison de sa radio-toxicité, sa longue demi-vie (30 ans) et sa haute solubilité dans l'eau, il reste donc le principal radionucléide qui peut être aisément assimilé et susceptible de pénétrer durablement dans le cycle biogéochimique des organismes vivants quel que soit leur niveau trophique, puisqu'il possède des propriétés chimiques très proches avec celle du potassium.

Les algues marines peuvent jouer un rôle clé dans le contrôle des rejets radioactifs en raison non seulement de leurs capacités élevées de prise et bon marché mais de leur disponibilité à des superficies relativement élevées et de leur accumulation très rapide de certains contaminants (métaux lourds, colorants...etc.). Les biomasses de ces algues peuvent être employées pour le

processus de biosorption soit sous forme vivante ou non vivante. Cependant, l'utilisation de la biomasse non vivante s'est avérée plus pratique et avantageuse puisque celle-ci n'est pas affectée par la toxicité des ions étudiés et elle peut être soumise au différent traitement physiques et/ou chimiques afin d'augmenter son efficacité.

Pour évaluer le potentiel de rétention de césium par des algues marines, ce travail a été réalisé au niveau du Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB) dont l'objectif principal est porté sur la quantification du pouvoir adsorbant ayant ces algues d'une part, et d'autre part, sur l'étude de l'efficacité adsorbante du support choisi, afin d'élaborer une technique de traitement alternative faisable et économiquement rentable pour l'élimination du césium radioactif des solutions aqueuses.

De ce fait nous avons entamé cette étude par une série des essais préliminaires de différentes biomasses d'algues marines sous laquelle l'algue verte nommée *Caulerpa racemosa* a été sélectionnée du fait de sa grande capacité de biosorption [1]-[2]. Ensuite l'évaluation d'une cinétique dans le but d'estimer le temps d'équilibre qui constitue le paramètre clé pour la suite des travaux expérimentaux. Ainsi que nous avons évalué l'adsorption du césium en fonction des paramètres, qui l'affecte, pour quantifier l'influence de chaque paramètre, en particulier le pH et la température,...etc. Enfin nous avons confronté nos résultats expérimentaux au moyen des modèles théoriques largement employés pour tirer le mécanisme d'adsorption.

Par mesure de radioprotection, nous avons réalisés cette étude en employant le césium 133 (stable) à la place du césium 137 (radioactif), sachant que les isotopes, du point de vue chimique, sont semblables, et ainsi, les résultats trouvés pour l'élément stable seront également valable pour leurs radio-isotopes [3].

Le développement de ce mémoire s'organise en trois grandes parties :

La première partie est consacrée à une étude bibliographique, qui retrace les connaissances actuelles sur le césium et la biomasse dans son milieu naturel (*Caulerpa racemosa*) ainsi que un aperçu générale sur l'adsorption et la biosorption.

La seconde partie est dédiée aux travaux expérimentaux, où sont décrits le matériel utilisé au laboratoire, les protocoles relatifs aux essais en batch et les techniques d'analyse.

Une troisième partie englobe les résultats obtenus et leurs discussions relatives.

L'étude s'achève par une conclusion générale englobant les résultats essentiels ainsi que les recommandations liées au sujet et les perspectives qui peuvent être envisagées dans le future.

---

# Chapitre I

---

## *Synthèse bibliographique*

*Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique, qui sera divisé en trois parties. Nous évoquerons dans la première partie les différentes origines de césium, ses propriétés, son abondance, sa toxicité, ses effets susceptibles d'affecter l'homme et sa biodisponibilité au milieu marin. Secondant l'algue verte "Caulerpa racemosa" dans son milieu naturel et l'utilisation de sa biomasse. Et la dernière partie présente les aspects théoriques en traitant dans un premier temps l'adsorption en précisant une définition de ce processus de dépollution, les différents types d'interactions adsorbat-adsorbant, une description de déroulement du phénomène d'adsorption et les facteurs influençant la rétention. Dans un deuxième temps, on traite la biosorption d'une façon générale, en précisant une définition, les mécanismes qui peuvent entrer dans ce processus et les propriétés des biosorbants. Et à fin, l'adsorption est approchée quantitativement en précisant la modélisation des équilibres adsorption et s'achève par une étude thermodynamique du processus.*

## I. Césium

Le césium en tant que tel est un élément aujourd'hui peu étudié, si ce n'est que à travers de ses deux isotopes radioactifs, le  $^{137}\text{Cs}$ , redouté en cas d'accident nucléaire du fait de sa radio-toxicité, et le  $^{135}\text{Cs}$  dont la longue période ( $3 \cdot 10^6$  ans) et la relative mobilité rendent le stockage problématique [4].

L'élément césium, de numéro atomique 55, est le 45ème élément le plus abondant de la croûte terrestre, il existe de manière dispersée aussi bien dans les roches que dans les sols et les argiles [4].

Il fut découvert en 1860 dans l'eau minérale de Durkheim en Allemagne, par Robert Wilhelm Bunsen et Gustav Robert Kirchhoff, par spectroscopie. Son identification a été basée sur les lignes lumineuses bleues émises dans son spectre sous lesquelles son nom est tiré du latin caesium qui signifie « bleu de ciel » ou « bleu-clair » [4]. C'était le premier élément découvert par analyse du spectre.

### I.1. Origines

#### I.1.1. Naturelle

L'une des sources de césium la plus riche du monde se trouve à Bernic Lake dans le Manitoba (Canada) où l'on recense environ 300 000 tonnes de pollucite (silico-aluminate de césium et de lithium) dont le contenu en césium est proche de 20%. D'autres sources existent aussi en Afrique, en Suède et dans l'ex Union Soviétique [4].

Le césium stable existe sous forme de traces dans toutes les espèces animales et végétales, chez l'homme (standard de 70 kg), la CIPR (Commission International de Protection Radiologique) évalue à 10  $\mu\text{g}$  la masse de césium stable contenue en permanence dans l'organisme alors que le contenu en césium du corps entier est estimée à 1,5 mg, valeur à comparer à celle du potassium 140 g chez l'homme et de 90 g chez la femme. Il est présent dans l'eau de mer à raison de 0,5  $\mu\text{g}/\text{l}$ , et les végétaux contiennent en moyenne 0,2  $\mu\text{g}/\text{g}$  d'extrait sec [5].

#### I.1.2. Artificielle

Le césium 137 n'existe pas à l'état naturel. Il est principalement produit lors de la fission de l'uranium dans les réacteurs nucléaires. Chaque réacteur à eau pressurisée conventionnel (REP) produit environ 24 kg de césium 137 par an.

##### I.1.2.1. Explosions nucléaires atmosphériques

Pendant la période 1945-1980, plusieurs centaines d'essais nucléaires atmosphériques ont été effectués par différentes nations, essentiellement les USA et l'ex-URSS. Ils ont libéré dans l'environnement une quantité de  $^{137}\text{Cs}$  estimée à  $1,3 \cdot 10^{18}$  Bq, qui s'est peu à peu déposée sur l'ensemble de la planète. Le dépôt cumulé qui en a résulté est évalué à 142  $\text{kBq} \cdot \text{m}^{-2}$  pour l'hémisphère nord et 35  $\text{kBq} \cdot \text{m}^{-2}$  pour l'hémisphère sud [6].

### **I.1.2.2. Rejets des installations nucléaires en fonctionnement normal**

La production d'électricité par la voie nucléaire est à l'origine de la deuxième source de  $^{137}\text{Cs}$  qui est le cycle du combustible. Le cœur d'un réacteur de 1300 MWe contient en fin de cycle (environ 40 mois) environ  $3.10^{17}$  Bq de  $^{137}\text{Cs}$  confinés à l'intérieur du combustible. En fonctionnement normal, il est admis que une faible quantité de césium soit retrouvée dans les effluents rejetés dans l'environnement. Mais lors du retraitement du combustible irradié, les quantités de  $^{137}\text{Cs}$  extraites avec les autres produits de fission sont considérables [6].

A titre indicatif en 1999, les rejets de  $^{137}\text{Cs}$  de l'usine de retraitement du combustible de la Hague s'élevaient à 1,3 TBq et ceux de Sellafield à 7,9 TBq en 1997, en quasi-totalité sous forme liquide. Ces rejets sont en diminution : en 2003, ils étaient de 0,76 TBq pour l'usine de retraitement de la Hague (communication COGEMA) et de 6,24 TBq pour Sellafield. Les  $^{134}\text{Cs}$  et  $^{135}\text{Cs}$  sont également présents dans les rejets liquides et gazeux issus des différentes étapes de retraitement du combustible [3].

### **I.1.2.3. Rejets accidentels par les installations nucléaires**

Par ailleurs, le césium 137 est également l'une des principales sources de contamination radioactive lors des accidents de réacteurs nucléaires, dont les plus connus sont ceux des centrales de Three Miles Island (États-Unis) en 1979, de Tchernobyl (Ukraine) en 1986 [6], et de Fukushima (Japon) en 2011.

Les accidents nucléaires contribuent d'une manière considérable aux rejets d'éléments radioactifs. En 1957, les accidents de Kyshtym (Tcheliabinsk, Russie) et de Windscale (Royaume-Uni) ont respectivement entraîné des rejets en  $^{137}\text{Cs}$  de 26,64 TBq et 22 TBq [3].

Lors de l'accident de la fameuse centrale nucléaire de Tchernobyl, les activités en  $^{137}\text{Cs}$  rejetées dans l'environnement sont estimées à 85 PBq. Les retombées ont pu atteindre plusieurs MBq  $\text{m}^{-2}$  aux alentours du site. Ces retombées ont atteint même l'Europe occidentale, en France par exemple, le dépôt a été de l'ordre de quelques kBq  $\text{m}^{-2}$  à quelques dizaines de kBq  $\text{m}^{-2}$ . L'une des caractéristiques de cet accident, survenu le 26 avril 1986, est la signature isotopique à l'émission avec un rapport  $^{137}\text{Cs} / ^{134}\text{Cs}$  de l'ordre de  $2,00 \pm 0,17$  [7].

## **I.2. Propriétés du césium**

### **I.2.1. Physiques**

Le césium métallique est brillant, blanc argenté ou doré selon les sources, mou et ductile. Il possède le point de fusion le plus bas de la famille des alcalins. Avec le gallium et le mercure, il est l'un des rares métaux liquides à température proche de l'ambiante [4].

### **I.2.2. Chimiques**

Le césium appartient, comme le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le francium au groupe des métaux alcalins, chimiquement il présente un seul degré d'oxydation correspondant à

l'espèce ionique  $\text{Cs}^+$  [6], et c'est l'élément le plus électropositif du tableau périodique des éléments. Il possède aussi le potentiel d'ionisation le plus faible à l'exception du francium [4].

La forme stable de césium réagit violemment avec l'eau, avec formation d'hydrogène. Il réagit également avec la glace à des températures au-dessus de  $-116\text{ }^\circ\text{C}$ . Comme il réagit fortement avec l'oxygène, il doit être conservé en l'absence d'air. Il réduit l'acide carbonique et les gaz oxygénés à diverses températures et se combine à l'oxyde de carbone.

Le principal composé avec les halogènes est le chlorure. Il forme également un iodure  $\text{CsI}$  cristallisant, ainsi que des poly-iodures  $\text{CsI}_7$  et  $\text{CsI}_9$ . L'ion  $\text{Cs}^+$  a un rayon de  $1,69\text{ \AA}$ , comme il peut par sa taille, être entouré de 8 ions  $\text{Cl}^-$  alors que le sodium ne sera entouré que de 6 ions de  $\text{Cl}^-$ . Les perchlorates et hexa-chlorates de potassium, de rubidium et de césium sont plutôt insolubles dans l'eau. Les alcalins forment une grande variété de composés avec les carbonates. Le carbonate  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  est très soluble alors que le  $\text{CsHCO}_3$  l'est peu [4]. (voir Tableau 18 en Annexe I).

### I.2.3. Nucléaires et radioactives

Plus que tout autre élément le césium possède 31 isotopes dont la masse varie de 114 à 145. Ceux-ci sont tous radioactifs à l'exception d'un seul isotope stable, l'isotope 133. La fission de l'uranium 235 dans un réacteur donne de nombreux produits de fission ; les plus abondants ont des masses comprises entre 85 et 105 d'une part et 130 et 150 d'autre part. Les isotopes radioactifs du césium formes dans le combustible sont des produits de fission ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{138}\text{Cs}$ ,  $^{136}\text{Cs}$ ) ou de capture neutronique sur le  $^{133}\text{Cs}$  stable ( $^{134}\text{Cs}$ ). La période de décroissance radioactive est supérieure à l'année uniquement pour les isotopes 134 (2,2 ans), 135 ( $2,9 \cdot 10^6$  ans) et 137 (30,2 ans). Chacun de ces derniers se délabre en émettant une particule bêta (voir Tableau 1). Les demi-vies des autres isotopes de césium sont moins de deux semaines. Leurs propriétés radioactives sont regroupées dans le Tableau 19 (voir Annexe I).

**Tableau 1 :** Propriétés radioactives des principaux isotopes de césium et l'un de ces radionucléides associés.

Isotope	Demi-vie	Activité Spécifique (Ci/g)	Type de désintégration	Énergie d'irradiation (MeV)		
				Alpha ( $\alpha$ )	Beta ( $\beta$ )	Gamma ( $\gamma$ )
Cs-134	2,1 ans	1,300	$\beta$	-	0,16	1,6
Cs-135	2,9 million années	0,0012	$\beta$	-	0,067	-
Cs-137	30,15 ans	88	$\beta$	-	0,19	-
Ba-137m (95%)	2,6 min	540	TI	-	0,065	0,60

### I.3. Caractéristiques biologiques

Le césium est un analogue chimique du potassium ( $K^+$ ), ils présentent des propriétés chimiques et électrochimiques très proches, et ils suivent les mêmes voies métaboliques [3]. Il peut, par conséquent, avoir le même rôle biochimique chez les organismes vivants quel que soit leur niveau trophique, notamment joue un rôle majeur dans la régulation osmotique. Son incorporation peut se faire selon plusieurs voies : l'ingestion, l'inhalation et la contamination cutanée.

En cas d'ingestion (lorsqu'il est apporté par voie digestive), il franchit facilement la barrière intestinale, après absorption et il passe complètement du sang vers le liquide extracellulaire.

En cas d'inhalation, l'absorption au niveau pulmonaire de césium vers les fluides corporels est très rapide et complète. Une fois dans le sang, le césium est capté par les tissus, non pas directement à partir du sang, mais à partir du liquide extracellulaire entourant les cellules des tissus [3]. Comme sa répartition à l'échelle corporelle dans l'organisme est relativement homogène, le césium et le potassium s'accumulent préférentiellement et davantage au niveau des muscles, et sa mesure donc est effectuée sur le corps entier.

En cas de contamination cutanée, le césium est difficile à éliminer. Sa période au niveau de la peau est d'environ quatre jours. Le dépôt d'une activité importante entraîne une dose locale élevée et par conséquent une brûlure cutanée, qui doit être traitée comme une brûlure classique.

### I.4. Toxicité

Le césium 133 est considéré comme non toxique, mais il existe de nombreux isotopes radioactifs produits par capture neutronique sur le Césium 133, Uranium 235 ou le plutonium 239 ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{136}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{138}\text{Cs}$ ). Seuls les isotopes à période longue qui possèdent une radio-toxicité et dont les niveaux de rejet peuvent être significatifs, vont être retrouvés dans les chaînes alimentaires.

Le césium 137 est particulièrement toxique et écotoxique du fait de ses émissions de rayonnement gamma. Il est extrêmement dangereux, il affecte a priori tous les êtres vivants (végétaux, animaux, hommes) et d'autant plus qu'ils sont jeunes. Sa toxicité est chimique, mais elle résulte surtout et probablement de ses propriétés radiologiques [8].

Pour ce qui concerne les effets radiatifs et ionisants, on peut distinguer l'exposition externe, et l'exposition interne. Cette dernière est beaucoup plus dangereuse, car la toxicité du césium inhalé ou ingéré est fortement exacerbée par le fait que le césium 137 est un analogue du potassium ; Ceci fait qu'il est rapidement assimilé, dans n'importe quelle partie de l'organisme, d'où il ne sera éliminé qu'avec une période biologique de 70 jours environ. Dans un même environnement, l'enfant, qui a des besoins en potassium plus important que l'adulte, en absorbe et en fixe plus que ce dernier.

**I.5. Effets****Tableau 2 :** Effets des doses d'irradiation de césium radioactif.

	<b>Effets</b>
<b>Forte dose d'irradiation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Insuffisance médullaires et atteinte du système immunitaire ;</li> <li>✓ Délétion de la fonction de reproduction (stérilisation);</li> <li>✓ Effets hépatotoxiques ;</li> <li>✓ Affections rénales ;</li> <li>✓ Troubles de la minéralisation osseuse ;</li> <li>✓ Lésions cérébrales, éventuellement associées à des troubles neurologiques</li> </ul>
<b>Faibles doses d'irradiation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Perturbations du cycle veille-sommeil, sans troubles comportementaux importants</li> <li>✓ Atteinte du système cardiovasculaire</li> <li>✓ Troubles des métabolismes de la vitamine D, du cholestérol et des hormones stéroïdiennes, sans symptomatologie clinique</li> <li>✓ Malformations congénitales et fœtales,</li> <li>✓ Risque accru de cancers de la thyroïde.</li> </ul>

Source : Wikipédia.fr

En termes de prise en charge thérapeutique des patients contaminés par le césium 137, le bleu de Prusse (ferrocyanure de fer) est le seul traitement efficace pour évacuer le césium 137 après ingestion.

**I.6. Mobilité et biodisponibilité en milieu marin**

Le césium 137 est le radionucléide artificiel le plus souvent détecté en milieu marin, dans la plupart des matrices car il a essentiellement un comportement d'élément soluble. Il présente des capacités de fixation assez faibles chez les espèces marines, variables selon les végétaux et les différents groupes d'animaux. Il est facile à mesurer par spectrométrie gamma (adsorption sur un précipité de ferrocyanure à partir de volumes de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de litres). Cette facilité explique l'utilisation systématique du césium 137 comme traceur des masses d'eaux depuis plus de 30 ans à l'échelle mondiale. Les rejets industriels effectués entre 1970 et 1990 en ont fait un marqueur de choix pour la surveillance et pour aider à comprendre le fonctionnement du milieu marin (déplacement des masses d'eaux, fixation et cinétique d'échange vers les sédiments et les espèces vivantes). Les très nombreuses mesures acquises dans les mers côtières de l'hémisphère nord ont permis de mettre en évidence le cheminement des eaux marines marquées par les rejets de l'usine de Sellafield depuis la Mer d'Irlande jusqu'aux mers arctiques après leur transit en mer du Nord. Utilisé seul ou en association avec le césium 134, il a permis de préciser les temps de transit des masses d'eaux entre deux régions. En raison du bruit de fond dû aux retombées des essais nucléaires, le césium 137 reste l'un des seuls radionucléides artificiels mesurable partout dans les eaux de surface océaniques. Les concentrations en  $^{137}\text{Cs}$  dans les eaux de surface varient de 0,1 Bq.m<sup>-3</sup> dans l'océan Pacifique sud à 5 Bq.m<sup>-3</sup> dans l'océan Arctique. En mer d'Irlande les concentrations varient de 5 à 100 Bq.m<sup>-3</sup> en 2003. Les concentrations dans les eaux profondes sont généralement inférieures aux limites de détection. [6].

## II. *Caulerpa racemosa*

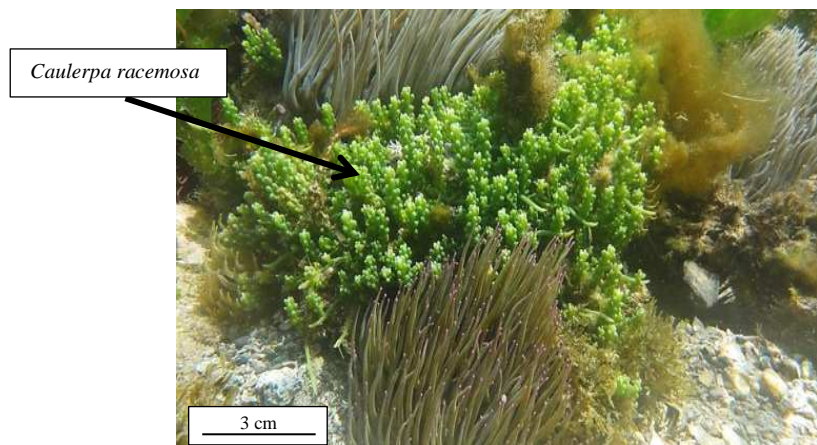
L'Algue verte *Caulerpa racemosa* est une espèce introduite qui est pénétrée dans la Mer Méditerranée à travers le canal de Suez depuis 1950. Des études génétiques très récentes démontrent que *Caulerpa racemosa* est originaire du Sud-Ouest de l'Australie. Elle est observée pour la première fois en Méditerranée en 1990 devant le port de Tripoli en Libye dont le caractère invasif est préoccupant [9].

En Algérie, cette espèce envahissante a été signalée pour la première fois en 2006 devant le Port d'Alger [10]. Elle présente des particularités qui la rendent très compétitive vis-à-vis des peuplements indigènes, en effet l'extrême rapidité de son expansion est attribuée à la diversité et l'efficacité de ces modes de reproduction, ainsi qu'à la synthèse de métabolites secondaires toxiques pour se défendre des espèces herbivores [11].

### II.1. Systématique

**Classification classique** (Forsskal) J.Agardh

<b>Règne</b>	<i>Plantae</i>
<b>Sous-règne</b>	<i>Viridiplantae</i>
<b>Division</b>	<i>Chlorophyta</i>
<b>Classe</b>	<i>Chlorophyceae</i>
<b>Ordre</b>	<i>Bryopsidales</i>
<b>Famille</b>	<i>Caulerpaceae</i>
<b>Genre</b>	<i>Caulerpa</i>
<b>Espèce</b>	<i>Caulerpa racemosa</i>

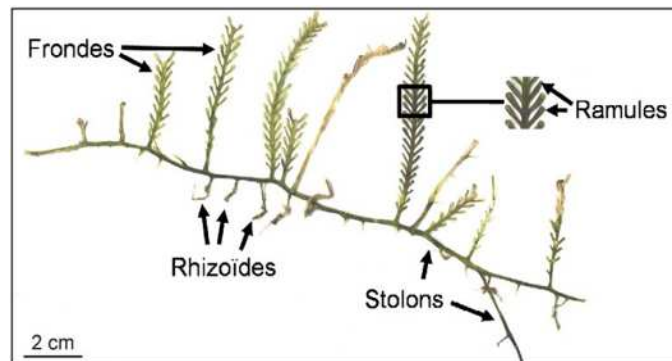


**Figure 1 :** Colonie de *Caulerpa racemosa* dans son milieu naturel. (Prise par Mr. R.BOUKORTT au niveau de presqu'île de Sidi ferdj).

### II.2. Morphologie

*Caulerpa racemosa* est caractérisée par des frondes assez courtes (<15 cm) liées entre eux en formant un lacis très dense d'axes rampants (stolons), ces derniers sont ancrés par des rhizoïdes en couvrant le substrat notamment sur des fonds sableux, vaseux ou même rocheux. De nombreuses pousses latérales sphériques ou ovoïdes se ramifient depuis les frondes et qui donnent à cette algue la forme d'une grappe de raisin ainsi son nom « caulerpe raisin ou caulerpe à billes ».

Cette espèce présente la particularité d'être coenocytique, c.-à-d. qu'elle n'est pas composée de cellules différenciées, mais d'une cellule unique géante renfermant le cytoplasme avec un grand nombre de noyaux. Le chloroplaste contenant la chlorophylle est libre de se déplacer depuis les parties de l'organisme vers une autre et un réseau de protéines fibreuses aide le mouvement des organites.



**Figure 2 :** Thallose de *Caulerpa racemosa* (Klein & Verlaque 2008).

### II.3. Reproduction

Cette algue peut se reproduire selon deux voies :

**Voie végétative :** par bouturage, lorsque des morceaux de l'algue sont cassés, ils se développent en un nouvel individu (des fragments de quelques millimètres à peine de l'algue suffisent pour former une nouvelle colonie) ou par propagules, les ramules (petites boules) portés par les axes verticaux (frondes) peuvent se détacher et ensuite former un thallose complet [12].

**Voie sexuée :** par émission de gamètes mâles et femelles disséminés dans la colonne d'eau où ils s'agglutineront en formant après fécondation des zygotes sphériques transportés par les courants. Ils se fixent sur un substrat et produisent après cinq semaines, un tube qui s'allongera pour se développer en un nouvel individu.

En Méditerranée, la croissance débute en avril quand les stolons se développent et les stipes commencent leur pousse. Elle continue jusqu'à mois décembre après quoi les plants déclinent et se mettent en état de dormance [13].

### II.4. Description écologique

La souche de *Caulerpa* qui colonise la Méditerranée présente des caractéristiques morphologiques et physiologiques inhabituelles par rapport à ses régions d'origine.

Des études récentes de la croissance de la souche méditerranéenne en fonction de la lumière ont été faites : elles montrent une adaptation à de nombreuses conditions d'éclairement dans le milieu naturel et notamment elle est capable de vivre jusqu'à 70 m de profondeur dans les eaux plus claires de la Méditerranée centrale.

La température de l'eau montre une adaptation de cette souche à un large spectre de température. Les températures létales ont été mesurées en laboratoire sont  $<+7^{\circ}\text{C}$  et  $>+30^{\circ}\text{C}$ . D'une manière générale, la croissance et le développement augmentent en fonction de la température des eaux. La croissance des stolons commence en mai-juin ( $13,5$  à  $16^{\circ}\text{C}$ ). Les meilleures conditions sont observées entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $30^{\circ}\text{C}$  et c'est en août-septembre que leur croissance est le plus rapide.

Les températures compatibles avec le développement de *Caulerpa racemosa* montrent qu'il est peu probable que cette algue disparaisse à la suite d'un hiver trop rigoureux ou d'un réchauffement des eaux (en Méditerranée, en mer ouverte, les températures des eaux varient entre 10 et 28°C) et qu'elle possède de larges potentialités de vie dans la plus grande partie de la Méditerranée. Il s'agit d'un résultat surprenant pour une algue «tropicale» qui confirme que la souche qui colonise la Méditerranée possède des caractéristiques bien différentes de celles des régions d'origine tropicales.

Concernant la pollution du milieu il ne semble pas y avoir de lien entre la localisation des populations de *Caulerpa rasemosa* et la qualité des eaux ; les observations de terrain (plongée, caméra vidéo...) ont confirmé l'absence de relation entre la répartition de *Caulerpa rasemosa* et les sources de pollution (sorties d'émissaires, ports, égouts...).

Les différents aspects de sa biologie (adaptation à une large gamme d'éclairement, de température, croissance rapide) indiquent que *Caulerpa rasemosa* est susceptible de coloniser de nombreux types de fond en Méditerranée. Elle colonise, en effet, tous les types de substrat : roche, sable, vase, matelote morte de Posidonie, herbier de Posidonie...etc. [14].

## II.5. Impact sur l'écosystème

La présence de ces algues est un véritable fléau pour l'écodiversité et la biodiversité sous-marine. C'est également un désastre pour la flore locale. Lorsque *Caulerpa racemosa* s'implante on observe un appauvrissement drastique du peuplement algal, la plupart des espèces tendent à disparaître et seules quelques espèces (encroustantes) semblent résister plus longtemps. Lors de leur installation ses axes rampants et ses rhizoïdes tissent rapidement une couverture compacte qui piège les sédiments et stoppe la lumière, le substrat s'envase et devient peu à peu inaccessible aux autres organismes fixés, en particulier les algues. Dans les zones contaminées, on a constaté une baisse de la biodiversité de 25%. Les poissons migrent dès que ces algues s'implantent dans un secteur. Plus d'une vingtaine de communautés et de faciès dominés par des algues autochtone et d'animaux fixés peuvent ainsi être remplacés par une prairie monotone et pauci-spécifique à *Caulerpa racemosa*.

*Caulerpa racemosa* entre également en compétition avec l'herbier à *Posidonia oceanica*, l'un des écosystèmes les plus importants de Méditerranée. L'installation de *Caulerpa racemosa* est toutefois moins rapide dans les prairies à *Posidonia oceanica* que dans les peuplements d'algues sur les roches. La densité des faisceaux de feuilles de Posidonies est en effet importante jusqu'à 800 faisceau/m<sup>2</sup>) et les feuilles, longues au printemps, constituent un site peu favorable à l'implantation de *Caulerpa racemosa* qui colonise alors seulement les zones les plus clairsemées de l'herbier de Posidonie et ne s'implante que sporadiquement au sein de l'herbier dense. En automne, toutefois, les feuilles de Posidonies sont plus courtes et les frondes de *Caulerpa racemosa* à leur maximum de développement. Les longues frondes des taches de *Caulerpa racemosa* installées au sein de l'herbier dense masquent alors la lumière perturbant la croissance des jeunes feuilles de Posidonies. La compétition directe entre ces deux végétaux (pour l'espace et la lumière) tourne alors à l'avantage de *Caulerpa racemosa* [14].

Lorsqu'une telle compétition s'établit, on observe une diminution de la largeur, de l'épaisseur, du nombre et de la longévité des feuilles de Posidonie. Des nécroses apparaissent sur les feuilles de Posidonies et les tiges feuillées meurent.

Le succès compétitif de *Caulerpa racemosa* vis-à-vis les espèces indigènes est sans doute dû à sa taille, à la densité des peuplements qu'elle constitue, à sa vitesse de croissance, aux changements physico-chimiques et biotiques qu'elle induit, mais également aux métabolites toxiques qu'elle synthétise [14].

## II.6. Toxicité

De nombreux végétaux, dont plusieurs espèces algales, synthétisent des substances toxiques qui les protègent des prédateurs (herbivores), ou des compétiteurs (autres espèces sessiles) et afin de préserver son territoire de leur concurrence. Ce type de métabolite est bien connu dans le genre *Caulerpa*. Il était donc important d'évaluer les risques sur la santé humaine et sur le milieu naturel liés aux métabolites secondaires contenus dans la souche méditerranéenne [14].

Neuf substances toxiques ont été découvertes chez la souche méditerranéenne de *C. racemosa*, parmi lesquelles la caulerpényne longtemps considérée comme caractéristique du genre *Caulerpa* et qui est majoritaire. Elle représente 0,1 à 13% du poids sec pour la souche méditerranéenne et seulement 0,1 à 2% pour les souches tropicales. L'ensemble des autres métabolites secondaires minoritaires représentent un peu moins de 0.004% du poids sec de l'algue en Méditerranée. Ces métabolites ne peuvent toutefois pas être négligées; leur action sur les organismes vivants pouvant être spécifique à de faibles doses et/ou agir de manière synergique [14].

Pour tester la toxicité d'une substance, des « modèles » expérimentaux sont utilisés (cellules ou organismes vivants) sur lesquels la réponse des composés (à différentes doses) est testée. On constate que la caulerpényne présente des effets antibactériens, antiviraux, antifongiques, cytotoxiques, ichtyotoxiques, répulsifs, et inhibe l'activité de certaines enzymes [14].

### Que faire pour contrôler l'expansion ?

La très forte capacité d'expansion de cette espèce est associée à sa discrétion (détection visuelle beaucoup moins aisée que pour *Caulerpa taxifolia*) rendent utopique le contrôle et l'éradication totale de l'algue.

L'éradication de l'ensemble des colonies en Méditerranée n'est plus réaliste. Depuis 1992, les surfaces concernées par cette algue sont importantes pour que leur destruction totale puisse être envisagée. Aucune « solution miracle » n'existe, il est impossible de tout éradiquer par des moyens physiques ou chimiques (arrachage manuel, aspiration, sel, procédés à base de cuivre...).

Certaines de ces techniques permettent cependant d'éliminer ou de contrôler de petites colonies isolées et éloignées des grandes zones envahies ou de sauvegarder des « zones d'intérêt patrimonial »

dans lesquelles on ne souhaite pas que l'algue s'installe. Donc une stratégie de ralentissement et de contrôle de son expansion doit être adoptée.

## **II.7. Les actions menées pour éradiquer les algues envahissantes**

En 2009, on ne parle plus d'éradication qui s'avère d'ailleurs impossible mais de contrôle de l'expansion. Les principales méthodes utilisées dans les différents pays sont :

- Arrachage manuel
- Bâchage
- Suceuses hydrauliques
- Traitement chimique sélectif par couverture de cuivre
- Lutte biologique

### **II.7.1. Enlèvements manuels**

Aujourd'hui, les actions menées le sont localement et grâce à la bonne volonté de certaines centres de plongées et de diverses associations.

L'arrachage ne peut être effectué que par des équipes entraînées et bien équipées. Si vous pratiquez la plongée sous-marine, n'arrachez jamais ces algues. N'oubliez pas qu'elles se reproduisent par bouturage.

Le succès de l'enlèvement manuel dépend fortement de la nature du substrat :

- sur un substrat meuble (sable, vase, matte morte de Posidonie), c'est la totalité du support de l'algue qui doit être découpé sur une dizaine de centimètres d'épaisseur, afin de garantir que l'ensemble des parties de l'algue enfouies dans le sédiment est enlevé.
- Sur un substrat qui présente de nombreuses anfractuosités (roche, herbier de Posidonie), le succès des opérations reste, en revanche, incertain.

On estime le rendement moyen d'une telle opération à un mètre carré par heure et par plongeur.

### **II.7.2. Bâchage**

En Croatie, on met en place une méthode mécanique : la pose de bâches opaques. Il s'agit tout simplement de recouvrir les colonies d'algues avec une bâche qui empêche la photosynthèse. Cette méthode n'est pas la recette miracle mais elle permet d'avoir grandement ralenti l'expansion.

### **II.7.3. Suceuses hydrauliques**

En Espagne et en Croatie, sur des surfaces plus importantes, des suceuses hydrauliques sous-marines ont été utilisées. Elles permettent d'aspirer, et de stocker dans un conteneur, l'algue et son substrat. Les inconvénients ce que nécessite une logistique lourde et provoque beaucoup de fragments lors de l'aspiration ce qui permet et favorise par la suite son expansion.

### **II.7.4. Traitement chimique**

Le haut degré de sensibilité de *Caulerpa racemosa* au cuivre par comparaison avec d'autres espèces végétales méditerranéennes, cet élément est utilisé pour l'éradication de cette algue car c'est un élément toxique et algicide qui est capable, par ses propriétés, de détruire cette espèce. Un seul gramme suffit pour tuer 10 kg, en masse humide.

#### **II.7.5. Méthode biologique**

Dans le cadre de la stratégie de contrôle, on étudie également la solution qui consisterait à introduire des prédateurs naturels de ces algues. Il y a deux petites limaces marines, consommatrices habituelles et exclusives d'algues du genre *Caulerpa* dans les mers tropicales *Aplysia depilans* et *Elysia subornata* pourraient être un atout précieux.

Ces limaces se reproduisent très vite, soit 400 œufs par semaine. Elles se nourrissent exclusivement de cette algue et de rien d'autre. Chaque limace peut avaler une fronde par jour au minimum. Par contre, *Elysia subornata* ne survit pas à une température inférieure à 15°C.

Son éventuelle utilisation ne pourrait donc s'effectuer qu'une partie de l'année. Encore faut-il être certain que cette introduction ne se révèle pas, à long terme, plus néfaste que salutaire. Il est toujours dangereux d'introduire des espèces «exotiques» dans un milieu sans en connaître les conséquences.

#### **II.8. Utilisation des biomasses mortes de *Caulerpa***

Aujourd'hui, des essais modernes sont en cours pour sa valorisation dans divers domaines, notamment dans l'épuration des eaux. En effet, il est prouvé que la biomasse morte possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques. Toutefois, il est préférable d'utiliser les biomasses mortes, pour éliminer les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture.

D'ailleurs, récemment, Marungrueng et al. [1], signale que *Caulerpa lentillifera* à une capacité d'adsorption plus élevée vis-à-vis le bleu de méthylène valeur à comparer avec celle du charbon actif commercial.

### III. Adsorption et biosorption

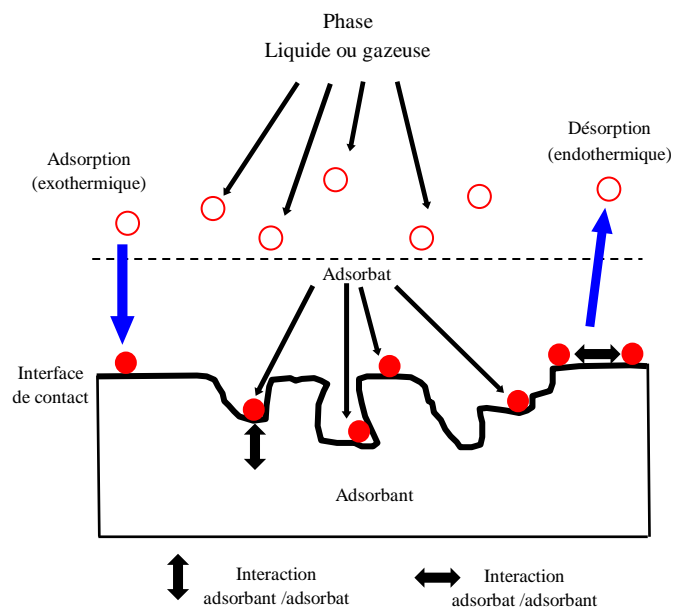
#### III.1. Adsorption

Parmi les méthodes les plus conventionnelles développées dans le domaine de la dépollution des eaux chargées en ions métalliques, et qui sont largement utilisées dans les traitements chimiques, tels que l'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement.

##### III.1.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelées adsorbats viennent se fixer à la surface d'un solide, appelé adsorbant sur des sites appelés sites actifs [15] selon divers processus. Il s'agit donc le passage, d'une espèce chimique de l'état de dissous vers celui d'adsorbé [16]. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'un gaz ou un liquide est mis en contact avec une surface solide et il provient de l'existence, à la surface de cette dernière des forces non compensées qui dépend à la fois de l'interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant [17]. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

L'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations. Ses principaux inconvénients résident dans la compétition qui s'exerce entre les molécules de tailles différentes et le prix relativement élevé des matériaux usités et de leur régénération (voir Tableau 20 en Annexe III).



**Figure 3 :** Phénomène d'adsorption (Rapportée : Chekirou. [18])

### III.1.2. Différents types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide qui confèrent à ce dernier des propriétés fixatrices des polluants, et ce par différents types d'interactions adsorbat-adsorbant (Voir Annexe III), permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption chimique et adsorption physique.

#### III.1.2.1. Adsorption physique (physisorption)

Au cours de l'adsorption physique, la fixation de l'adsorbat se fait essentiellement par des forces intermoléculaires de faible énergie, telles les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques, pour les adsorbants ayant une structure ionique. Cette échange de force entre la surface d'un solide et les molécules à proximité de cette surface peut s'agir : d'interaction ou de répulsion entre espèces chargée ; d'interaction entre dipôles ; d'interaction de type Van Der Waals et des liaisons hydrogène [19].

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 5 à 40 KJ/mol. Elle correspond à un processus rapide et réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de la structure des molécules de l'adsorbat [20].

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention d'une substance est court et les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches).

#### III.1.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans ce cas, le processus provient d'une réaction chimique qui due à la formation d'une ou plusieurs liaisons chimiques (ioniques ou covalentes) entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [18]. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées dépassants les 80 KJ/mol, et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée et provoque ainsi une modification de la structure des molécules adsorbées.

Dans ce type d'adsorption, le temps et la vitesse de rétention sont longs et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée (couche d'épaisseur d'une molécule), les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que celle de la physisorption[17].

Et en effet, la distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile.

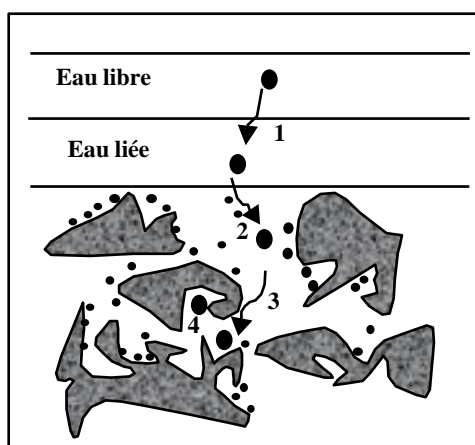
### III.1.3. Processus d'adsorption

Le transfert de masse des molécules d'adsorbat de la phase liquide vers la phase solide (adsorbant) se déroule généralement en quatre étapes intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

**Tableau 3** : Définition des étapes de fixation d'une molécule (ou atome) d'adsorbat.

<b>Etape 1</b>	Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe (eau libre) vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant (eau liée) : <b>Transfert de masse externe</b> (par advection et dispersion).	Très rapide
<b>Etape 2</b>	Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide (eau liée) vers la surface des grains).	rapide
<b>Etape 3</b>	Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).	lente
<b>Etape 4</b>	Interaction de l'adsorbat avec les sites actifs de l'adsorbant situant sur la surface développée des pores internes de ce dernier (c'est l'adsorption) Metcalf et Eddy, 2003 [21]	Très rapide

Source : Cardot., 2005 (modifié)



**Figure 4** : Les étapes du mécanisme d'adsorption.  
(Rapportée : Khalfani et Keraghel [22]).

### III.1.4. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, dont chacun est lié à la composition chimique du l'adsorbant choisi, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité, la performance et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit donc des paramètres suivants :

#### III.1.4.1. Concentration initiale du métal

La concentration initiale du métal influence fortement la rétention de celui-ci, elle fournit une force d'entraînement (gradient de concentration) importante pour surmonter la résistance de transfert de masse par les ions métalliques entre les phases liquide et solide. Lorsque les sites ne sont pas saturés, une grande concentration initiale va créer une haute capacité de biosorption [23]. Le rapport entre la variabilité des concentrations initiales et la rétention du métal, à une température et quantité de biomasse fixent est généralement représenté par des isothermes d'adsorption [24].

### III.1.4.2. Concentration de biomasse

Il est généralement rapporté dans la littérature que la quantité en métal retenue par la biomasse diminue à mesure que la concentration de biomasse augmente. Par exemple, on a observé cette tendance pour la biosorption du Ni, le Cd et le Zn sur les déchets mycéliens *Rhizopus arrhizus*. Les facteurs contribuant qui ont été suggérés pour une telle dépendance de concentration de biomasse incluent des interactions électrostatiques entre les particules due à leur densités élevées, interférence entre les sites et réduction d'agitation [24].

### III.1.4.3. Le PH

De grande importance dans la sorption est la valeur du pH de la solution. Il est généralement rapporté que la sorption des cations métallique augmente avec l'augmentation de pH. Et cette dépendance peut être expliquée par :

- ✓ Premièrement, l'état des sites actifs peut être changé : A faible pH les groupements fonctionnels des sites actifs seront protonés donc les cations métalliques concurrencent les protons pour les mêmes sites de sorption [24]. A des très faibles valeurs de pH, pratiquement tous les sites deviennent protonés et une désorption complète des ions métalliques est possible, c'est pour cela que le traitement avec l'acide est une méthode pour l'élution des métaux et la régénération du matériel adsorbé. La diminution de la valeur du pH par 2 unités peut dans certains cas avoir comme conséquence une réduction du 90 % de rétention en métaux [25].
- ✓ Deuxièmes, les valeurs du pH extrêmes, comme celles utilisées dans la régénération (désorption) du sorbant, peuvent endommager la structure du matériel biosorbent [24].
- ✓ Troisièmement, la spéciation des métaux dans la solution dépend du pH. La formation des espèces métalliques hydroxyles peut se produire à des pH élevés, particulièrement pour des cations à valences élevées et de petite taille, et la sorption peut devenir plus efficaces [25].
- ✓ Quatrièmement dans la gamme des pH basiques les ions métalliques peuvent former avec les hydroxyles des précipités [25].

Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

### III.1.4.4. La force ionique

Plus la force ionique est élevée, plus l'adsorption de l'élément par la matrice est faible, car son augmentation a pour effet d'accroître la solubilité des métaux.

La présence d'une forte teneur en sels tend en effet à diminuer la capacité d'adsorption de l'élément, en favorisant la formation de complexe d'une part, et la compétition pour les sites d'adsorption d'autre part. Cependant l'augmentation de la concentration saline et l'existence de charges électriques peuvent provoquer l'abaissement de l'énergie répulsive d'interaction entre les particules, et ainsi permettre l'adsorption de l'élément.

La présence de matières organiques dissoutes endogènes telles que les substances humiques et fulviques modifie de façon très significative le comportement des cations métalliques. La concentration totale en un cation augmente avec la formation de complexes organo-métalliques.

#### III.1.4.5. La température

La température qui définit la nature de l'adsorption, est une variable majeure dans les processus d'adsorption, elle affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption, et elle peut également influencer la capacité d'adsorption.

En effet, beaucoup d'études ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation ou une diminution de la quantité adsorbée.

Lorsque la température de la solution augmente cela conduit à une diminution de la capacité d'adsorption. Ceci explique le caractère exothermique de la réaction d'adsorption. Au contraire, quand la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique.

Il est toujours intéressant d'effectuer les opérations d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption.

#### III.1.4.6. Compétitivité d'adsorption

Dans les différentes applications d'un procédé d'adsorption, il est rare que l'effluent à traiter ne contienne qu'un seul composé à éliminer.

##### A). Présence des cations

La présence d'autres ions peut affecter la sorption des ions métalliques (ion d'intérêt) sur la biomasse. Cette interaction peut être synergique, antagonique ou non-interactive, et ne peut pas être prévue sur la base des études simples en métal [24].

Pendant la biosorption sur des algues, les ions en métal se concurrencent souvent les uns avec les autres pour les sites extérieurs. Par exemple, une inhibition mutuelle a été observée durant la sorption de  $\text{Cd}^{2+}$ , de  $\text{Cu}^{2+}$  et de  $\text{Zn}^{2+}$  sur l'algue brune *Ascophyllum nodosum* [24].

En outre des études récentes ont montrés que les métaux légers tels que  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  ont concurrencés les métaux lourds en diminuant leur sorption sur les sites actifs [24].

La force de liaison sur la biomasse dépend de la nature chimique de métal lui-même (y compris des paramètres tels que : la charge, le rayon ionique, l'électronégativité...etc.), l'affinité aux sites actifs, et du type de liaison du métal (électrostatique ou covalent) [24].

### B). *Présence des anions (Ligands)*

La présence des ligands à des pH qui ne causent pas la précipitation peut mener à [25]:

1. Formation des complexes qui ont une affinité plus élevée que les ions métalliques libres avec l'adsorbant, c.-à-d. un perfectionnement de la sorption ;
2. Formation des complexes qui ont une affinité inférieure que celle des métaux avec l'adsorbant, c.-à-d. une réduction de la sorption ;
3. L'interaction des anions avec la biomasse, en changeant l'état des sites actifs peut soit augmenter ou réduire la rétention.

### III.1.4.7. **Caractéristiques de la molécule**

#### A). *Taille de molécules adsorbées*

La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre des pores d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre les sites d'adsorption.

#### B). *Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée*

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués.

### III.1.4.8. **Structure de l'adsorbant (Granulométrie)**

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet, plus la taille des grains est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention et atteindre ainsi l'équilibre plus rapidement. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Donc la granulométrie est un facteur jouant sur la cinétique d'adsorption [26].

#### A). *Taille des pores*

La taille des pores de l'adsorbant est l'une des caractéristiques les plus importantes en adsorption physique, elle contrôle la taille des molécules pouvant accéder aux sites d'adsorption. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, et selon cette classification il existe trois catégories de pores [15] :

- ✓ les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- ✓ les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- ✓ les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

### III.1.4.9. Conditions d'oxydo-réduction

Les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité d'un élément de manières différentes :

- *le changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même* peut influencer sa solubilité et sa mobilité, comme l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) demeurent plus mobile (effet direct),
- *La formation ou la dissolution de phases porteuses de l'élément* : la solubilisation des oxydes, (oxy) hydroxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, en conditions réductrices et à pH acide, est considérée comme la voie essentielle de libération des éléments associés à ces phases porteuses (effet indirect),

Le pH est également influencé par les conditions oxydo-réduction : des conditions réductrices ont en effet tendance à entraîner généralement une augmentation du pH, alors que des conditions oxydantes le diminuent. La mobilité des éléments en trace minéraux sera donc fortement influencée, directement et indirectement par les effets combinés du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (Eh).

## IV. Traitements alternative : la technologie de biosorption

Les procédés de traitement conventionnel des effluents métallifères comme la précipitation et la coagulation deviennent inefficaces quand les concentrations en métaux lourds sont faibles (Moses et al 1991). En outre, la production de boues toxiques en tant que sous-produit limite l'intérêt de ces processus. Le prix d'exploitation élevé, la complexité et la faible efficacité des procédés membranaires tels que l'ultrafiltration, l'électrodialyse et l'osmose inverse limitent leur utilisation dans l'élimination des métaux. Grâce au développement des biotechnologies, on commence actuellement à mettre en œuvre des procédés plus efficaces et économiques basés sur la capacité de liaison de divers matériaux biologiques qui possèdent certains microorganismes tels que : les bactéries, les champignons, les algues et les plantes à accumuler ou retenir les cations métalliques par un mécanisme de biosorption. Des efforts actuellement sont faits pour développer ces technologies originales cela pour avoir des techniques [24] :

- ✓ Moins coûteuse que la technologie des traitements conventionnels,
- ✓ Être favorable à l'environnement, et
- ✓ Peut réduire efficacement le volume de toxicité.

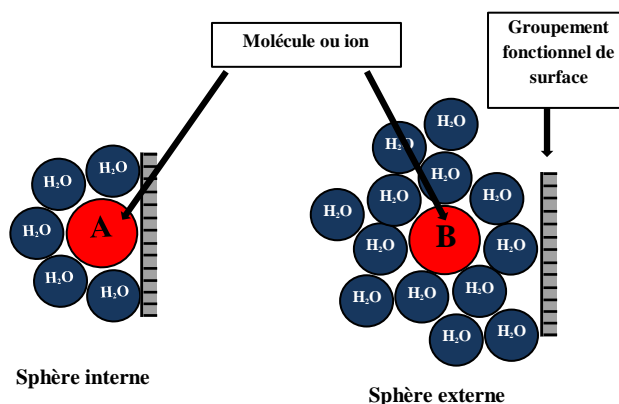
### IV.1. Définition de Biosorption

La Biosorption est un processus physico-chimique passif de rétention des ions métalliques ou des radionucléides en solution grâce aux composantes cellulaires d'une biomasse [24]. Ces composantes sont des groupements chimiques fonctionnels constitués pour la plupart de polysaccharides de forme brute générale  $C_x(H_2O)_y$  et désignant une grande variété de polymères présents naturellement même lorsque la biomasse est morte [19]. Plus spécifiquement, le métal retenu dans la biosorption peut être dû à une combinaison de plusieurs mécanismes de séquestration tels que : complexation, coordination, chélation, adsorption, échange ionique [24]. Cependant, en raison de la complexité

des matières biologiques, il est tout à fait possible qu'au moins certains de ces mécanismes agissent simultanément à divers degrés selon l'espèce, l'ion retenu et l'environnement de la solution [25]. La complexation et l'échange d'ions sont pensés pour être les mécanismes les plus importants qui interviennent dans le processus de biosorption des métaux par les algues [24].

#### IV.1.1. La complexation de surface

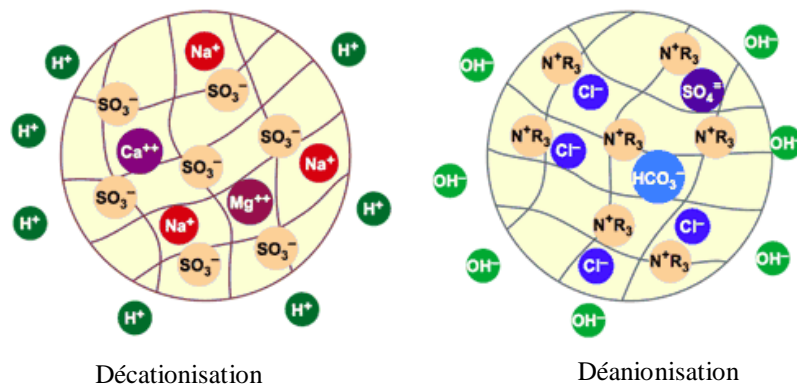
Désigne la capacité des groupements fonctionnels (-COOH, -OH, ...), de la surface des adsorbants, à former des complexes avec des cations. Toutefois, elle concerne principalement les associations entre les métaux et les composés organiques et consiste en un remplacement de un ou deux atomes d'hydrogènes émanant des groupes hydroxyles (-OH) [19], par un cation métallique mono ou bivalent. Ce type de complexe, comprenant une liaison chimique covalente entre un atome de la surface et un cation métallique est appelé « complexe de sphère interne » impliquant des liaisons chimiques fortes et donc spécifiques. A l'inverse, lorsque la surface est chargée des ions, souvent entourés des molécules d'eau, peuvent être retenus proches de la surface par des interactions électrostatiques de type physique, appelées « complexes de sphère externe ».



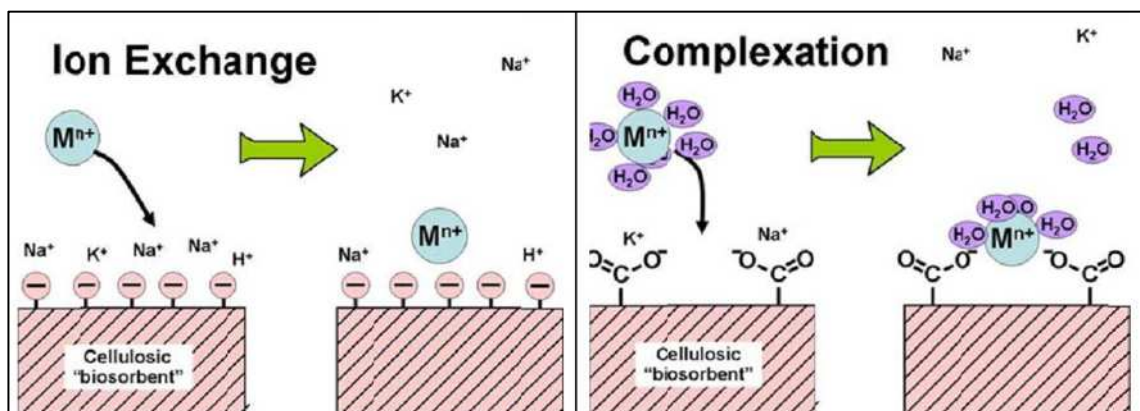
**Figure 5 :** Schématisation des deux types de formation de complexes de surface : complexe de sphère interne et de sphère externe.

#### IV.1.2. Échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé au moyen duquel les ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions). Les échangeurs d'ions sont des substances granuleuses insolubles dans l'eau, qui ont dans leur structure moléculaire un radical acide ou basique. Les cations ou les anions fixés sur ces radicaux sont susceptibles de se remplacés par les ions de même signe présentant en solution existant dans l'eau.



**Figure 6 :** Processus d'échange ionique.



**Figure 7 :** Comparaison entre le concept d'échange ionique (à gauche) et celui de la complexation de surface (à droite) (Source : Hubbe et al. [27])

IV.2. Propriétés des biosorbants <sup>A</sup>

Tableau 4 : Les principales propriétés des biosorbants.

	Caractéristiques	Description
Physiques	Structure poreuse & Surface spécifique	La surface spécifique ou aire massique (en m <sup>2</sup> /g) d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant ; elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne est uniquement la surface des parois des micropores.
	Composition élémentaire	Tous les biosorbants ont une composition élémentaire à des teneurs différents en carbone, oxygène, hydrogène et en azote, similaire vis-à-vis des charbons actifs commerciaux.
Chimiques	Chimie de surface	La chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par ses groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres.
	Composition biochimique	Constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine, insoluble dans l'eau. L'intérêt de ces composés tient au fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique et les propriétés d'adsorption des biosorbants.
En suspension aqueuse	Fraction soluble	La fraction soluble correspond aux substances libérées par un matériau en solution, lors du contact avec un solvant (généralement de l'eau).
	Gonflement	Le gonflement est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de matériau, lors de son contact avec un solvant (généralement de l'eau). Il est exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec.
	Capacité de rétention d'eau (CRE)	Correspond à la mesure de l'affinité du biosorbant pour l'eau. La CRE comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres extrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en masse d'eau retenue par unité de masse de biosorbant. La forte affinité d'un matériau pour l'eau peut constituer un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des polluants.

<sup>A</sup> : Joseph, 2009 [16]

### IV.3. Performance des biosorbants pour le traitement d'effluents

Afin d'évaluer la faisabilité de l'utilisation des biosorbants, il est nécessaire de comparer l'efficacité de plusieurs matériaux par rapport à leur rendement relatif au traitement des eaux. En effet, de nombreux matériaux d'origine biologique ont été l'objet de cette étude en vue d'évaluer leur capacité à épurer des effluents aqueux chargés en radionucléides.

Au début de la présente étude des expériences préliminaire de rétention de césium ont été effectués en utilisant des matériaux biologiques de divers formes et origines afin de sélectionner le moins rentable et le plus efficace. En effet, plusieurs biomasses marines à l'état natif sans aucun traitement (sauf le rinçage avec l'eau désionisée) ont été testées en mode batch durant cette étude.

Les inconvénients majeurs de l'utilisation de biosorbants natifs dans l'épuration des eaux résident dans leur fraction soluble, leur capacité élevée de gonflement et de rétention d'eau ainsi que dans la présence de certains cations au niveau de leur surface qui réduisent le nombre de sites disponibles [16]. Sans oublier la lenteur du processus de biosorption qui peut atteindre plus 48h.

## V. Modélisation de l'adsorption

### V.1. Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Donc la cinétique décrit l'évolution en fonction du temps du processus de sorption jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint [22]. L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et celui fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbat/adsorbant.

### V.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les différents résultats obtenus sont illustrés sous forme de courbes, en traçant soit les quantités adsorbées  $Q_t$  (mg/g), soit les rendements de fixation  $F$  (%) en fonction du temps de contact avec l'adsorbant.

La quantité adsorbée ( $Q_t$ ) à un temps « t » peut être exprimée généralement par la relation suivante :

$$Q_t(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

Le rendement de fixation ( $F$ ) est donné par la formule suivante :

$$F (\%) = \left[ \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \right] \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

Où

- $V$  : Volume de la solution (L) ;
- $m$  : Masse de l'adsorbant (g) ;
- $C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;
- $C_t$  : Concentration de l'adsorbat à un temps «  $t$  » (mg/L).

Outre la fixation proprement dite, l'adsorption d'un soluté en phase liquide ou gazeuse peut comporter différentes étapes pouvant inclure, entre autres, les phénomènes de diffusion. De nombreux modèles théoriques, rapportés dans la littérature, permettent de rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière entre les phases liquide et solide [19]. Parmi les modèles qui ont été développés, ceux à deux paramètres sont les plus souvent rencontrés dans la littérature (voir Tableau 5).

**Tableau 5 :** Les modèles les plus utilisés dans la modélisation de la cinétique d'adsorption en phase liquide – solide

Modèle	Equation	Equation linéaire	Paramètres	Domaines d'application et Hypothèses	Références	
Elovich	$Q_t = \beta_E \times \ln(\alpha_E \times \beta_E \times t)$	$Q_t = \beta_E \times \ln(\alpha_E \times \beta) + \beta_E \times \ln(t)$	$\alpha$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) ; $\beta$ (g/mg)	Décrit l'adsorption de type chimique	Khambhaty et al.,	
Pouvoir fractionnel	$Q_t = k \times t^v$	$\ln(Q_t) = \ln(k) + v \times \ln(t)$	$v$ ; $k$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	-	Khambhaty et al.,	
Ordre zéro	$Q_t = Q_e - k_0 \times t$	$Q_t = Q_e - k_0 \times t$	$Q_e$ (mg/g) ; $k_0$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	-	Khambhaty et al.,	
1 er ordre	$Q_e = Q_t \times \exp(k_1 \times t)$	$\ln(Q_e/Q_t) = k_1 \times t$	$k_1$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	-	Khambhaty et al.,	
Pseudo 1er ordre (équation de Lagergren)	$Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_{1p} \times t)]$	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_{1p} \times t$	$Q_e$ (mg/g) ; $k_{1p}$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Décrit les phénomènes ayant lieu lors des 1eres minutes du processus d'adsorption (20 à 30 premières min)	Lagergren et al., 1898	
Second ordre	$Q_t = Q_e / (1 + Q_e \times k_2 \times t)$	$(1/Q_t) = (1/Q_e) + k_2 \times t$	$Q_e$ (mg/g) ; $k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	-	Khambhaty et al.,	
Pseudo 2nd ordre (équation de Ho et McKay)	Type 1	$t/Q_t = (1/k_{2p} \times Q_e^2) + (t/Q_e)$	$Q_e$ (mg/g) ; $k_{2p}$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Applicable à un intervalle de temps plus large. Une molécule de soluté réagit avec deux sites d'adsorption. Décrit l'adsorption de type chimique. $H$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ), Vitesse initiale d'adsorption : $H = K_{2p} \times Q_e^2$ $R_w$ , Facteur d'approche à l'équilibre : $R_w = 1 / (1 + k_{2p} \times Q_e \times t_{ref})$ représentant les caractéristiques de la courbe cinétique d'un système d'adsorption, avec $t_{ref}$ la plus longue durée basée sur les expériences de cinétique d'un système d'adsorption.	Ho et McKay, 1999	
	Type 2	$1/Q_t = (1/k_{2p} \times Q_e^2) \times (1/t) + (1/Q_e)$				
	Type 3	$Q_t = Q_e - (1/k_{2p} \times Q_e) \times (Q_t/t)$				
	Type 4	$Q_t/t = K_{2p} \times Q_e^2 - k_{2p} \times Q_e \times Q_t$				
Diffusion de matière interne (MI)	Weber et Morris, 1963	$Q_t = k_p \times t^{0.5}$	$Q_t = k_p \times t^{0.5}$	$k_p$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) : constante de diffusion intra-particulaire du soluté.	Appliqué lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire (lorsque la droite passe par l'origine) et ce tant que la capacité d'adsorption reste < 20% de la capacité maximale. <b>Hypothèses :</b> La distribution initiale dans la sphère est constante ; La concentration à la surface = la concentration initiale pour $t > 0$ ; La concentration du soluté à l'intérieur de la particule est nulle à $t_0$ . Avec : $K_p = (12 \times Q_e / d_p) \times (D_w / \pi)^{1/2}$	Olgun et al., 2009

$D_w$  : coefficient de diffusion intra-particulaire (m<sup>2</sup>/s)

$d_p$  : diamètre de la particule adsorbante (m)

Urano et  
Tachiwaka

-

$D_u$  (m<sup>2</sup>/s) :  
coefficient d'Urano.  
 $-\ln(1-(Q_t/Q_e)^2) = (4\pi^2 \times D_u / 2,3 \times d_p^2) \times t$

Un autre modèle développé pour le calcul du coefficient de diffusion intra-particulaire pour un temps plus long.

Urano et  
Tachikawa,  
1991

Rapporté par : Khalfani et Keraghel [22] (modifie).

$\alpha, k, k_0, k_1, k_{1p}, k_2$  et  $k_{2p}$  : Constantes de vitesse d'adsorption

$Q_e$  et  $Q_t$  : Quantités d'ions adsorbées à l'équilibre et au temps t

t : Temps de contact

### V.3. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui décrivent les relations et les variations existantes à l'équilibre d'adsorption entre la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant et la concentration en soluté dans un solvant donné et à une température constante. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [15]. L'allure de ces courbes permettent d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions solide-solide, solide-liquide, liquide-liquide...etc.

#### V.3.1. Classification des isothermes d'adsorption

La littérature recense deux types de classification des isothermes d'adsorption :

- Classification de Brunauer et al ; 1940 : Développée principalement pour les gaz et qui s'est avérée efficace pour les systèmes d'adsorption liquide-solide (Voir Annexe III);
- Classification de Giles et al ; 1974 pour les solutions à faibles concentrations :

##### A). *Les isothermes de la classe « S »*

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [20].

##### B). *Les isothermes de la classe « L »*

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ses courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [28]. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [20].

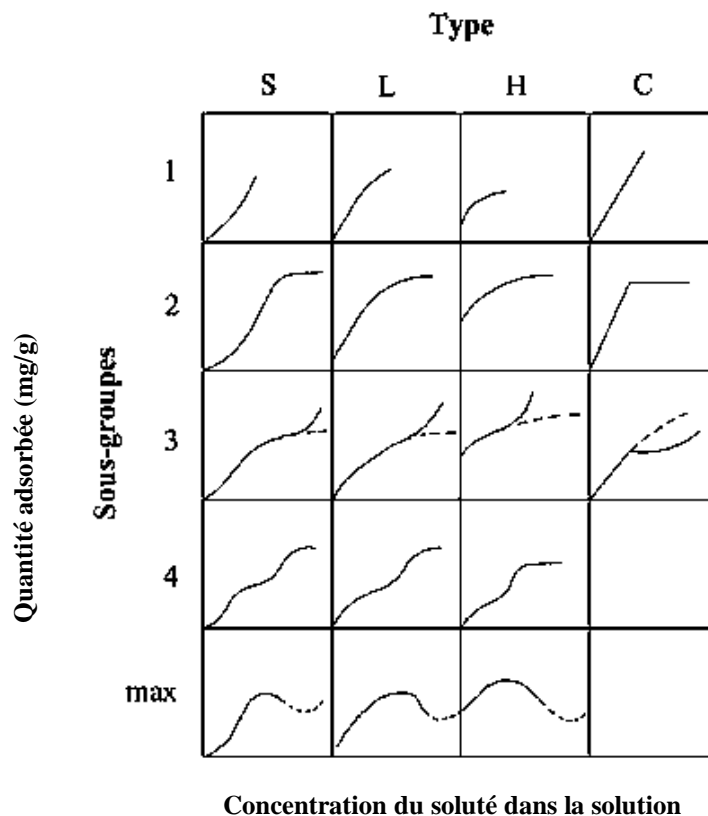
##### C). *Les isothermes de la classe « H »*

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de cette classe est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [20].

##### D). *Les isothermes de la classe « C »*

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours

de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [20].



**Figure 8 :** Les différents types d'isothermes.  
selon Giles et al., 1974

#### V.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à décrire dans une plage étendue de concentration et de température, des résultats expérimentaux à l'aide d'équations mathématiques théoriques ou semi-empiriques, et vise à dégager des paramètres permettant de comparer l'efficacité de différents matériaux.

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption et les principaux modèles ainsi que leurs hypothèses, qui peuvent traiter le phénomène avec succès et permettant de l'expliquer et de l'interpréter sont décrit dans les tableaux (6 et 7) :

**Tableau 6 :** Les modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide – solide.

	Modèle	Equation	Equation linéaire	Paramètres	Références	
Modèles à deux paramètres	Freundlich	$Q_e = K_F \times (C_e)^{1/n}$	$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + (\ln(C_e)/n)$	$K_F$ (mg/g): constante de Freundlich $1/n$ : (équivalent de $b_F$ ): exposant de Freundlich, mesure l'intensité de l'adsorption ou l'hétérogénéité de surface.	Li et al., 2009 Khambhaty et al., 2009	
	Langmuir	Type 1		$C_e/Q_e = (1/K_L \times Q_m) + (C_e/Q_m)$	$Q_m$ (mg/g): capacité maximale d'adsorption $K_L$ (L/mol): constante de Langmuir	El Nemr, 2009
		Type 2	$Q_e = (K_L \times Q_m \times C_e) / (1 + K_L \times C_e)$	$1/Q_e = (1/K_L \times Q_m) \times (1/C_e) + 1/Q_m$		
		Type 3		$Q_e = Q_m - (1/K_L) \times (Q_e/C_e)$		
		Type 4		$Q_e/C_e = K_L \times Q_m - K_L \times Q_e$		
Temkin	$Q_e = Q_m \times \ln(K_T \times C_e)$	$Q_e = Q_m \times \ln(K_T) + Q_m \times \ln(C_e)$		$Q_m$ (mg/g): capacité maximale adsorbée $K_T$ (L/mg): constante de Temkin	Khambhaty et al., 2009	
Duninin-Radushkevich	$Q_e = Q_m \times \exp(-D \times [R \times T \times \ln(1 + 1/C_e)]^2)$	$\ln(Q_e) = \ln(Q_m) - D \times [R \times T \times \ln(1 + 1/C_e)]^2$	$Q_m$ (mg/g): capacité maximale adsorbée $D$ (mol <sup>2</sup> .K.J <sup>-2</sup> )	Hameed et al., 2008 in A ; Khambhaty et al., 2009		
Modèles à trois paramètres	Redlich-Peterson	$Q_e = (A_{RP} \times C_e) / (1 + B_{RP} \times C_e^g)$	$\ln[(A_{RP} C_e/Q_e) - 1] = g \times \ln(C_e) + \ln(B_{RP})$	* $A_{RP}$ (L/mg) ou (mg/g) ; $B_{RP}$ (L/mg) <sup>g</sup> ; g	Li et al., 2009	
	Koble-Corrigan	$Q_e = (A_{KC} \times C_e^p) / (1 + B_{KC} \times C_e^p)$	$1/Q_e = (1/(A_{KC} \times C_e^p)) + (B_{KC}/A_{KC})$	$A_{KC}$ (mg/g) ou (L/mg) <sup>p</sup> ; $B_{KC}$ (L/mg) <sup>p</sup> ; *p	-	

$Q_e$  et  $C_e$  représentent respectivement, la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) et la concentration résiduelle de l'élément à l'équilibre (mg/l).

\* Paramètre optimisé en utilisant une méthode d'essai par itération.

**Tableau 7** : Les hypothèses des modèles les plus utilisés pour la modélisation des isothermes d'adsorption en phase liquide – solide.

	Modèle	Hypothèses	Références
Modèles à deux paramètres	<b>Freundlich</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorption en multicouche ;</li> <li>• Sites de sorption énergétiquement hétérogènes ;</li> <li>• Limitation au milieu dilué ;</li> <li>• Distribution exponentielle des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption ;</li> <li>• Pas de capacité max d'adsorption ;</li> <li>• Interactions adsorbat-adsorbat prises en compte ;</li> <li>• N'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations (car pas de limite supérieure pour les fortes concentrations) ;</li> <li>• Les sites d'adsorption les plus forts vont être occupés les 1<sup>ers</sup> et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites.</li> </ul>	Li et al., 2009 Khambhaty et al., 2009
	<b>Langmuir</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sites de sorption énergétiquement homogènes ;</li> <li>• Une seule molécule fixée par site ;</li> <li>• Adsorption en monocouche ;</li> <li>• Interactions adsorbat-adsorbat négligées ;</li> <li>• Taux de désorption indépendant de l'occupation des sites avoisinants ;</li> <li>• S'applique bien à l'adsorption chimique ainsi qu'à l'adsorption physique lorsque le système est proche de l'équilibre.</li> </ul>	El Nemr, 2009
	<b>Temkin</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison ;</li> <li>• Existence d'interactions indirectes adsorbat-adsorbat qui causent une baisse linéaire de la chaleur d'adsorption des molécules avec le recouvrement de surface.</li> </ul>	Khambhaty et al., 2009
Modèles à trois paramètres	<b>Duninin-Radushkevich</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La quantité adsorbée de n'importe quelle concentration de l'adsorbat est une fonction gaussienne du potentiel de Polanyi.</li> </ul>	Hameed et al., 2008; Khambhaty et al., 2009
	<b>Redlich-Peterson</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorption mono-composée ;</li> <li>• Décrit l'équilibre d'adsorption sur une large gamme de concentrations.</li> </ul>	Li et al., 2009
	<b>Koble-Corrigan</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorption mono-composée ;</li> <li>• Souvent utilisé avec les surfaces d'adsorption hétérogènes</li> </ul>	-

Rapporté par : Khalfani et Keraghel [22] (modifié).

### V.5. Thermodynamique d'adsorption (Aspect énergétique)

L'étude des propriétés thermodynamiques d'un système a pour but d'expliquer ou de prédire des phénomènes macroscopiques et de calculer les grandeurs thermodynamiques de ce système à partir de l'aspect microscopique ou moléculaire, c'est-à-dire des données expérimentales et théoriques sur les particules individuelles qui constituent le système considéré. La complexité du phénomène (nombre immense de degrés de liberté) rend alors indispensable le recours à des méthodes statistiques qui permettent le passage du microscopique au macroscopique où seules les valeurs moyennes des grandeurs physiques, et éventuellement leurs fluctuations, sont observées.

L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface et elle atteint un minimum à une certaine distance de la surface près d'un site d'adsorption. Par ailleurs, les molécules adsorbées ont moins de degrés de liberté par rapport aux molécules dans la phase liquide et l'entropie  $\Delta S^\circ$  du système diminue. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle, caractérisé par l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) [16] :

$$\Delta G^\circ \text{ (kJ/mol)} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \dots\dots\dots (5)$$

$\Delta H^\circ$  (kJ/mol) correspond à l'enthalpie et  $\Delta S^\circ$  (KJ/mol.K) à l'entropie de la réaction.

Ainsi, en s'aidant de la modélisation des isothermes d'adsorption, le calcul de ces paramètres est rendu possible. En effet, Langmuir a établi une relation entre la constante  $K_d$ , et les grandeurs thermodynamiques [22]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_d) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\ln (K_d) = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \quad \dots\dots\dots (7)$$

- R : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K) et T la température en Kelvin.
- $K_d$  : Coefficient de distribution, peut être calculé par l'équation :

$$K_d = Q_e/C_e \quad \dots\dots\dots (8)$$

$Q_e$  représente la quantité adsorbée par masse d'adsorbant (mg/g) et  $C_e$  la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L). Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  peuvent être calculées respectivement à partir de la pente et de l'intersection de la droite  $\ln (K_d) = f (1/t)$ .

D'une façon générale, l'enthalpie de la chimisorption est beaucoup plus importante que celle de la physisorption (200 kJ/mol et 20 kJ/mol respectivement). A l'exception de quelques cas, la chimisorption est exothermique. Si la valeur de l'enthalpie est petite -25 kJ/mole, c'est une physisorption alors que si elle est plus petite que -40 kJ/mole, c'est une chimisorption [21] (voir Tableau 8).

**Tableau 8** : Les énergies de liaison des différents mécanismes d'adsorption.

Interaction adsorbant- adsorbat	Enthalpie (KJ/mol)		Type d'adsorption
	- $\Delta H$	+ $\Delta H$	
Liaison électrostatique	> 40	> 200	Chimisorption
Interactions de dispersion et liaisons hydrogènes	8 - 40	-	Physisorption
Interaction dipôle-dipôle	< 8	< 200	Physisorption

Source : Keleşoğlu, [21].

L'enthalpie libre est un paramètre essentiel du deuxième principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet de qualifier la spontanéité de la réaction d'adsorption étudiée. En effet il indique une adsorption spontanée lorsqu'il est négatif ( $\Delta G^\circ < 0$ ), et non spontanée lorsqu'il est positif ( $\Delta G^\circ > 0$ ).

L'enthalpie est un paramètre essentiel du premier principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet de qualifier la nature de la réaction d'adsorption étudiée. En effet il indique une nature endothermique de la réaction pour des valeurs positives ( $\Delta H^\circ > 0$ ), et une nature exothermique pour des valeurs négatives ( $\Delta H^\circ < 0$ ).

L'entropie est un paramètre essentiel du deuxième principe de la thermodynamique. Selon sa variation, il permet de décrire le désordre au sein d'un système étudié. En effet, plus sa valeur est grande et positive, plus le désordre est important, et plus c'est défavorable pour la réaction d'adsorption. Inversement, plus sa valeur est petite et négative, moins le désordre est conséquent, et plus c'est favorable pour la réaction d'adsorption.

---

# Chapitre II

---

## *Matériel et Méthodes*

*Ce chapitre est plus spécifiquement défini les moyens et matériels mis en œuvre au laboratoire, on cite les produits chimiques, la verrerie et les outils logistiques utilisés durant cette étude. De plus une démarche expérimentale adoptée aux méthodes de conditionnement de la biomasse et un autre volet représente les protocoles d'analyse relatifs aux techniques des essais en batch pour l'étude de la biosorption de Césium.*

## I. Matériel

### I.1. Produits chimiques

Les produits consommables utilisés durant ce travail sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau 9** : Récapitulatif des caractéristiques des produits utilisés.

Formule	Dénomination	Fabriquant	M (g/mol)	Pureté	Contenance
<b>CsCl</b>	Chlorure de césium	Alfa Aesar	168,36	99,9%	25g
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Acide nitrique	BEOJINGSHIJI	63,01	65-68%	1L
<b>HCl</b>	Acide chlorhydrique	Chemiover	36,5	37,5%	1L
<b>NaOH</b>	Hydroxyde de sodium	XIANSHIJI	40	-	500g
<b>KCl</b>	Chlorure de potassium	Fluka	74,56	99%	1kg
<b>NaCl</b>	Chlorure de sodium	Biochem	58,44	99,5%	1kg
<b>pH = 7</b>	Solution étalon	Fluka	-	± 0,01 à 20°C	1L
<b>pH = 4</b>	Solution étalon	Fluka	-	± 0,01 à 20°C	1L

### I.2. Verrerie et autres

Les manipulations effectuées nécessitent l'utilisation de la verrerie suivante :

**Tableau 10** : Inventaire de la verrerie utilisée au laboratoire.

Matériel	Contenance (ml)	Fabriquant
<b>Fioles en verre</b>	1000	MC
	100	
	50	
	25	
<b>Eprouvette</b>	100	MC
	50	
	10	
	5	
<b>Erlenmeyer</b>	100	MC
<b>Béchers</b>	500	Fisher brand
	250	
	100	
	50	
<b>Pipettes</b>	100	MC
	10	
	5	
	2	
	0,5	

MC : Marque Chinoise



**Figure 9 :** Verrerie utilisée au laboratoire; 1) Béchers, 2) Fioles, 3) Erlenmeyers, 4) Eprouvettes, 5) Pipettes.

Les expériences effectuées durant cette étude ont nécessitées aussi du matériel ordinaire de laboratoire : 1) Papier aluminium ; 2) Mortier en porcelaine ; 3) Tubes coniques gradué; 4) Flacon à col rodé ; 5) Sachets de congélation ; 6) Poire à pipeter ; 7) Etiquettes ; 8) Filtrés millipores (0,45 $\mu$ m) ; 9) Para-film ; 10) Thermomètre ; 11) Verres de montre ; 12) Pinces ; 13) Marqueur ; 14) Pipettes ; 15) Spatules ; 16) Cuillères en plastiques ; 17) Adhésive ; 18) Flacons en polyéthylène; 19) Flacons en verre ; 20) Bocal en verre ; 21) Piluliers en verre ; 22) Pissettes ; 23) Plateau.



**Figure 10 :** Ensemble de petits matériels utilisés au laboratoire.

### I.3. Outils logistiques

Les résultats obtenus sont traités par Microsoft Office Excel 2010 et OriginPro version 8.5.1. Ces logiciels se sont montrés d'une grande aide pour la modélisation des données expérimentales.

### I.4. Appareils et systèmes de mesure

Afin d'effectuer les expériences indispensables à la compréhension du phénomène d'adsorption, plusieurs appareils et systèmes de mesures sont utilisés :

1. Balance de précision à  $\pm 0,1\text{mg}$ , TG328A ;
2. pH-mètre WTW pH 340i ;
3. Conductimètre DDS 11A
4. Table d'agitation de modèle BIOBLOCK Scientific, Agitateur 74578 ;
5. Etuve modèle chinois ;
6. Tamis de 61, 280 et  $900\mu\text{m}$  ;
7. Spectromètre d'absorption atomique à flamme SAA de type Perkin Elmer AAnalyst 400 ;



**Figure 11** : Spectromètre d'absorption atomique à flamme SAA de type Perkin Elmer A Analyst 400. (Source : Google image)

## II. Méthodes

### II.1. Conditionnement de la biomasse

Les opérations de préparation de la biomasse décrites ci-dessous ont été conçues et suivies uniquement dans un souci de rigueur scientifique indispensable à toute étude en laboratoire. Elles ne s'intègrent pas au procédé lui-même tel qu'il pourrait éventuellement être mis en pratique.

#### A. Récolte

Dans l'objectif d'évaluer la capacité d'adsorption de césium sur un support biologique (Algues marines), une certaine quantité de chaque biomasses a été prélevée.

*Caulerpa racemosa* est utilisée comme biosorbant dans cette étude, plusieurs thalles ont été récoltés à la main au niveau de la plage de l'anse de Kouali (Tipaza) au-dessus de la matre morte de l'herbier à *Posidonia oceanica* à environ 60-80 centimètres de profondeur.

#### B. Lavage

Cette algue a été rincée localement à l'eau de mer afin d'enlever leurs épiphytes et les débris adhérent à leurs thalles. Une fois les thalles récupérés, ils sont lavés excessivement avec l'eau déminéralisée et puis avec l'eau desionisée pour éliminer les résidus de sels minéraux qui peuvent entrer en compétition avec le césium et susceptibles de fausser les résultats des essais d'adsorption en batch.

#### C. Séchage

L'élimination de l'eau imprègne dans l'algue est assurée par séchage à l'étuve entre 65 et 70 °C. Étant un produit biologique, cette température permet une dessiccation complète du matériau sans avoir affecter ses caractéristiques structurales et fonctionnelles. Le séchage est maintenu jusqu'à ce que la masse devienne constante, soit près de 48 heures.

#### D. Broyage

Le broyage a été réalisé en vue d'obtenir une poudre fine qui nous servira pour la suite de notre étude de laboratoire. En effet, une grande portion, prévue pour les essais en batch, est pilée manuellement dans un mortier en porcelaine dans le but d'homogénéiser le matériau et d'uniformiser la taille de ses particules.

#### E. Stockage

Le stockage constitue la dernière étape de la préparation du matériau natif issu du broyage manuel. Durant cette opération le broyage est récupéré dans des piluliers et bocaux en verres et conservé à l'abri de l'humidité.

Sachant que toutes les espèces prélevées ont suivies la même méthode de conditionnement (voir Annexe V).

## II.2. Etude de l'adsorption de Césium sur les la biomasse de *Caulerpa racemosa*

L'étude de l'adsorption de Césium sur le broyat de la Chlorophycée *Caulerpa racemosa* a été réalisée en batch, la manipulation au laboratoire consiste à réaliser des essais dont le principe est la mise en contact une certaine quantité d'un solide (adsorbants) avec un volume donné d'une solution dans un dispositif qui permet de disperser totalement les particules du solide dans la solution, sous l'effet d'une agitation pendant un temps de contact qui doit être suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Bien que ces essais en batch, ne reflètent pas les conditions réelles rencontrées dans le milieu naturel, mais ils offrent tout de même, certains avantages pratiques dont la simplicité, la facilité et la rapidité de la mise en œuvre sans avoir recours à un coût d'investissement onéreux.

### II.2.1. Préparation de la solution de césium

Une solution mère de Césium a été préparée en solubilisant une quantité déterminée de Chlorure de Césium (CsCl) dans un litre d'eau desionisée de façon à obtenir une concentration de césium égale à 1000 mg/L. Et c'est à partir de cette solution d'autres solutions filles de qualité analytique sont préparées par des dilutions successives selon les besoins des expériences à réaliser.

### II.2.2. Mode opératoire des essais en batch

Durant les études en batch, une série d'erlenmeyers en verre de 100ml préalablement conditionnée (pour éviter tout effet de contamination aux métaux traces lors des expériences réalisées) est utilisée et dans lesquels une quantité de biomasse (m) d'algue verte est introduite, à laquelle est ajoutée 50ml de la solution polluante de concentration initiale ( $C_0$ ) connue.

Les erlenmeyers ont été fermés avec du para-film transparent afin d'éviter toute éventuelle contamination externe, et/ou perte par évaporation de la solution sous l'effet de la température et de l'agitation. Les suspensions ont été agitées au moyen d'une table d'agitation à 250 tours.min<sup>-1</sup> pendant un temps de contact bien déterminé.

Après agitation, le contenu des erlenmeyers est séparé du matériau solide par filtration en utilisant un Kit de filtration avec une membrane d'acétate en cellulose de 0,45  $\mu\text{m}$  et récupéré dans des flacons en polyéthylène ou en verre préalablement conditionnés. Le filtrat est ensuite fixé avec 1 goutte d'acide nitrique concentré.

Ces échantillons sont ensuite analysés par SAA, dont les résultats sont considérés comme étant les concentrations à l'équilibre ( $C_e$ ).

### II.2.3. Protocoles expérimentaux

Afin de comprendre l'influence de la nature des supports biologiques, la charge et sa répartition sur la surface et la nature de la solution sur les processus d'adsorption de césium, des expériences de différents types ont été menées.

Nous avons étudié d'une part l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur les interactions césium-biosorbant (le temps de contact, la concentration initiale du soluté, le ratio solide/liquide, le pH, la force ionique et la température).

### **II.2.3.1. Cinétique d'adsorption**

L'étude de la cinétique d'adsorption de césium nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de ce polluant depuis sa mise en contact avec l'adsorbant.

Pour une série de 19 Erlenmeyers de 100ml, chacun contient une solution de césium stable ( $^{133}\text{Cs}$ ) de concentration initiale de 10ppm avec un ratio liquide/solide de 2, c'est-à-dire 100mg/50ml à un pH = 6 ( $\pm 0,2$ ).

Les erlenmeyers sont fermés et mis sur une table d'agitation (Bioblock scientific) à 250 tours.min<sup>-1</sup>, à une température ambiante environ 25°C. Sur une période totale de 5 heures, au cours desquelles les échantillons sont successivement prélevés à un intervalle de temps différent afin de suivre la cinétique des réactions.

Les différents temps d'essais sont : 1min, 2min, 3min, 4min 5min, 10min, 15min, 20min, 25min, 30min, 40min, 50min, 1h, 1h30, 2h, 2h30, 3h, 4h, 5h.

### **II.2.3.2. Isothermes d'adsorption**

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

### **II.2.3.3. Effet de la variation de la quantité de biomasse**

Cette expérience a été menée afin de déterminer la quantité optimale de masse du biosorbant à ajouter et de mettre en évidence le rôle que peut avoir cette quantité utilisée pour l'adsorption de césium.

Pour une série de 6 Erlenmeyers, les concentrations initiales sont toutes identiques (10mg/l), tandis que le ratio solide/liquide pour chacun est différent. En effet, la gamme des masses du biosorbant utilisé est de : 50, 100, 150, 200, 250 et 300mg pour 50ml de solution contaminée.

#### II.2.3.4. Effet du pH sur l'adsorption

Le pH est un facteur important dans toute l'étude d'adsorption, dont la nécessité d'optimiser la capacité d'adsorption en fonction de ce paramètre. Il joue un rôle dans la fixation des ions et leur cinétique. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de la structure de l'adsorbant ainsi que celle de l'adsorbât en déterminant de la spéciation chimique de ce dernier en solution.

Afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du césium associée aux différentes formes chimiques pour différentes valeurs de pH. Nous avons suivi l'influence du pH sur l'adsorption du césium pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 8, pour une concentration initiale de 10 mg/l, un ratio de 2g/l et une température de 25°C. Il est à noter que la valeur de pH maximale choisie est de 8, cela pour éviter toute éventuelle précipitation de césium avec les ions hydroxydes, ce qui compétitive le phénomène d'adsorption et fausser les résultats.

Les valeurs de pH ont été ajustées au début de chaque expérience en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) pour l'acidification, et des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH) à différentes concentration pour les valeurs de pH basiques.

#### II.2.3.5. Effet des ions compétiteurs

Il est connu que les effluents contaminés contiennent des concentrations variables des ions organiques et inorganiques. Pour ces derniers, il s'agit principalement de cations de métaux lourds et légers et d'anions. En effet, dans le but de mieux comprendre l'impact de la présence des ions alcalins fréquemment rencontrés sur le processus de biosorption de césium sur la biomasse de *C. racemosa*, nous avons choisi le Sodium (Na<sup>+</sup>) et Potassium (K<sup>+</sup>) comme ions compétiteurs. L'étude de l'adsorption compétitive a été effectuée au moyen de mélanges binaires de 2 ions compétiteurs.

Pour une série de 8 Erlenmeyers pour chaque ion, des expériences ont été effectuées en système multi-composé, en mélangeant à chaque solution de 10 mg/L de césium, les concentrations en ion compétiteur suivantes 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 et 20 ppm, sachant que chaque élément est testé séparément. Comme toutes les expériences précédents, en respectant le même ratio de matériau ajouté en système mono-composé, soit 100mg de matériau/50ml avec un pH de 6 (±0,2) et à une température de 25°C.

#### II.2.3.6. Effet de la température

La température a deux effets majeurs sur le processus d'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, et d'autre part à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption.

Dans ce travail nous avons étudié l'influence de la température sur la quantité de césium adsorbé dans la gamme de 10 à 50°C. Afin de mettre en évidence l'effet de ce paramètre, une série de 12 Erlenmeyers, en plongeant 3 erlenmeyers dans un bain marie pré-réglé à température désirée. En maintenant les conditions opératoires précédentes fixes.

#### II.2.4. Récapitulatif des essais en batch

**Tableau 11** : Récapitulatif des expériences réalisées au laboratoire.

Nbre* d'échantillon	Cinétique	Isothermes	$\Delta mB^*$	$\Delta pH^*$	$\Delta T^*$	Force ionique
Polluant	Cs	Cs	Cs	Cs	Cs	$Cs^+/Na^+$ , $Cs^+/K^+$
Durée d'agitation (min)	1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 240 et 300	60	60	60	60	60
Quantité de biomasse (mg)	100	100	50, 100, 150, 200, 250 et 300	100	100	100
Volume de la solution (ml)	50	50	50	50	50	50
pH de la solution	6 ( $\pm 0,2$ )	6 ( $\pm 0,2$ )	6 ( $\pm 0,2$ )	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	6 ( $\pm 0,2$ )	6 ( $\pm 0,2$ )
$C_0$ Polluant (ppm)	10	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 100.	10	10	10	10
T (°C)	25	25	25	25	10, 20, 30, 40 et 50	25

### III. Méthode de quantification de césium

#### III.1. Spectrométrie d'absorption atomique SAA

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique d'analyse quantitative qui s'est largement développée ces dernières années. Elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques et elle permet de quantifier les éléments métalliques en solutions à l'état de trace. Bien que le phénomène de base fût déjà connu depuis très longtemps. Son champ d'application est considérable et son utilité est d'autant plus grande que cette méthode accepte des échantillons se présentant sous des formes très variées.

#### III.2. Principe de la méthode

La spectroscopie d'absorption atomique consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état fondamental, et à balayer ce plasma par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celui émis par les atomes excités. L'intensité du faisceau est mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état fondamental et la quantité d'énergie adsorbée est

directement proportionnelle au nombre d'atomes présents. Cette fraction absorbée du rayonnement incident est liée à la concentration de l'élément considéré par la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme suivante [16] :

$$A = \log I_0/I = kCL \quad \dots\dots\dots (9)$$

Avec :

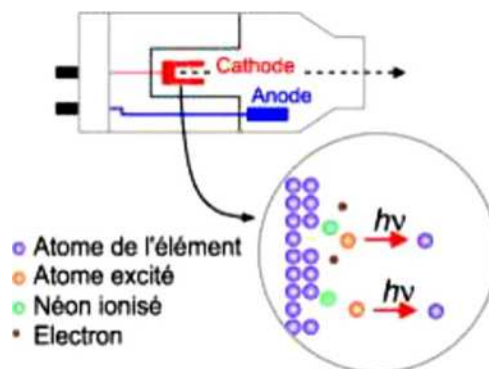
- A : Absorbance
- $I_0$  : Intensité du rayonnement incident
- I : Intensité du rayonnement émergent
- L : Longueur du trajet optique
- C : Concentration massique de l'élément dosé (mg/L)
- K : Coefficient spécifique d'absorbance massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ( $l.cm^{-1}.g^{-1}$ ).

### III.3. Principe de fonctionnement de l'appareil

L'application de la spectrométrie d'absorption atomique à l'analyse quantitative élémentaire nécessite un appareillage très complexe (voir Annexe IV).

Lors du procédé d'absorption atomique l'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation.

La lampe à cathode creuse qui émet le spectre lumineux spécifique à l'élément analysé. La cathode et l'anode de la lampe sont composées uniquement de l'élément dont le spectre lumineux doit être produit. Un potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode (de l'ordre de 300 à 400 V), ce qui a pour effet d'ioniser le gaz contenu dans la lampe (Néon ou Argon). Les ions de gaz vont ensuite entrer en collision avec la cathode, ce qui arrache des atomes métalliques. Ces atomes vont aussi entrer en collision avec les ions de gaz ce qui les fait passer à un état d'excitation. Ils retournent aussitôt à leur état de base en émettant un photon d'énergie  $h\nu$  caractéristique de l'élément.



**Figure 12** : Source lumineuse : lampe à cathode creuse.

Le contact entre les atomes et la source lumineuse est assuré par la cellule d'absorption. La cellule d'absorption est en fait une flamme générée par la combustion d'un mélange air-acétylène en présence d'oxygène. L'échantillon à analyser est aspiré au moyen d'un capillaire par le nébuliseur qui transforme la solution aspirée en aérosol. Au niveau du brûleur la flamme atomise les éléments contenus dans l'aérosol et les place en travers du faisceau de la lampe à cathode creuse.

Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'analyte dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée par la loi de Beer-Lambert suscitée. Cette technique implique un étalonnage préalable à l'aide d'échantillons commerciaux de concentration connue.

### III.4. Avantages et inconvénients

**Tableau 12 :** Avantages et inconvénients de la SAA.

Avantages	Inconvénients
haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité de substance nécessaire pour l'analyse (1 ml de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons	nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux, nécessité d'avoir des concentrations faible et nécessité enfin de faire passer l'échantillon en solution.

### I.V. Validation des modèles

Dans les dernières décennies, l'utilisation de la modélisation pour étudier et optimiser l'applicabilité des modèles linéaires ou non linéaires a été préconisée par un certain nombre de recherche. En plus du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) qui est un très bon indicateur de l'efficacité d'un modèle à représenter le phénomène d'adsorption. Plusieurs fonctions d'erreurs mathématiques (voir Tableau 21 Annexe V) ont été également employées pour mesurer la qualité des adsorbants et vérifier l'uniformité des prédictions théoriques d'un modèle [29].

#### I.V.1. Validation des modèles de cinétique d'adsorption

L'applicabilité d'un modèle de cinétique pour décrire le processus d'adsorption a été déterminée selon le coefficient de corrélation  $R^2$ , mais aussi par la NSD (Normalized Standard Deviation) et l'ARE (Average Relative Error). Ces erreurs ont été calculées comme suit :

$$NSD = 100 \sqrt{\left(\frac{1}{N-1}\right) \sum_{i=1}^N \left[\frac{(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})}{q_e^{\text{exp}}}\right]^2} \dots\dots\dots (11)$$

$$\text{ARE} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})}{q_e^{\text{exp}}} \right]_i \dots\dots\dots (12)$$

$q_e^{\text{exp}}$  et  $q_e^{\text{cal}}$  : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g) ; N : nombre de mesures effectuées.

Plus la valeur de ces erreurs est petite, plus l'estimation des quantités adsorbées à l'équilibre ( $Q_e$ ) est précise.

### I.V.2. Validation des modèles d'isothermes d'adsorption

Pour déterminer l'exactitude d'un modèle d'isotherme les fonctions d'erreurs MPSD (Marquardt's percent standard deviation) et HYBRID (Hybrid error function) ont été employés en plus de  $R^2$  en vue de leur efficacité principalement dû à leur large utilité d'une série de données d'adsorption.

$$\text{MPSD} = 100 \sqrt{\left( \frac{1}{N - P_m} \right) \sum_{i=1}^N \left[ \frac{q_{ei}^{\text{exp}} - q_{ei}^{\text{cal}}}{q_{ei}^{\text{exp}}} \right]^2} \dots\dots\dots (13)$$

$$\text{HYBRID} = \frac{100}{N - P_m} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(q_{ei}^{\text{exp}} - q_{ei}^{\text{cal}})^2}{q_{ei}^{\text{exp}}} \right]_i \dots\dots\dots (14)$$

$q_{ei}^{\text{exp}}$  et  $q_{ei}^{\text{cal}}$  : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g) ; N : Le nombre de mesures effectuées ;  $P_m$  : Le nombre de paramètres du modèle de régression.

De la même manière, plus ces erreurs sont petites, plus l'estimation des ( $Q_e$ ) est précise.

---

# Chapitre III

---

## *Résultats et Discussion*

*Ce chapitre englobe les résultats obtenus dans lequel sont présentés les discussions relatives aux : Essais préliminaires, la cinétique d'adsorption, l'influence de la concentration initiale de césium, l'influence de la quantité de biomasse ajoutée, l'influence de la variation du pH des solutions, l'effet des ions compétiteurs, l'influence de la variation de la température et l'étude thermodynamique.*

### I. Les essais préliminaires

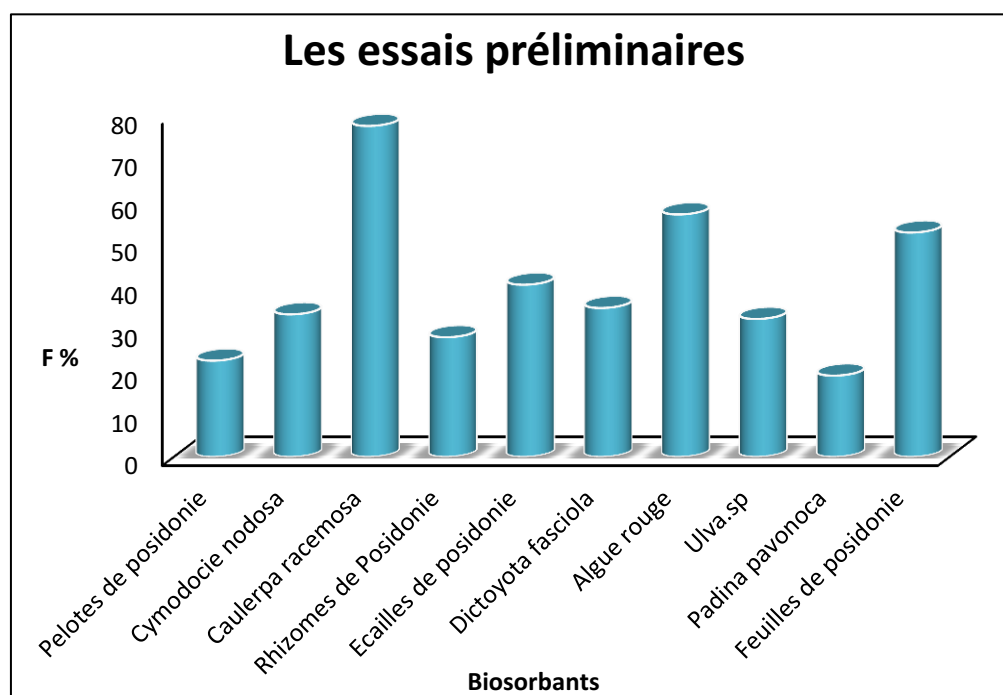
Dans le but de valoriser la capacité de rétention du césium par divers biosorbants dérivés du milieu marin en particulier les algues marines, une série des essais préliminaires a été effectuée afin de comparer leur capacités de biosorption et d'en tirer le plus efficace.

A cet effet, on pèse 0,1 g (masse sèche) de biomasses natives préalablement conditionnées qui ont été récoltées aléatoirement sur la plage de l'anse de Kouali (Tipaza), et puis cette quantité est met dans des erlenmeyers contenant 50 ml des solutions de 10 mg/L en césium comme concentration initiale, à pH  $6\pm 0,2$ . Les erlenmeyers sont agités à  $250 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$  au moyen d'une table d'agitateur pendant 1 heure à  $25^\circ\text{C}$ . Les biomasses ont été séparées par filtration à travers des papiers filtres de  $0,45\mu\text{m}$  de diamètre.

Les résultats de ces essais sont récapitulés dans le Tableau 22 Annexe VI.

Il est apparaît d'après la Figure 13 que *Caulerpa racemosa* a beaucoup d'efficacité dans l'élimination de césium avec un rendement de 77,49% suivie de l'algue rouge 56,77% et enfin par les feuilles de *Posidonia oceanica* 52,53%. Tandis que les pourcentages des autres biosorbants sont inférieurs à 45%

A la lumière de ces résultats ; nous avons choisi la chlorophycée *Caulerpa racemosa* comme biosorbant pour le reste de ce travail.



**Figure 13 :** Comparaison des propriétés de rétention de césium des différents biosorbants.

## II. Etude de l'adsorption de Césium sur la biomasse de *Caulerpa racemosa*

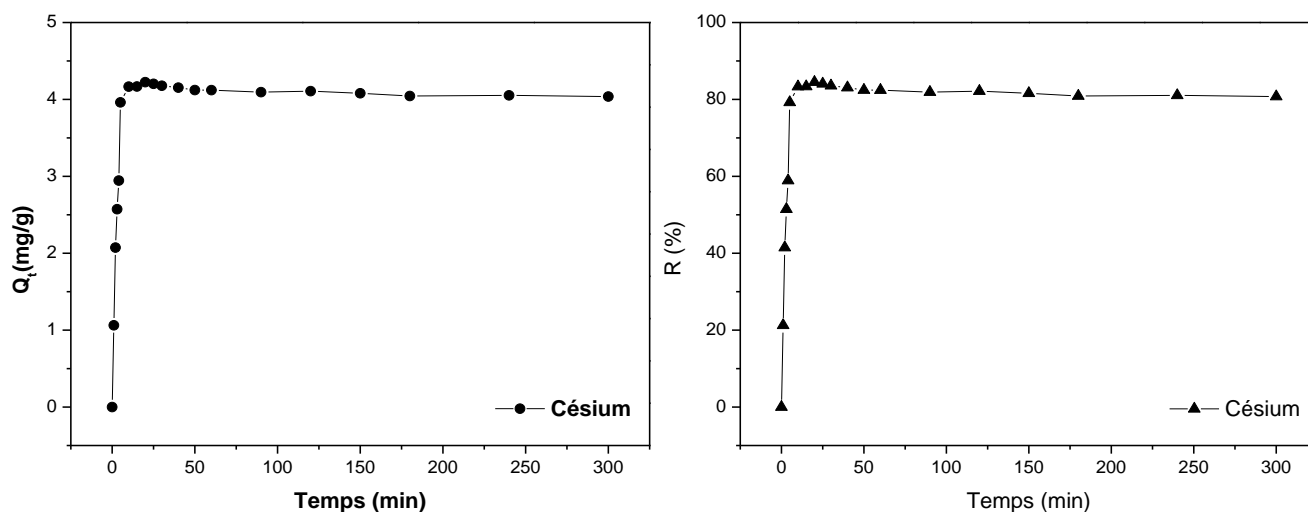
### II.1. Etude de la cinétique d'adsorption

Afin de déterminer les conditions opératoires, en particulier le temps de contact, permettant d'atteindre l'équilibre de biosorption ou à un état de saturation du support. Les cinétiques de fixation de césium ont été étudiées à des concentrations identiques (10 ppm) à 25°C.

D'après la figure 14 les résultats obtenus à l'issue de ces expériences ont montrés que le processus biosorption comporte deux phases bien distinctes. Durant la première phase (10 minutes) la capacité de biosorption augmente rapidement et au cours de cette période une grande quantité de césium a été éliminée de la solution 4,167mg/g. La deuxième phase, est plus lente et suivie d'un palier pratiquement horizontal qui correspond à un état d'équilibre physico-chimique entre la phase liquide et solide. Cet équilibre est atteint au bout de 20 min avec une capacité d'adsorption de 4,2245 mg/g. Un autre effet remarquable à noter, une légère désorption aussi rapide apparait avant l'établissement du palier.

Ce temps de contact ne correspond pas à une élimination suffisante de césium, puisqu'elle n'est que de 84,49%. Par ailleurs l'extension de ce temps jusqu'à (300 minutes) ne conduit pas à une amélioration du pourcentage d'élimination.

Ce comportement de sorption instantanée est caractéristique des adsorptions de type physiques.



**Figure 14 :** Cinétique de biosorption de  $Cs^+$  par *C. racemosa* ;  $T = 25^\circ C$  ; 0,1 g de biomasse native ;  $pH = 6 \pm 0,2$  ; 250 tours/min ;  $C_0 = 10mg/l$ .

A gauche les quantités adsorbées et à droite les Rendements de fixation

Le taux plus élevé de biosorption à l'étape initiale est probablement dû à l'abondance des sites actifs sur le biosorbant facilement accessible par les ions. La disponibilité de ces sites se réduit au cours du temps et l'occupation progressive, des sites extérieurs vides restants, est difficile. Ensuite, les ions Cs doivent traverser plus loin et plus profond dans les sites actifs intra-particulaires en

rencontrant une résistance beaucoup plus grande. Ce qui ralentit le taux d'adsorption des ions Cs au cours de la période postérieure de l'adsorption [30]. C'est tout à fait normal que la biosorption est considéré comme un processus spontané et donc souvent se produit très rapidement.

La légère désorption qui en suit montre qu'une partie du Cs n'atteint pas les surfaces de support pour s'adsorber d'une part [3] et d'autre part, la surface correspondante au micropore n'est pas probablement accessible au ions césium qui due non seulement à leur taille mais aussi aux forces de répulsion exercées par les ions adsorbés [31]. Notons que ce phénomène de désorption a été remarqué par plusieurs auteurs notamment Shahwan et al. [28] dans leur étude sur la retardation du Cs par la kaolinite. Il est important de mentionner que ce phénomène se manifeste d'une manière plus claire avec des argiles à simple feuillet comme la kaolinite [3]-[32].

A la lumière de ces résultats, le temps d'une heure a été adopté comme temps d'équilibre pour la suite des expériences concernant la détermination des isothermes et aussi les études d'évaluation de la sorption en fonction des paramètres tels que le pH, la température... etc.

### II.1.1. Modélisation de la cinétique

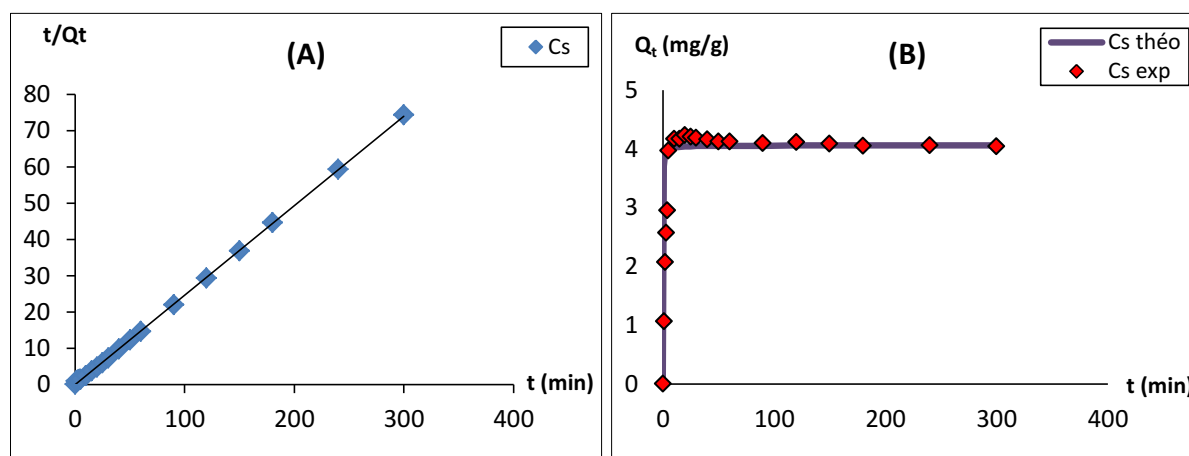
La modélisation des données expérimentales de la cinétique permet une description des mécanismes de fixation et des phénomènes qui contrôlent le processus de biosorption. De nombreux modèles théoriques rapportés dans la littérature sont largement utilisés (décrits dans le Tableau 5, Chapitre "Synthèse bibliographique") permettent de rendre compte de ces phénomènes de transfert et de diffusion de matière entre les phases liquides et solides [19]. Ce large choix de modèles a pour but de déterminer le modèle le plus représentatif qui décrit mieux le phénomène d'adsorption étudié.

Sur le plan analytique, le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux a été déterminé en se basant sur les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) d'une part, et le pourcentage de déviation de l'erreur NSD (Normalized Standard Deviation) et ARE (Average Relative Error), d'autre part. Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le présent processus de biosorption pour des NSD et ARE les plus faibles possibles et pour des  $R^2$  les plus proches de 1 [33].

Selon les résultats obtenus, les cinétiques d'adsorption de césium sont correctement décrites par le modèle cinétique du pseudo-second ordre type 1, qui remplit les deux conditions précédentes. En effet, la valeur de coefficient de corrélation  $R^2$  est 0,9998 et 62,24 et 19,9 pour NSD, ARE respectivement.

En revanche, pour le reste des modèles utilisés, les faibles valeurs des coefficients de corrélation (toutes  $< 0,8809$ ) ainsi que les grandes valeurs des pourcentages de déviation (pouvant atteindre les 100 pour certains modèles) indiquent la mauvaise description de la cinétique d'adsorption.

La figure 15 montre que les résultats expérimentaux obtenus concordent parfaitement avec la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre type 1.



**Figure 15 :** (A) Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre type 1, (B) Cinétiques théoriques d'adsorption du Cs sur *C. racemosa* selon le modèle de pseudo-second ordre type 1 ; les lignes représentent les  $Q_t$  théoriques et les points représentent les  $Q_t$  expérimentales ;  $T = 25^\circ\text{C}$  ; 0,1 g de biomasse native ;  $\text{pH} = 6 \pm 0,2$  ; 250 tours/min ;  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ .

La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-second ordre type 1 qui semble suivre parfaitement nos résultats suggère que la fixation des ions Cs sur la biomasse de *Caulerpa racemosa* est en majeure partie imputable à la chimisorption ce qui nous amène à déduire que le processus de biosorption est faiblement influencé par la structure poreuse du support. Cela est confirmé par la non-adéquation du modèle de diffusion intra-particulaire de Weber et Moris, basé essentiellement sur la structure poreuse de l'adsorbant. En effet, Ho et McKay (1998, 1999) [19], indiquent que les cinétiques d'adsorption de la plupart des ions métalliques sur des adsorbants hétérogènes sont conformes aux hypothèses du modèle de pseudo-second ordre, selon lesquelles les ions métalliques interagissent avec les différents groupements fonctionnels de surface de ces matériaux. Ces résultats viennent d'ailleurs étayer l'hypothèse formulée dans le Tableau 5 (décrits dans le Chapitre "Synthèse bibliographique").

Les résultats obtenus pour le modèle de pseudo-second ordre type 1 retenu pour cette étude sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau 13 :** Résultats de calcul des paramètres du modèle de pseudo second-ordre type 1.

Elément	M molaire (g/mol)	$Q_e$ (mg/g)	$K_{2p}$ (mg/g.min)	H (mg/g.min)	$R_w$	$t_{réf}$ (min)
Cs	133,33	4,058	2,617	43,104	$3,14 \cdot 10^{-4}$	300

$K_{2p}$  : Constante de la vitesse d'adsorption, H : Vitesse initiale d'adsorption,  $R_w$  : Facteur d'approche à l'équilibre,  $t_{réf}$  : La plus longue durée basée sur les expériences de cinétique.

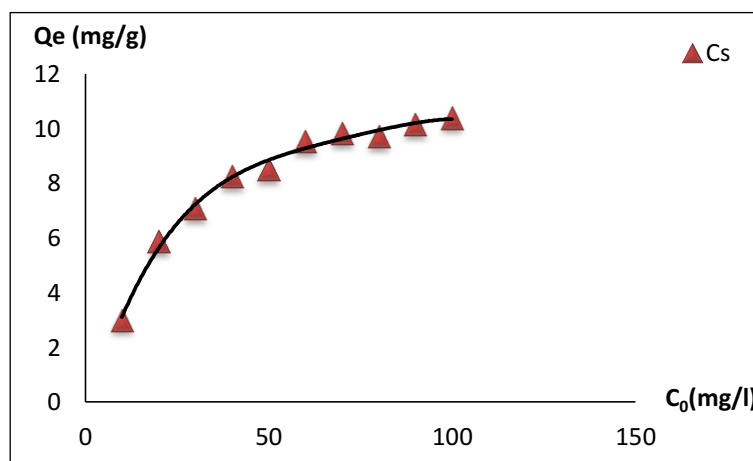
Les résultats de l'ensemble des autres modèles utilisés ainsi que leur représentation graphique sont présentés respectivement dans le tableau 23 et dans la figure 29 en Annexe VI.

Le modèle du pseudo-second ordre présenté par Mckay et Ho. [19] permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Pour cela deux paramètres ont été identifiés respectivement ; la vitesse initiale d'adsorption (H) en ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) et le facteur d'approche à l'équilibre ( $R_w$ ).

On constate aussi que le césium s'adsorbe plus vite, avec une vitesse d'adsorption initiale (H) élevées  $43,104 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . La faible valeur de  $R_w = 3,14 \cdot 10^{-4}$  indique que l'adsorption est très rapprochée de l'équilibre [22].

## II.2. Etude de l'effet de la variation de la concentration initiale de césium

L'influence de la concentration initiale de césium sur la capacité d'adsorption de *C. racemosa* a été étudiée pour des concentrations allant de 10 à 100 mg/l en mettant les autres paramètres constants. L'allure de la courbe des résultats illustrés dans la figure 16 montre une augmentation de la quantité de Cs adsorbée en fonction de l'augmentation de la concentration initiale en deux phases. En effet, dans la première phase (faibles concentrations) une augmentation rapide de  $Q_e$  d'où la capacité de biosorption enregistre un accroissement de 3,012 à 9,54 mg/g pour des concentrations de 10 et 60 mg/l respectivement. Cette augmentation a subit un ralentissement lors de la deuxième phase (concentrations élevées).



**Figure 16 :** Effet de la concentration initiale sur la sorption de césium. (0,1g de biomasse native ; 250 tours/min ;  $t=1h$  ;  $T=25^{\circ}C$  et  $pH=6\pm 0,2$ ).

Toutefois, ce comportement est peut être expliqué par le fait que plus la concentration de césium augmente, plus le nombre d'ions en solution augmente et plus la force d'entraînement de ces ions augmente [23]-[33] donc aux faibles concentrations la biomasse ne pouvait pas atteindre la saturation puisque le nombre d'ions est plus petit que celui de sites actifs disponible sur la biomasse, impliquant alors une capacité d'adsorption plus élevée. Une fois la concentration augmente, la disponibilité des sites présents sur la biomasse diminue (tend vers la saturation), donc un ralentissement de la capacité de biosorption [34].

### II.2.1. Modélisation des isothermes

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$  où  $Q_e$  et  $C_e$  sont respectivement la quantité du composé métallique adsorbé par g de biomasse utilisées et la concentration résiduelle de ce composé métallique à l'équilibre [35].

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption du césium sur la biomasse de *C. racemosa*, nous avons modélisé les résultats expérimentaux obtenus aux moyens des modèles à deux paramètres tel que : Freundlich, Temkin, Langmuir type 1, 2, 3, 4, et Duninin-Radushkevich ainsi que par des modèles à trois paramètres tel que : Redlich-Peterson et Koble-Corrigan (Voir Tableau 6 en Synthèse bibliographique).

Comme pour la cinétique, ce large choix de modèles nous permet de sélectionner celui qui représente et décrit mieux nos résultats expérimentaux. La comparaison de l'efficacité de ces modèles est effectuée selon les valeurs du  $R^2$  les plus proches de 1, et de MPSD et HYBRID les plus faibles possible.

Pour le modèle à trois paramètres de Redlich-Peterson [36], il incorpore les caractéristiques des isothermes de Langmuir et de Freundlich dans une seule équation mathématique. Le calcul de la constante  $A_{RP}$  nécessite une méthode d'affinement par itération et que l'exposant  $B_{RP}$ , oscillant entre 0 et 1, confère au modèle de Redlich-Peterson ses deux tendances limites, à savoir la forme du modèle de Langmuir quand  $B_{RP} = 1$  et la forme de la loi d'Henry (i.e. le modèle de Freundlich aux basses concentrations et pressions pour  $B_{RP} = 0$ ) [33]. Le même principe d'affinement par itération a été appliqué pour le calcul de la constante  $A_{KC}$  du modèle de Koble-Corrigan.

Les résultats de calcul et les représentations graphiques des deux modèles à trois paramètres sont présentés dans le Tableau 25 et Figure 32 en Annexe VI.

Les résultats obtenus par la modélisation des isothermes des modèles à deux paramètres en se basant sur les valeurs de  $R^2$  et les pourcentages de déviation d'erreurs, indique qu'ils sont correctement décrits selon le classement décroissant suivant :

**Tableau 14 :** Valeurs des coefficients de corrélation et des pourcentages de déviation d'erreurs des modèles à deux paramètres.

Modèle	$R^2$	MPSD	HYBRID
<b>Langmuir Type (I)</b>	0,9975	5,5372	0,3066
<b>Langmuir Type (II)</b>	0,9797	5,8695	0,3445
<b>Temkin</b>	0,9725	8,9174	0,7952
<b>Langmuir Type (III)</b>	0,9298	15,6765	2,4575
<b>Langmuir Type (IV)</b>	0,9298	14,4839	2,0978
<b>Duninin-Rad</b>	0,9228	11,6547	1,3583
<b>Freundlich</b>	0,8982	13,3844	1,7914

A partir de ce classement on déduit finalement que le modèle de Langmuir type 1 est celui le plus représentatif des isothermes d'adsorption, avec  $R^2$  le plus important et des pourcentages de déviation d'erreurs les plus faibles.

Ce résultat de la modélisation est censé être confirmé également par l'exposant  $B_{RP}$  du modèle de Redlich-Peterson qui devrait être proche de 1. Cependant les résultats obtenus dans notre cas pour ce modèle ne remplissent pas cette condition, car les valeurs de  $B_{RP}$  obtenues sont proches de 0 que de 1 (Voir Tableau 25 en Annexe VI) signifiant de ce fait que l'approche des équations mathématiques de Redlich-Peterson était plus étroite avec l'isotherme de Freundlich qu'avec l'isotherme de Langmuir.

Néanmoins ce genre d'erreur est prévisible lors d'une modélisation qui passe par une forme linéaire du modèle "Mohamed Chaker Ncibi (Com.verb). Ça pourrait être expliqué aussi par le manque de

maitrise des méthodes d'itération. Raison pour laquelle les modèles à trois paramètres ne figurent pas dans le classement précédent.

Par conséquent, les éventuelles hypothèses liées à ce phénomène de biosorption sont celles du modèle de Langmuir, à savoir une adsorption sur des sites actifs énergétiquement homogènes d'affinités similaires (voir Tableau 6 en "Synthèse bibliographique"), confirmant ainsi l'allure des isothermes qui est de type L.

Cette dernière hypothèse est confirmée aussi par la valeur de l'exposant  $1/n$  du modèle de Freundlich qui est inférieure à 1 (0,3667) démontrant qu'il s'agit d'isothermes de type L.

Les paramètres de modèle de Langmuir type 1 sont présentés dans le tableau 15. Ceux des autres modèles sont présentés dans le Tableau 24 en Annexe VI.

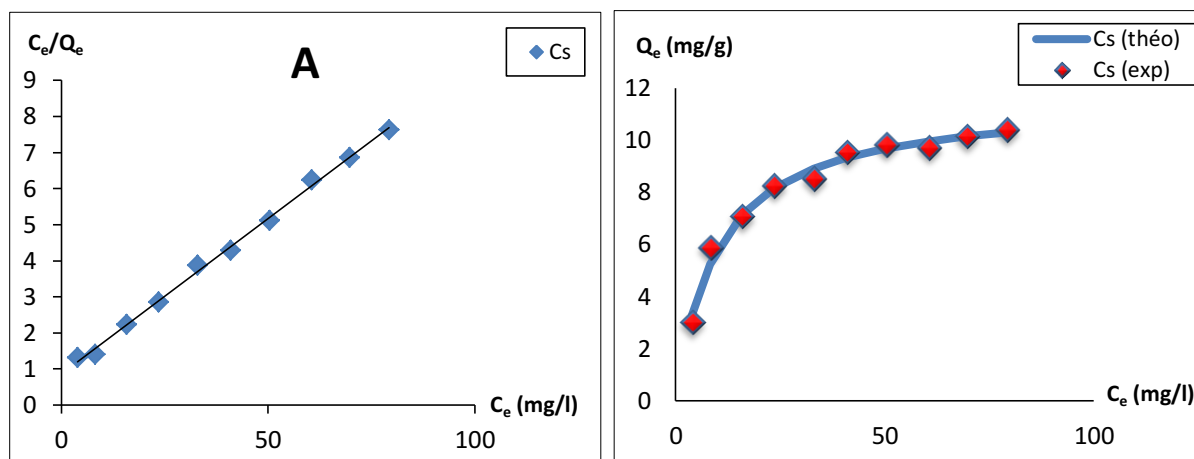
**Tableau 15 :** Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du  $Cs^+$  sur la de *C. racemosa* par le modèle de Langmuir type 1 ;  $T = 25^\circ C$ ; 0,1 g de biomasse native ;  $pH = 6 \pm 0,2$  ; temps de contact total = 1 h ;  $C_0 = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$  et 100mg/l.

Langmuir (Type 1)						
Ion	Equation linéaire	$R^2$	MPSD	HYBRID	$K_L$ (L/mol)	$Q_m$ (mg/g)
Cs	$y = 0,0862x + 0,8618$	0,9975	5,5372	0,3066	0,0743	11,601

D'après les résultats obtenus, la faible valeur du coefficient de Langmuir ( $K_L$ ), indique l'existence d'une certaine affinité entre le biosorbant et les ions césium [23].

En effet, les isothermes d'adsorption de type L, à faible concentration en solution, présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ses courbes suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [28]. Ce phénomène se produit ainsi lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible [20].

La représentation graphique du modèle de Langmuir type 1 à  $25^\circ C$  est présentée dans la figure 17. Celles des autres modèles sont présentées dans la Figure 31 en Annexe VI. A partir de l'équation linéaire obtenue dans le tableau 15 les capacités théoriques d'adsorption données par ce modèle ont été calculées et superposées aux capacités d'adsorption expérimentales (Figure 17).



**Figure 17 :** (A) Représentation graphique du modèle de Langmuir type I à 25°C, (B) Isothermes théoriques d’adsorption du Cs<sup>+</sup> sur la biomasse de *C. racemosa* selon le modèle de Langmuir type I ; la ligne représente les Q<sub>t</sub> théoriques et les points représentent les Q<sub>t</sub> expérimentales ; 250 tours/min ; 0,1 g de biomasse native ; pH = 6±0,2 ; temps de contact total=1h.

La figure (B) démontre l’adéquation marquée des Q<sub>e</sub> théoriques du modèle de Langmuir type 1 avec les Q<sub>e</sub> expérimentales. Ce qui confirme encore une fois l’aptitude de ce modèle à décrire le présent phénomène d’adsorption.

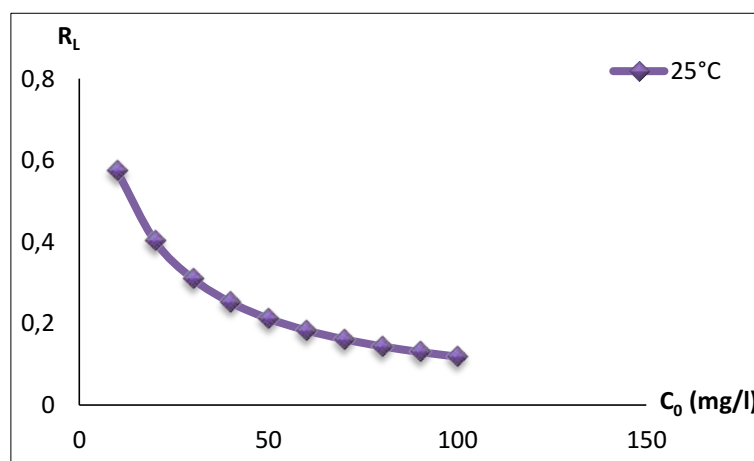
Une autre caractéristique essentielle de l’isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes de facteur de séparation, constante dimensionnelle ou paramètre d’équilibre R<sub>L</sub>, donné par l’équation 15 qui peut être employé pour prévoir l’affinité entre l’adsorbat et l’adsorbant [37].

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L \times C_0)} \dots\dots\dots (15)$$

Les valeurs du paramètre R<sub>L</sub> sont associée à la forme de l’isotherme peuvent être [23]:

R <sub>L</sub> > 1	Adsorption défavorable
R <sub>L</sub> < 0	Adsorption défavorable
0 < R <sub>L</sub> < 1	Favorable
R <sub>L</sub> = 1	Adsorption favorable (linéaire)
R <sub>L</sub> tend vers 0	Adsorption irréversible

Les résultats de calcul de R<sub>L</sub> en fonction de la concentration initiale de césium à 25°C sont présentés dans le Tableau 26 en Annexe VI.



**Figure 18 :** Facteurs de séparation de l'adsorption du césium.

La Figure 18 indique que les valeurs de  $R_L$  sont dans la gamme 0 à 1, confirmant la nature favorable du processus de biosorption dans les conditions expérimentales utilisées.

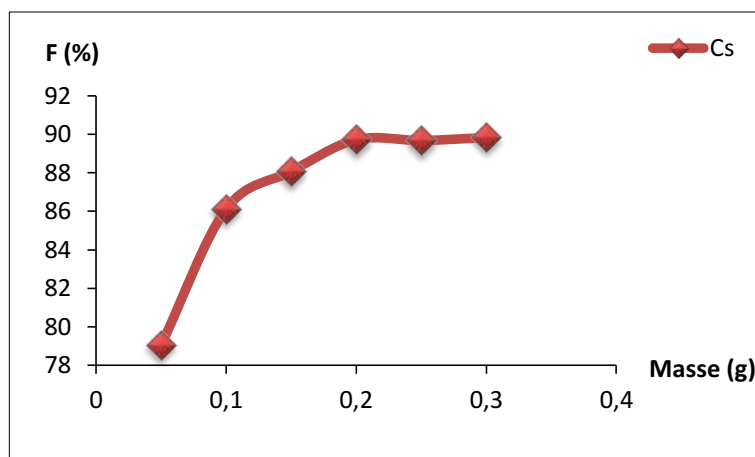
L'exposant de Freundlich  $n$  égale à 2,727, est compris entre 0 et 10, suggérant relativement une forte affinité entre les ions Cs et la surface de *C. racemosa*. Cependant, la faible valeur du coefficient de corrélation ne permet pas à ce modèle de décrire cet équilibre [38].

### II.3. Etude de l'effet de la variation de la masse

Witek-Krowiak al. [38] rapportent dans leur étude de biosorption du  $Cr^{+3}$  et du  $Cu^{+2}$  sur la coquille d'arachide que le nombre des sites disponibles pour la biosorption dépend de la quantité de l'adsorbant. Pour étudier l'effet de la quantité du biosorbant, des masses de 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25 et 0,3g de *C. racemosa* ont été séparément testées dans 50 ml de solution contenant 10 mg/l de Cs à  $pH = 6 \pm 0,2$  et à température ambiante ( $25^\circ C$ ).

La figure 19 montre que l'augmentation de la quantité de biomasse conduit à une augmentation de l'efficacité de biosorption jusqu'à 0,2g là où la capacité de biosorption enregistre sa valeur maximale 89,72% de taux de rétention. Cela est principalement dû à un accroissement conséquent du nombre de sites actifs disponible à la surface de la biomasse méditerranéenne [39]-[40]. L'augmentation de la masse jusqu'à 0,3g, ne conduit pas à une amélioration significative du rendement de fixation de Cs. Et ceci peut être expliqué par l'apparition d'un équilibre physicochimique due à un gradient de concentration entre les ions en solution et les ions adsorbés sur la surface du biosorbant [41]-[42], ce qui ne permet pas d'augmenter la capacité d'adsorption dans la concentration initiale étudiée.

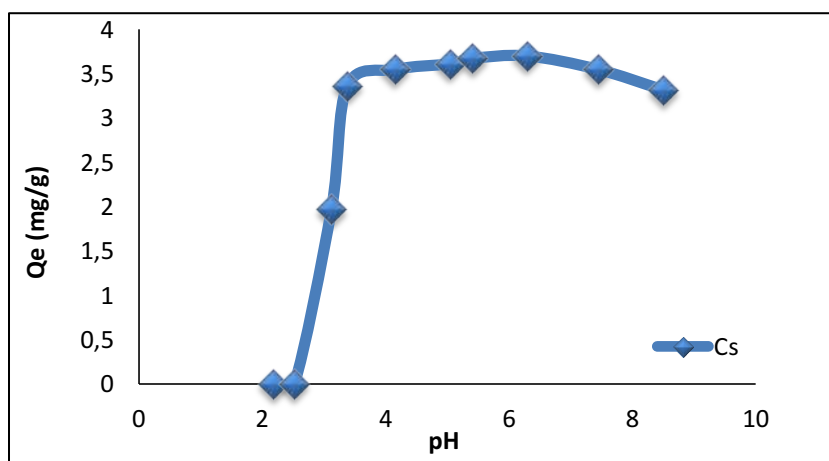
Cette même tendance a été rapportée par Bursali et al. [2] dans l'étude de la biosorption du bore sur la biomasse de *Caulerpa racemosa*.



**Figure 19 :** Evolution des rendements de fixation de césium en fonction de la variation de la quantité de biomasse.

#### II.4. Etude de l'effet de la variation du pH de la solution

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération lors de toute étude d'adsorption. Puisque la spéciation des métaux en solution dépend de pH, et en même temps l'état chimique des sites actifs change avec la variation de pH en solution [23]. Afin de déterminer la valeur de pH optimale, l'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysé sur une gamme de pH allant de 2 à 8.



**Figure 20 :** Evolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre du  $\text{Cs}^+$  en fonction du pH des solutions utilisées ( $C_0=10\text{mg/l}$  ;  $0,1\text{g}$  de biomasse native ;  $T=25^\circ\text{C}$  ;  $t=1\text{h}$  ;  $250\text{ tours/min}$ ).

Les résultats présentés sur la figure 20, ont montré que les quantités de césium adsorbées augmentent avec l'augmentation du pH jusqu'à la valeur 4 et puis demeurent pratiquement constante. À pH acide (2) aucune adsorption n'a été enregistrée, tandis que la capacité de biosorption augmente brusquement à  $\text{pH} = 3$ , et puis atteignent les valeurs maximales dans la gamme de 4 à 7 qui sont respectivement  $3,55$  ;  $3,61$  ;  $3,705$  et  $3,67\text{ mg/g}$ , cette gamme est acceptée

comme valeurs du pH optimum. Cette allure ressemble à celle trouvée par Akar et al. [23], qui rapportent que le Ni s'adsorbe mieux dans la gamme de pH 4 à 8 sur la silica-gel.

Et à pH basique (>7) une légère diminution a été enregistrée.

Ce comportement s'explique par le fait qu'à pH acide, la solution se concentre en ions  $H^+$  qui vont entrer en compétition avec les ions césium et occuper une grande partie des sites actifs disponibles à la surface du biosorbant d'une part. Et d'autre part les groupements fonctionnels présents à la surface du biosorbant (i.e. groupements hydroxyles, carboxyles, phosphates et sulfates...) subissent une forte protonation, ce qui confère aux biopolymères pariétaux une charge globale positive d'où une force de répulsion s'établit avec les ions césium de même charge. La forme ionique du césium qui peut être présente en solution est de nature cationique  $Cs^+$ . En effet, l'augmentation du pH, la solution se concentre en radicaux hydroxyles ( $OH^-$ ) libres favorisant la déprotonation des particules du sorbant, et accroît de ce fait la fixation de césium sur ce dernier par un phénomène d'attraction électrostatique. De plus, ces ions  $OH^-$  pourraient jouer le rôle de ponts entre les fonctions de surface chargées positivement et le césium.

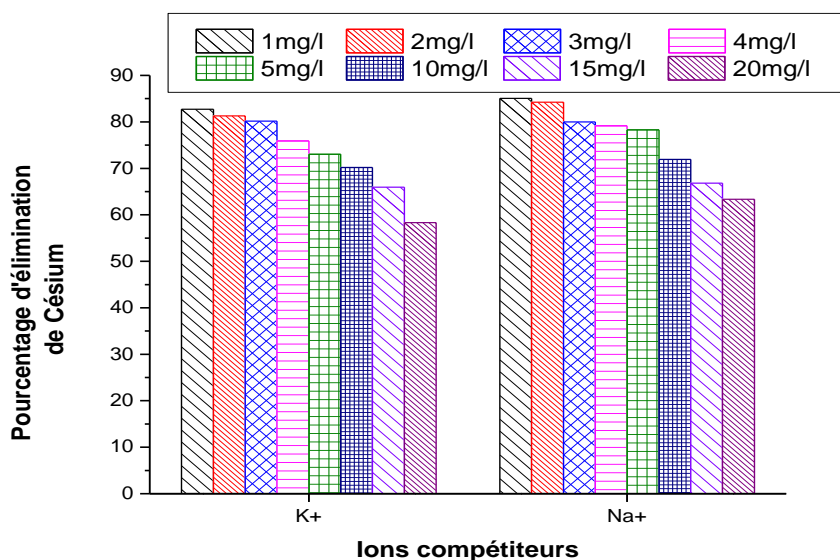
La légère diminution de la biosorption à pH élevé ( $pH > 7$ ) est probablement due soit :

- A la formation des complexes hydroxyles solubles qui ont une affinité plus faible que celle du césium libre, qui peut de ce fait réduire la capacité de biosorption [25],
- A la formation, des complexes hydroxyles solubles qui ont une affinité plus élevée que celle de césium libre qui vont entrer en compétition pour les mêmes sites actifs [43]. Autrement dit le complexe formé s'adsorbe sur le support et gêne une partie du Cs libre de se fixer.

Ce phénomène a été remarqué par plusieurs auteurs, notamment par R. Vimala et N. Das. [43] qui ont rapportés la diminution, de la capacité de biosorption de plomb et de cadmium sur les champignons, commence à partir de  $pH > 5$ . Egalement A. Hanafi. [31] trouve que la capacité maximale de rétention de césium a été obtenue à  $pH > 3$  pour les trois charbons actifs testés.

### **II.5. Etude de l'effet des ions compétiteurs**

Les résultats obtenus des essais d'adsorption en multi-composé sur l'effet de la présence du Potassium ( $K^+$ ) et de Sodium ( $Na^+$ ) associés en systèmes binaires  $Cs^+/Na^+$ ,  $Cs^+/K^+$ , dont le domaine de concentration initiale de chaque ion varie de 1 à 20ppm, sont présentées sur la figure 21 sous forme d'histogrammes afin de faciliter leur comparaison.



**Figure 21 :** Effet des ions compétiteurs sur la sorption de césium.

La compétition des ions testés peut être considérée comme négligeable. Puisque l'adsorption de césium sur la biomasse de *C. racemosa* n'a pas vraiment affectée par les concentrations croissantes de ces ions. Dans la présence du potassium le pourcentage d'élimination a diminué de 82,74% à 58,31% si on augmente la concentration de 1 à 20 ppm c.-à-d. deux fois plus que celle de césium. Dans la même gamme de concentration le sodium a également montré son effet sur le mécanisme de sorption du césium en diminuant la quantité adsorbée de 85,04% à 63,37% seulement. Lorsque les ions compétiteurs ont des concentrations identiques avec le césium (10 ppm) la rétention de ce dernier est de 70,19% en présence de  $K^+$  et 71,93% en présence de  $Na^+$ . Ce constat est en accord avec l'observation faite par Dahiya et al. [44], qui a montré que ces deux ion n'ont aucun effet significatif sur le processus de rétention de césium jusqu'à 500 ppm (c.-à-d. 5 fois plus que celle de césium étudiée) en diminuant le rendement de fixation de 98,2% à 66,7% dans la cas de  $K^+$  et de 98,2% à 60,6% dans le cas de  $Na^+$ .

Le faible écart de diminution de capacités d'adsorption de césium vis-à-vis les concentrations en  $K^+$  et  $Na^+$  testées fait que ces ions compétiteurs est un facteur d'optimisation négligeable. D'ailleurs, Tobin et al. [45] ont montré que les métaux alcalins monovalents ne se fixaient pas sur les biomatériaux ce qui confirme donc nos résultats.

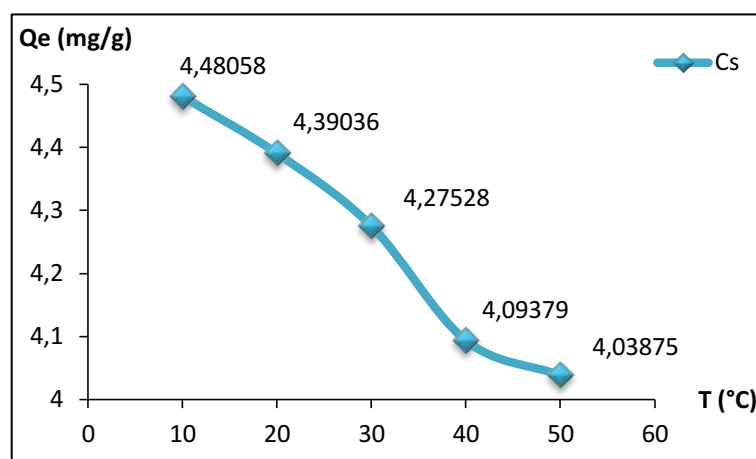
Les propriétés des ions métalliques est l'un des facteurs les plus importants qui peuvent affecter la capacité de biosorption de césium. Pour expliquer les différentes capacités d'adsorption et d'élucider le mécanisme de fixation. Nous avons procédé à une comparaison entre les caractéristiques qui porte chaque ion.

La tendance de la surface à former des complexes avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée et plus l'affinité est forte [46]. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. Plus le rayon non-hydraté d'un cation est faible et plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eau plus puissamment. A valence égale ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe [47].

Ces résultats indiquent probablement que la surface de *C. racemosa* a plus d'affinité avec les ions  $\text{Cs}^+$  puisqu'ils possèdent les rayons hydratés les plus faibles par rapport à ceux des ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  (rayon hydraté (nm)  $\text{Cs}^+ = 0,329$ ,  $\text{K}^+ = 0,53$  et  $\text{Na}^+ = 0,76$ ). Le rayon hydraté donc détermine l'aptitude de l'ion à se localiser dans les cavités inter-particulaires des adsorbants.

## II.6. Etude de l'effet de la variation de température de la solution

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du Cs par la biomasse de *C. racemosa*, pour une concentration initiale de 10 mg/l et à  $\text{pH} = 6 \pm 0,2$ , est illustrée dans la figure 22.



**Figure 22 :** Effet de la variation de la température sur la capacité d'adsorption de césium.

D'après la figure nous constatons que la rétention de césium est inversement proportionnelle à la température du milieu. Une nette diminution de la capacité de biosorption à l'équilibre est enregistrée au fur et à mesure de l'augmentation de la température. En effet, en augmentant la température de la solution de 10 à 50°C, la quantité de césium adsorbée à l'équilibre a diminuée de 4,4805 à 4,0405 mg/g. Cette diminution peut également être dû à une augmentation relative de la mobilité des ions césium en interaction, par conséquent les liaisons de faible énergie qui cèdent [48], ce qui ralentit leur exposition aux sites d'adsorption d'une part, et les fait parvenir à des sites difficiles d'accès d'autre part, ce qui suggère que le processus de sorption est un mécanisme indépendant de l'énergie. La biosorption du césium par la *C. racemosa* semble être un phénomène exothermique et favorisée à basses température.

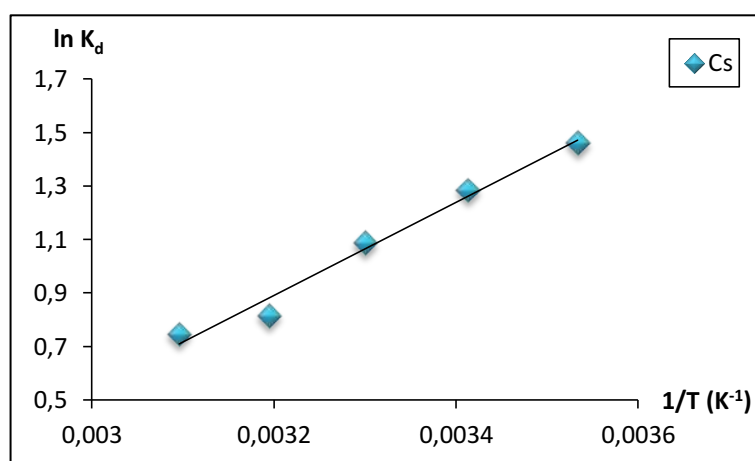
Des résultats similaires ont été également signalés par Bouzidi [3] sur la sorption du césium par le sol de la région de Birine, Komarneni [37] par la kaolinite, et Arbaoui [48] par un médicament à base d'argile.

Notons que la nature exothermique du présent phénomène de biosorption sera confirmée ultérieurement lors de l'étude thermodynamique.

### II.7. Etude thermodynamique de l'adsorption

Les changements de réactions, pouvant se produire au cours du processus d'adsorption, peuvent être estimés par l'étude thermodynamique du système. Le calcul des paramètres thermodynamiques pour la sorption du césium nous permet de quantifier l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption et de qualifier le processus de biosorption.

En effet l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol) est déterminée par l'équation (5 et 6) avec  $K_d$  (coefficient de distribution) calculé à partir de l'équation (7), l'enthalpie d'adsorption  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) et l'entropie d'adsorption  $\Delta S^\circ$  (KJ/mol.K) ont été calculées à partir de l'équation (6). La variation du  $\ln(K_d)$  en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la Figure 23. La droite ainsi obtenue permet facilement le calcul de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  par la pente et l'intersection avec l'axe des ordonnées et déduire ainsi les valeurs de  $\Delta G^\circ$ . Les résultats de calcul sont regroupés dans le tableau 16.



**Figure 23 :** Variation de la constante de distribution d'adsorption en fonction de la température.

**Tableau 16** : Les paramètres thermodynamiques de la sorption du césium.

T (K)	$K_d$ (l.g <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
283	4,3124	-3,439			
293	3,6075	-3,125			
303	2,9638	-2,737	-14,48	-0,039	0,9819
313	2,2587	-2,120			
323	2,1046	-1,998			

D'après les valeurs des  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta H^\circ$ , nous pouvons dire que la réaction de sorption de Cs est spontanée et exothermique. L'augmentation de la valeur de  $\Delta G^\circ$  avec l'augmentation de la température de 10 à 50 °C a révélé la diminution de la nature spontanée de biosorption [49], suggérant que la réaction semble être également favorisée à basse température [3] d'où la sorption enregistre sa valeur maximale de 4,48 mg/g avec un rendement de fixation de 89,61% à 10°C. La valeur négative de  $\Delta S^\circ$  confirme la diminution de l'aspect aléatoire (le désordre) du système [50] en indiquant une réaction favorable et réversible pour la biosorption de césium.

La même tendance est marquée par Khani et al. [50] indiquant la diminution du désordre et la réversibilité à l'interface solide-liquide de la biosorption d'uranium sur l'algue brune *Cystoseria indica*.

D'après le Tableau 8, la valeur de  $\Delta H^\circ$  obtenue dans cette étude est comprise entre 8-40 KJ.mol<sup>-1</sup> indique que les barrières énergétiques contre la réaction de sorption du Cs étudiés est facile à surmonter, ce qui est, tout à fait, en accord avec les résultats obtenus de l'étude cinétique. D'autre part, la valeur de  $\Delta H^\circ$  est au-dessous des énergies correspondantes aux réactions de chimie-sorption (généralement > 40 kJ.mol<sup>-1</sup>), ce qui suggère que les sorptions physiques telles que les interactions de dispersion et des liaisons hydrogènes accompagnant la plupart des réactions.

### III. Comparaison avec d'autres biosorbants

**Tableau 17 :** Comparaison des capacités maximales d'adsorption prédites par le modèle de Langmuir et du temps d'équilibre de *C. racemosa* avec d'autres biosorbants.

Ions	Matériau	pH	C <sub>0</sub> (mg/l)	Sorbant (g/l)	T (°C)	T <sub>eq</sub> (min)	Q <sub>m</sub> (mg/g)	Références
<sup>133</sup> Cs	<i>Caulerpa racemosa</i>	6	10	2	25	20	11,601	Présente étude
<sup>10</sup> B	<i>Caulerpa racemosa</i>	7,5	8	4	45	150	2,5	[2]
<sup>133</sup> Cs	Déchets de brasserie	4	133	2	30	30	10,11	[46]
<sup>133</sup> Cs	<i>Fibre de noix de coco</i>	5	200	2	25	30	32	[51]
	<i>Fibre de noix de coco*</i>						65,7	
<sup>133</sup> Cs	<i>Pseudomonas fluorescens*</i>	8	200	5	25	60	32,63	[52]
<sup>133</sup> Cs	Argile	6	10	5	25	60	17,1	[37]
<sup>133</sup> Cs	Sole de Birine	5,7	1	2	23	60	0,4	[3]
<sup>133</sup> Cs	<i>Cystoseira indica</i>	4	20-500	2	30	30	63,29	[53]
	<i>Cystoseira indica*</i>						88,4	
<sup>137</sup> Cs <sup>a</sup>	Coquille d'arca ( <i>Mollusque bivalve</i> )	5,5	100	5	25	180	4,76	[44]
<sup>134</sup> Cs <sup>b</sup>	Médicament à base d'argile ( <i>Smecta</i> )	6,5	5 <sup>133</sup> Cs + 100µl <sup>134</sup> Cs	2	16	60	0,714	[48]

<sup>a</sup> 100ml de <sup>133</sup>Cs tracée par 260 Bq de <sup>137</sup>Cs.

<sup>b</sup> irradié dans le réacteur Essalam au Centre de Recherches Nucléaires de Birine

\* Modifiée chimiquement.

# Conclusion générale

L'amélioration de la compréhension des mécanismes qui génèrent la rétention des radionucléides dans les matrices biologiques est une étape essentielle dans le développement des modèles de contrôle de la radioactivité lorsque celle-ci est destinée à l'évacuation directement dans le milieu naturel qui peu à peu peut atteindre l'homme indirectement.

En vue d'élucider ces mécanismes de fixation des ions ( $\text{Cs}^+$ ) sur la biomasse de *Caulerpa racemosa*, une étude plus ou moins poussée a été effectuée, à commencer par une caractérisation succincte de notre biomasse sous différentes conditions en faisant varier les paramètres physico-chimiques à des fins d'optimiser le processus d'adsorption. En parallèle, la cinétique d'adsorption a été modélisée avec 9 modèles bien connus. Les isothermes ont fait l'objet d'une étude avec 6 modèles afin de préciser celui qui sied le mieux au processus d'adsorption. La dernière étape a consisté en une étude thermodynamique pour quantifier les échanges d'énergie s'opérant dans le système.

Après avoir optimisé les paramètres opératoires dans cette étude, il est raisonnable de s'attendre à ce que la plupart des ions Cs libérés intentionnellement ou accidentellement, seraient, à moyen et long terme, fortement adsorbés par ce matériau en milieu aqueux.

L'étude de la sorption du Cs a abouti en termes d'analyse cinétique que l'équilibre est atteint après 20 minutes indiquant une sorption instantanée qui est particulière aux adsorptions physiques. Elle est caractérisée par sa rapidité et aussi par sa réversibilité partielle et elle se manifeste au niveau des sites accessibles sur les surfaces de ce matériau, se traduisant essentiellement par des interactions à faible énergie.

Parmi les modèles cinétiques abordés dans cette étude, le modèle de pseudo-second ordre type 1, qui s'est avéré décrire au-mieux le phénomène de biosorption ( $R^2=0,9998$ ). Ce modèle nous a permis de constater à travers les valeurs de vitesse d'adsorption initiale ( $H = 43,104 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) et le facteur d'approche à l'équilibre ( $R_w = 3,14.10^{-4}$ ) que le césium s'adsorbe rapidement durant les premières minutes de contact, indiquent en effet, que le processus est indépendant de la structure poreuse de l'adsorbant, cela est confirmé par la non-adéquation au modèle de Weber et Moris, basé sur cette hypothèse. Par ailleurs les interactions avec les différents groupements fonctionnels de surface de ce support sont plus suggestives par les hypothèses du modèle de pseudo-second ordre.

L'étude des isothermes d'adsorption a révélée que le modèle établi pour les surfaces homogènes (Langmuir type 1) s'adapte parfaitement aux résultats expérimentaux obtenus. Ceci est convenit le mieux à la modélisation du phénomène de biosorption, avec un  $R^2 = 0,9975$ . En se conformant aux hypothèses de ce modèle, le processus de biosorption se fait sur des sites énergétiquement homogènes et s'applique bien à l'adsorption de type physique lorsque le système est proche de l'équilibre. La capacité d'adsorption maximale déduite était  $10,39 \text{ mg/g}$ .

L'étude de l'évaluation de la sorption en fonction des paramètres qui l'affectent a montrée, que le taux d'adsorption est positivement corrélé avec l'augmentation du pH ainsi qu'avec l'augmentation de la quantité de biomasse ajoutée. Le premier phénomène s'explique par la déprotonation des sites actifs disponibles à la surface de biomasse acquérant une charge relativement négative ainsi que par la diminution de la compétition des ions césium vis-à-vis des protons aux pH basiques. Sachant que les capacités maximales obtenues sont 3,55 3,61 3,705 et 3,67 mg/g pour des pH 4, 5, 6 et 7 respectivement. Ces valeurs nous permettent de travailler sur une large gamme de pH. Le second phénomène s'explique par le fait que le nombre des sites actifs disponible augmente avec la biomasse ajoutée jusqu'à l'équilibre entre les ions adsorbés à la surface du biosorbant et les ions dans la solution.

Les résultats de l'étude de l'influence de la force ionique montrent qu'en présence de sodium et de potassium, la sorption du césium est légèrement affectée. Ce qui nous laisse à penser que l'un ou les propriétés physico-chimiques des composés métalliques adsorbés peut être le facteur clé qui pourrait mieux nous éclairer sur le phénomène d'adsorption basé sur l'affinité adsorbat-adsorbant. Ou peut-être un paramètre physico-chimique qui l'influence. Plusieurs hypothèses sont émises dans ce contexte, portant généralement sur la masse molaire, la densité, l'électronégativité, leur solubilité dans l'eau, leur degré de dissociation et l'énergie d'hydratation...etc. Mais les résultats d'expériences ne sont pas toujours en faveur de ces suppositions. Ce qui est le cas de notre étude.

Quant à la température, la sorption semble être inversement proportionnel à la capacité de biosorption. Les résultats contradictoires obtenus à partir de l'étude thermodynamique viennent inverser les suppositions émises tout au long de ce mémoire. En effet, le calcul des paramètres thermodynamiques standards, permet la qualification la nature des réactions s'opérant au sein du système ouvert étudié. La valeur négative de l'enthalpie libre à l'équilibre ( $\Delta G^\circ$ ) indique que le processus est spontané et favorisé à basses températures. L'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) présente des valeurs négatives et comprises entre 8 et 40  $\text{KJ.mol}^{-1}$ , montre que la réaction d'adsorption est exothermique et de nature physique. L'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) avec sa valeur négative décrit la diminution de la perturbation du système, reflétant bien avec sa petite valeur qu'une réaction favorable pour la biosorption de césium.

Par ailleurs, en raison des résultats prometteurs qui ont été obtenus et au nombre d'informations collecté à l'issue de cette étude, ce mémoire ouvre de nombreuses perspectives relatives à la recherche et à l'applicabilité de l'utilisation de ce biosorbant :

- ❖ Comment peut-on améliorer le rendement de cette biomasse et avec quel type de modification ? Avant tout, il faudrait spécifier les principaux groupes réactifs qui entrent en jeu et de bien cibler les sites actifs responsables de biosorption, afin de pouvoir choisir le procédé de modification le plus adéquat; soit par traitement chimique au NaOH afin d'accroître les groupements basiques de surface, soit par une attaque bactérienne qui augmenterait son volume poreux.

- ❖ Néanmoins la caractérisation physico-chimique des matériaux biologiques est primordiale avant de commencer chaque étude d'adsorption.
- ❖ Il est indispensable d'étudier l'effet de la variation de la taille des particules (granulométrie) et la mise en forme pratique de ce matériau. La vitesse d'agitation est un paramètre dont il faut envisager puisqu'elle influence sur l'homogénéité et la dispersion des particules dans la solution.
- ❖ De plus l'isotherme d'adsorption n'atteint pas le plateau et monte d'une manière continue. Il serait donc judicieux de faire des essais avec des concentrations initiales en césium supérieures à 100mg/L, afin de voir l'évolution de la courbe au-delà des points testés et d'atteindre le point de saturation de la biomasse.
- ❖ Il serait intéressant, de tester ce biosorbant en lit fixe sur des effluents réels. Ce travail permettrait de mieux définir les possibilités d'application du procédé sur le terrain.
- ❖ Il est très intéressant d'étudier l'effet de la compétitivité d'autres ions et surtout les radionucléides issus des sous-produits primaires et secondaires d'une réaction de fission, afin de tirer l'affinité et la sélectivité de ce biosorbant.
- ❖ Pour ce qui a trait à l'optimisation du pouvoir adsorbant de *C. racemosa* la combinaison de plusieurs biosorbants ayant des affinités différentes vis-à-vis des ions radioactifs, permettrait d'assurer une meilleure fixation de ces derniers. Cette pratique compenserait éventuellement les déficits de chacun pour aboutir à une adsorption optimale.
- ❖ Dans la même optique, une association avec le charbon actif à certaine proportion est aussi de mise, en combinant leurs différents modes d'adsorption ; l'un tient son pouvoir adsorbant de sa surface spécifique développée, l'autre de ses fonctions de surface.
- ❖ Vu la forte influence qu'exerce la composition élémentaire d'un adsorbant sur sa chimie de surface, l'étude de ce paramètre s'avère indispensable pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption mis en jeu.
- ❖ Une étude dynamique du phénomène de rétention (en colonne) est à encourager pour mettre en évidence l'aspect hydrodynamique. Car la sorption rapide que nous avons observé est considérée comme une caractéristique d'un bon biosorbant, car il permet à un temps de contact très court de réduire plus de 50% de la charge polluante de la solution,

Il est très important de noter que *Caulerpa racemosa* est une algue envahissante, sa présence est un véritable fléau pour l'éco-diversité et la biodiversité sous-marine puisqu'elle affecte la totalité des espèces vivantes là où s'installe. La présente étude ne recommande pas la culture de cette algue dans des secteurs non-envahis. En conclusion, l'utilisation de la biomasse de *Caulerpa racemosa* après une méthode d'éradication possible qui est basée sur l'enlèvement manuel, a fait l'objectif de cette étude pour le contrôle des effluents aqueux des installations nucléaires.

En résumé, l'adsorption sur des matériaux biologiques est un procédé d'avenir. Ce travail offre, dans son contexte la possibilité de pousser les recherches de manière à comprendre mieux les mécanismes d'adsorption et d'étudier ses différents aspects.

Cette étude n'aurait aucune finalité puisque le but principal de ce mémoire est de développer des méthodes d'assainissement respectueuses de l'environnement avec la moindre empreinte écologique possible, la voie reste donc libre pour envisager d'autres études.

# Bibliographie

---

---

- [1] **K. Marungrueng and P. Pavasant**, “Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera*,” *J. Environ. Manag.*, no. 78, pp. 268–274, 2006.
- [2] **E.A. Bursali, L. Cavas, Y. Seki, S.S. Bozkurt, and M. Yurdakoc**, “Sorption of boron by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*,” *Chemical Engineering Journal*, no. 150, pp. 385–390, 2009.
- [3] **A. Bouzidi**, “Etude du comportement du Cs et du Sr dans les sols de la région de Birine,” Thèse de Doctorat en Sciences en Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie, 2012.
- [4] **D. Robeau, F. Daburon, and H. Metivier**, *Le césium, de l’environnement à l’homme*. France: Institut de protection et de sureté nucléaire, 2000.
- [5] **A Rauby**, *Radioécologie du césium*. Comité de Radioprotection, 1994.
- [6] **C. Colle, C. Adam, J. Garnier-Laplace, and S. Roussel-Debet**, “Césium 137 et environnement.” Institut de protection et de sureté nucléaire, 2005.
- [7] **P. Renaud, K. Beaugelin-Seiller, H. Maubert, and P. Ledenvic**, *Les retombées en France de l’accident de Tchernobyl*. EDP Sciences, 1999.
- [8] **P. Lestaevel, R. Racine, H. Bensoussan, C. Rouas, Y. Gueguen, I. Dublineau, J.-M. Bertho, P. Gourmelon, J.-R. Jourdain, and M. Souidi**, *Césium 137 : propriétés et effets biologiques après contamination interne*, vol. 34. Médecine Nucléaire, 2009.
- [9] **M. Velarque, C. Durand, J.M. Huisman, C.F. Boudouresque, and Y. Le Parco**, “On the identity and origin of the Mediterranean invasive *Caulerpa racemosa* (Caulerpales, Chlorophyta),” *European Journal of Phycology*, no. 38, pp. 325–339, 2003.
- [10] **N. Ould-Ahmed and A. Meinesz**, “First record of the invasive alga *Caulerpa racemosa* (Caulerpales, Chlorophyta) on the coast of Algeria,” *Cryptogamie Algologie*, no. 28, pp. 303–305, 2007.
- [11] **J. Klein and M. Velarque**, “The *Caulerpa racemosa* invasion: a critical review,” *Marine Pollution Bulletin*, no. 56, pp. 205–225, 2008.
- [12] **G. Ceccherelli and L. Piazzini**, “Dispersal of *Caulerpa racemosa* fragments in the Mediterranean: lack of detachment time effect on Establishment,” *Bot. Mar.*, no. 44, pp. 209–213, 2001.
- [13] **S. Ruitton, M. Velarque, G. Aubin, and C.F. Boudouresque**, “Grazing on *caulerpa racemosa* var. *Cylindracea* (caulerpales, chlorophyta) in the Mediterranean Sea by herbivorous fishes and sea urchins,” *Vie et Milieu*, no. 1, pp. 33–41, 2006.
- [14] **V. Gravez, M. Verlaque, C.F. Boudouresque, A. Meinesz, and J.-M. Cottalorda**, “La présence des espèces *Caulerpa* invasives en mer méditerranée.” Programme des Nations Unies pour l’environnement, 1998.
- [15] **J. Reungoat**, “Etude d’un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l’ozone. Application au traitement d’effluents aqueux industriels,” Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et de l’Environnement, Université de Toulouse, France, 2007.
- [16] **N. Gherbi**, “Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels,” Thèse de doctorat en sciences en génie des procédés, Université de Mentouri, Constantine, 2008.

- [17] **N. Barka**, “L’élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté,” Thèse de Doctorat en sciences Physico-chimies des Matériaux à Caractères Appliqués, Université IBN ZOHR, Agadir, 2008.
- [18] **W. Chekirou**, “Etude et analyse d’une machine frigorifique solaire à adsorption,” Thèse de Doctorat en sciences physiques, spécialité : énergétique, option photo-thermique, Université de Mentouri, Constantine, 2008.
- [19] **O. Joseph**, “Etude du potentiel d’utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d’effluents pollués,” Thèse de Doctorat en Sciences de l’Environnement Industriels et Urbains, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, 2009.
- [20] **N. Barka**, “Etude comparative des propriétés d’adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif,” Diplôme d’Etudes Supérieures Approfondies en Chimie Analytique, Université Ibn Zohr, Agadir, 2004.
- [21] **S. keleşoğlu**, “Comparative adsorption studies of heavy metal ions on chitin and chitosan biopolymers,” Thèse de Mastre en science de Chimie, Institut de Technologie, Izmir, 2007.
- [22] **D. Khalfani and M. Keraghel**, “Etude de la valorisation d’une biomasse marine, Posidonia oceanica, en tant que biosorbant des ions métalliques Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup>,” Mémoire d’ingénieur en sciences de la mer Spécialité Environnement, Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l’Aménagement du Littoral, Algérie, 2011.
- [23] **T. Akar, Z. Kaynak, S. Ulusoy, D. Yuvaci, G. Ozsari, and S.T. Akar**, “Enhanced biosorption of nickel(II) ions by silica-gel-immobilized waste biomass: Biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode,” *Journal of Hazardous Materials*, no. 163, pp. 1134–1141, 2009.
- [24] **M. Beaugeard**, “Biosorption of heavy metals by red algae (palmaria palmata),” Thèse de Master en sciences agricoles et de la construction de biosystèmes, Université de Montréal, France, 2001.
- [25] **N. Ghinwa, M. Vanessa, and V. Bohumil**, “Biosorption, metals,” *Wiley Encyclopedia of Industrial Biotechnology*, p. 48.
- [26] **N. Lesage**, “Etude d’un procédé hybride Adsorption/Bioréacteur à membranes pour le traitement des effluents industriels,” Thèse de Doctorat en Transfert, Dynamique des fluides, Energétique et Procédés, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France, 2005.
- [27] **M.A. Hubbe, S.H Hasan, and J.J. Ducoste**, “Metal ion sorption: Review,” *BioResources*, no. 6, pp. 2161–2287, 2011.
- [28] **E. Errais**, “Réactivité de surface d’argiles naturelles Etude de l’adsorption de colorants anioniques,” Thèse de Doctorat en Géochimie de l’Environnement, Université de strasbourg, France, 2011.
- [29] **K.Y. Foo and B.H. Hameed**, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chemical Engineering Journal*, no. 156, pp. 2–10, 2010.
- [30] **D. Lu, Q. Cao, X. Cao, and F. Luo**, “Removal of Pb(II) using the modified lawn grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies,” *Journal of Hazardous Materials*, no. 166, pp. 239–247, 2009.
- [31] **A. Hanafi**, “Adsorption of cesium, thallium, strontium and cobalt radionuclides using activated carbon,” *J. At. Mol. Sci*, no. 4, pp. 292–300, 2010.
- [32] **T. Shahwan, D. Akar, and A.E. Eroglu**, “Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs<sup>+</sup> ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals,” *J. Colloid Interface Sci*, no. 285, pp. 9–17, 2005.

- [33] **M.C. Ncibi, B. Mahjoub, and M. Seffen**, “Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : *Posidonia oceanica* (L.) delile,” *Journal of Water Science*, no. 4, pp. 441–449, 2008.
- [34] **S. V. Bhat, J.S. Melo, B.B. Chaugule, and S.F. D’Souza**, “Biosorption characteristics of uranium(VI) from aqueous medium onto *Catenella repens*, a red alga,” *Journal of Hazardous Materials*, no. 158, pp. 628–635, 2008.
- [35] **O. Baghriche, K. Djebbar, and T. Sehili**, “Etude cinétique de l’adsorption d’un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux,” *Sciences & Technologie*, no. 27, pp. 57–62, 2008.
- [36] **M.C. Ncibi, B. Mahjoub, and M. Seffen**, “Studies on the Biosorption of Textile Dyes from Aqueous Solutions Using *Posidonia oceanica* (L.) Leaf Sheath Fibres,” *Adsorption Science & Technology*, no. 26, p. 15, 2006.
- [37] **R. Deepthi Rani and P. Sasidhar**, “Sorption of Cesium on Clay Colloids: Kinetic and Thermodynamic Studies,” *Aquat Geochem*, no. 18, pp. 281–296, 2012.
- [38] **A. Witek-Krowiak, R.G. Szafran, and S. Modelski**, “Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent,” *Desalination*, no. 265, pp. 126–134, 2011.
- [39] **H. Uzun, O. Aksakal, and E. Yildiz**, “Copper(II) and zinc(II) biosorption on *Pinus sylvestris* L.,” *Journal of Hazardous Materials*, no. 161, pp. 1040–1045, 2009.
- [40] **M.C. Ncibi, B. Mahjoub, A.M. Ben Hamissa, R. Ben Mansour, and M. Seffen**, “Biosorption of textile metal-complexed dye from aqueous medium using *Posidonia oceanica* (L.) leaf sheaths: Mathematical modelling,” *Desalination*, no. 243, pp. 109–121, 2009.
- [41] **S.T. Akar, A. S. Özcan, T. Akar, A. Özcan, and Z. Kaynak**, “Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste,” *Desalination*, no. 249, pp. 757–761, 2009.
- [42] **L. Nouri, I. Ghodbane, O. Hamdaoui, and M. Chiha**, “Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran,” *Journal of Hazardous Materials*, no. 149, pp. 115–125, 2007.
- [43] **R. Vimala and N. Das**, “Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study,” *Journal of Hazardous Materials*, no. 168, pp. 376–382, 2009.
- [44] **S. Dahiya, R.M. Tripathi, and A.G. Hegde**, “Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass,” *Journal of Hazardous Materials*, no. 150, pp. 376–386, 2008.
- [45] **H. Benaissa and B. Benguella**, “Effet des anions et cations sur la cinétique de sorption du cadmium en solution par la chitine,” *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*, Algérie, pp. 815–822, 2002.
- [46] **C. Chen and J. Wang**, “Removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^{+}$ ,  $Cs^{+}$  and  $Sr^{2+}$  from aqueous solution by brewery’s waste biomass,” *Journal of Hazardous Materials*, no. 151, pp. 65–70, 2008.
- [47] **A. Joubert, M. Jauzein, L. Lucas, C. Joulian, and F. Garrido**, “Étude des processus biogéochimiques prépondérants responsables de la mobilité du Pb, Cd, Zn, As et Hg du sol vers l’hydrosphère,” Rapport de fin de première année de thèse, 2006.
- [48] **F. Arbaoui**, “Elaboration d’un traitement à base d’argile pour l’élimination de radioéléments dans un milieu digestif simulé,” Thèse de Magister en Génie des Procédés Pharmaceutiques, Université Yahia Farès, Médéa, 2010.

- [49] **S. Qaiser, A.R. Saleemi, and M. Umar**, “Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves: Batch and column study,” *Journal of Hazardous Materials*, no. 166, pp. 998–1005, 2009.
- [50] **M.H. Khani, A.R. Keshtkar, M. Ghannadi, and H. Pahlavanzadeh**, “Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of the biosorption of uranium onto *Cystoseria indica* algae,” *Journal of Hazardous Materials*, no. 150, pp. 612–618, 2008.
- [51] **H. Parab and M. Sudersanan**, “Engineering a lignocellulosic biosorbent – Coir pith for removal of cesium from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies,” *Water Research*, no. 44, pp. 854–860, 2010.
- [52] **Y. Mao, H. Hu, and Y. Yan**, “Biosorption of cesium(I) from aqueous solution by a novel exopolymers secreted from *Pseudomonas fluorescens* C-2: Equilibrium and kinetic studies,” *Journal of Environmental Sciences*, no. 23, pp. 1104–1112, 2011.
- [53] **R. Jalali-Rad, H. Ghafourian, Y. Asef, S.T. Dalir, M.H. Sahafipour, and B.M. Gharanjik**, “Biosorption of cesium by native and chemically modified biomass of marine algae: introduce the new biosorbents for biotechnology applications,” *Journal of Hazardous Materials*, no. 116, pp. 125–134, 2004.
- [54] **C. Colle, C. Adam, J. Garnier-Laplace, and S. Roussel-Debet**, “Césium 137 + Baryum 137m.” Institut de protection et de sureté nucléaire, 2005.

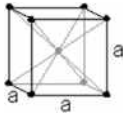
### **Sources internet**

[WWW.Wikipedia.fr](http://WWW.Wikipedia.fr)

(Encyclopédie libre ; Informations sur le Césium et *Caulerpa racemosa*).

# Annexe I

**Tableau 18** : Les propriétés atomiques et physico-chimiques du Césium.

<i>Généralités</i>	
Nom, Symbole, N° atomique	Césium, Cs, 55
Classe	Métal alcalin
Groupe, période, bloc	1, 6, s
Couleur	Or-argenté
Etat à 25°	Solide (mais fond légèrement au-dessus de cette température)
Minéral principal	Pollucite et des traces en lépidolite
<i>Propriétés atomiques</i>	
Masse atomique	132.90545 g/mol
Rayon atomique	180 pm
Volume atomique	71.07 cm <sup>3</sup> /mol
Configuration électronique	[Xe] 6s <sup>1</sup>
Etat d'oxydation	-1, +1
Structure cristalline	Structure cubique à corps centrée a = 614.1 pm
	
<i>Abondance</i>	
Univers	0,0008 ppm (en poids)
Soleil	0,008 ppm (en poids)
Météorite carbonée	0,14 ppm
La croûte terrestre	3 ppm
Eau de mer	3 x 10 <sup>4</sup> ppm
Homme	20 ppm (en poids) 1 ppb par des atomes
<i>Propriétés physico-chimiques</i>	
Point de fusion	28.44°C
Point d'ébullition	671°C
Densité	1.93g/cm <sup>3</sup>
Electronégativité	0.79
Molécule courante	
<i>Les isotopes</i>	
Isotopes	Il possède 39 isotopes dont 11 radioactifs, et les plus connus sont : <sup>134</sup> Cs (synthétique), <sup>135</sup> Cs (en trace), <sup>137</sup> Cs (synthétique).
<i>Réactions</i>	
Avec l'eau	$2\text{Cs}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CsOH}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$
Avec l'air	$\text{Cs}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CsO}_{2(s)}$
Avec les halogènes	$2\text{Cs}_{(s)} + \text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow \text{CsCl}_{(s)}$
Avec les acides	$2\text{Cs}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(aq)} \longrightarrow 2\text{Cs}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$
Avec les bases	$2\text{Cs}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CsOH}_{(aq)} + \text{H}_{2(aq)}$

Source : Wikipédia.fr

**Tableau 19** : Isotopes du césium et propriétés radioactives.

Isotope	Période ( $T_{1/2}$ )	Type de désintégration
116	3,9s	$B^+$ , CE <sup>1</sup>
117	8s	$B^+$ , CE
118	16s	CE (86%), $B^+$ (14%)
119	38s	$B^+$ , CE
120	1 min	$B^+$ , CE
121	2,06 min	$B^+$ , CE
122	21 s	$B^+$ , CE
123	6 min	$B^+$ , CE
124	31 s	$B^+$ (92%), CE (8%)
125	45 min	CE (61%), $B^+$ (39%)
126	1,6 min	$B^+$ (82%), CE (18%)
127	6,2 h	CE (95,5%), $B^+$ (3,5%)
128	3 min	$B^+$ (61%), CE (39%)
129	31 h	CE
130	30 min	CE (98,4%), $B^+$
131	9,7j	CE
132	6,4 j	CE (96,5 %), $B^-$ (2%), $B^+$ (1,5%)
<b>133</b>	<b>Stable</b>	
134m	3,1 h	TI <sup>2</sup>
134	2,2 an	$B^-$
135	2,9 10 <sup>6</sup> an	$B^-$
136m	19 s	$B^-$
136	13,2 j	TI
137	30,2 ans	$B^-$
138m	2,9 min	$B^-$ (25%), TI
138	32,2 min	$B^-$
139	9,3 min	$B^-$
140	1,06 min	$B^-$
141	24,9 s	$B^-$
142	1,69 s	$B^-$
143	1,78 s	$B^-$
144	1,0 s	$B^-$
145	0,58 s	$B^-$
146	0,34s	$B^-$

Source : Robeau et al. [1]

<sup>1</sup> Capture Electronique.

<sup>2</sup> Transition Isométrique.

## **I.6. Utilisations**

Il a fallu attendre les années 1920 pour voir une utilisation du césium comme revêtement du tungstène dans les lampes à filament. Le métal de césium est employé dans les cellules photoélectriques dues à son émission prêle des électrons (en particulier pour l'endoscopie). Il intervient « dans le temps » avec les horloges atomiques et c'est l'application la plus connue du césium, et de divers instruments optiques comme les lampes infrarouges. Sa précision dans le temps a notamment trouvée application dans le Système mondial de localisation (GPS), dont le système de navigation utilise les signaux transmis par l'horloge atomique des satellites en orbite autour du globe. Utilisé aussi comme un « acquéreur » pour enlever des traces d'air dans des tubes à vide. Puisqu'il s'ionise aisément, il est employé comme propulseur dans les moteurs ioniques. Ces composés sont employés dans la production du verre et de la céramique [4].

Le césium radioactif ( $^{137}\text{Cs}$ ) est utilisé dans les secteurs industriel et médical pour ses rayons gamma. Il est produit artificiellement par bombardement neutronique de césium stable (césium 133), puis est placé à l'intérieur d'une capsule scellée, où il est généralement mélangé avec une résine. L'activité de ces sources scellées de césium 137 peut varier de façon considérable (de  $10^6$  Bq à  $10^{15}$  Bq).

### **I.6.1. Utilisation de sources scellées de césium en médecine et biologie humaine**

En médecine, la brachytherapie utilise des sources de  $^{137}\text{Cs}$  (ou  $^{192}\text{Ir}$ ) d'activités assez faibles (environ  $10^9$  Bq) dans le traitement de tumeurs cancéreuses, dans cette technique, la source est mise au contact directe de la tumeur à traiter à l'aide d'un cathéter installé chirurgicalement ou empruntant les voies naturelles [54].

Des sources d'activités plus élevées de l'ordre de  $10^{14}$  Bq de  $^{137}\text{Cs}$  (ou  $^{60}\text{Co}$ ) sont utilisées pour l'irradiation de produits sanguins, l'objectif étant d'inhiber la division lymphocytaire afin d'éviter les risques de maladie post-transfusionnelle chez les patients immunodéprimés.

### **I.6.2. Utilisation de sources scellées de césium dans l'industrie**

La majeure partie de ces sources sont utilisées dans l'industrie dans les appareils de gammagraphie pour le contrôle non destructif de pièces métalliques, de soudures ou d'ouvrages d'art, ainsi que dans les irradiateurs industriels pour la stérilisation des aliments, pour les mesures de densité, de niveau, d'épaisseur de dépôts et d'humidité des sols et la mesure de l'enneigement [4].

## **I.7. Mobilité et biodisponibilité en milieu marin**

Le césium 137 est le radionucléide artificiel le plus souvent détecté en milieu marin, dans la plupart des matrices car il a essentiellement un comportement d'élément soluble. Il présente des capacités de fixation assez faibles chez les espèces marines, variables selon les végétaux et les différents groupes d'animaux. Il est facile à mesurer par spectrométrie gamma (adsorption sur un précipité de ferrocyanure à partir de volumes de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de litres). Cette facilité explique l'utilisation systématique du césium 137 comme traceur des masses d'eaux depuis plus de 30 ans à l'échelle mondiale. Les rejets industriels effectués entre 1970 et 1990 en ont fait un marqueur de choix pour la surveillance et pour aider à comprendre le fonctionnement du milieu marin (déplacement des masses d'eaux, fixation et cinétique d'échange vers les sédiments et les espèces vivantes). Les très nombreuses mesures acquises dans les mers côtières de l'hémisphère

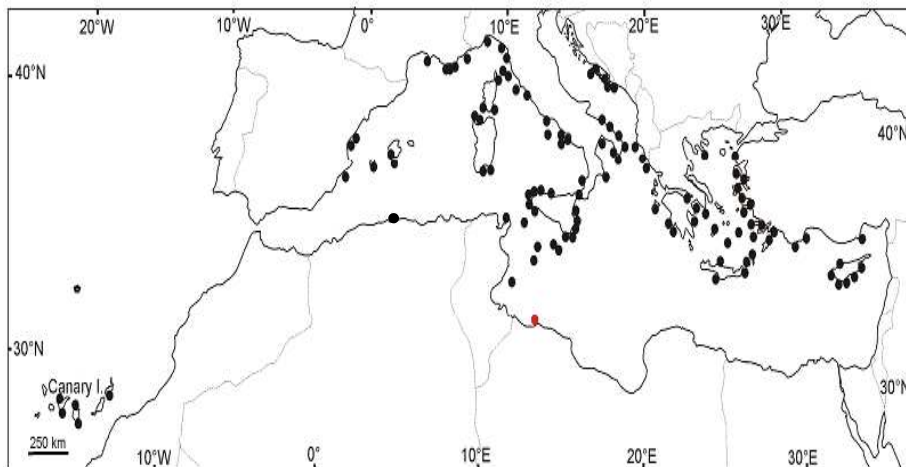
nord ont permis de mettre en évidence le cheminement des eaux marines marquées par les rejets de l'usine de Sellafield depuis la Mer d'Irlande jusqu'aux mers arctiques après leur transit en mer du Nord. Utilisé seul ou en association avec le césium 134, il a permis de préciser les temps de transit des masses d'eaux entre deux régions.

En raison du bruit de fond dû aux retombées des essais nucléaires, le césium 137 reste l'un des seuls radionucléides artificiels mesurable partout dans les eaux de surface océaniques. Les concentrations dans les eaux profondes sont généralement inférieures aux limites de détection. En mer d'Irlande les concentrations varient de 5 à 100 Bq.m<sup>-3</sup> en 2003. Les concentrations en <sup>137</sup>Cs dans les eaux de surface varient de 0,1 Bq.m<sup>-3</sup> dans l'océan Pacifique sud à 5 Bq.m<sup>-3</sup> dans l'océan Arctique [6].

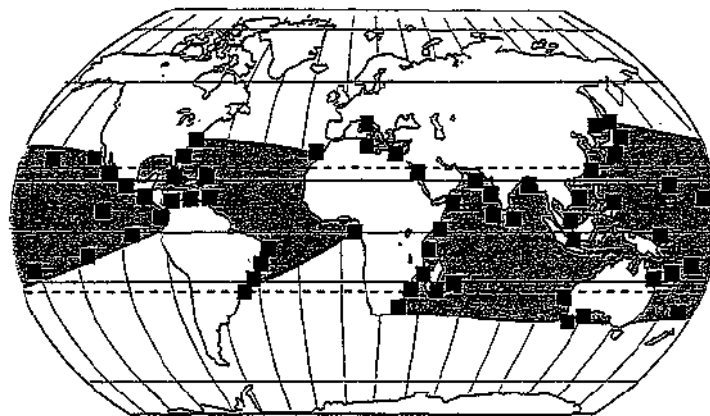
# Annexe II

## II.6. Répartition géographique

*C. racemosa* est largement répartie dans les eaux peu profondes des zones tempérées et tropicales. En 1962 une nouvelle forme de l'algue est signalée au large de la Tunisie, immigrant probablement de la mer Rouge, et s'est répandue très à l'est de la mer Méditerranée. En 1990, une nouvelle forme, plus grande avec deux rangs de frondes de chaque côté du stipe a été identifiée au large de la Libye. Elle s'est largement répandue, envahissant la majorité de la Méditerranée, dépassant l'aire de répartition de l'espèce invasive *Caulerpa taxifolia*. Elle est nommée *C. racemosa* var. *cylindracea* et est peut être originaire des côtes australiennes. En Amérique *C. racemosa* est présent dans les eaux peu profondes de la mer des Caraïbes, autour des Bermudes et le long de la côte Est américaine de la Floride jusqu'au Brésil. Elle s'est également installée en Atlantique, dans l'Archipel des Canaries.



**Figure 24 :** Carte de la distribution de *Caulerpa* en Méditerranée et en Atlantique nord (îles Canaries) le point rouge représente la première signalisation (Klein & Verlaque. [9], (modifiée).



**Figure 25 :** La distribution mondiale de *Caulerpa racemosa*.  
(D'après Verlaque et al. [7]).

# Annexe III

## Les avantages et inconvénients des méthodes conventionnelles d'épuration des effluents<sup>B</sup>.

Tableau 20 : Récapitulatif des méthodes conventionnelles d'épuration des effluents chargés en éléments métalliques

Procédé conventionnel		Avantages et Inconvénients
Procédés chimiques	Précipitation des hydroxydes métalliques	<p><b>Avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Mise en œuvre relativement simple ;</li> <li>Efficace pour les grandes concentrations.</li> </ul> <p><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Certains métaux tels que le chrome hexavalent ne peuvent pas être éliminés sous formes d'hydroxydes ;</li> <li>Les hydroxydes amphotères (Cr, Zn, Pb, ...) peuvent se dissoudre à pH élevé ;</li> <li>Pas toujours suffisante pour atteindre les normes de rejet (Abdel-Halim <i>et al.</i>, 2003 <i>in A</i>) ;</li> <li>Le rendement est étroitement lié à la composition de l'effluent ; Manque de sélectivité ;</li> <li>Nécessité de grandes quantités de produits chimiques entraînant une production de boues importante.</li> </ul>
	Procédés d'oxydation classiques	<p><b>Ozone</b></p> <p><b>Avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques ;</li> <li>Les sous-produits de l'oxydation sont biodégradables ;</li> <li>Production négligeable de boues.</li> </ul> <p><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Courte durée de demi-vie d'où une demande continue en O<sub>3</sub>, alliée au caractère relativement couteux du produit.</li> </ul>
	Peroxyde d'hydrogène	<p><b>Avantages</b> : Coût très abordable.</p> <p><b>Inconvénients</b> : Stabilité à l'état pur, donc nécessité d'utiliser un catalyseur.</p>

<sup>B</sup> Joseph, 2009 [16]

<b>Procédés d'oxydation avancés</b>	<b>Electro-chimiques</b>	<p><b>Avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Elimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants ;</li> <li>· Très peu ou pas de réactifs chimiques ;</li> <li>· Récupération des métaux piégés ;</li> <li>· Coût énergétique élevé.</li> </ul> <p><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· La mise en œuvre ne présente d'intérêt que lorsque les concentrations en ions métalliques deviennent importantes, soit à partir de 2g/l (Kongsricharoern et Polprasert, 1996 <i>in A</i>), en dessous de ce seuil, le rendement décroît avec la concentration et devient très mauvais en dessous de 5mg/l.</li> </ul>
	<b>Photo-chimiques</b>	<p><b>Avantages :</b> Modifie la charge des polluants métalliques qui seront éliminés par la suite à l'aide d'autres procédés.</p> <p><b>Inconvénients :</b> Investissement de base relativement élevé ; formation de sous-produits.</p>
<b>Procédés physico-chimiques</b>	<b>Coagulation-précipitation</b>	<p><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Ne suffit pas toujours, à elle seule, pour atteindre les normes de qualité de l'eau (Abdel-Halim <i>et al.</i>, 2003 <i>in A</i>) ;</li> <li>· Production de boues importante ;</li> <li>· Coût relativement élevé des adjuvants.</li> </ul>
	<b>Techniques membranaires (ultrafiltration, nano-filtration, osmose inverse)</b>	<p><b>Avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Performante pour éliminer les métaux lourds en faible concentration.</li> </ul> <p><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Coût relativement élevé des membranes (procédé réservé à la potabilisation) ;</li> <li>· Colmatage des membranes à des concentrations élevées.</li> </ul>
	<b>Echange d'ions</b>	<p><b>Avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Elimination des composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH ;</li> <li>· Possibilité de régénérer l'échangeur d'ions ;</li> <li>· Récupération des métaux lourds.</li> </ul> <p><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Coût élevé des solvants utilisés pour la régénération.</li> </ul>
	<b>Adsorption</b>	<p><b>Avantages</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Elimination d'une large gamme de polluants (organiques et inorganiques).</li> </ul> <p><b>Inconvénients</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· Efficace dans le domaine des faibles concentrations ;</li> <li>· La compétition pour l'adsorption entre molécules de tailles différentes ;</li> <li>· Prix relativement élevé des matériaux et de leur régénération ;</li> <li>· Du fait de la distribution assez large des tailles de pores, les charbons actifs ont des sélectivités plutôt faibles pour l'adsorption des molécules de tailles différentes.</li> </ul>

## **Mécanismes d'adsorption**

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes qui produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption.

Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

- liaisons de fortes énergies ( $>80 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) : liaisons ioniques et échanges de ligands;
- liaisons de faibles énergies ( $< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués :

### **Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions**

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

### **Adsorption par liaison hydrogène**

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbées, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

### **Adsorption par les forces de Van der Waals**

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.

### **Rétention hydrophobe**

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires.

Deux approches peuvent être distinguées :

- Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.

- D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau.

### **Classification des isothermes d'adsorption (Selon Brunauer ; 1940)**

**Type I :** L'isotherme de type I est la plus simple et la plus complète, elle est typique d'un adsorbant microporeux ; puisque les diamètres des micropores sont de même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de gaz où les pores se remplissent même aux faibles pressions. Elle fournit une bonne estimation du volume total de micropores du solide e elle représente le cas d'une adsorption en couche monomoléculaire d'adsorbat.

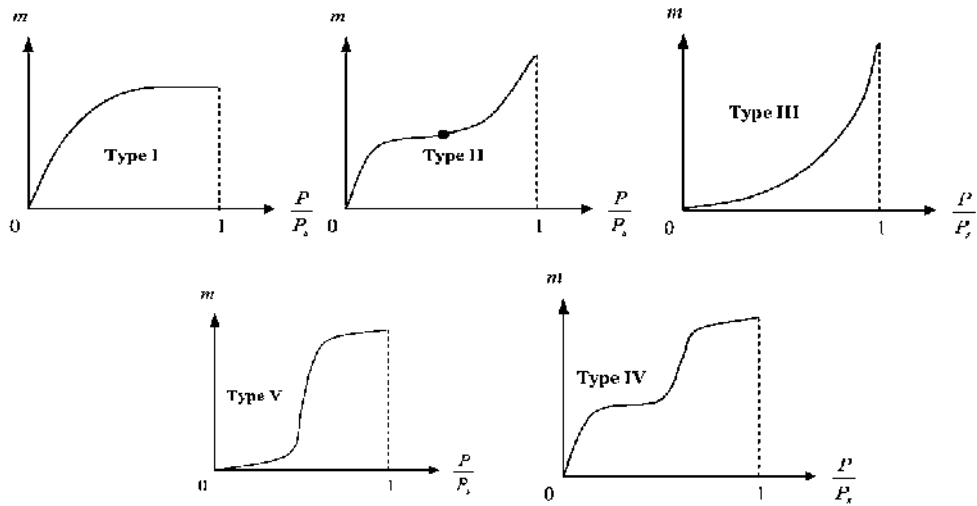
Cette isotherme aussi traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant, elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.

**Type II :** C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des surfaces non microporeuses ou ayant des macropores (diamètre supérieur à 500 Å environ), elle est caractéristique d'une supériorité de l'attraction par l'adsorbant vis-à-vis des attractions intermoléculaires de l'adsorbat.

**Type III :** Ce type est relativement rare, il représente le cas où l'interaction adsorbant/adsorbat est faible par rapport aux interactions adsorbat/adsorbat, mais suffisante pour accroître la tendance des molécules à s'accumuler à la surface de l'adsorbant .Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels. Cette isotherme est caractérisée par une énergie d'adsorption égale au minimum de l'énergie de liquéfaction du gaz.

Généralement, les isothermes **I**, **II** et **III** sont réversibles où la désorption suit la même courbe que l'adsorption.

**Type IV et V :** Les isothermes de type IV et V leurs parties initiales sont analogues à celles des types II et III, respectivement. Elles sont caractérisées par des interactions adsorbant/adsorbat respectivement, fortes et faibles, mais les parties supérieures sont caractérisées par l'existence des pores et des capillaires dans l'adsorbant qui se remplissent à une pression plus faible que la tension de vapeur saturante à la température considérée.



**Figure 26 :** Classification des isothermes selon Brunauer, Emmet et Teller

### **Classification des isothermes d'adsorption (Selon Gilles et al ; 1974)**

Gilles et coll. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées. Ces classes sont représentées sur la Figure 8. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbé et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes :

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses :

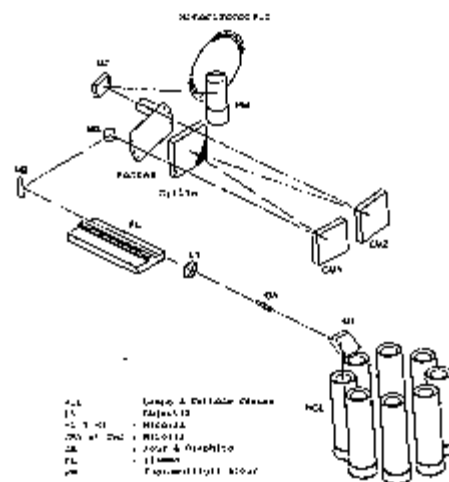
- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

# Annexe IV

## Appareillage

L'application de la spectrométrie d'absorption atomique à l'analyse quantitative élémentaire nécessite :

- Un flux de photons de longueur d'onde comprise entre deux valeurs  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  et centrée sur une valeur  $\lambda_0$  fonction de l'élément à analyser. Le générateur de photons le plus répandu est la lampe à cathode creuse constituée du métal à doser qui est volatilisé et excité par décharge cathodique dans une atmosphère gazeuse (néon ou argon) à de basses pressions ;
- Un dispositif qui convertit l'élément à l'état d'atomes (un générateur d'atomes ou source d'atomisation), c'est un système de nébulisation suivi d'une chambre de pré mélange et de décantation, il alimente un brûleur de type laminaire muni d'une fente longitudinale pouvant atteindre 15 cm ou de plusieurs séries de fentes transversales ;
- Un dispositif optique sélecteur de radiation (monochromateur) ;
- Un ensemble électrique de mesure qui permet d'évaluer les grandeurs des flux adsorbés (détecteur) [16].



**Figure 27** : Système optique du spectrophotomètre d'Absorption Atomique utilisé.

**Tableau 21** : Listes de fonctions des erreurs.

Définition d'erreur	Abréviation	Equation	Référence
Normalized Standard Deviation	NSD	$NSD = 100 \sqrt{\left(\frac{1}{N-1}\right) \sum_{i=1}^N \left[\frac{(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})}{q_e^{\text{exp}}}\right]^2}_i$	-
Sum squares errors	ERRSQ/SSE	$ERRSQ = \sum_{i=1}^N (q_e^{\text{cal}} - q_e^{\text{exp}})^2$	K.V. Kumar, S. Sivanesan., 2006
Hybrid fractional error function	HYBRID	$HYBRID = \frac{100}{N - P_m} \sum_{i=1}^N \left[\frac{(q_{ei}^{\text{exp}} - q_{ei}^{\text{cal}})^2}{q_{ei}^{\text{exp}}}\right]_i$	J.C.Y. Ng et al., 2002
Average relative error	ARE	$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})}{q_e^{\text{exp}}}\right]_i$	A. Kapoor et R.T. Yang., 1989
Sum of absolute error	EABS	$EABS = \sum_{i=1}^N  q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}} $	J.C.Y. Ng et al., 2003
Marquardt's percent standard deviation	MPSD	$MPSD = 100 \sqrt{\left(\frac{1}{N - P_m}\right) \sum_{i=1}^N \left[\frac{q_{ei}^{\text{exp}} - q_{ei}^{\text{cal}}}{q_{ei}^{\text{exp}}}\right]^2}$	D.W. Marquardt., 1963
The coefficient of determination	R <sup>2</sup>	$r^2 = \frac{(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})^2}{\sum (q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})^2 + (q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})^2}$	B. Boulinguez et al., 2008
Spearman's correlation coefficient	r <sub>s</sub>	$r_s = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n (q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})_i^2}{n(n-1)^2}$	B. Boulinguez et al., 2008
Standard deviation of relative errors	S <sub>RE</sub>	$S_{RE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})_i - ARE]^2}{n-1}}$	B. Boulinguez et al., 2008
X Nonlinear chi-square test	X <sup>2</sup>	$X^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})^2}{q_e^{\text{exp}}}$	B. Boulinguez et al., 2008
Residual root mean square error	RMSE	$RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{N-1}\right) \sum_{i=1}^N (q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})^2}$	M. A. Hossain et al., 2007
Coefficient of non-determination	K <sub>2</sub>	-	K.V. Kumar, S. Sivanesan., 2006
Sum of normalized errors	SNE	-	D.Karadag et al., 2007

Rapporté : K.Y. Foo, B.H. Hameed., 2010 [29]

# Annexe V

---

---

**Tableau 22 :** Concentrations résiduelles et les rendements de fixation des essais préliminaires.

<b>Nº</b>	<b>Biosorbant</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/l)</b>	<b>F %</b>
1	Pelotes de posidonie	7,746	22,538
2	Cymodocie nodosa	6,662	33,379
3	Caulerpa racemosa	2,251	77,488
4	Rhizomes de Posidonie	7,198	28,018
5	Ecailles de posidonie	5,969	40,314
6	Dictoyota fasciola	6,513	34,868
7	Algue rouge	4,323	56,766
8	Ulva.sp	6,770	32,296
9	Padina pavonoca	8,097	19,031
10	Feuilles de posidonie	4,747	52,532

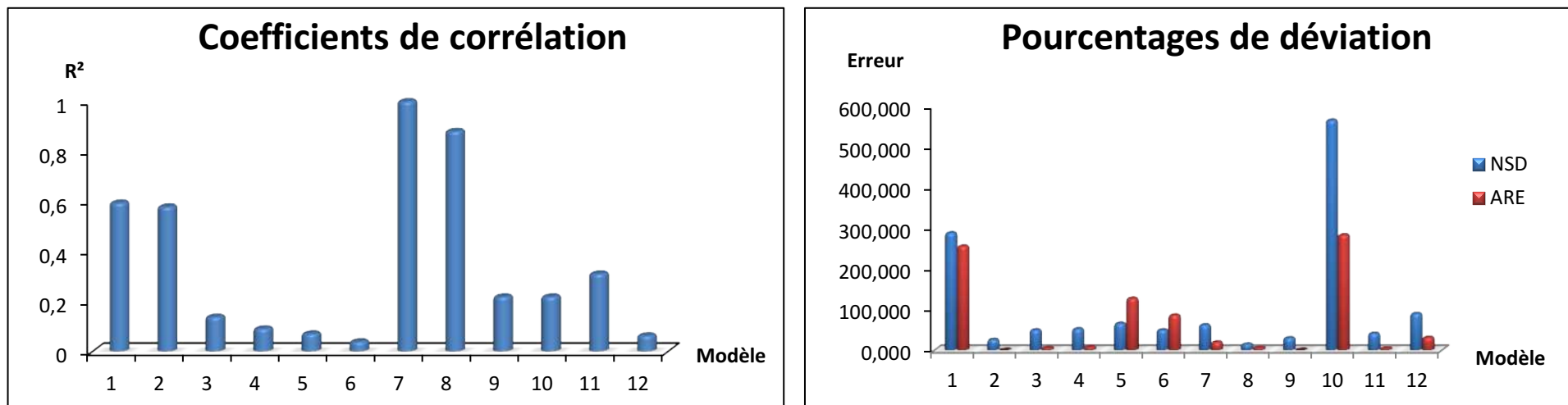
# Annexe VI

## Résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption du Cs<sup>+</sup> sur la Caulerpe

**Tableau 23 :** Résultats de modélisation de la cinétique d'adsorption du Cs<sup>+</sup> sur *C. racemosa* par les modèles à 2 paramètres : Elovich ; Pouvoir fractionnel, Ordre zéro, 1 er ordre, Pseudo premier-ordre, Second ordre, Pseudo second-ordre type 2, 3 et 4, Weber et Moris et Urano et Tachikawa (T = 25°C ; 0,1 g de biomasse native ; pH = 6±0,2 ; temps de contact totale 1h ; C<sub>0</sub> = 10 mg/L).

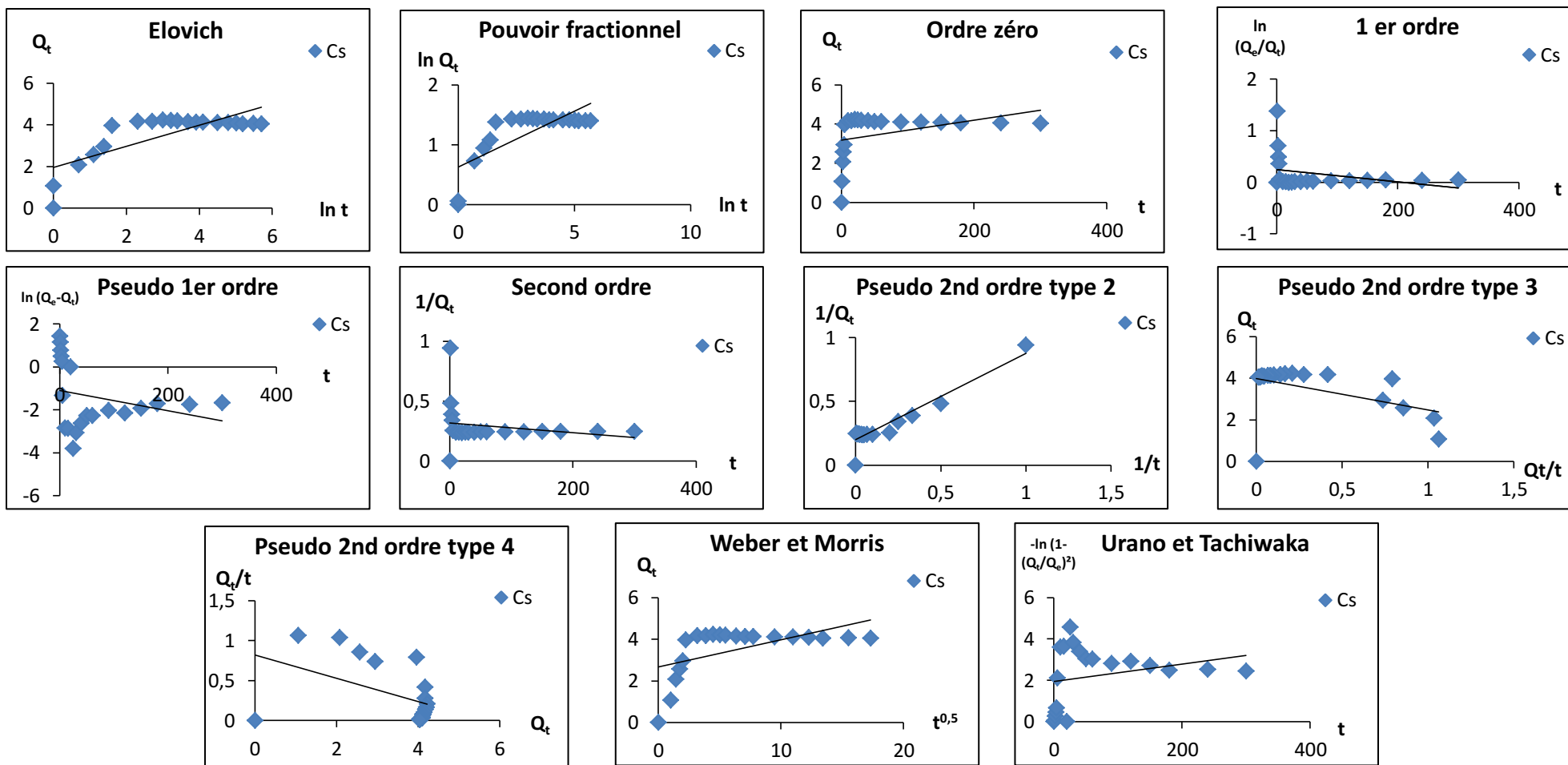
N°	Modèle	Equation	R <sup>2</sup>	NSD	ARE	Paramètres	
						$\beta_E$ (g/mg)	$\alpha_E$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
1	Elovich	$Q_t = \beta_E \ln(\alpha_E \beta_E) + \beta_E \times \ln(t)$	0,5945	288,640	255,964	0,5084	4,973499976
2	Pouvoir fractionnel	$\ln(Q_t) = \ln(k) + v \ln(t)$	0,5787	26,420	0,123	$v$	$k$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
						0,1861	1,871237544
3	Ordre zéro	$Q_t = Q_e - k_0 \times t$	0,1382	49,932	5,535	$Q_e$ (mg/g)	$K_0$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
						3,1759	0,0051
4	1 er ordre	$\ln(Q_e/Q_t) = k_1 \times t$	0,0913	52,447	7,954	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	
						-0,0012	
5	Pseudo 1er ordre	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_{1p} \times t$	0,0708	65,919	127,624	$Q_e$ (mg/g)	$K_{1p}$ (min <sup>-1</sup> )
						0,333404104	0,0047
6	Second ordre	$(1/Q_t) = (1/Q_e) + k_2 \times t$	0,0395	49,913	86,476	$Q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
						3,15556958	-0,0004

						$Q_e$ (mg/g)	$K_{2p}$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$h$	$R_w$
8	Pseudo 2nd ordre Type (2)	$1/Q_t = (1/k_{2p}Q_e^2) \times (1/t) + (1/Q_e)$	0,8809	14,989	6,184	5,022601708	0,058389763	1,47297098	0,01123841
9	Pseudo 2nd ordre Type (3)	$Q_t = Q_e - (1/k_{2p}Q_e) \times (Q_t/t)$	0,2189	30,482	0,203	3,9792	0,041891155	0,66330592	0,01960477
10	Pseudo 2nd ordre Type (4)	$Q_t/t = K_{2p}Q_e^2 - k_{2p}Q_e \times Q_t$	0,2189	565,800	283,407	5,623278237	0,025821237	0,8165	0,02244165
						$K_p$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-0,5</sup> )	$D_u$ (m <sup>2</sup> /s)		
11	Weber et Morris	$Q_t = k_p \times t^{0.5}$	0,3106	41,557	4,067	0,1305	2,55E-12		
						$D_u$ (m <sup>2</sup> /s)			
12	Urano et Tachiwaka	$-\ln(1 - (Q_t/Q_e)^2) = (4\pi^2 \cdot D_u / 2.3 d_p^2) \times t$	0,0634	90,016	31,623	3,0005E-11			



**Figure 28** : Histogrammes représentant : A gauche, les coefficients de corrélation des différents modèles de la cinétique utilisés. A droite, les pourcentages de déviation calculés pour ces mêmes modèles (Voir Tableau 25, en suivant l'ordre des modèles pour la numérotation).

Représentations graphiques des modèles cinétiques utilisés à 25°C.

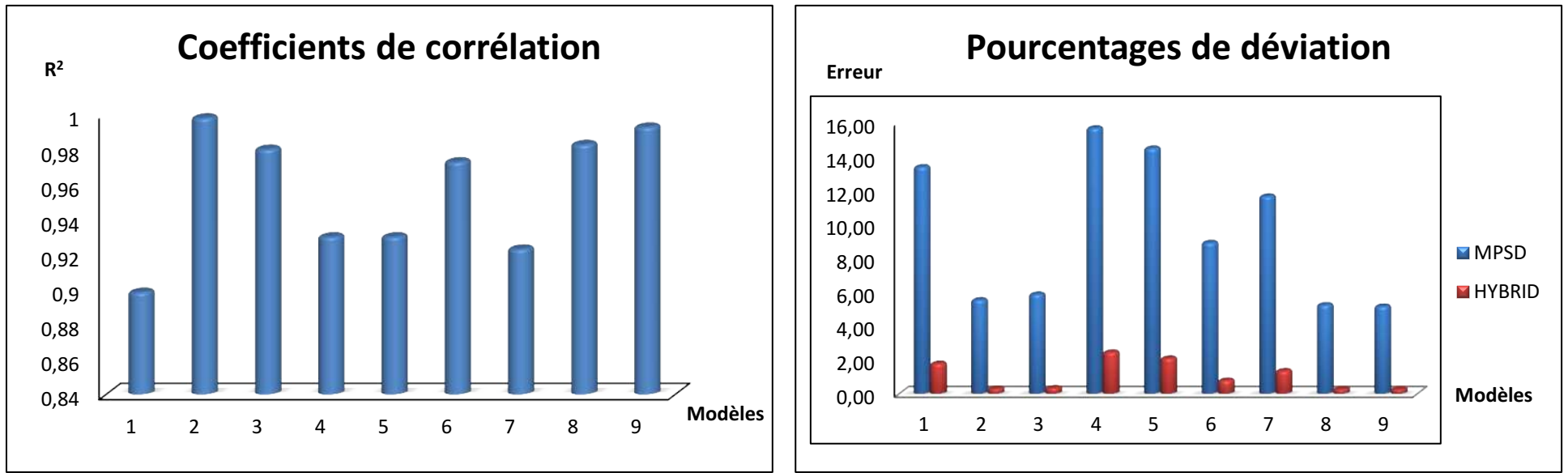


**Figure 29 :** Représentations graphiques des modèles cinétiques à deux paramètres de l'adsorption du Cs<sup>+</sup> sur la Caulerpe (T = 25°C ; 0,1g de biomasse native ; pH = 6±0,2 ; temps de contact total 1h ; C<sub>0</sub> = 10mg/L).

**Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du Cs<sup>+</sup> sur la biomasse de *C. racemosa* à 25°C par les modèles à deux paramètres.**

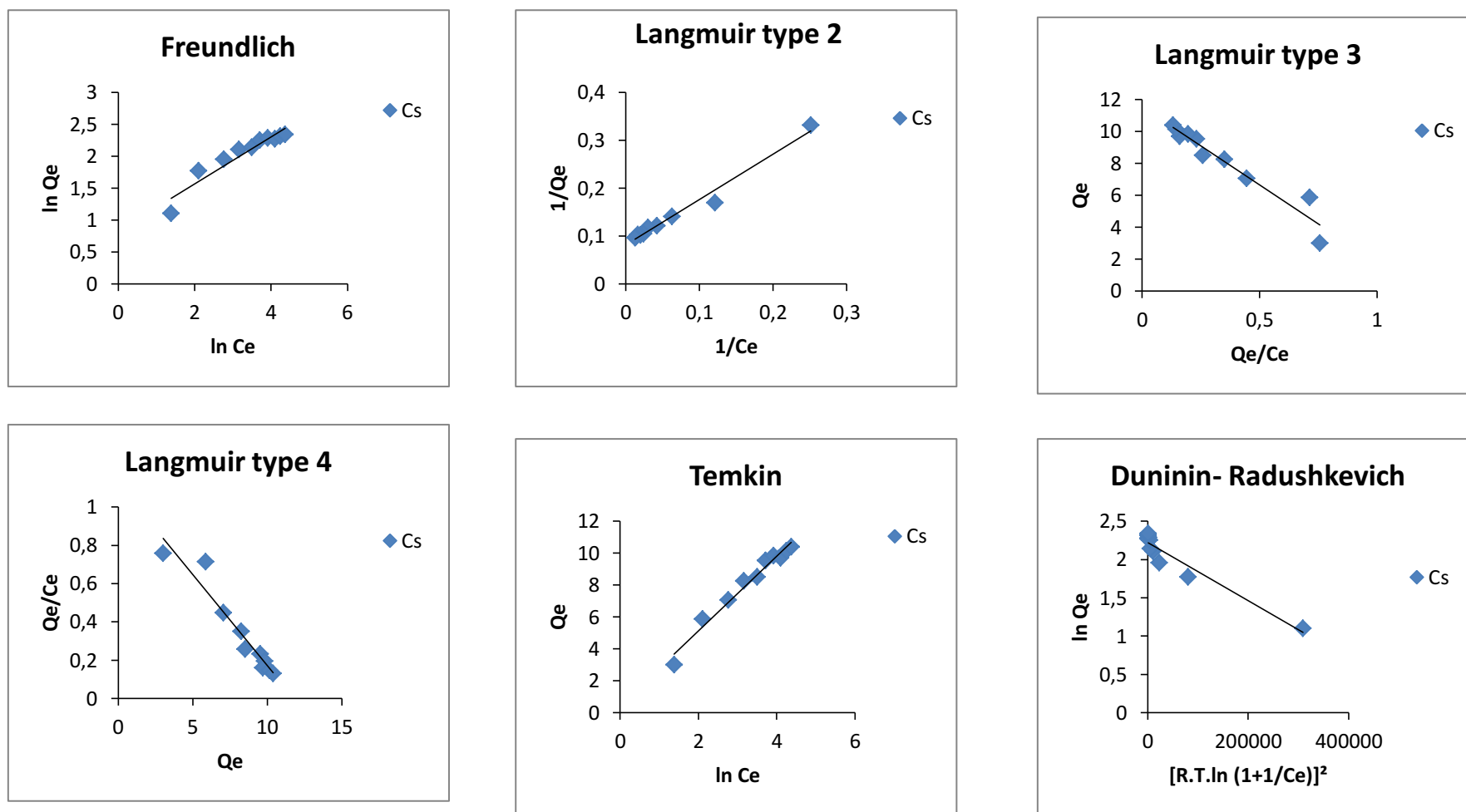
**Tableau 24 :** Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du Cs<sup>+</sup> à 25°C par les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir type 2, 3, 4, Temkin et Duninin- Radushkevich) ; 0,1 g de biomasse native ; pH = 6±0,2 ; temps de contact total 1h ; C<sub>0</sub> = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 100mg/l.

N°	Modèle	Equation	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRID	Paramètres	
						K <sub>f</sub> (mg/g)	n
1	Freundlich	$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + (\ln(C_e)/n)$	0,8982	13,3844	1,7914	2,30712002	2,72702482
						<b>Q<sub>m</sub>(mg/g)</b>	<b>K<sub>L</sub> (L/mg)</b>
3	Langmuir type (2)	$1/Q_e = (1/K_L \times Q_m) \times (1/C_e) + 1/Q_m$	0,9797	5,8695	0,3445	12,1654501	0,0777612
4	Langmuir type (3)	$Q_e = Q_m - (1/K_L) \times (Q_e/C_e)$	0,9298	15,6765	2,4575	11,549	0,10234681
5	Langmuir type (4)	$Q_e/C_e = K_L \times Q_m - K_L \times Q_e$	0,9298	14,4839	2,0978	11,7951681	0,0952
						<b>Q<sub>m</sub> (mg/g)</b>	<b>K<sub>T</sub> (L/mg)</b>
6	Temkin	$Q_e = Q_m \ln(K_t) + Q_m \ln(C_e)$	0,9725	8,9174	0,7952	2,3433	1,20784316
						<b>Q<sub>m</sub> (mg/g)</b>	<b>D (mol<sup>2</sup>kJ<sup>2</sup>)</b>
7	Duninin-Radushkevich	$\ln(Q_e) = \ln(Q_m) - D [RT \ln(1+1/C_e)]^2$	0,9228	11,6547	1,3583	9,22391899	0,000004



**Figure 30 :** Histogrammes représentant : A gauche, les coefficients de corrélation des modèles d’isothermes utilisés. A droite, les pourcentages de déviation d’erreur de ces mêmes modèles (Voir Tab 26, en suivant l’ordre des modèles pour la numérotation).

Représentations graphiques des modèles à deux paramètres utilisés des isothermes d'adsorption à 25 °C.



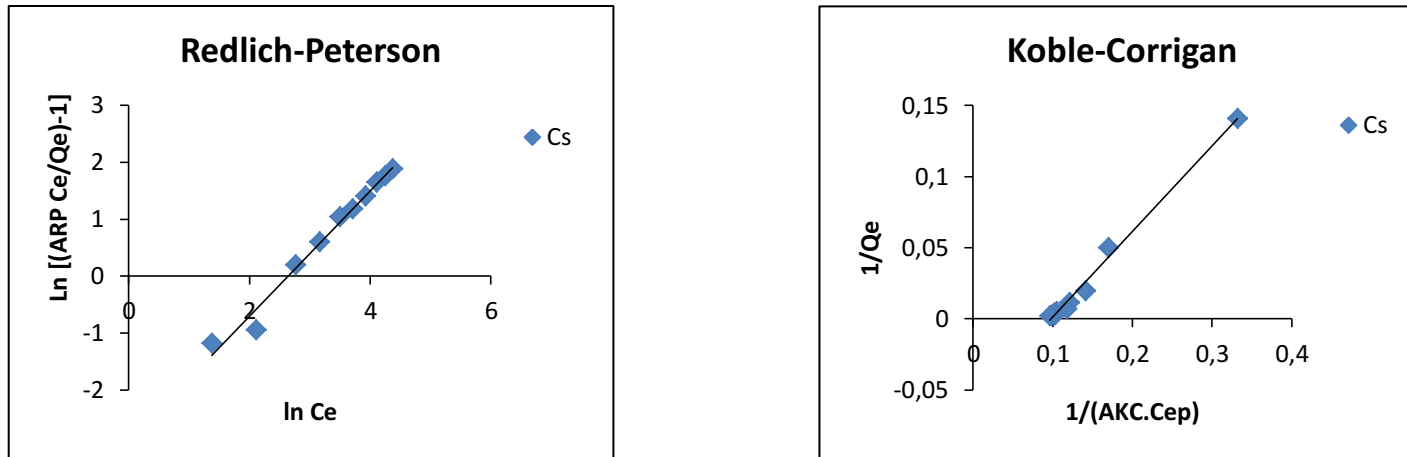
**Figure 31 :** Représentations graphiques des modèles à deux paramètres utilisés des isothermes d'adsorption du  $Cs^+$  sur la Culerpe ( $T = 25^\circ C$  ; 0,1 g de biomasse native ;  $pH = 6 \pm 0,2$  ; temps de contact total 1h ;  $C_0$  de 10 à 100mg/l).

**Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du Cs<sup>+</sup> sur la biomasse de *C. racemosa* à 25°C par les modèles à trois paramètres.**

**Tableau 25 :** Résultats de modélisation des isothermes d'adsorption du Cs<sup>+</sup> sur la Caulerpe par les modèles de Redlich-Peterson et Koble-Corrigan (T = 25°C ; 0,1 g de biomasse native ; pH = 6±0,2 ; temps de contact total 1h ; C<sub>0</sub> de 10 à 100mg/l).

Modèle	Equation	R <sup>2</sup>	MPSD	HYBRID	Paramètres		
					A <sub>RP</sub> (mg/g)	B <sub>RP</sub>	g
<b>Redlich-Peterson</b>	$\ln[(A_{RP} C_e/Q_e)-1]=g \ln C_e + \ln B_{RP}$	0,9824	5,2449	0,2751	0,989	0,0545	1,102
<b>Koble-Corrigan</b>	$1/Q_e=(1/A_{KC} C_e^p)+(B_{KC}/A_{KC})$	0,9923	5,1604	0,2663	A <sub>KC</sub> (mg/g)	B <sub>KC</sub>	p
					1,662	-0,098	1,421

**Représentations graphiques des modèles à trois paramètres des isothermes d'adsorption du Cs<sup>+</sup> sur la Caulerpe à 25°C.**



**Figure 32 :** Représentations graphiques des modèles de Redlich-Peterson et Koble-Corrigan des isothermes d'adsorption du Cs<sup>+</sup> sur la Caulerpe (T = 25°C ; 0,1 g de biomasse native ; pH = 6±0,2 ; temps de contact total 1h ; C<sub>0</sub> de 10 à 100 mg/l).

## Résultats de calcul du paramètre d'équilibre $R_L$ de Langmuir

**Tableau 26 :** Résultats de calcul du facteur de séparation  $R_L$  de l'adsorption du  $Cs^+$  à 25°C (pH= 6±0,2 ; 0,1g de biomasse native ; temps = 1h ; vitesse d'agitation = 250 tours/min ;  $C_0$  de 10 à 100 mg/l).

$C_0$	$R_L$
10	0,57376573
20	0,40229417
30	0,30973035
40	0,25179489
50	0,21211796
60	0,18324316
70	0,16128769
80	0,14403052
90	0,13010932
100	0,11864203

