

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

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

جامعة البليدة 1  
UNIVERSITE DE BLIDA 1



FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE MASTERE EN GENIE DES PROCEDES  
*OPTION : GENIE DES PROCEDES ORGANIQUE*

Etude cinétique et thermodynamique de la  
fixation d'un radioélément sur un  
adsorbant organique

Réalisé par :

*Chennouf Fatma*

Proposé par :

*M. Imessaoudene Djillali  
& M<sup>lle</sup>. Bensacia*

2015-2016

## DEDICACES

*Je dédie ce mémoire*

À mes chers parents

À mes frères, et mes sœurs.

À toute ma famille.

À toutes mes amies.

Et enfin, à tous ceux qui me sont chers.

***F. Chennouf***

# *Remerciements*

Au terme de ce Mémoire, je tiens à remercier tout naturellement en premier lieu Dieu, le tout Puissant qui m'a donné la force, le courage et la patience de bien mener ce travail.

Je remercie d'abord mon promoteur Monsieur D. Imessaoudene et mon co-promotrice Madame Bensacia. J'exprime ma gratitude pour m'avoir accueilli et me permettre de mener bien mon travail. Qu'ils acceptent mes très vifs remerciements, pour l'aide précieuse qu'ils n'ont cessés de me prodiguer pendant toute la durée de mon travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance au président et aux examinateurs du jury d'évaluation, qui ont pris le temps de lire ce manuscrit, et d'apporter leurs remarques constructives sur le sujet.

Je remercie Monsieur le directeur du CRNB et Monsieur F. ARBAOUI maître de recherche et chef du département, pour m'avoir autorisé à réaliser mon projet au sein de leur établissement.

Je remercie infiniment Monsieur A. Bouzidi chef de laboratoire de chimie du CRNB pour son aide précieuse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux ingénieurs: Monsieur A. Ouazar, A. Mallki et M<sup>elle</sup> R. Amouri, N. Kaci et N. Oussmani, sans oublier Monsieur S. Amzert, K. Brahimi, L.Benatallah, F.Rebhi et M<sup>me</sup> Ourda pour leur collaboration ainsi qu'à tous les membres du département de chimie des réacteurs.

Dans le souci de n'oublier personne, que tous ceux qui m'ont aidés de près ou de loin, que ce soit par leur amitié, leur conseil ou leur soutien moral, trouvent dans ces quelques lignes l'expression de ma profonde gratitude.

# SOMMAIRE

Liste des figures .....	i
Liste des Tableaux .....	ii
Résumés .....	iii
Symboles et Abréviation.....	iv
INTRODUCTION.....	1
I ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
I.1. LA POLLUTION RADIOACTIVE .....	4
I.1.1. Généralités .....	4
I.1.2. Les sources d'exposition de l'homme.....	4
I. 1.2.1. Radioactivité naturelle .....	4
I. 1.2.2. Radioactivité artificielle.....	4
I. 1.3. Le cobalt.....	5
I. 1.3.1. Caractéristiques du cobalt .....	5
I. 1.3.1.a. Caractéristiques chimiques.....	5
I.1.3.1.b. Caractéristiques nucléaires.....	5
I. 1.3.2. Les origines de cobalt .....	6
I. 1.3.2.1. Naturelle.....	6
I. 1.3.2.2. Artificielle .....	6
I. 1.3.3. Comportement.....	7
I. 1.3.3.1. Dans l'eau .....	7
I. 1.3.3.2. Dans le sol.....	7
I. 1.3.3.3. Dans l'air.....	7
I.2. THEORIE D'ADSORPTION.....	8
I. 2.1. Définition .....	8
I.2.2. Adsorption physique .....	8
I.2.3. Adsorption chimique .....	8
I.2.4. Application de l'adsorption .....	9
I.2.5. Capacité d'apsorption .....	10
I.2.6. Le mécanisme d'adsorption .....	10
I.2.7. Modélisation de la cinétique de l'adsorption .....	11
I.2.7.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre .....	12
I.2.7.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre .....	12
I.2.7.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire.....	13
I.2.7.4. Modèle de la cintéque du d'Elovich.....	13

I.2.7.5. Energie d'activation.....	13
I.2.8. ADSORPTION EN SYSTEME BATCH.....	13
I.2.8.1 Isothermes d'adsorption.....	14
I.2.8.2. Modélisation des isothermes.....	14
I.2.8.2.1. Modèle de Freundlich .....	14
I.2.8.2.2. Modèle de Langmuir .....	14
I.2.9. Etude thermodynamique .....	15
I.2.10. Paramètres influençant le processus d'adsorption .....	16
I.2.10.1. Paramètres liés à l'adsorbant.....	16
I.2.10.2. Paramètres liés à l'adsorbant.....	16
I.2.10.3. Paramètres liés à la physico-chimie de la solution.....	16
La température.....	17
Le pH.....	17
I.3. L'adsorption sur supports naturels :la biosorption.....	17
I.3.1. Definition de la biosorption .....	17
I.3.2. Definition et origines des biosorbants .....	17
I.3.3. Caractérisation des biosorbants.....	18
I.3.3.1. Détermination des fonctions de surface .....	18
I.3.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge .....	18
I.3.3.3. Détermination de $pH_{pzc}$ et $pH$ d'équilibre .....	19
I.3.4. LE THE.....	19
II PROCEDURES EXPERIMENTALES .....	21
II.1 Introduction.....	22
II.2. Matériels et méthodes .....	22
II.2.1. Préparation du biosorbant.....	22
II.2.2. Caractérisation du biosorbant .....	23
II.2.2.1. Détermination des fonctions de surface.....	23
II.2.2.2. Analyse par spectroscopie Infrarouge .....	23
II.2.2.3. Détermination de $pH_{pzc}$ .....	24
II.2.2.4. Détermination de $pH$ d'équilibre .....	24
II.2.3. Préparation des solutions.....	24
II.2.4. Protocole opératoire de l'étude d'adsorption en Batch.....	24
II.2.4.1 Evaluation de la biosorption .....	25
II.2.4.1.1. Effet du temps de contact .....	26
II.2.4.1.2. Effet du $pH$ .....	26
II.2.4.1.3. Effet de la température .....	26

II.2.4.1.4. Effet de la masse et isothermes d'adsorption .....	26
II.2.4.2 Cinétique de la biosorption.....	27
II.2.4.3 Etude thermodynamique.....	27
III RESULTATS ET DISCUSSION .....	28
III.1.Introduction.....	29
III.2. Caractérisation.....	29
III.2.1. Détermination des fonctions de surface .....	29
III.2.2. Analyse par spectroscopie Infrarouge.....	30
III.2.3. détermination de pHPzc .....	32
III.2.4. Détermination de pH d'équilibre .....	33
III.3. Etude de la biosorption en Batch.....	34
III.3.1 Effet du pH.....	34
III.3.2. Effet du la masse .....	35
III.3.3. Effet de la température .....	36
III.3.4. Effet du temps de contac .....	37
III.4. Modélisation et analyse cinétique .....	38
III.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	38
III.4.2. Energie d'activation .....	41
III.5.Les isothermes d'adsorption.....	41
III.6.Paramètres thermodynamique.....	44
III.7.CONCULISION.....	45
CONCULISION.....	46
REFERENCES.....	49
ANNEXES.....	53

**Liste des figures**

Figure (I-1) : Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif ..... 11

Figure (II-2) : Spectrophotomètre infra rouge (JAS.C.O FT/IR-4100). ..... 23

Figure (II-3) : Procédure des expériences de biosorption en batch. .... 25

Figure (III-4) : Spectre IR de thé vert avant l'adsorption..... 31

Figure (III-5) : Spectre IR de thé vert après l'adsorption..... 31

Figure (III-6) : Évolution du pH final en fonction du pH initial ..... 33

Figure (III-7) : Évolution du pH d'équilibre en fonction du temps..... 33

Figure (III-8): La capacité d'adsorption à l'équilibre du cobalt en fonction du pH.....35

Figure (III-9) : Variations de la capacité d'adsorption du cobalt en fonction de la masse de biosorbant utilisée.....36

Figure (III-10) : La capacité d'adsorption du cobalt en fonction du température ..... 36

Figure (III-11):Variation de la capacité d'adsorption à l'équilibre du cobalt en fonction du temps.....37

Figure (III-12) : Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....38

Figure (III-13) : Modèle cinétique du pseudo second ordre .....39

Figure (III-14) : Modèle cinétique d'Elovich de l'adsorption..... 39

Figure (III-15) : Modèle cinétique de la diffusion intraparticule ..... 39

Figure (III-16) : Relation entre la constante d'équilibre ( $\ln K$ ) et la température ..... 41

Figure (III-17) :Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du cobalt sur la biomasse.....42

Figure (III-18) : Modélisation linéaire par le modèle de Temkin de l'isotherme du cobalt sur la biomasse.....42

Figure (III-19) : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du cobalt sur la biomasse..... 43

Figure (III-20) : Relation entre la constante de distribution ( $\ln k_d$ ) et la température ..... 44

***Liste des Tableaux***

Tableau (I-1) : La présentation de la période radioactive de cobalt ..... 6

Tableau (I-2) : Comparaison entre l’adsorption physique et l’adsorption chimique ..... 9

Tableau (II -3) :. Les groupements fonctionnels dans le thé vert ..... 30

Tableau (III- 4): Bandes caractéristiques du thé avant et après biosorption du cobalt.....32

Tableau (III-5) : Valeurs des coefficients de corrélation des différentes modèles ..... 40

Tableau (III-6) : Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles.....43

Tableau (III-7) : Paramètres thermodynamiques de l’adsorption de cobalt par le thé vert. .... 44

## الملخص

عملية إقصاء الايونات كوبالت من محلول مائي باستعمال النفايات الشاي الأخضر في دفعة واسطة. تم التعرف على المادة الممتزة عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء, وتحديد المهام السطح بواسطة طريق بوهم وتحديد درجة الحموضة في عدم التحميل. ان دراسة الامتزاز قد أخذت من خصائص عملية قيمة الحموضة الأمثل المتحصل عليها كانت ضمن المجال 4-6. الكمية الكوبالت التي تمتز تتناقص مع زيادة كمية الكتلة التي تصل إلى 0.25 غ حيث تسجل قدرة حجز كوبالت في المادة الممتزة القيمة القصوى ب 83.52%. وتفضل عملية الامتزاز الكاتيون في درجة حرارة منخفضة. وبينت الدراسة الحركية أن التوازن سريع حيث تحصلنا عليه خلال نصف ساعة وصفت بالضبط من الدراسة بسودو درجة الثانية ( $R^2=0,99$ ). المادة ممتزة تم توصل اليها بشكل جيد من خلال نموذج لانغمير في درجة حرارة ثابتة خال

اثبتت الخصائص التارمودينمكية ان عملية الاستحواذ وحبس لايونات كوبالت هي عملية ناشرة للحرارة عكسية ولها الافضلية انها تعمل عن طريق الامتصاصية الفيزيائية وطاقة التنشيط منخفضة  $\Delta H < 40$ .

الكلمات المحورية : الماز, النفايات الشاي, الكوبالت, متساوي الحرارة, حركية.

## Résumé

L'élimination des ions  $Co^{2+}$  en solution aqueuse, par les déchets de thé vert a été étudiée en mode Batch. Le biosorbant a été identifié par l'analyse spectroscopique infra rouge, détermination des fonctions de surface par la méthode de Boehm et détermination du pH à charge nulle. L'étude de la biosorption a été étudiée en fonction des paramètres opératoire. La valeur de pH optimum a été dans la gamme 4-6. La quantité du cobalt adsorbée diminue lorsque la masse de l'adsorbant augmente jusqu'à 0.25 g là où la capacité de biosorption enregistre sa valeur maximale 83.52 % de taux de rétention. L'adsorption de ce cation est favorisée à basse température. L'étude cinétique a révélé que l'équilibre est rapide et a été atteint au bout de 30 min. Elle est correctement d'écrite par le modèle cinétique du pseudo second ordre ( $R^2=0.99$ ). L'isotherme d'adsorption des ions  $Co^{2+}$  sur la biomasse est reproduite aussi bien par l'application du modèle de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques montrent que la rétention des ions de cobalt est une réaction exothermique, réversible et favorable ( $\Delta S < 0$ ) et qu'il s'opère par physisorption ( $\Delta H < 40$ ) et par de faible énergie d'activation.

**Mots clés :** biosorption, déchets de thé, cobalt, , isotherme, cinétique.

## Abstract

The elimination of  $Co^{2+}$  ions in aqueous solution, for green tea waste was studied in batch mode. The biosorbent was identified by infrared spectroscopic analysis, determination of surface functions by the method of Boehm and pH determination at no load. The study of biosorption was studied as a function of operating parameters. The optimum pH was in the range 4-6. The amount of adsorbed cobalt decreases as the mass of the adsorbent increases up to 0.25 g where biosorption capacity registers its maximum value 83.52% retention rate. The adsorption of the cation is promoted at low temperature. The kinetic study revealed that the equilibrium is rapid and was reached after 30 min. It is properly written by the kinetic model of the pseudo second order ( $R^2 = 0.99$ ). The adsorption isotherm of  $Co^{2+}$  ions biomass is reproduced as well by applying the Langmuir model. The thermodynamic parameters show that the retention of the cobalt ions is an exothermic reaction, and favorable reversible ( $\Delta S < 0$ ) and it is effected by physical adsorption ( $\Delta H < 40$ ) and low activation energy

biosorption, tea waste, cobalt, isothermal, kinetics. **Key words:**



## Symboles et Abréviation

Bq : Becquerel

Co : Cobalt

1/n : Exposant de Freundlich

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat

$C_e$  : Concentration résiduelle de l'élément à l'équilibre

$C_t$  : Concentration de l'adsorbat à un temps t

F : Rendement de fixation

$G^0$  : Enthalpie libre

$K_1$  : Constante cinétique du pseudo premier ordre

$K_2$  : Constante cinétique du pseudo second ordre

$K_d$  : Constante cinétique du pseudo premier ordre

$K_F$  : Constante de Freundlich

$K_L$  : Constante de Langmuir

$K_p$  : Constante de la diffusion intra-particulaire

$K_T$  : Constante de Temkin

m : Quantité de biomasse

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre

$Q_m$  : Capacité maximale d'adsorption

$Q_t$  : Quantité adsorbée à un temps t

R : Constante des gaz parfait

$R^2$  : Coefficient de corrélation

$S^\circ$  : Entropie

T : Temperature

T : Temps de contact

V : Volume de la solution

$\alpha$  : Rayonnements alfa

$\beta$  : Rayonnements beta

$\gamma$  : Rayonnements gamma

ANDRA : Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs

MON : Organique d'origine naturelle

CRE : Capacité de rétention d'eau

CRNB : Centre de recherche nucléaire de Birine

pH : Potentiel d'Hydrogène

SAA : Spectroscopie d'Absorption Atomique

ppm : Partie par million

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

# INTRODUCTION

L'industrie nucléaire produit de grandes quantités d'effluents radioactifs de sources et de compositions très différentes. Le cobalt est des produits contenu dans les effluents de déchets radioactifs liquides. La présence de ce dernier, même à de basse concentration, dans les effluents aqueux représente un souci sérieux, car ils constituent une menace radiologique de bio-toxicité à la matière organique due à leurs longues périodes de demi-vie et à leurs grandes solubilités dans les systèmes aqueux [1].

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

Le choix du cobalt pour ce travaille n'est pas du 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.

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des industriels à trouver les moyens techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets. Pour le cas des résidus ligno-cellulosiques "les déchets de thé vert, noyaux d'olive, de pêche, les coques d'amandes, etc...". Les fabricants ont trouvé des applications dans la production de charbon actif, ces charbons actifs sont utilisés à leurs tours dans les filières de traitement des eaux, purification de produits, adsorption de gaz etc [2-3].

Le thé est l'un des boissons les plus populaires dans le monde et environ 3,5 millions de tonnes de thé a été consommé chaque année. Il existe un besoin pour examiner des alternatives pour l'utilisation des déchets de thé. La biosorption est une approche économique potentielle pour valoriser ce matériau de faible cout et efficace [4].

L'objectif de cette étude est de contribuer à la recherche d'adsorbants moins chers et de leurs possibilités d'utilisation pour déchets de thé qui sont dans de nombreux cas également des sources de pollution [5].

Le travail présenté dans ce mémoire est reparti en trois parties. La première partie est consacrée à une étude bibliographique, qui retrace les connaissances actuelles sur le cobalt et les phénomènes d'adsorption et sur les adsorbants. Dans la deuxième partie nous exposons le protocole des préparations du biosorbant, les différentes méthodes de caractérisation, les procédures expérimentales relatives aux essais en batch, technique d'analyse ainsi qu'aux études thermodynamique et cinétique d'adsorption. La troisième partie englobe les résultats obtenus et leurs discussions relatives. Ceci afin d'examiner les propriétés adsorptives de ces biosorbants ainsi que les facteurs importants influençant la biosorption. Ce dernier chapitre se termine par l'étude des mécanismes de biosorption à travers les études de la cinétique, des équilibres et de la thermodynamique.

Une conclusion générale englobant les résultats et les recommandations liées au sujet.

# CHAPITRE I

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## **I.1. LA POLLUTION RADIOACTIVE**

### **I.1.1. Généralités :**

La radioactivité fut découverte en 1896 par Henry Becquerel (1852-1908) lors de ses travaux sur les phénomènes de fluorescence des sels d'uranium. Cependant, ce n'est qu'après les travaux de Marie Curie (1867-1934), Pierre Curie (1859-1906) et Ernst Rutherford (1871-1937) que les trois radioactivités  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  furent découvertes. La radioactivité fut ainsi mise en évidence par la fission qui est un phénomène physique naturel aboutissant à la libération d'énergie due à la désintégration d'un atome instable en deux atomes plus stables.

Les substances radioactives ont la propriété d'émettre des rayonnements qui agissent sur la matière ou sur des tissus vivants, provoquant directement ou indirectement l'ionisation, ce phénomène d'ionisation peut avoir des conséquences biologiques, dont les plus graves sont les effets somatiques à long terme et les effets génétiques [6]. La pollution radioactive de l'atmosphère peut être définie comme une souillure de l'air par des substances radioactives naturelles ou artificielles venant du fait des activités humaines [7].

### **I.1.2. Les Sources d'exposition de l'homme :**

Toute personne est soumise aux effets de radiations. En effet, une partie de la radioactivité ambiante est due aux activités humaines, la radioactivité naturelle reste la première source d'irradiation. Dans les deux cas, la radioactivité est due à des atomes radioactifs appelés radionucléides.

#### **I.1.2.1. Radioactivité naturelle :**

La radioactivité naturelle correspond à environ 77% de l'exposition humaine aux radiations selon une étude de Billon et al [8] soit 2,5 mSv en moyenne. Ainsi, le risque lié à l'activité tellurique issue de l'uranium contenu dans les roches granitiques est réel. Cependant, on voit aussi apparaître clairement le « risque radon ». En effet, selon l'environnement géologique et les matériaux utilisés dans la construction des habitations, la dose absorbée peut varier de 1 à 40 mSv. La radioactivité issue de notre corps, contenant du carbone 14 et du potassium 40, est elle aussi non négligeable (activité de 8000 Bq).

#### **I.1.2.2. Radioactivité artificielle**

La radioactivité artificielle joue aussi un rôle non négligeable au sein des rayonnements ionisants. Elle peut être de différentes natures :

- Les activités de recherches en physique des particules engendrent la synthèse artificielle de composés hautement instables dans les accélérateurs de particules (CERN, GANIL).
- Les activités de radiodiagnostic (radiographies...), de médecine nucléaire, de radiothérapie et autres utilisations médicales (synthèse de radionucléides pour les scintigraphies) sont sources

de rayonnements ionisants correspondant à environ 20% de l'exposition humaine à la radioactivité.

- Les centrales nucléaires et les usines de retraits des déchets radioactifs produisent des déchets nucléaires.
- Les activités minières.
- Les retombées atmosphériques de Tchernobyl, des anciens essais nucléaires...

### **I.1.3. Le cobalt :**

Le cobalt 60 est un produit d'activation, artificiel, normalement présent (avec les isotopes de plus courte période,  $^{57}\text{Co}$  et  $^{58}\text{Co}$ ) dans les rejets liquides des centrales électronucléaires et des usines de retraitement des déchets. Son isotope stable présent naturellement dans l'environnement, le  $^{59}\text{Co}$ , participe à la nutrition azotée des végétaux de type légumineux et joue un rôle important d'oligo-élément indispensable chez les animaux.

Les connaissances concernant le comportement du radio-cobalt, comme celui du cobalt dans la biosphère restent globales, contrairement aux études plus mécanistes qui concernent la géosphère.

#### **I.1.3.1. Caractéristiques du cobalt**

##### ***I.1.3.1.a. Caractéristiques chimiques :***

Le cobalt est un métal gris, brillant et ferromagnétique. Il ne réagit ni avec l'eau, ni avec l'air à température ambiante. Les sels de cobalt forment des complexes et sont des oxydants.

En solution, le cobalt peut exister aux états d'oxydation +II et +III, l'état +II ( $\text{Co}^{2+}$ ) étant considéré comme le plus stable dans la plupart des conditions environnementales. Cependant, certains complexants organiques peuvent stabiliser la forme +III, habituellement instable et éviter sa réduction [9].

##### ***I.1.3.1.b. Caractéristiques nucléaires :***

Parmi les 18 radio-isotopes du cobalt, trois sont considérés dans les rejets : le  $^{57}\text{Co}$  de période 2,7 j, le  $^{58}\text{Co}$  de période 7,1 j et le  $^{60}\text{Co}$ , qui est le seul qui présente une période radioactive significative [10].

**Tableau (I-1) : Caractéristiques radioactives de Co<sup>60</sup>.**

	<sup>60</sup> Co
Période radioactive	5,27 ans
Activité massique	4,2x10 <sup>13</sup> Bq.g <sup>-1</sup>
Émission(s) principale(s) par désintégration (rendement d'émission %)	β <sup>-</sup> E <sub>max</sub> = 2 824 keV (100 %) γ E = 1 332 keV (99,9 %) et 1 173 keV (99,9 %)

### I.1.3.2. Les origines du cobalt

#### I.1.3.2.1. Naturelle :

Le cobalt stable, <sup>59</sup>Co, est présent dans l'écorce terrestre, à une concentration variant entre 2 et 25 µg.g<sup>-1</sup>, respectivement pour les roches carbonatées et les roches ignées [11]. Ses principaux minerais sont des minerais sulfurés ou sulfuro-arséniatés (cobaltite, smaltite et linnéite).

Le cobalt entre dans la composition de nombreux alliages utilisés dans les industries électriques et aéronautiques ; il est employé dans la fabrication d'aimants permanents, de métaux réfractaires, de pigments et comme additif en agriculture [12].

Les teneurs en cobalt dans les eaux océaniques varient de 0,5 à 10 mg.L<sup>-1</sup> environ [13]. Les origines naturelles principales de l'isotope stable sont l'érosion éolienne, les embruns, les éruptions volcaniques et les incendies de forêt. Les isotopes radioactifs résultent de l'activité humaine.

C'est un oligo-élément essentiel, notamment en tant que noyau de la vitamine B<sub>12</sub> (cyanocobalamine), co-enzyme de nombreuses réactions enzymatiques dont celles de l'hématopoïèse.

#### I.1.3.2.2. Artificielle :

Le cobalt 60 est un produit d'activation formé à partir des matériaux de structure des réacteurs nucléaires. Il peut aussi être produit industriellement à partir de l'activation neutronique du cobalt stable. Il est utilisé en médecine nucléaire.

On trouve les radiocobalts dans les réacteurs nucléaires. Actuellement, les radiocobalts représentent entre 45 et 50 % de l'activité gamma totale rejetée sous forme liquide dans les effluents, à raison de 12,6 ´ 10<sup>9</sup> Bq de <sup>58</sup>Co et 5,4 ´ 10<sup>9</sup> Bq de <sup>60</sup>Co pour l'ensemble des centrales nucléaires EDF (en 2003).

Dans les usines de retraitement, le cobalt provient des assemblages combustibles sur lesquels se sont fixés des produits d'activation, sous forme d'oxydes. Il est rejeté essentiellement sous forme liquide. Les activités des effluents en  $^{60}\text{Co}$  étaient en 2003 de 0,36 TBq pour l'usine de La Hague : cette installation a rejeté en mer 3,2 TBq de  $^{60}\text{Co}$  depuis sa mise en service activité corrigée de la décroissance à la date du 01/01/2005 ; à Sellafield (UK), le rejet était en 2003 de 0,43 TBq. Par ailleurs, jusqu'en 1997, l'usine de Marcoule a rejeté de 25 à 30 GBq.an<sup>-1</sup> de  $^{60}\text{Co}$  dans le Rhône [14]. Enfin, le  $^{60}\text{Co}$  fait partie des radionucléides présents dans les déchets nucléaires.

### **I.1.3.3.Comportement :**

#### ***I.1.3.3.1 Dans l'eau :***

Dans les rivières, lacs, estuaires ou eaux marines, le cobalt est adsorbé en grande quantité par les sédiments. On le retrouve également précipité sous forme de carbonate ou d'hydroxyde, ou bien avec les oxydes des minéraux présents [15]. L'adsorption ou la complexation avec des substances humiques est également possible, mais dépend de facteurs environnementaux comme le pH.

Le pH du milieu influence la distribution du cobalt : plus le pH est élevé et plus le cobalt est complexé, en particulier avec des carbonates, aux dépens du cobalt libre. L'adsorption du cobalt par les sédiments augmente elle aussi avec le pH. Un milieu acide favorise le cobalt sous forme libre [15].

#### ***I.1.3.3.2 Dans les sols :***

Le cobalt est fortement et rapidement adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse, ainsi que sur les argiles et la matière organique [15-16]. La distribution dans les sols est très dépendante de la formation d'oxydes de fer et de manganèse.

#### ***I.1.3.3.3 Dans l'air :***

Le cobalt n'est pas volatil, et il est mis dans l'atmosphère uniquement sous forme de particules [15]. Ces particules seraient principalement constituées d'oxydes de cobalt.

Le transport du cobalt dans l'air dépend de la taille, de la forme de la densité, des particules, et des conditions météorologiques. Les particules les plus grossières (diamètre aérodynamique supérieur à 2  $\mu\text{m}$ ) se redéposeront dans un rayon de 10 kilomètres autour de leur point d'émission, alors que les particules les plus fines pourront parcourir des distances beaucoup plus importantes (plusieurs centaines de kilomètres).

## **I.2.THEORIE D'ADSORPTION**

### **I.2.1.Définition :**

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [17-18]. 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 permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [19-20-21].

### **I.2.2. Adsorption physique :**

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [17].

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de  $10 \text{ Kcal.mol}^{-1}$  tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [19-22].

### **I.2.3. Adsorption chimique :**

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées ( $2$  à  $100 \text{ Kcal mol}^{-1}$  contre quelques  $\text{Kcal mol}^{-1}$ ) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. L'adsorption chimique est aussi favorisée à température élevée [21-23].

Il est à noter également que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique.

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. L'ensemble de ces derniers est regroupé dans le tableau (I-2) [24].

**Tableau (I-2) :** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

<b>Propriétés</b>	<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est Conservée	Destruction de l'individualité des Molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Cinétique Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

#### **I.2.4.Applications de l'adsorption :**

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir [25].

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange. Parmi les applications industrielles diverses, on cite :
  - la décoloration des jus sucrés ;
  - La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
  - Le traitement des eaux : généralement en utilisant du charbon actif pour le traitement des eaux et la purification des jus sucrés.

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie.

### **I.2.5.Capacité d'adsorption :**

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité maximale d'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée.

Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type des particules constitutives...). Elle est exprimée par la relation suivante [26] :

$$Q=x /m..... (I-1)$$

Où :

x : masse de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant (mg).

m : masse de l'adsorbant (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption.

### **I.2.6. Le mécanisme d'adsorption:**

La sorption d'un composé chimique à la surface d'un solide est un équilibre entre une réaction d'adsorption et la réaction inverse de désorption,

Le développement théorique qui suit ne s'applique que pour un composé dissous dans une eau exempte de toute autre substance minérale ou organique, ce qui est bien entendu assez loin de la réalité du traitement des eaux. Il permet toutefois de mettre en évidence les principaux phénomènes physiques que sont les équilibres et la cinétique de l'adsorption.

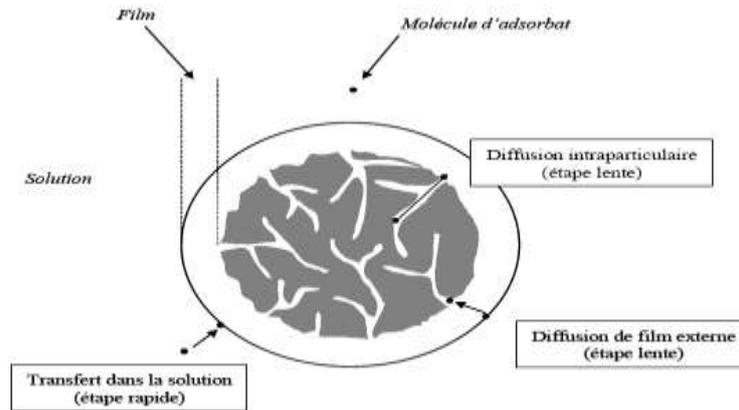
Le mécanisme de transfert d'un soluté de la phase aqueuse vers un support poreux est généralement décomposé en quatre étapes:

.Transfert dans la solution : le transfert du cœur du fluide vers la couche limite liquide entourant le matériau poreux.

.□Diffusion de film externe : la diffusion de la molécule à travers cette couche limite pour atteindre la surface de l'adsorbant.

• □ Diffusion intra particulaire : la diffusion au cœur de la porosité, soit par un mécanisme de diffusion poreuse, soit par un mécanisme de diffusion superficielle.

• Réaction de surface : l'adsorption sur le site actif qui est considérée comme une étape instantanée.



**Figure (I-1) :** Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif (d'après Knappe et Snoeyink, 1995) [27].

### **I.2.7. Modélisation de la cinétique de l'adsorption :**

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide vers la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant, comme suit [27]:

1. Le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection -dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre ;
- La vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

Nous présentons ci-dessous quelques modèles de la cinétique d'adsorption

**I.2.7.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :**

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $Q_e$ , et la quantité  $Q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [28]. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [29].

La loi de vitesse s'écrit:  $dQ_t / dt = k_1(Q_e - Q_t) \dots\dots\dots (I-2)$

Avec:

$Q_e$  : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant ( $mg\ g^{-1}$ ), t: le temps de contact (min),  $k_1$ : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $min^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation donne:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 / 2,303) t \dots\dots\dots (I-3)$$

Avec :

$Q_t$ : la quantité adsorbée à instant t.

**I.2.7.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre :**

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [30]. Ce modèle du pseudo second ordre 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.

$$dQ_t / dt = k_2(Q_e - Q_t)^2 \dots\dots\dots (I-4)$$

L'intégration de l'équation donne:

$$t / Q_t = (1 / k_2 Q_e^2) + (t / Q_e) \dots\dots\dots (I- 5)$$

Avec  $k_2$  constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ( $g\ mol^{-1}\ min^{-1}$ ).

$Q_{e2}$ : La quantité d'adsorption à l'équilibre pour le pseudo second ordre.

La quantité d'adsorption à l'équilibre ( $Q_e$ ) et la constante du pseudo second ordre taux  $k_2$  peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $t / Q_t$  en fonction de t.

**I.2.7.3. Modèle de la diffusion intra particulaire:**

Le modèle de diffusion intra- particulaire est proposé par Weber et Morris [31] (*pore diffusion model* (PDM)) [32]. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores. La molécule se met en équilibre local le long de la paroi du pore, par adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante:

$$Q_t = k_{int} t^{1/2} \dots\dots\dots (I-6)$$

Où:

$k_{int}$  : la constante de la diffusion intra particule en (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>).

La constante  $k_{int}$  est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

$Q_t$  : la quantité adsorbée à instant t.

**I.2.7.4. Modèle cinétique d'Elovich :**

La cinétique suit le modèle d'Elovich [33], elle sera décrite par la relation suivante :

$$Q_t = (1/b) \ln(t+t_0) - (1/b) \ln t_0 \dots\dots\dots (I-7)$$

t : le temps l'instant t et t<sub>0</sub> : le temps l'instant 0.

Le paramètre b est lié à la surface recouverte et à l'énergie d'activation (g.mg<sup>-1</sup>). L'équation (I-7) peut également s'écrire :

$$Q_t = (1/b) \ln (ab) - (1/b) \ln t \dots\dots\dots (I-8)$$

a : représente le taux d'adsorption initiale (mg. g<sup>-1</sup>. min<sup>-1</sup>).

t<sub>0</sub> = (1/ab) et t >> t<sub>0</sub>.

**I.2.7.5. Energie d'activation :**

Un autre critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption est l'énergie d'activation qui peut être calculée à partir de la loi d'Arrhenius [34]:

$$\ln K_2 = \ln A - (E_a / R) 1/T \dots\dots\dots (I-9)$$

Où

T : température absolue (°K).

R : constante de gaz parfait (8,314 J•mol<sup>-1</sup>•K<sup>-1</sup>).

A : facteur préexponentiel (min<sup>-1</sup>).

E<sub>a</sub> : énergie d'activation (kJ•mol<sup>-1</sup>).

**I.2.8. ADSORPTION EN SYSTEME BATCH :**

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et au coefficient de diffusion dans les pores.

**I.2.8.1. Isothermes d'adsorption :**

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre ( $Q_e$ ) et la concentration sous laquelle elle a lieu ( $C_e$ ). Il s'agit de relations non cinétiques  $Q_e = f(C_e)$ , que l'on nomme isothermes [35]. En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C$ . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  est donnée par l'équation (I-1).

Le rendement de rétention  $R$  à l'instant  $t$  est calculé à l'aide l'équation (I-1) et donne la relation suivant:

$$\text{Rendment (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \dots\dots\dots (I-10)$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale de l'adsorbat ( $\text{mg l}^{-1}$ ) et  $C_t$  est la concentration de l'adsorbat à un temps «  $t$  » ( $\text{mg l}^{-1}$ ).

**I.2.8.2. Modélisation des isothermes :**

**I.2.8.2.1. modèle de Freundlich :**

D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909) le premier modèle est empirique et est basé sur la relation, entre la quantité adsorbée  $Q_e$  et la concentration dans la solution aqueuse du soluté  $C_e$  comme suit [36]:

$$Q_e = kC_e^{1/n} \dots\dots\dots (I-11)$$

Où  $K$  ( $\text{l kg}^{-1}$ ) et  $n$  (sans dimension) étant deux constantes ( $n < 1$ ).

$K$  est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale, et  $n$  est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I-12) en  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permettent de déterminer  $K$  et  $n$  [35].

$$\ln Q_e = \ln k + (1/n) \ln C_e \dots\dots\dots (I-12)$$

**I.2.8.2.2. Modèle de Langmuir :**

A l'équilibre, on retrouve une équation (Langmuir, 1915), telle que:

$$Q_e = Q_m (b \cdot C_e) / (1 + bC_e) \dots\dots\dots (I-13)$$

Où  $Q_e$  est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre ( $mg\ g^{-1}$ ) ;

$C_e$  est la concentration du soluté à l'équilibre ( $mg\ l^{-1}$ ).

Les paramètres  $Q_m$  ( $mg\ g^{-1}$ ) et  $b$  ( $l\ mg^{-1}$ ) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I-13) en  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  (forme 1) ou en  $C_e/Q_e$  en fonction de  $C_e$  (forme 2) permettent de déterminer  $Q_m$  et  $b$  [37].

L'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes de facteur de séparation, constante dimensionnelle ou paramètre d'équilibre  $R_L$ , donné par l'équation (I-14) peut être employé pour prévoir l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant [38]

$$R_L = 1 / (1 + (K_L \cdot C_0)) \dots\dots\dots (I-14)$$

Avec :

$K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir.

Les valeurs du paramètre  $R_L$  sont associée à la forme de l'isotherme peuvent être [39].

$R_L > 1$  adsorption défavorable

$R_L < 0$  adsorption défavorable

$0 < R_L < 1$  favorable

$R_L = 1$  adsorption favorable (linéaire)

$R_L = 0$  adsorption irréversible

**I.2.9. Etude thermodynamique :**

Une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final :

$\Delta G = \Delta G_f - \Delta G_i$ . Dans le cas d'une réaction des molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique ( $\Delta H$ ) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbant, et un terme entropique ( $\Delta S$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé.

La faisabilité d'une réaction est définie par l'énergie libre  $\Delta G$  ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ), qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas.

Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que l'énergie libre ( $\Delta G$ ) soit négative.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots\dots\dots (I-15)$$

$\Delta H$ : variation d'enthalpie ( $\text{KJ .mol}^{-1}$ ).

$\Delta S$  : variation d'entropie ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

T : température °K

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ) [40].

La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre - 20 et 0 kJ, / mol, cependant, chimisorption est comprise dans une gamme de -400 à -80 kJ/mol.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation (I-16).

La relation thermodynamique  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  associée à la relation [41] :

$$\text{Ln } K = \Delta S / R - \Delta H / RT \dots\dots\dots (I-16)$$

Avec :

K : constante de distribution de l'adsorption

R : constante des gaz parfaits 8, 31447  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T : température °K

La variation d'entropie ( $\Delta S$ ) est une mesure de désordre.

**I.2.10. Paramètres influençant le processus d'adsorption :**

Le phénomène d'adsorption est influencé par les paramètres suivants :

**I.2.10.1. Paramètres liés à l'adsorbant :**

La capacité d'adsorption croît en sens directe avec la surface spécifique de l'adsorbant. La cinétique du processus est influencée par la taille des pores, leurs formes et leurs distributions [42- 43].

### **I.2.10.2. Paramètres liés à l'adsorbat :**

L'effet de la nature de l'adsorbat sur le processus d'adsorption est décrit par les règles suivantes :

- Règle de Lune Delius : « moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée » [44-45].
- Un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant selon lequel est plus polaire [46-47].
- De façon générale, un adsorbat non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé [44- 48].

### **I.2.10.3. Paramètres liés à la physico-chimie de la solution :**

Le phénomène d'adsorption est influencé par les paramètres physico-chimiques ci-dessous :

#### **La température :**

L'adsorption physique est exothermique, de ce fait le taux d'adsorption est meilleur à basse température. Lorsque la chimisorption est endothermique, une température élevée est favorable pour le déroulement du processus [46- 49].

#### **Le pH :**

Toute variation de pH en faveur d'une diminution de la solubilité de l'adsorbat dans un solvant donné produira un accroissement du taux d'adsorption [48- 49].

## **I.3. L'adsorption sur supports naturels : La biosorption**

### **I.3.1. Définition de la biosorption :**

La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux naturels ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme alternative ou complémentaire aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, utilisées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des radioéléments.

Par conséquent, bien que plusieurs techniques de traitement des eaux existent comme la précipitation chimique, la filtration sur membrane, l'électrolyse, etc. [50], le procédé d'adsorption est devenu assez attractif dans la dépollution des effluents chargés en polluants inorganiques ou organiques, du fait de la valorisation de matériaux naturels, assez abondants et pratiquement sans coût, s'en passant même l'adsorbant le plus connu qu'est le charbon actif mais dont le coût est relativement élevé [51]. A titre d'exemple, beaucoup de travaux sont rapportés dans la littérature, concernant l'utilisation des adsorbants issus de sous-produits agricoles tels que les déchets du café [52], paille de soja [53], déchet de thé [54], la sciure

[55], cendres volantes [56], épis de maïs [57], pour la sorption de différents polluants de l'eau usée.

### **I.3.2. Définition et origines des biosorbants :**

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale  $C_x (H_2O)_y$ . Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé.

Les principaux avantages de la biosorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant, aucune condition nutritive additionnelle, etc. [58].

En général, des biosorbants lignocellulosiques crus ont été modifiés par de diverses méthodes pour augmenter leurs capacités de sorption parce que la liaison d'un ion métallique aux biosorbants lignocellulosiques, peut souvent avoir lieu par le biais de groupements fonctionnels chimiques comme les groupements carboxylique, aminé, ou des composés phénoliques.

### **I.3.3. Caractérisation des biosorbants :**

La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du charbon utilisé [59].

#### **I.3.3.1. Détermination des fonctions de surface : (méthode de Boehm)**

En particulier, l'existence des complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, donne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromène induit un caractère basique [60]. Selon leurs natures et leurs concentrations, ces fonctions de surface peuvent influencer sur la capacité d'adsorption ainsi que sur le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de la charge nulle ( $pH_{pcz}$ ), la valeur du pH pour laquelle la charge surface est nulle, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente [60].

La méthode de Boehm, qui est une méthode quantitative, est la plus répandue pour la caractérisation des fonctions de surface. Elle consiste à doser les groupes de fonctions

oxygénées acides et basiques de surface. Ces groupements fonctionnels désignent d'une part les fonctions acides, telles les fonctions carboxyliques, lactones, hydroxyles et carbonyles, dont le dosage est réalisé à l'aide des bases de force différente, et d'autre part les fonctions basiques, déterminées au moyen de l'acide chlorhydrique.

Les concentrations en chacun des groupes sont alors calculées selon :

Groupements carboxyliques =  $[\text{NaHCO}_3]$ .

Groupements (carboxyliques et lactones) =  $[\text{Na}_2\text{CO}_3] - [\text{NaHCO}_3]$ .

Groupements Phénoliques =  $[\text{NaOH}] - [\text{Na}_2\text{CO}_3]$ .

### **I.3.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode qualitative, utilisée par plusieurs auteurs [61- 62], permet l'identification des groupements fonctionnels de surface. A l'inverse de la méthode de Boehm, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier les liaisons chimiques existant entre les différents éléments constitutifs des matériaux.

### **I.3.3.3. Détermination de $\text{pH}_{\text{pzc}}$ et $\text{pH}$ d'équilibre :**

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le  $\text{pH}$  de la solution. En effet quand le  $\text{pH}$  est faible la prévalence en solution des  $\text{H}^+$  favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire ( $\text{OH}^-$  élevés) la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le  $\text{pH}$  correspondant à cet état est appelé  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ( $\text{pH}$  du point de charge nulle). En effet le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

$\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  : la charge de surface nette est positive.

$\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  : la charge de surface nette est négative.

### **I.3.4 LE THE :**

Le thé est la boisson la plus consommée dans le monde. La production mondiale en 2007 était de 3,60 millions de tonnes .Avec une telle grande production et de consommation, une grande quantité de déchets de thé sont rejetées dans l'environnement.

Comme tout autre résidu biomassique, les déchets de thé représentent une ressource inutilisée et posent de plus en plus de problème d'élimination. Pour ces raisons, des stratégies sont à l'étude pour évaluer leur utilisation possible comme une source d'énergie ou autres débouché de valeurs. La paroi cellulaire de déchets de thé se compose de cellulose, la lignine, les glucides ayant des groupes hydroxyle dans leurs structures. Un tiers de la matière sèche totale, des feuilles de thé contenant des groupes fonctionnels, doit avoir un potentiel de retenir des métaux à partir des solutions aqueuses contaminée. Les groupes fonctionnels responsables contenus dans la lignine, le tanin ou d'autres composés phénoliques sont principalement des groupes carboxylate, carboxylate aromatique, phénolique hydroxyle et oxyle, pourraient être un bon absorbant de contaminants. Mahvi et al. 2005 a montré que le thé déchets comme les la plupart des autres absorbants naturels peut être utilisé dans le processus de traitement et l'efficacité du traitement peut être aussi élevée jusqu'à 100% en choisissant un rapport liquide/solide adéquat. Il mentionne également que les déchets de thé est un matériau pas cher et peut être utilisé dans des stations de traitement des eaux industrielles. Shaikh et al [63] a conclu que l'adsorbant préparé à partir de déchets de thé a un bon potentiel pour l'élimination de l'arsenic

# **CHAPITRE II**

## **PROCEDURES EXPERIMENTALES**

## II.1. Introduction:

L'objectif de ce chapitre est de définir les moyens matériels et méthodes mis en œuvre au laboratoire, en indiquant les produits chimiques, la verrerie et les appareils logistiques employés durant cette étude. De plus une démarche expérimentale adoptée à la préparation du biosorbant et un autre volet représente les protocoles d'analyse correspondants aux techniques des expériences en batch pour l'étude de la biosorption du cobalt.

La première partie de ce chapitre est consacré à la démarche suivie pour l'obtention du biosorbant à partir du déchet de thé vert jusqu'au conditionnement de la biomasse. Dans la partie caractérisation nous décrivons les méthodes et quelques matériels utilisés pour accomplir cette tâche. Cette caractérisation vise à déterminer les propriétés chimiques intrinsèques des matériaux, les propriétés en milieux aqueux et la mise en évidence et la quantification des fonctions de surface.

La dernière partie est consacrée à la démarche utilisée pour dévoiler les interactions entre l'adsorbant et le cation polluant reposant sur une analyse des solutions issues des essais en « Batch ». Ces expériences se résument en la mise en contact d'une quantité de débris de déchet de thé et de solution aqueuse des ions métalliques  $\text{Co}^{2+}$ . Cette méthode présente avant tout l'intérêt d'être simple et rapide à mettre en œuvre pour étudier les paramètres opératoire : l'effet du temps d'agitation, l'effet de la concentration initiale de la phase aqueuse en action métallique, l'effet du pH initiale de la phase aqueuse et l'effet de la température .en fin, on donne les conditions et les protocole de réalisation des aspects liés à la cinétique, à la thermodynamique et à la l'isotherme de la biosorption.

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

## II.2. Matériels et méthodes

### II.2.1. Préparation du biosorbant :

Dans le cadre de cette étude, des quantités de substance ont été préparées en vue de la réalisation des expériences de caractérisation et d'adsorption. Le déchet de the vert a été obtenu suite au bouillonnement, suivi de filtration, d'une quantité des déchets de thé vert du commerce. Cette opération a été répétée plusieurs fois jusqu'à disparition de la couleur du filtrat. L'élimination de l'eau imprègne dans les déchets de thé vert est assurée par séchage à l'étuve (memmert) à  $60^{\circ}\text{C}$ . Étant un produit biologique, cette température permet une dessiccation totale du matériau sans avoir affecter ses caractéristiques structurales et

fonctionnelles. Le séchage est maintenu jusqu'à ce que la masse fût devenue fixe, soit près de 48 heures.

## II.2.2. Caractérisation du biosorbant :

Les propriétés physico-chimiques des déchets de thé vert étudié au cours de ce travail sont :

### II.2.2. 1. Détermination des fonctions de surface :

La méthode de Boehm, est la plus répandue pour la caractérisation des fonctions de surface. Cette méthode permet de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques.

Des échantillons de matériau (0.1g) ont été mis en contact avec 50mL d'une solution aqueuse  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de réactif ( $\text{NaHCO}_3$ , ou  $\text{NaOH}$ , ou  $\text{HCl}$ ) dans un erlenmeyer en verre fermé. Dans le cas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la solution employée est de  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ . La solution est agitée pendant 24 heures à une vitesse constante 250 tr/min à la température ambiante et puis les suspensions ont été séparées sous vide sur des filtres à membrane à  $0,45 \mu\text{m}$  (sartolon polyamid). Pour évaluer la teneur en groupes oxygénés, des titrages inverses du filtrat (10 mL) ont été préparés avec  $\text{HCl}$  standard ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les teneurs en groupes basiques ont été également caractérisées par le titrage opposé du filtrat par  $\text{NaOH}$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). Soulignons que dans le cadre de ce travail, Les réactions de neutralisation ont été réalisées par conductimètre en diluant les 10mL du filtrat dans 50 mL d'eau déionisée, pour la détermination du point équivalent. Les résultats sont exprimés en  $\text{mEq.g}^{-1}$  de matériau.

### II.2.2. 2. Analyse par spectroscopie infrarouge:

Pour la caractérisation des groupes fonctionnels qui ont la participation importante dans la fixation des polluants, une analyse de FTIR a été effectuée sur des pastilles en  $\text{KBr}$  de pureté spectroscopique contenant 1% de support. Les supports avant et après adsorption des métaux, ont été analysés par l'emploi de FTIR, Figure (II-2).

Les spectres de FTIR ont été notés entre la gamme  $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure (II-2) :** Spectrophotomètre infra rouge (JAS.C.O FT/IR-4100).

### II.2.2. 3.Détermination du $pH_{pzc}$ :

Le pH de point de charge nulle est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour évaluer le  $pH_{pzc}$  on utilisé la méthode de dérive du pH. Cette dernière contient à introduire 50 mL de solution de NaCl (0,01 M) dans des erlenmeyers contenant 0,1 g de biomasse à étudier. Le pH de chaque essai est ajusté par addition de solution de NaOH ou HCl 0, 1 et 0,1 M. L'agitation est maintenue pendant 24 heures au moyen d'une table d'agitation à une vitesse :  $250 \text{ tr min}^{-1}$  à la température ambiante. Le contenu de ces erlenmeyers est ensuite filtré au moyen de kit filtration sous vide. Le pH final de chaque mélange est alors mesuré. Le  $pH_{pzc}$  est évalué par le point d'intersection du graphe :  $pH(\text{final}) = pH(\text{initial})$  avec la courbe  $pH(\text{final})=f(pH(\text{initial}))$ .

### II.2.2. 4.Détermination du pH d'équilibre :

Le pH d'équilibre a été mesuré, en mettant 0,2g de biomasse en agitation avec 100 mL d'eau désionisée ( $pH = 5,36$ ). Les échantillons ont été agités à  $250 \text{ tours.min}^{-1}$ , à l'aide d'une table d'agitation à la température ambiante. Au terme des 7 heures, le pH d'équilibre des essais a été de nouveau mesuré.

### II.2.3.Préparation des solutions :

Nous avons préparé des volumes importants (500 mL) de solutions mères de  $Co^{2+}$  de  $1000 \text{ g L}^{-1}$  en dissolvant le nitrate de cobalt ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) dans l'eau desionisée. Les solutions employées ont été préparées par des dilutions successives aux concentrations souhaitées. En outre, tous les autres produits chimiques utilisés (NaCl, HCl,  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$  et NaOH) étaient de catégorie analytique.

### II.2.4.Protocole opératoire de l'étude d'adsorption en Batch :

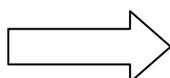
Les études de biosorption du cobalt sur le déchet du thé vert ont été procédées en batch, figure (II-3). Cette méthode consiste à réaliser des essais dont le principe est la mise en contact d'une certaine quantité d'un adsorbant avec un volume donné d'une solution de polluant dans un dispositif, qui permet de disperser totalement les particules du solide dans la solution, sous l'effet d'une agitation pendant un certain temps et aux conditions expérimentales bien déterminées de pH, de force ionique et de température. Ensuite, les deux phases sont séparées par filtration sous vide et les concentrations des éléments d'intérêt dans le filtrat sont quantifiées par la SAA.



Mise en contact et agitation



Séparation par filtration



Analyse par SAA de type Perkin Elmer AAnalyst 400



**Figure (II-3) :** Procédure des expériences de biosorption en batch.

#### II.2.4.1.Évaluation de la biosorption en fonction des paramètres qui l'affectent :

Pour cette étude, nous nous sommes limités à l'étude des effets dites conditions opératoires puis à la vitesse et au temps d'agitation. Les procédures expérimentales de ces évaluations suivront la même méthodologie qui consiste à mettre en œuvre des expériences en « batch » où 0,1g de support a été introduit en contact avec 50 ml de la solution de polluant (5 g.L<sup>-1</sup>) dans des erlenmeyers, pré équilibré à la température ambiante pour les solutions de cobalt puis agités à 250 t .min<sup>-1</sup> pendant le temps indiqué (sauf, si autre condition est spécifiée). Ensuite ces suspensions ont été décomposées par kit filtration sous vide. Les filtrats ont été alors analysés par SAA à l'aide d'un appareil Perkin Elmer A Analyse 400.

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

#### **II.2.4.1.1.Effet du temps de contact:**

Dans des erlenmeyers, on introduit la même quantité de l'adsorbant (0, 1g). On ajoute dans chaque erlenmeyer 50 mL de la solution de nitrate de cobalt de concentration (5 g/L), et on utilise une agitation de 250 tour.min<sup>-1</sup> au moyen d'une table d'agitation (de modèle BIOBLOCK scientifique, agitateur 74578). Des prélèvements sont réalisés pendant des durées suivantes : 10, 20, 30, 40, 50, 60 min. On calcule la quantité d'adsorption pour chaque instant de temps et on trace la courbe qui donne la quantité d'adsorption en fonction du temps.

#### **II.2.4.1.2.Effet du pH :**

Le pH est un facteur le plus important dans le processus de biosorption des métaux, en particulier sur la capacité d'adsorption. Pour déterminer la valeur de pH la plus favorable, l'influence de ce facteur sur la modification de la capacité d'adsorption a été étudié sur une gamme de valeurs de pH comprises entre 2.68 et 7.68.

Pour cet effet, on effectue la même procédure en système batch, en suivant la quantité adsorbée en fonction du pH initial des solutions de cobalt. Le pH des solutions est ajusté en utilisant les solutions de l'hydroxyde de sodium(NaOH) ou de l'acide chlorhydrique (HCl).

#### **II.2.4.1.3.Effet de la température:**

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [64]. Dans le but de comprendre le phénomène thermodynamique de l'adsorption de cobalt par la biomasse (des déchets de thé vert), nous avons réalisé des expériences de décontamination en changeant la température de la solution contaminée de 22 à 50 °C. L'influence de la température a été étudiée en agitant 0,1g de biosorbant dans des solutions de 50mL de cobalt de 5 mg/L, à l'aide d'un bain marie avec agitateur (memmert). Les filtrats ont été alors analysés par SAA à l'aide d'un appareil Perkin ElmerA Analyst 400.

#### **II.2.4.1.4.Effet de la masse et isothermes d'adsorption :**

Les expériences sont procédés en batch à température ambiante dans des erlenmeyers, par agitation d'une masse varie de : 0.04 -0.06 -0.08 -0.12 -0.16 -0.2 -0. 25 g d'adsorbant dans un volume de 50 ml de la solution de 5mg/l du cobalt à 250 tr/min pendant une heure. Les échantillons sont séparés du solide par filtration (sur un papier filtre de 0.45 µm de diamètre). L'analyse de la concentration du cobalt résiduelle est réalisée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

**II.2.4.2. Cinétique de la biosorption :**

L'étude de la cinétique a été réalisée aux températures suivantes : 22, 30, 40 et 50°C, suite à la mesure du taux de biosorption en fonction du temps et aux mêmes conditions expérimentales, détaillées plus haut.

**II.2.4.3. Etude thermodynamique :**

Cette étude a été précédée selon le même protocole utilisé pour l'étude de l'effet de la température, détaillé plus haut.

# **CHAPITRE III**

## **RESULTATS ET DISCUSSION**

### III.1. Introduction :

Les résultats sont présentés en trois parties. La première est consacrée à la caractérisation du biosorbant. La partie suivante concerne l'étude de la biosorption en Batch en fonction des paramètres qui l'affecte. Dans une dernière partie, on présente les résultats et discussion de l'étude des mécanismes de biosorption : Etude de la cinétique, des équilibres et de la thermodynamique.

Un des objectifs les plus attendus dans cette étude est la caractérisation des supports utilisées. Entre autre un biosorbant se caractérise par la connaissance des propriétés en milieu aqueux ( $pH_{pzc}$  et pH d'équilibre). Egalement, la révélation des fonctions de surface responsables de l'adhérence des ions sur la surface de biosorbant a été effectuée par l'analyse FTIR et quantifiées par la méthode sélective de Boehm.

La section pivot de cette partie est consacrée à la détermination et l'optimisation des paramètres du procédé de biosorption. Elle regroupe les résultats et les interprétations de l'étude de la biosorption et les effets qui l'affectent. La dernière partie de ce chapitre est dédiée à l'explication du mécanisme du phénomène de biosorption, en plus de la détermination des paramètres essentiels de ce processus. A cet effet nous avons étudié les aspects liés à la cinétique, à la thermodynamique et à l'isotherme de la biosorption. Dans ce même contexte, les résultats expérimentaux obtenus de l'équilibre et de la cinétique ont été modélisés aux moyens de différents modèles.

### III.2. Caractérisation :

#### III.2.1. Détermination des fonctions de surface : (méthode de Boehm)

La méthode de Boehm permet de déterminer l'acidité et la basicité complète d'une substance adsorbant, en faisant la somme des groupements fonctionnels acides et basiques. Les résultats, présentés dans le tableau (III-3), nous donnent à mentionner que les proportions des fonctions acides sont plus intéressantes que celles des fonctions basiques telle que la basicité ( $0,9 \text{ meq g}^{-1}$ ) pour le déchet de thé vert et une acidité partiellement forte supérieure ( $2 \text{ meq g}^{-1}$ ). En conséquence la plupart des groupements fonctionnels de la surface de biomasse est acide. Donc la charge électrique de la surface est capable de retenir les espèces cationiques [65].

Donc ces résultats appuient les valeurs de  $pH_{PZC}$  évaluées, déterminant la nature acide de support. Cette acidité pourrait être discutée par la richesse de biomasse en oxygène, sous forme de groupements acides.

**Tableau (III-3) :** Les groupements fonctionnels du déchet de thé vert.

Biosorbant	Groupements basiques (meq g <sup>-1</sup> )	Groupements acides (meq g <sup>-1</sup> )			
		Total	Carboxyle	Lactone	Phénol
Le déchet de thé vert	0,9				
		2	0,75	0,5	0,75

### III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge:

Les spectres de l'analyse par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de la surface du biosorbant, avant et après biosorption sont montrés sur les Figures (III-4) et (III-5). Ils montrent plusieurs bandes indiquant la nature de la biomasse. La comparaison entre les pics avant et après l'adsorption signale que certaines bandes ont modifié de place. La large bande d'absorption comprise entre 3671–3021 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée [66]. Elle correspond aussi aux vibrations d'élongation de N-H (amine et amide) [67]. Les bandes à environ 1828 et 1716 cm<sup>-1</sup> peuvent correspondre à la vibration d'élongation de la liaison C=O dans les acides carboxyliques, anhydrides et lactones.

Les pics montrant l'absorption comprise entre 1647 et 1636 m<sup>-1</sup> résultant principalement des vibrations déformation des groupements amine (N-H).

Les petites bandes entre 1397-1100 avec large bande vers 1034 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupes C-O (des acides carboxyliques, les esters et les anhydrides), le spectre montre également une bande vers 1241 cm<sup>-1</sup> due aux vibrations du groupement -SO<sub>3</sub>

Vers 1457 et 872 avec 668 cm<sup>-1</sup>, on observe des pics qui pourraient être attribuées à la vibration d'élongation des groupements -CH (alcane, alcène et aromatique [65-67]).

D'autres auteurs attribuent, la large bande dans la gamme 1200-900 cm<sup>-1</sup> à l'élongation de (SO<sub>3</sub>) montrant l'existence du soufre dans les matrices de notre support [65].

En conséquence, il est convenit de noter que les changes des spectres FTIR, aux bandes vers 3420, 1828, 1716, 1647, 1457, 1397, 1241(SO<sub>3</sub>), 1034, 872, 445 cm<sup>-1</sup>, après la biosorption des métaux, pourraient être affectés à la participation des groupements fonctionnels de surface (OH, C=O et des groupes d'amines) des particules adsorbants dans le processus de biosorption. Comme, ces changements observés des pics peuvent présenter des interactions entre les ions métalliques et les ligands contenant de l'azote et/ou l'oxygène. D'autres chercheurs ont abouti au même résultat [68].

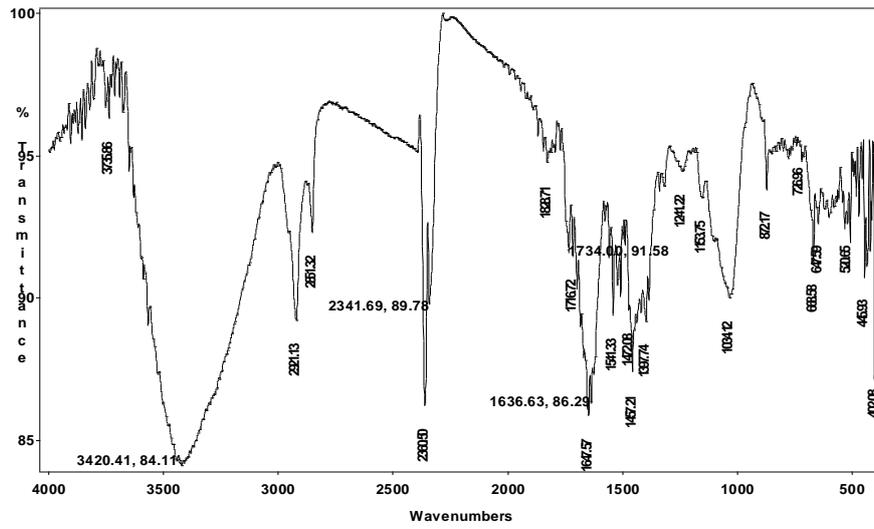


Figure (III-4) : Spectre IR du déchet de thé vert avant l'adsorption.

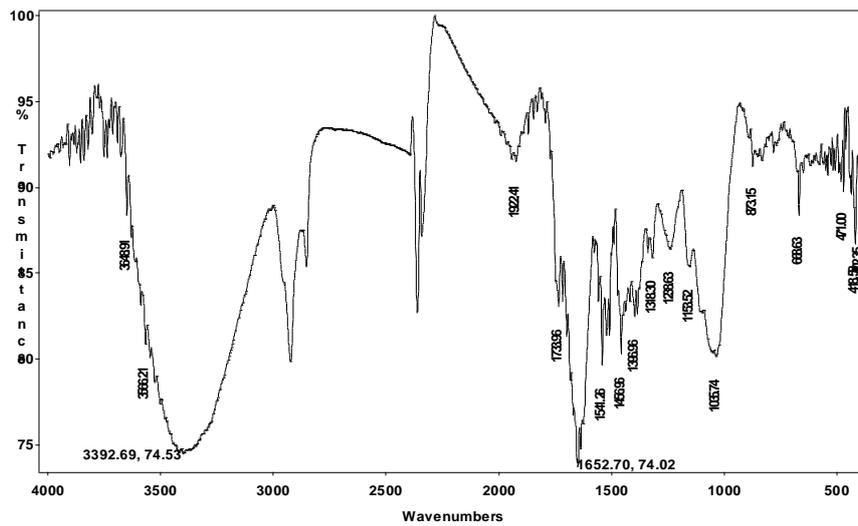


Figure (III-5) : Spectre IR du déchet de thé vert après l'adsorption.

Le tableau (III-4) résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces du biosorbant (le déchet de thé) et la comparaison entre les nombres d'onde pour les spectres de FTIR avant et après le processus de biosorption.

**Tableau (III-4):** Bandes caractéristiques du déchet de thé avant et après biosorption du cobalt

Fréquence		Décalage	Attribution
avant biosorption	après biosorption		
			Elongation de groupements –OH et N-H
3420	3392	-28	C=O élongation
1828	1922	+94	C=O élongation
1716	1733	+17	N-H déformation
1647	1652	+5	Groupements amines secondaires
1541	1541	0	Elongation vibration de C–H
1457	1456	-1	Elongation vibration de C–O
1397	1396	-1	Elongation vibration de –SO <sub>3</sub>
1241	1238	-3	Elongation vibration de C–O
1153	1153	0	Elongation vibration de C–O
1034	1035	+1	Elongation vibration de C–O
872	873	+1	aromatique -CH
668	668	0	C-H déformation
445	418	-27	vibration de N–H
402	402	0	vibration de N–H

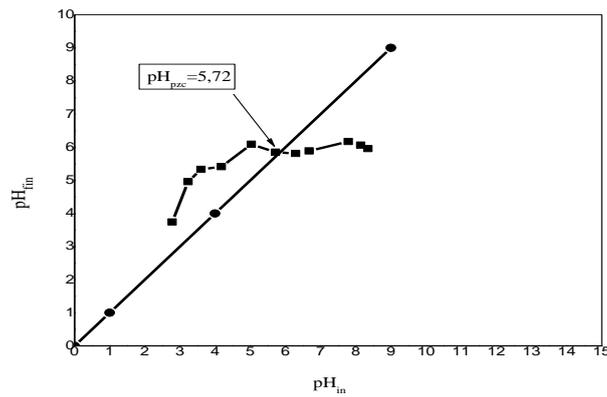
### III.2.3. Détermination du $pH_{pzc}$ :

On peut déterminer le  $pH_{pzc}$  à partir de la courbe  $pH = f(pHi)$  où  $pH = (pH_f - pHi)$ , l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par l'origine donne le point isoélectrique.

Tandis que pour les valeurs de  $pH < pH_{pzc}$ , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons  $H^+$  de la solution, le biosorbant est un attracteur d'adsorbat chargé négativement.

Si le  $pH > pH_{pzc}$  les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions  $OH^-$  de la solution, donc le support est un attracteur d'adsorbat chargé positivement.

De la Figure (III-6), le  $pH_{pzc} = 5,72$ . Ceci peut s'interpréter par le fait que le cobalt est adsorbé par la biomasse (les déchets de thé vert), pour lesquels les surfaces sont chargées négativement ( $pH > pH_{pzc}$ ).

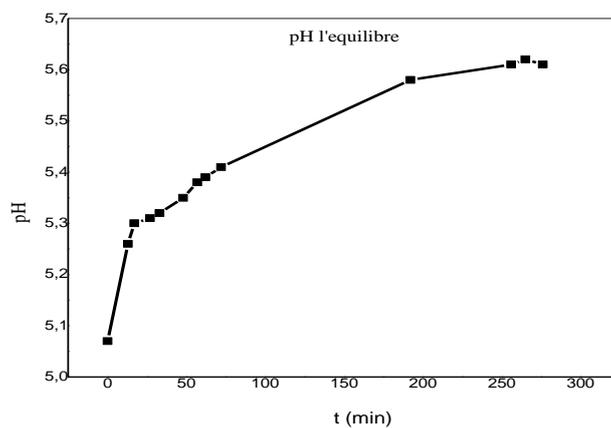


**Figure (III-6) :** Évolution du pH final en fonction du pH initial

### III.2.4. Détermination du pH d'équilibre :

La figure (III-7) présente les mesures de pH d'équilibre effectuées sur les suspensions du support avec de l'eau dionisée.

Le pH d'équilibre des suspensions a été atteint au bout de 256 minutes. Les variations de pH enregistrées vont de 5,07 (à  $t = 0$  comme valeur initiale) environ à 5,61 (pH d'équilibre) pour la biomasse (les déchets de thé vert). Ce résultat confirme la création de fonctions acides à la surface du support comme il a été mise en évidence par la méthode de Boehm et confirmé par l'analyse spectroscopique.



**Figure (III-7) :** Évolution du pH d'équilibre en fonction du temps .

### III.3. Etude de la biosorption en Batch :

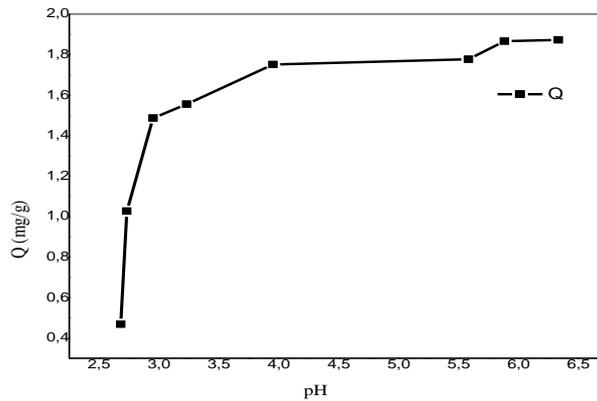
#### III.3.1 Effet du pH :

Le pH de la solution est un paramètre intéressant qui doit être pris en considération lors de toute étude d'adsorption. Puisque la spéciation des métaux en solution dépend du pH, et en même temps l'état chimique des sites actifs change avec le changement du pH en solution [69]. afin de déterminer la valeur de pH idéale, l'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH allant 2.68 à 7.68.

D'après les résultats dans la Figure (III-8), On remarque que les capacités de biosorption de cobalt augmentent rapidement avec l'augmentation du pH dans la gamme 2.68 à 3.95. Quand le pH varie dans la gamme 4 - 6, le taux d'élimination du cobalt est presque fixe où il atteint un maximum de 1.87 mg/g.

Dans le milieu acide, l'élimination de cobalt est faible qui peut être discuté par le fait qu'à pH acide, la solution se concentre en ions  $H^+$  qui vont entrer en compétition avec les ions du cobalt et occupe une grande partie des sites actifs disponibles à la surface du biosorbant d'une part. Et d'autre part les groupements hydroxyles, carboxyles, sulfonates...) présents à la surface du support (montrés dans la partie caractérisation) subissent une forte protonation, ce qui confère à la surface une charge globale positive d'où une force de répulsion s'établi avec les ions cobalt de même charge. La forme ionique du cobalt qui peut être présente en solution est de nature cationique  $Co^{2+}$ . En effet, l'accroissement du pH, la solution se concentre en ions hydroxyles ( $OH^-$ ) libres favorisant la déprotonation des molécules du sorbant, et accroît de ce fait la fixation de cobalt 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 cobalt. Ce phénomène a été justifié par plusieurs auteurs [66].

Au delà de pH 6.0, le taux d'élimination du Cobalt grimpe de nouveau, à cause non seulement du phénomène d'adsorption mais aussi des processus de précipitation et de complexation des cations du Cobalt. Ce comportement à été observé lors des travaux de Mr Imessaoudene et ses collaborateurs [68].



**Figure (III-8) :** variation de la capacité d’adsorption à l’équilibre du cobalt en fonction du pH des solutions utilisées

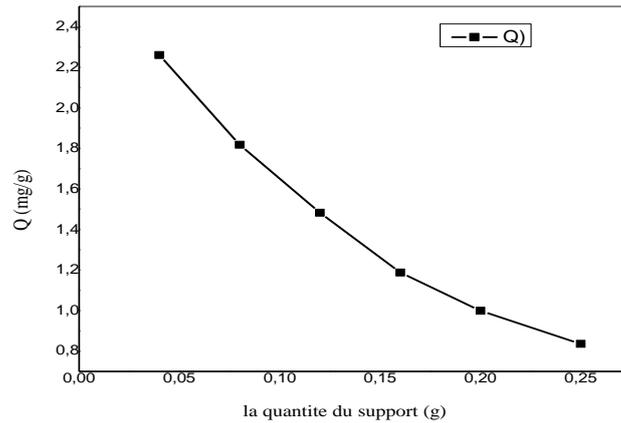
### III.3.2. Effet de la masse :

Pour étudier l'effet de la quantité des déchets de thé vert sur la biosorption du cobalt, on a fait changer la masse (0.04 ; 0.08.....0.55g) de biosorbant. Les masses ont été séparément testée dans 50 ml de solution contenant 5mg/L de cobalt et à température ambiante.

La figure (III-9) indique que la quantité du cobalt adsorbée diminue lorsque la masse de l’adsorbant augmente jusqu’ à 0.25 g là où la capacité de biosorption enregistre sa valeur maximale 83.52 % de taux de rétention.

L’accroissement de la masse de support augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d’adsorption pour déduction l’accroissement de la quantité de cobalt fixée. Le pourcentage d'adsorption élève avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) diminue pourrait s’expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption [66].

Cette même tendance a été rapportée par Imessaoudene [68] dans l’étude du traitement par biosorption des effluents aqueux d’une installation nucléaire.

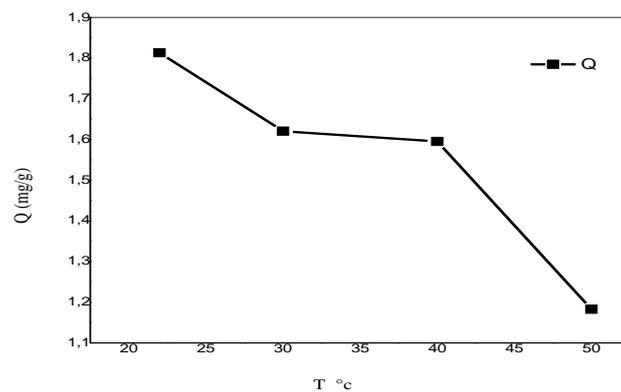


**Figure (III-9) :** variations de la capacité d'adsorption du cobalt en fonction de la masse de biosorbant utilisée

### III.3.3. Effet de la température :

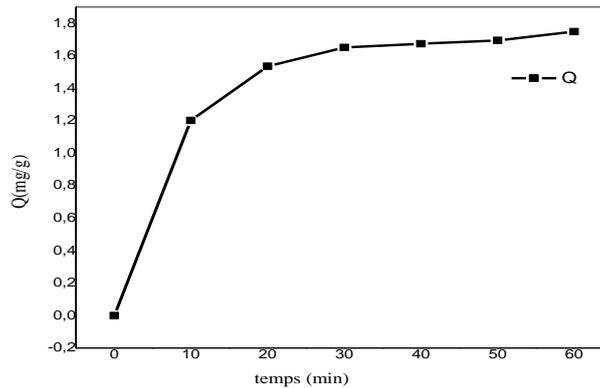
L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du Cobalt par la biomasse des déchets de thé pour une concentration initiale de 5 g/l est illustrée dans la figure (III-10).

D'après cette figure nous constatons que la rétention de cobalt est inversement proportionnelle à la température du milieu. Une nette diminution de la capacité de biomasse 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 22, à 50°C, la quantité de cobalt adsorbée à l'équilibre a diminuée de 1,81 à 1,18 mg/g. Cette diminution peut également être du à une augmentation relative de la mobilité des ions cobalt en interaction, par conséquence les liaisons de faible énergie qui cèdent [70], ce qui ralentit leur exposition aux sites d'adsorption. Des résultats similaires ont été également signalés par Imessoudane [68].



**Figure (III-10) :** variations de la capacité d'adsorption du cobalt en fonction du température.

### III.3.4. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption :



**Figure (III-11) :** variations de la capacité d'adsorption à l'équilibre du cobalt en fonction du temps

Pour déterminer l'effet de temps d'agitation sur la vitesse de fixation et les conditions opératoires, en particulier le temps de contact, permettant d'atteindre l'équilibre de biosorption pour l'indication des isothermes à l'équilibre, les cinétiques de biosorption des ions  $\text{Co}^{2+}$  ont été étudiées pour les déchets de thé.

D'après la figure (III-11) les résultats obtenus à l'issue de ces expériences ont montrés que le processus biosorption comporte deux phases bien distinctes. Durant la première phase (20 minutes) la capacité de biosorption augmente rapidement et au cours de cette période une grande quantité de cobalt a été éliminée de la solution 1,47 mg/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 30 min avec une capacité d'adsorption  $Q_e = 1,65 \text{ mg/g}$ .

Ce comportement de sorption instantanée est caractéristique des adsorptions de type physique. Le taux plus élève de biosorption à l'étape initiale est probablement du à l'abondance des sites actifs sur le biosorbant facilement accessible par les ions. La disponibilité de ces sites réduit au cours du temps et l'occupation progressive, des sites extérieurs vides restants est difficile dus aux forces répulsives des ions cobalt adsorbés sur la surface de l'adsorbant. Ensuite, les ions Co doivent traverser plus loin et plus profond dans les sites actifs intraparticulaires en rencontrant une résistance beaucoup plus grande. Ce qui ralentit le taux d'adsorption des ions Co au cours de la période postérieure de l'adsorption [71].

C'est tout à fait normal que la biosorption est considéré comme un processus spontané et donc souvent se produit très rapidement.

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.

### III.4. Modélisation et analyse cinétique :

#### III.4.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Pour déterminer la cinétique d'adsorption du cobalt étudiés, et puisque l'adsorption est un procédé de transport du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps de passage entre les deux est un facteur limitant.

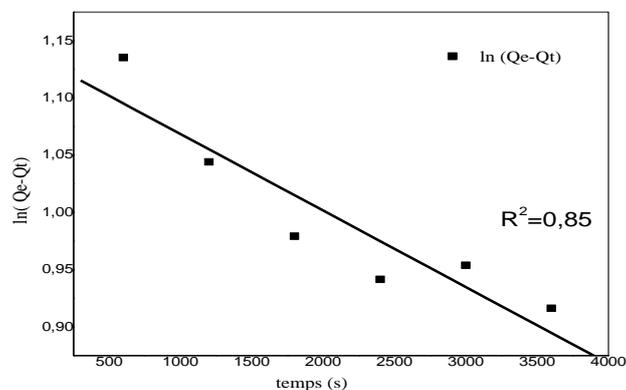
Des essais ont été réalisés à la température ambiante et à pH naturel de la solution.

De nombreux modèles théorique cités dans la littérature sont largement utilisés, permettent d'expliquer ces phénomènes de déplacement et de distribution de particule entre les phases liquides et solides [71]. Ce large choix de modèles a pour objectif d'indiquer le modèle le plus représentatif qui décrit mieux le processus d'adsorption étudié

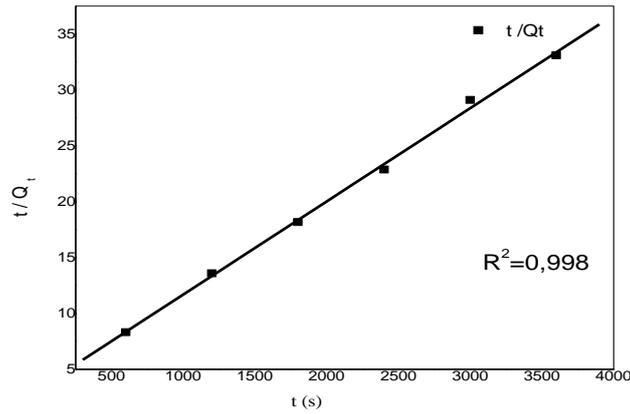
Nous avons sélectionné quatre modèles de cinétique :

Parmi ces modèles: les modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO), Elovich et la diffusion intra particulaire (Weber et Morris).

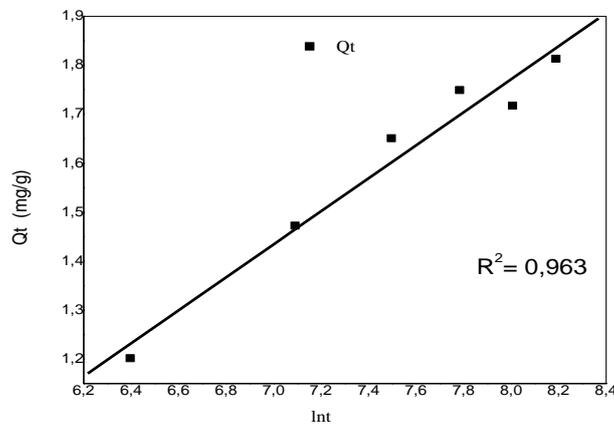
Les résultats expérimentaux de la biosorption du cobalt sont appliqués sur les quatre modèles derniers représentés sur les figures (III-12 .13.14.15) suivantes :



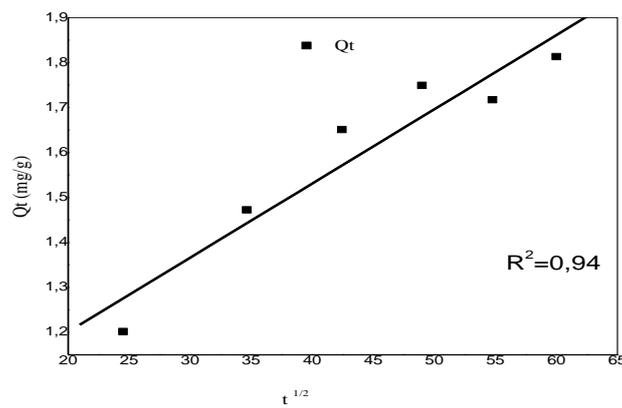
**Figure (III-12) :** modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du cobalt



**Figure (III-13) :** modèle cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption du cobalt



**Figure (III-14) :** modèle cinétique d'Elovich de l'adsorption pour l'adsorption du cobalt



**Figure (III-15) :** modèle cinétique de la diffusion intra particulaire pour l'adsorption du cobalt

A partir des courbes représentatives de la cinétique des différents modèles le coefficient de corrélation noté dans le tableau suivant :

**Tableau (III-5) : valeurs des coefficients de corrélation des différentes modèles**

<b>pseudo premier</b>	$R^2$	0,85
	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$7.10^{-5}$
	$Q_e$ théo (mg/g)	3,112
	$Q_e$ exp (mg/g)	1,75
<b>pseudo second</b>	$R^2$	0,9978
	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$1,2.10^{-5}$
	$Q_e$ théo (mg/g)	2
	$Q_e$ exp (mg/g)	1,75
<b>Elovich</b>	$R^2$	0,963
	a	-5,248
	b	-2,966
<b>webre et morris</b>	$R^2$	0,911
	$k_{int}$	0,0165

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est adopté selon le coefficient de corrélation. Plus ce coefficient est plus proche de l'unité plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [66].

La bonne convenance des résultats expérimentaux au modèle du pseudo second qui semble suivre parfaitement nos résultats suggère que la fixation des ions cobalt sur la biomasse est en importante partie imputable à la chimisorption.

La figure (III-15) donne la courbe du modèle de la diffusion intra particulaire pour l'adsorption du cobalt, il est aisé de voir que la diffusion intraparticulaire est une étape non négligeable dans le phénomène de l'adsorption du cobalt sur le biosorbant, en particulier après les 30 premières minutes. Ce temps de latence peut être discuté par le transfert des particules de radioélément dans le support (déchets de thé vert), avant d'arriver à la surface. Néanmoins, la réaction chimique de surface, qui démarre dès les premières minutes de contact et dont les points expérimentaux sont conformes au modèle du pseudo-second ordre avec de très élevés coefficients de corrélation  $R^2$ , montrant que l'étape la plus déterminante dans l'adsorption du radioélément sur les déchets de thé vert reste le processus de diffusion intra particulaire, puisqu'il peut être considérée comme étape limitative qui contrôle le taux de transport du radioélément à chaque instant t.

**III.4.2. Energie d'activation :**

L'énergie d'activation peut être déterminée à partir de la loi d'Arrhenius [72]:

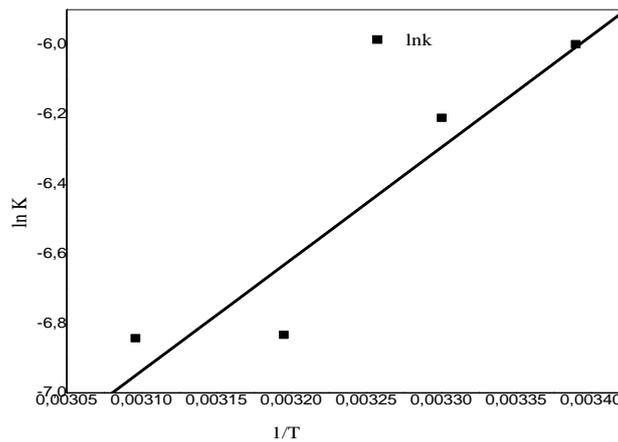
$$\ln K = \ln A - E_a/RT \dots\dots\dots (III-17)$$

Où

A: facteur pré exponentiel (min<sup>-1</sup>)

E<sub>a</sub> : L'énergie d'activation (K.J. mol<sup>-1</sup>)

On peut évaluer E<sub>a</sub> et A à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite représentant l'évolution de lnK<sub>2</sub> en fonction de celle de 1/T (Figure (III-16)). Les valeurs trouvées pour E<sub>a</sub> et A sont respectivement 26,74kJ•mol<sup>-1</sup> et 4.53 E<sup>-8</sup> •min<sup>-1</sup>. Selon Krishnan et Anirudhan (2003) [73], cette dernière valeur indique que le processus d'adsorption engendre une forte interaction entre le biosorbat et la biosorbant de même que la faible valeur d'E<sub>a</sub> indique que cette adsorption est rapide avec une contrainte d'énergie de faible potentiel.



**Figure(III-16) :** Relation entre la constante d'équilibre (ln K) et la température.

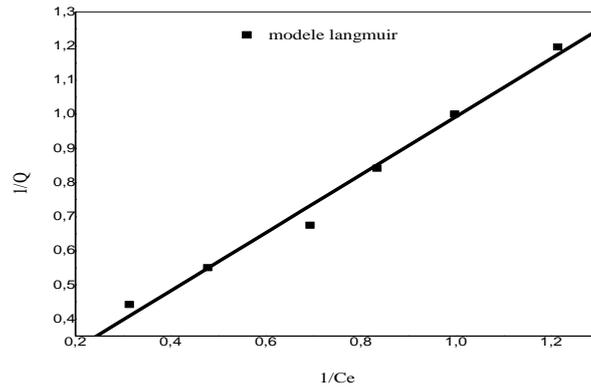
**III.5. Les isothermes d'adsorption :**

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température constante, la capacité de polluant adsorbée par quantité initiale de support à la concentration restant en phase aqueuse après équilibre d'adsorption. Il est utilisé pour déterminer la capacité maximale et l'identification du type d'adsorption devant se produire

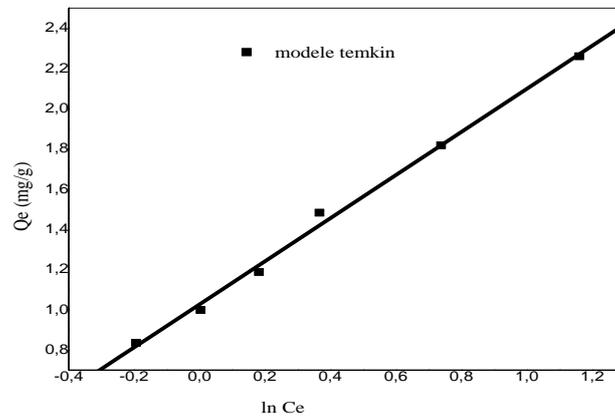
La capacité maximale (Q<sub>max</sub>) d'adsorption vis-à-vis du cobalt a été adoptée à partir des isothermes d'équilibres qui montrent graphiquement Q<sub>e</sub>=f (C<sub>e</sub>) ou Q<sub>e</sub> et C<sub>e</sub> sont respectivement la quantité du composé métallique adsorbé par gramme de biosorbant utilisé et la concentration résiduelle de ce composé métallique à l'équilibre [74] Les modèles

d'adsorption expérimentés en phase aqueuse pour les résultats obtenus sont ceux de Langmuir, Freundlich et de Temkin.

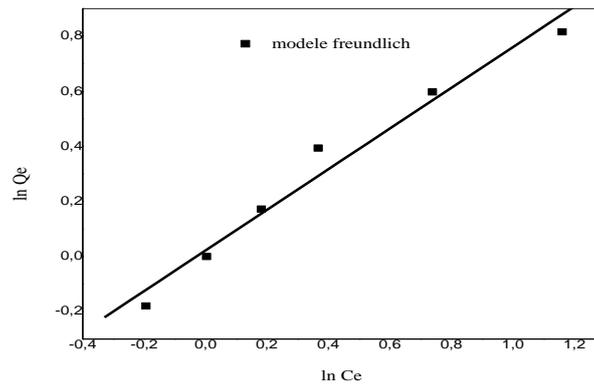
Les résultats expérimentaux selon ces modèles ont permis d'avoir les représentations suivantes :



**Figure(III-17)** : modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du cobalt sur la biomasse.



**Figure(III-18)** : modélisation linéaire par le modèle de Temkin de l'isotherme du cobalt sur la biomasse.



**Figure(III-19) :** modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l’isotherme du cobalt sur la biomasse.

L’utilisation de la formule  $Q_e = f(C_e)$  sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir et Temkin nous a permis de déduire les importants paramètres caractérisant chaque modèle. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux (III-6).

**Tableau (III-6) :** valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles .

Type d’isotherme / constantes	R <sup>2</sup>	Qm(mg/g)	n	K (l/mol)	Equation linéaire
<b>Langmuir</b>	0,987	7,047	-	8,277	0,851x+0,142
<b>Temkin</b>	0,996	1,072	-	2,608	1.022x+1.03
<b>Freundlich</b>	0,972	-	1,354	1,022	0.968x-0.127

D’après les coefficients de corrélation (tous proches de 1), il semble que les trois modèles peuvent représenter les résultats expérimentaux obtenus. Cependant la quantité maximale prévue par le modèle de Temkin est largement inférieure aux valeurs des quantités retenues pour certaines solutions de rapports liquide/solide.

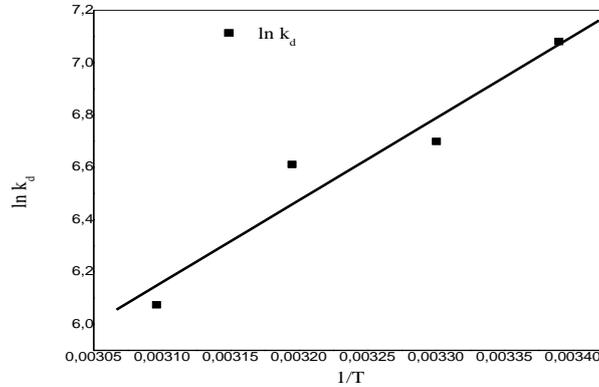
La valeur de n n’est pas comprise entre 0 et 1 montrant que la biosorption du Cobalt sur les déchets de thé n’est pas favorable contrairement aux résultats pratiquement.

Le coefficient de Langmuir  $R_L$  (0,023) est inclus entre 0 et 1 indiquant que l’adsorption du Cobalt sur le biosorbant est favorable.

En conséquence les hypothèses liées à ce processus de biosorption sont celles du modèle de Langmuir, à savoir une adsorption sur des sites actifs énergétiquement homogène d’affinités similaire et adsorption en monocouche [75].

### III. 6. Paramètres thermodynamiques :

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est nécessaire dans la définition de la nature du processus de rétention. A partir des données expérimentales obtenues, on a pu déterminer ces paramètres au moyen des deux équations (I-15 et I-16)



**Figure(III-20) :** Relation entre la constante de distribution ( $\ln k_d$ ) et la température.

Les résultats mentionnés dans le tableau (III-7) présentent les valeurs de l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard, extrapolées à partir de la droite  $\ln k = 1/T$

**Tableau (III-7) :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cobalt par les déchets de thé vert

T(K)	$K_d$ (1/g)	$\Delta G^\circ$ (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>
295	1,189	-17,34	-26,086	-0,029	0,928
303	0,811	-17,527			
313	0,743	-16,805			
323	0,434	-16,509			

Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  sont négative qui montrent le processus est spontané et exothermique. Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  et son accroissement à des températures basses montrent un accroissement du désordre lors de l'adsorption, l'apparence aléatoire augmente à l'interface adsorbant-adsorbat pendant ce processus de fixation. Nous pouvons dire que l'adsorption est défavorisée. Et la répartition de l'énergie entre support et phase aqueuse [76].

Les valeurs de  $\Delta H$  faibles et négatives ( $\Delta H$  est inférieure à 40 KJ/mol) de cette chaleur indique la présence d'une adsorption physique qui mettait en jeu des forces d'attraction faibles de types Van Der Wals.

Les valeurs négatives de l'entropie montrent la diminution de l'aspect aléatoire de système en indiquant une réaction favorable et réversible.

### III. 7. Conclusion

L'analyse par FTIR (avant et après biosorption) a mis en évidence l'implication des groupements carboxyles, hydroxyles, amines et sulfures dans le processus de biosorption. Les teneurs des fonctions acides de surface comparées à celles basiques sont dans des rapports approximatifs de 2. Ces résultats ont été en accord avec les valeurs de  $pH_{pzc}$  acides.

L'étude de la biosorption en fonction des paramètres qui l'affectent a montré, que les rendements de fixation sont optimums à des pH dans la gamme 4 - 6. Quant à la température, la biosorption semble être diminuée par l'augmentation de ce paramètre. L'augmentation de la masse du support influence négativement la biosorption des éléments d'intérêt.

Les isothermes de biosorption modélisées par les équations de Langmuir, Freundlich, Temkin, semblent être bien représentées par les modèles de Freundlich et de Temkin ; cependant le modèle de Langmuir s'adapte mieux aux résultats expérimentaux.

L'interprétation des résultats expérimentaux de la biosorption à l'aide des modèles cinétiques du : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra particulaire (Weber et Morris) a abouti finalement à ce que l'équation de pseudo-second ordre peut représenter parfaitement nos résultats expérimentaux.

L'analyse thermodynamique montre que les réactions de biosorption, ont été peu défavorisées par la température. Ces réactions évoluent avec des changements négatifs des énergies libres et des enthalpies, accompagnées des changements négatifs des entropies.

L'énergie d'activation a été estimée à  $26,74 \text{ kJ mol}^{-1}$  et correspondantes aux réactions de physisorption.

# CONCLUSION GENERALE

La biosorption est une technique prometteuse pour réduire le volume des effluents aqueux contaminés vu les propriétés adsorptives remarquables des biosorbants.

Ce travail avait pour but de prospector de nouveaux supports afin de limiter les rejets aqueux et de diminuer les volumes des déchets solides rétenteurs de substances dangereuses (radioéléments). Ainsi cette étude a répondu au deuxième objectif pour valoriser les déchets de thé étant déchet ménager, industriel largement généré.

La caractérisation expérimentale a confirmé les bonnes propriétés de biosorption du matériau examiné. L'analyse par FTIR a mis en évidence la présence de groupements carboxylique, hydroxyles, amines et sulfures reconnus pour leur capacité à retenir les cations. Cette analyse a été complétée par l'analyse quantitative des groupements de surface de Boehm.

L'étude des propriétés en milieu aqueux a montré que les pH d'équilibre des suspensions tendent vers la valeur de  $\text{pH} = 5,85$  proches des valeurs de  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,72$  et garantissent la disponibilité des charges négatives sur la surface du biosorbant ayant la propriété de fixer les espèces positifs.

L'étude de la biosorption en Batch a abouti en termes d'analyse cinétique à une biosorption rapide. Cette biosorption rapide est caractéristique des adsorptions physiques des cations. Les énergies d'activation sont inférieures à l'énergie correspondante aux réactions de chimie-sorption (généralement  $>18 \text{ kJmol}^{-1}$ ), confirment, d'une part, la rapidité de cette sorption, et d'autre part, sa nature de physisorption. Ceci peut être argumenté par la favorisation de la biosorption à de basses températures.

L'étude de la biosorption en fonction des paramètres qui l'affectent a montré, que les rendements de décontamination sont fortement influencés par le pH de la solution. Les rendements atteignent leurs maximums à des pH supérieurs dans la gamme 4 - 6. Quant à la température, la biosorption semble être inversement proportionnelle à la température.

L'influence de la masse du biosorbant a été étudiée pour des masses allant de 0,04 à 0,25g et à température ambiante. Les résultats obtenus montrent que le rendement de décontamination augmente en fonction de l'augmentation de la masse du support. Nous avons tenté de reproduire ces résultats expérimentaux en simulant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin. Bien que, les résultats obtenus ont indiqué que la biosorption semble avoir lieu selon les modèles de Freundlich et de Temkin, le modèle de Langmuir est le mieux adapté aux résultats expérimentaux.

L'interopération des résultats expérimentaux de la biosorption a été faite à l'aide des modèles cinétique du : pseudo-premier, pseudo-second ordre, diffusion intra particulaire

(Weber et Morris).l'application du modèle de pseudo-premier ordre s'est montrée plus ou moins écartée par rapport aux valeurs expérimentales .En revanche, l'équation de pseudo-second ordre peut reproduire parfaitement nos résultats expérimentaux prévoyant des valeurs de  $q_e$  qui correspondent aux valeurs expérimentales, et les radioéléments étudiés s'adsorbent plus rapide.

L'adaptation du modèle de diffusion intra particulaire prouve que la diffusion des ions polluant vers la surface des supports est une étape déterminante dans l'adsorption qui contrôle le taux de transport du radioélément dans les particules du déchet de thé vert, à chaque instant  $t$ .

L'analyse thermodynamique a été conduite pour les températures 22, 30, 40 et 50°C. Elle montre que la réaction de biosorption a été peu défavorisée par la température. Cette influence surgit suite à des interactions électrostatiques, ou les liaisons les plus faibles peuvent être cassées avec l'augmentation de la température. Ces réactions se déroulent avec des changements négatifs des énergies libres et d'enthalpie accompagnées de faible changement d'entropie. Ce qui indique que ce biosorbant a des affinités élevées pour les cations étudiés et appuie également le fait que ces réactions de sorption sont rapides.

## REFERENCES

- [1] D. Imessaoudene, S. Hanini, A. Bouzidi, A. Ararem .kinetic and thermodynamic study of cobalt adsorption by spent coffee, *Desalination and water treatment* 1-8, (2015).
- [2] J. Avom, J.K. Mbadcam, M.R.L Matip and P. Germain, *J. AJST*, Vol 2, N°2, pp. 1-7, 2001.
- [3] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. MartinGullon and E. Grulke, *J. Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 27, N°1, (2001).
- [4] S. Abdalrasool Ali. Biosorption of chromium ions by using black tea leaves waste and the effect of some parameters on the removal of ions, Vol.13, N°2, 2014.
- [5] M. Shareef Surchi . Agricultural Wastes as Low Cost Adsorbents for Pb Removal: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics, Vol. 3, No. 3; August 2011.
- [6] Lacourly.G, *Les pollutions radioactives, Que faut-il en penser ?* Université Oxford.
- [7] Jammet. H. P, *La pollution radioactive de l'atmosphère*, Département de la protection sanitaire, commissariat à l'énergie atomique Paris (France).
- [8] S. Billon, A. Morin, S. Caër, H. Baysson, J. P. Gambard, J. C. Backe, A. Rannou, M.Tirmarche and D. Laurier, *Radiation Protection Dosimetry*, **113**(3): p. 314-320. 2005.
- [9] KM. Krupka et RJ Serne. Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments. Rapport PNNL14126, US. Département of Energy, Pacific Northwest Laboratory, Washington. (2002).
- [10] Nuclides An electronic chart of the nuclides. Institute for Transuranium Elements, Joint research center, European commission 2000 (1999).
- [11] PJ. Coughtrey et MC. Thorne. Cobalt. In: *Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems : a critical review of data*. Volume II. Rotterdam. AA Balkema, 156-217 (1983).
- [12] EI Hamilton. The geobiochemistry of cobalt. *Sci Tot Environ*, 150(1-3): 7-39 (1994).
- [13] L. Huynh Ngoc et NE. Whitehead. Nickel and cobalt determination in the North Western Mediterranean by differential pulse cathodic stripping voltammetry. *Oceanol Acta*, 9(4): 433-438 (1986).
- [14] S. Van der Stricht et A. Janssens. Radioactive effluents from nuclear power stations and nuclear fuel reprocessing plants in the European Union, *Radiation Protection* 127, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg. 1995-1999.
- [15] *Atsdr - Toxicological Profiles for cobalt*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>. (2001) .
- [16] C. Juste - Les micropolluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration. ADEME, INRA, Minist.re de l'Agriculture et de la P.che. (1995) .
- [17] R. Desjardins. *Le traitement des eaux 2ème édition revue*. Édition de l'école polytechnique de Montréal, (1990).
- [18] M. Arias, M. T. Barral, Mejuto J. C., *J. Chemosphere*, 48, 1081–1088, (2002)
- [19] M. El Azzouzi, *Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau*, Thèse d'état. (1999).
- [20] E. Mechrafi *Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux*. Thèse de doctorat (2002).
- [21] M. H. Rachidi. *Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques*. Mémoire de CEA. (1994).
- [22] M. El Madani, *Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron*, Thèse d'état (2004).

- [23] M. Mekaoui. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse d'état. (2001).
- [24] I.Y.R. Adamson, D.H. Bowden .The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad. Invest.*, 30, 35-42(1978).
- [25] Guechi El-Khamssa « Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût », diplôme de doctorat, université Badji Mokhtar-Annaba, 2013
- [26] S. TERCHI .adsorption du bore en solution aqueuse essais de dépollution, diplôme de Magistère, 2009.
- [27] G. Lesage. Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation, thèse doctorat, 2009.
- [28] Calvet. Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole, (2003).
- [29] S.J.Allen, McKay g. Khanderk. Y. H. Equilibrium adsorption for basic dyes into lignite. *J.Chemical Technology and Biotechnol.*, Vol 45. pp 291-302. 1989.
- [30] y.S. Ho et McKay g. Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* 70 (2), pp.115–1241998.
- [31] WU F-C. TSENG R-L, JUANG R-S. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. *Environnemental Technologie.* Vol .22. pp. 721-729. 2001.
- [32] R.CHakravorti,: Pore and Solid Diffusion Models for Fixed Bed Adsorbers. *Amer. Inst. Chem. Engng. Jour.*; 20: 228-238. 1974.
- [33] S.Senthilkumaar, P.Kalaamani, C. V.Subburaam, *J. Hazardous Materials*, 136, 800-808,(2006).
- [34] R.Navauo, K. Sumi and M. Matsumura ; "Heavy Metal sequestration properties of a New Amine-Type Chelating Adsorbent" ; Published by Elsevier Science ltd, Wat. Sci. Tech., vol.38, N°4-5, p 195-201, IAWQ, 1998.
- [35] F. Edeline .L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.
- [36] G, Limousin .J.P Gaudet, L. CHarlet, S. Szenknet, V. Barthèse et M.Krimissa Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, vol. 22, pp.294-275, 2007.
- [37] M.L. Zhou, G.Martin, S. Taha et F.Santanna. Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon, *Wat. Res.*, vol.32, N°4, pp.1109-1118. 1998.
- [38] R. Deepthi Rani and P. Sasidhar, Sorption of cesium on clay colloids : kentic and thermodynamic studies, *aqual geochem*, pp.281-296,2012.
- [39] 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*, India, pp. 628-635, 2008.
- [40] S,Mechaels. "Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange", *engineering and process development*, vol. 44, N°8, pp.1922-1929, 1952
- [41] A.Chakir, J.Bessiere, K.El Kacemi, B.Marouf . A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 95, 29-46(2002).
- [42] C.Chittour : *Physico chimique des surfaces*.2eme édition, Tome2 461 p (2004).
- [43] B. Guerrida et A.Abid: Etude de l'efficacité d'un charbon actif a base de noix de date dans l'adsorption du calcium. Thes, Master, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla 47 p(2011).

- [44] F.Eddiline : L'épuration physico chimique des eaux 251- 271 (1998).
- [45] V.Kireev : Cours de chimie physique.2eme édition 347 – 372 (1975).
- [46] S.Dali : Caractérisation d'une argile (Kaolin) de la région d'Annaba pour l'adsorption du phénol. Thes, Ing, CI, U. Ouargla 32 – 69 (2005).
- [47] A.Belida et A.Cherrahi : Réparation d'un charbon actif à partir de dattes locales (effets de méthodes d'activations sur les caractéristiques de l'écoulement). Thes, Ing, CI, U. Ouargla 54 p (2004).
- [48] W.Lannabi et B.Herga : Etude de l'efficacité de la bentonite de Maghnia dans le traitement de métaux lourds du chott de Ain El Beida (cas de la région de Ouargla. Thes, Ing, GE, U.Kasdi Merbah Ouargla 67 p (2008).
- [49] M.L.Sekirifa : Etude comparative de la capacité adsorbante de charbons activés issus de noyaux de quelques variétés de dattes. Application dans le traitement des eaux. Thes, Mag, CI, U. Annaba 69 p (2000).
- [50] S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.* 33, 2469–2479 (1999).
- [51] S. Chaiyasith, P. Chaiyasith, C. Septhu, Removal of cadmium and nickel from aqueous solution by adsorption onto treated fly ash from Thailand, *Thammasat. Int. J. Sci. Technol.* 11, 13–20 (2006).
- [52] Mi-Hwa Baek, Christianah Olakitan Ijagbemi, Se-Jin O, Dong-Su Kim, Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean, *Journal of Hazardous Materials* 176, 820–828 (2010).
- [53] B.Zhu, T.Fan, and D.Zhang, Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw, *Journal of Hazardous Materials* vol. 153, 300–308 (2008).
- [54] B.M.W.P.K. Amarasinghe, and R. A.Williams, Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chem. Eng. J.*, vol. 132, 299–309 (2007).
- [55] K.G. Sreejalekshmi, K. Anoop Krishnan, T.S. Anirudhan, Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies, *Journal of Hazardous Materials* 161, 1506–1513, (2009).
- [56] D.Indra Mall, C. Vimal Srivastava, K.Nitin Agarwal, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments* 69, 210-223 (2006).
- [57] T. Guangqun, Y. Hongyan, Y. Liub, D. Xiao, Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs, *Journal of Hazardous Materials* 174, 740–745 (2010).
- [58] N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi, Biosorption of heavy metals, *Res. J. Chem. Environ.* 7, 71–79 (2003).
- [59] A.R. Dincer, Y. Guner, N. Karakaya. Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, *Colloid and interface science* 293 303-311 (2006).
- [60] M. V.Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C.Moreno -Castilla, F. Carasco-Marin. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37, pp.1225-1221(1999).
- [61] S.Shin, J.Jang, S-H.Yoon., I.Mochida, "A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR.", *Carbon*, vol. 35, pp. 1739-1743 (1997).
- [62] B. K.Pradhan, N. K.Sandle, « effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon*, vol. 37, 1323-1333 (1999).
- [63] M. Nandal, R. Hooda and G. Dhania, Tea Wastes as a Sorbent for Removal of Heavy Metals from wastewater, Vol.4, No.1, 2014.

- [64] G. Rytwo, Ruiz-Hitzky, E. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 71 751 (2003).
- [65] H. Eroglua, S. Yapici, C. Nuhoglu, E. Varoglua, An environmentally friendly process; Adsorption of radionuclide Tl-201 on fibrous waste tea, *Journal of Hazardous Materials* (2009)
- [66] F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, thèse magistère, 2014.
- [67] Les spectres infrarouge ont été obtenus sur le site Web de SDBS à l'URL suivant : <http://WWW.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>).
- [68] D. Imessaoudene, Etude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire, thèse doctorat Université de Médéa, 2014.
- [69] A.B. Perez-Marin, V. Meseguer Zapata, J.F. Ortuno, M. Aguilar, J. Saez, M. Lorens, «Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste», *Journal of Hazardous Materials*, B139, 122–131 (2007).
- [70] F. Arbaoui, Elaboration d'un traitement à base d'argile pour l'élimination de radioéléments dans un milieu digestif simulé, thèse Magister, 2010.
- [71] 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*, China, pp. 239-247, 2009.
- [72] A. Hamouche. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse de doctorat en génie de l'Environnement, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012.
- [73] K.A.Krishnan et T.S. Anirudhan. Removal of cadmium (II) from aqueous water solution by steam-activated sulfurized carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. *Water SA*, 29, 147-156.(2003).
- [74] O. Baghriche, K. Djebbar, and T.Sehili, Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique sur du charbon actif en milieu aqueux, *Sciences et Technologie*, Constantine, pp. 57-62, 2008.
- [75] D.Khalfani and M.Keraghel, Etude de la valorisation d'une biomasse marine, *Posidonia oceanica*, en tant que biosorbant des ions métalliques  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , et  $Cd^{2+}$ , mémoire d'ingénieur en science de la mer, Ecole nationale supérieure du littoral, Algérie, 2011.
- [76] N. Gherbi, Thèse de Doctorat, Faculté des sciences de l'Ingénieur, Département de Chimie Industrielle, Université de Constantine, Algérie, (2008).

## ANNEXE

### 1. Problématique environnementale du cobalt :

Bien que bio-indispensable à la fois pour les plantes en tant que constituant de plusieurs enzymes métaboliques et pour les animaux comme composant de la vitamine B12 (Pais & Benton-Jones, 1977, p.100), le cobalt est néanmoins toxique : la dose maximale sans effet (au seuil de 50%) par ingestion chez l'être humain est de 5 mg.kg-1 (Pais & Benton- Jones, 1997, p.100). Il pose rarement des problèmes environnementaux à l'état non-radioactif.

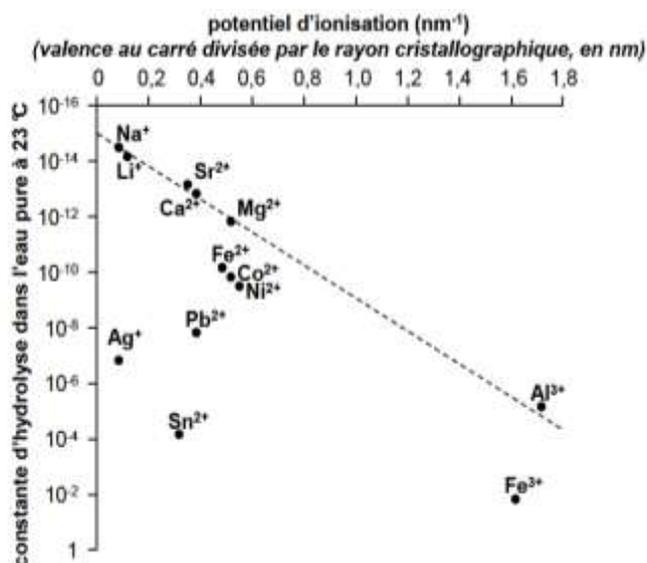
Il s'agit en général de pollutions métalliques multiples issues de l'industrie minière ou métallurgique (Pais & Benton-Jones, 1997, p.99). Ses isotopes radioactifs  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{58}\text{Co}$  et  $^{57}\text{Co}$  présentent en revanche un intérêt d'étude, car ils sont produits dans les centrales nucléaires par activation neutronique du cobalt stable présent en traces dans les canalisations métalliques. Les périodes de décroissance radioactive sont de 5,3 ans pour le  $^{60}\text{Co}$ , de 71 jours pour le  $^{58}\text{Co}$  et de 60 jours pour le  $^{57}\text{Co}$  (Pannetier, 1980, p.154). Ces radio-isotopes sont tous des émetteurs gamma, le cobalt 60 étant le plus énergétique et aussi le plus abondant après activation neutronique (Pannetier, 1980, p.154). Ils sont ensuite libérés en traces par corrosion des canalisations. Par conséquent, la dissémination de radiocobalt dans l'environnement par les centrales nucléaires s'accompagne toujours de cobalt stable.

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement : l'eau, la terre et les roches. Il présente certains bienfaits pour l'homme, cependant, à des concentrations trop importantes il peut être nocif.

### 2. Propriétés physico-chimiques du cobalt :

De symbole Co et de numéro atomique 27, le cobalt possède un seul isotope nonradioactif. Sa masse molaire est de 58,93 g.mol-1. Il existe sous deux états d'oxydation : +2 et +3. Mais comme le potentiel standard d'oxydoréduction à 23 °C du couple  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  est plus élevé que celui du couple  $\frac{1}{2}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (respectivement 1,808 V contre 1,229 V : McBride, 1994, p.24), le cobalt est stable à l'état +2 dans l'eau pure. L'électronégativité de Pauling du cobalt à l'état +2 est de 1,88 (Pais & Benton-Jones, 1997, p.4), ce qui le situe en troisième position des métaux de transition de la couche électronique d à l'état +2, après le nickel et le cuivre (Pais & Benton-Jones, 1997, p.4). Le potentiel d'ionisation du cobalt (valence au carré divisée par le rayon cristallographique) est de 0,55 nm-1 à l'état +2 (McBride, 1994, p.14). Il est donc toujours cationique et jamais oxyanionique (McBride, 1994, p.316 ; Pais & Benton-Jones, 1997, p.99). En se basant exclusivement sur ce critère, sa constante d'hydrolyse dans l'eau pure à 23 °C devrait être aussi basse que celle du magnésium (environ 10-12) et il ne devrait jamais perdre sa sphère d'hydratation en milieu aqueux dilué (McBride, 1994, p.12 ; figure

10). Mais comme c'est un métal de transition aux couches électroniques inférieures insaturées, la constante d'hydrolyse est relevée à  $10^{-10}$  (Huheey, 1972, p.72 ; McBride, 1994, p.12 ; figure 1).



**Figure 1.** Constante d'hydrolyse de différents cations monoatomiques en fonction de leur potentiel d'ionisation. La droite en pointillés indique la position des cations dont le comportement est purement électrostatique : les cations aux couches électroniques inférieures saturées se situent sur cette droite, tandis que les métaux de transition sont plus facilement hydrolysables. (D'après Huheey, 1972, p.72).

Le cobalt a donc tendance à se trouver sous forme d'hydroxyde soluble  $[\text{CoOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  à pH élevé. Pour la même raison, il possède une affinité spécifique avec de nombreux ligands grâce au phénomène de levée de dégénérescence des orbitales de la couche d. L'état +3 est rare en conditions naturelles, mais peut être atteint si le cobalt est en contact avec le manganèse à l'état +4 ou +3 (ex. : Burns, 1976 ; Murray & Dillard, 1979). Il se produit alors une réduction du manganèse de l'état +4 (ou +3) vers l'état +3 (ou +2) couplée à une oxydation du cobalt de l'état +2 vers l'état +3 (ex. : Traina & Doner, 1985 ; Harter & Naidu, 1995). Sous cette forme, le cobalt est puissamment adsorbé du fait de sa charge élevée. Ce phénomène explique l'affinité spécifiquement élevée du cobalt pour les minéraux manganiques (ex. : Taylor & McKenzie, 1966 ; McKenzie, 1967 ; Kämpf et al., 2000). Les analogues du cobalt sont les deux éléments voisins de la classification périodique : le nickel et le fer. A nombre d'oxydation égal, le cobalt, le nickel et le fer ont des comportements chimiques similaires (Sposito, 1989, p.155 ; McBride, 1994, p.17). Mais il est impossible de

comparer leur comportement global car leurs potentiels standards d'oxydoréduction sont différents.

Sous forme métallique, le cobalt pur est peu utilisé (dépôt électrolytique ou cobaltage), mais ses emplois sous forme d'alliage sont nombreux. Les sels de cobalt hydratés ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de couleur violette sont solubles dans les alcools [84]. Le tableau qui suit représente les propriétés thermiques, propriétés physiques et l'énergie d'ionisation du cobalt.

Caractéristiques	Valeurs	Caractéristiques	Valeurs
Nombre atomique	27	Isotope	1
Masse atomique	58.933200	Nombre de période	4
Electronégativité de Pauling	1.8	Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$
Densité	$8.86 \text{g/cm}^3$ à $20^\circ\text{C}$	Nombre de groupe	+2, +3
Point de fusion	$1495^\circ\text{C}$ ( $2723^\circ\text{F}$ )	Etat d'oxydation	757 KJ/mol
Point d'ébullition	$2927^\circ\text{C}$ ( $5301^\circ\text{F}$ )	Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation	1666.3 KJ/mol
Rayon atomique	0.125nm	Energie de 2 <sup>ème</sup> ionisation	3226 KJ/mol
Rayon ionique	$0.078 \text{nm}^{(+2)}$	Energie de 3 <sup>ème</sup> ionisation	métal
Potentiel standard	$-0.063 \text{nm}^{(+3)}$ $-0.28 \text{V} (\text{Co}^{2+}/\text{Co})$ $+1.84 \text{V} (\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$	Classification d'élément	

**Tableau 1** : les propriétés thermiques, propriétés physiques et l'énergie d'ionisation du cobalt.

### 3. Comportement géochimique du cobalt :

On peut comparer la géochimie du cobalt à celle des autres métaux cationiques divalents de transition tels que le nickel, le zinc, le cadmium ou le cuivre (Buchter et al., 1989 ; Bradl, 2004). Comme ces éléments, le cobalt est retenu par les charges négatives de surface, et la capacité de rétention est donc liée à la capacité d'échange cationique du sol (Rouston et al., 1987 ; Buchter et al., 1989).

Son adsorption et sa désorption sont dépendantes de la composition de la solution, car il entre en compétition avec les autres cations (Bangash et al., 1992 ; Jardine et al., 1993a). En général, l'adsorption du cobalt augmente avec le pH (James & Healy, 1972a,b,c ; McLaren et al., 1986a,b ; Buchter et al., 1989 ; Osaki et al., 1990 ; Bangash et al., 1992 ; O'Day et al., 1996 ; Bradl, 2004), qui est le facteur principal de contrôle des mécanismes de rétention sur la phase solide (Fujikawa & Fukui, 1997 ; Barrow & Whelan, 1998 ; Wang et al., 2001). Dans l'eau pure, la transition de la forme hexahydratée  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  vers la forme monohydroxylée  $[\text{CoOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  s'effectue à  $\text{pH} = 7$  (James & Healy, 1972a), et la

précipitation sous forme d'hydroxyde de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$  est atteinte pour des pH supérieurs à 9,5 (James & Healy, 1972a). Cependant, ces deux équilibres peuvent être déplacés vers des pH plus bas car (i) la forme monohydroxylée possède une affinité plus grande que la forme hexahydratée pour les charges fonctionnelles des surfaces solides, avec lesquelles elle forme des complexes de sphère interne (Traina & Doner, 1985 ; O'Day et al., 1994a,b ; Schlegel et al., 1999a,b ; Bradl, 2004) et (ii) l'adsorption en sphère interne induit une nucléation sur les particules solides favorisant la précipitation à des concentrations et à des pH inférieurs à ceux mesurés dans l'eau pure (O'Day et al., 1994a ; Towle et al., 1997