BIOSORPTION DU CESIUM EN SOLUTION AQUEUSE PAR UNE ALGUE MARINE INVASIVE : *CAULERPA RACEMOSA*

H. Aguedal¹, D. Imessaoudene², D.R. Merouani³, M. Boulahdid⁴, A. Bouzidi²,

R. Boukortt⁴

(1). Laboratoire de Valorisation des Matériaux, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département de Génie des Procédés. Bp. 227 Mostaganem 27000.

(2). Centre de Recherche Nucléaire de Birine, 17200 Ain Oussera, Algérie.

(3). Laboratoire Structure Elaboration et Application des Matériaux, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem, Algérie.

(4). Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral, B.P. 19, Campus Universitaire - Bois des Cars, Dely Ibrahim 16320 Alger.

Email of corresponding author: hakim.aguedal@gmail.com Received: 15 june 2018 Accepted: 30 june 2018

Abstract

Marine ecosystems have a high biological diversity with a large part of algal spices. These aquatic plants are exploited in this study to decontaminate aqueous solutions artificially contaminated by stable cesium (133 Cs). From batch experiments, preliminary tests on a dozen marine algae were carried out. Caulerpa racemosa was the most effective biosorbent with an uptake percentage of 77.49%. The biosorption characteristics of cesium Cs⁺ using Caulerpa racemosa biomass were studied under the influence of various parameters such as: pH of the solution, contact time and initial of Cs⁺ concentration. The optimum pH value is found in the range between 4 and 7. The kinetic shows that equilibrium is reached after 20 minutes. The pseudo-second-order model describes well the kinetics biosorption data. The biosorption isotherm data were in agreement with Langmuir isotherm model where the chemical biosorption process occurring in monolayer is the main assumptions. The maximum biosorption capacity recorded by Langmuir isotherm model is 10.39 mg/g.

Keywords: Biosorption, Cesium, Marine Algae, Caulerpa racemosa, Decontamination.

Résumé

Les écosystèmes marins sont dotés d'une grande diversité biologique, dont les espèces algales présentent une grande partie. Ces végétaux aquatiques sont exploités dans cette étude dans la décontamination des solutions aqueuses polluées artificiellement par le césium stable (133 Cs). A partir des expériences en batch, des essais préliminaires sur une dizaine d'algues marines ont été effectués. Caulerpa racemosa s'est avérée le biosorbant le plus efficace avec un pourcentage d'élimination de 77,49 %. Les caractéristiques de biosorption de Cs⁺ en utilisant la biomasse de Caulerpa racemosa ont été étudiées sous l'influence de différents paramètres tels que : le pH de la solution, le temps de contact et la concentration initiale. La valeur du pH optimum est trouvée dans la gamme entre 4 et 7. La cinétique montre que l'équilibre est atteint au bout de 20 min. Le modèle du pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux la cinétique biosorption. L'isotherme biosorptions semblent être en accord avec le modèle de Langmuir d'où la supposition d'une biosorption chimique se faisant en monocouche. La capacité de biosorption maximale enregistrée par le modèle de Langmuir est de 10,39 mg/g.

Mots clés: Biosorption, Césium, Algue marine, Caulerpa racemosa, Décontamination.

INTRODUCTION

Le césium stable (¹³³Cs), est le plus rare des métaux alcalins, a peu de valeur économique et aucun rôle biologique essentiel. Cependant, la technologie nucléaire a entraîné une libération importante d'isotopes radioactifs du Cs⁺ dans l'environnement. Le ¹³⁷Cs fait partie des principaux produits de fission de l'Uranium et du Plutonium. De plus la présence du césium 137 dans l'environnement issu de ces opérations a été une question de préoccupation en raison de sa radio-toxicité, sa longue période (30 ans) et sa haute solubilité dans l'eau, il reste donc le principal radionucléide aisément assimilé et susceptible de pénétrer durablement dans le cycle biogéochimique des organismes vivants quel que soit leur niveau trophique, puisqu'il possède des propriétés chimiques très proches de celle du potassium [1].

L'industrie nucléaire produit différents types d'effluents radioactifs. La protection de l'environnement contre la pollution issue de déchets radioactifs est une aire d'étude qui nécessite une attention particulière. Différentes techniques dites conventionnelles peuvent être utilisées pour décontaminer ces effluents telles que : la précipitation, l'échange d'ions, les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, ultrafiltration) et l'adsorption par charbon actif. Cependant, ces technologies sont souvent limitées par le cout d'investissement onéreux et/ou par leurs inefficacités dans le traitement de grands volumes d'effluents à faible concentration [2].

La recherche actuelle s'oriente vers le développement de nouvelles techniques alternatives propres et moins couteuses dont la biosorption. C'est une biotechnologie rentable impliquant l'utilisation des matériaux d'origine biologique dans le traitement des effluents chargés en polluants organiques et/ou inorganiques. Récemment ; l'utilisation des algues marines a reçu une large attention vu son potentiel biosorbant prometteur jouant un rôle clé dans le contrôle des rejets contaminés impliquant un certain nombre de processus d'accumulation passifs indépendants du métabolisme, et peut inclure l'adsorption physique et chimique, l'échange d'ions, la complexation... etc. Ainsi, les parois cellulaires de la biomasse sont constituées de polysaccharides, de protéines et de lipides, qui offrent divers groupements fonctionnels capables de former des liaisons avec les ions métalliques [3].

L'objectif principal de cette recherche est d'étudier le potentiel de rétention du césium par diverses biomasses d'algues marine, et ce, à partir de solutions aqueuses contaminées artificiellement. La modélisation de la cinétique et les isothermes de biosorption ont également été réalisées afin de comprendre la nature des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du phénomène de biosorption.

MATERIEL ET METHODES

Préparation de la biomasse

Les différentes biomasses d'algues ont été récoltées à la main au niveau de la plage de l'anse de Kouali (Tipaza). Une fois collectées, sont lavées avec l'eau de robinet et puis avec l'eau desionisée afin d'enlever les épiphytes et les résidus de sels adhérant à leurs surface. Le séchage est maintenu dans une étuve entre 65 et 70 °C jusqu'à ce que la masse devienne constante (soit près de 48 heures). Ensuite, les biomasses séchées ont été broyées et tamisées afin d'obtenir des biosorbants homogènes et uniformes.

Préparation de la solution de césium

Par mesure de radioprotection, nous avons réalisés cette étude en employant le Césium 133 (stable) à la place du Césium 137 (radioactif), sachant que les isotopes, du point de vue chimique, sont semblables, et ainsi, les résultats trouvés pour l'élément stable seront également valable pour leurs radio-isotopes. Une solution mère du Césium (Cs⁺) a été préparée par simple dissolution d'une quantité bien déterminée de Chlorure du Césium (CsCl) dans un litre d'eau desionisée de façon à obtenir une concentration en césium égale de 1000 mg/L. Les autres concentrations étant obtenues par des dilutions successives selon les besoins des expériences à réaliser.

Procédure expérimentale

L'étude de la biosorption de Cs^+ a été réalisée en mode batch. Dans une série d'erlenmeyers de 100 ml dans lesquels une quantité de biomasse (m) d'algue est introduite, à laquelle est ajoutée 50 ml de la solution polluante de concentration initiale (C₀) connue. Les suspensions ont été agitées au moyen d'une table d'agitation à 250 rpm pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Le contenu des erlenmeyers est séparé par filtration et le filtrat est analysé par Spectrophotomètre d'Absorption Atomique (Perkin Elmer Analyst 400), dont les résultats sont considérés comme étant les concentrations à l'équilibre (C_e).

Paramètres de biosorption

- Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération lors de toute étude de biosorption. Puisque la spéciation chimique des métaux en solution dépend du pH, et en même temps l'état chimique des sites actifs change avec la variation du pH en solution. L'influence du pH sur la bisorption du césium a été évaluée sur des pH compris entre 2 et 8, pour une concentration initiale de 10 mg/L, une dose de 2 g/L et une température de 25°C.
- L'étude de la cinétique de biosorption du césium nous a permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Sur une période totale de 5 heures, au cours de laquelle les échantillons sont successivement prélevés à des intervalles de temps différents afin de suivre la cinétique de biosorption de Cs⁺.
- Les isothermes de biosorption de Cs⁺ ont été réalisées à 20 °C à différentes concentrations initiales en césium allant de 10 à 100 mg/L durant le temps de contact et pH optimisés.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les essais préliminaires

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

La Figure 01 montre que la biomasse de *Caulerpa racemosa* est la plus efficace pour l'élimination du césium avec un rendement de 77,49% suivie de l'algue rouge à 56,77% et enfin par les feuilles de *Posidonia oceanica* a 52,53%. Tandis que les pourcentages des autres biosorbants sont inférieurs à 40%. A la lumière de ces résultats, nous avons choisi la chlorophycée *Caulerpa racemosa* comme biosorbant pour le reste de ce travail. Il est très important de noter que cette espèce est une algue invasive, sa présence est un véritable fléau pour l'éco-diversité et la bio-diversité sous-marine puisqu'elle affecte la totalité des espèces vivantes là où elle s'installe. Les différentes méthodes utilisées pour le contrôle de son expansion restent une source inépuisable de ce biosorbant.

Caractérisation de la biomasse de Caulerpa racemosa

Le spectre FTIR du *C.racemosa* et les images de la Microscopie Electronique à Balayage sont présentés sur la Figure 02. L'indexation des différents groupements fonctionnels sont regroupés dans le Tableau 01. Les micrographes MEB révèlent que la morphologie superficielle de la biomasse de *C.racemosa* est dépourvue d'une structure poreuse, par contre la Figure 2 (a) montre une diversité de groupements fonctionnels.

Etude de l'effet de la variation du pH de la solution

Les résultats présentés sur la Figure 03, ont montré que les quantités de Cs⁺ adsorbées augmentent avec l'augmentation du pH jusqu'à la valeur 4 puis demeurent pratiquement constante. À pH acide (2) aucune adsorption n'a été enregistrée. La capacité de biosorption augmente brusquement a pH 3, et puis atteindront les valeurs maximales entre le pH 4 et 6 dont les quantités obtenues sont respectivement 3,55 et 3,71 mg/g. Ce même constat a été rapporté par Akar et al. [4] quant à l'adsorption de Ni⁺² sur le gel de silice.



Figure 01 : Comparaison des rendements de rétention du césium de différents biosorbants.

Tableau 01 : Groupements	fonctionnels	présents à	à la surface	de la	biomasse
	de C. racem	osa [5].			

Groupements fonctionnels	Nombre d'onde (cm ⁻¹)		
OH	$3200-3400 \text{ (max}: 3412 \text{ cm}^{-1}\text{)}$		
$\rm NH_2$	3300–3500		
С-Н	2924		
C=O	1647		
S=O	1248		
C-0	1030		



Figure 02 : (a) Spectre IR et (b) images MEB de la structure superficielle de la biomasse de *C.racemosa*.



Figure 03 : Effet du pH de la solution sur le processus de biosorption de Cs⁺.

Ce comportement s'explique par le fait qu'à pH acide, les groupements fonctionnels présents à la surface du biosorbant subissent une forte protonation, ce qui confère aux biosorbant une charge globale positive d'où une force de répulsion s'établi contre les ions Cs⁺. Avec l'augmentation du pH, la solution se concentre en ions hydroxyles (OH⁻) favorisant la déprotonation du biosorbant, et accroit de ce fait la fixation du césium par un phénomène d'attraction électrostatique [6].

Cinétique et modélisation de la biosorption de Cs⁺

D'après la Figure 04 les résultats obtenus montrent que le processus de biosorption comporte deux phases bien distinctes. Durant les 10 premières minutes la capacité de biosorption augmente rapidement et au cours de laquelle une grande quantité du césium a été éliminée d'environ 4,17mg/g. La deuxième phase, est plus lente et suivie d'un palier horizontal qui correspond à un état d'équilibre physico-chimique entre la phase liquide et solide. Cet équilibre est atteint au bout de 20 min avec une capacité biosorption de 4,22 mg/g. Ce temps de contact ne correspond pas à une élimination suffisante du césium, puisqu'elle n'est que de 84,49%. Par ailleurs l'extension de ce temps jusqu'à (300 minutes) ne conduit pas à une amélioration du pourcentage d'élimination. Un autre effet remarquable est à noter, une légère désorption aussi rapide apparait avant l'établissement du palier. Notons que ce phénomène de désorption a été remarqué par plusieurs auteurs notamment Shahwan et al. (2005) dans leur étude sur la retardation du Cs⁺ par la kaolinite [7].

retardation du Cs^+ par la kaolinite [7]. Le taux plus élevé de biosorption à l'étape initiale est probablement dû à l'abondance des sites actifs sur la surface du biosorbant facilement accessible par les ions Cs^+ . La disponibilité de ces sites se réduit au cours du temps et l'occupation progressive, des sites restants, est difficile. Ensuite, les ions Cs^+ rencontrent une résistance et une répulsion lors de leur diffusion vers la structure intra-granulaire du biosorbant ce qui ralentit le taux biosorption et cause une désorption des ions Cs^+ [8].

La modélisation des données expérimentales de la cinétique permet une description des mécanismes de fixation et des phénomènes qui contrôlent le processus de biosorption. Quatre modèles cinétique ont été employé : Elovich, Pseudo 1^{ter} ordre, Pseudo 2^{eme} ordre et Weber et Morris [9] (voir Tableau 02).

Selon les résultats obtenus, les cinétiques de biosorption du césium sont correctement décrites par le modèle cinétique du pseudo-second ordre, avec un coefficient de corrélation R^2 est 0,99. Pour le reste des modèles utilisés, les faibles valeurs des coefficients de corrélation ($R^2 < 0.88$) indiquent la mauvaise description de la cinétique de biosorption.



Figure 04 : Cinétique et modélisation de la biosorption de Cs⁺ par *C. racemosa*

Modèle	Equation linéaire	R ²	Paramètres	
Elovich	$Q_t = \beta_E \ln(\alpha_E \beta_E) + \beta_E \times \ln(t)$	0,594	$\beta_{\rm E} \left(g/mg\right)$	$\alpha_{\rm E}$ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
			0,51	4,97
Pseudo 1 ^{ier} ordre	$ln (Q_e - Q_t) = ln (Q_e) - k_{1p} \times t$	0,071	Q _e (mg/g)	k _{1p} (min- ¹)
			0,33	0,0047
Pseudo 2 ^{ème} ordre	$t/Q_t = (1/k_{2p}Q_e^2) + (t/Q_e)$	0,999	Qe	$\mathbf{k}_{2\mathbf{p}}$
			(mg/g)	(mg/g.min)
			4,02	2,62
Weber et Morris	$Q_t = k_p \times t^{0.5}$	0,31	K _p (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	$\mathbf{D}_{\mathrm{w}}\left(\mathbf{m}^{2}\!/\!\mathrm{s} ight)$
			0,13	2,55e-12

Tableau 02 : Modélisation de la cinétique de biosorption de Cs⁺ sur *C. racemosa*.

La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-second ordre suggère que la fixation des ions Cs^+ sur la biomasse de *Caulerpa racemosa* est en majeure partie imputable à la chimisorption ce qui nous amène à déduire que le processus de biosorption est faiblement influencé par la structure poreuse du support. Cela est confirmé par la non-adéquation du modèle de diffusion intra-particulaire de Weber et Moris.

Isotherme et modélisation de la biosorption de Cs⁺

L'allure de la courbe des résultats illustrés dans la Figure 05 est de type L selon la classification de Giles, montrant une augmentation de la quantité de Cs⁺ adsorbée en fonction de l'augmentation de la concentration initiale jusqu'à la saturation du biosorbant. En effet, les quantités de Cs⁺ passent de 3,01 à 9,54 mg/g dans la gamme de concentration de Cs⁺ entre 10 et 60 mg/L. Ces augmentations subissent un ralentissement aux concentrations élevées.



Figure 05 : Isotherme de biosorption du césium par *C. racemosa*.

Toutefois, ce comportement est peut être expliqué comme suit : aux faibles concentrations, le nombre des sites actifs est supérieur au nombre des ions, ce qui augmente le taux de biosorption. Une fois la concentration augmente, le nombre d'ions en solution augmente et la force d'entraînement de ces ions augmente ce qui diminue la capacité de biosorption et la surface du biosorbant tend vers la saturation [10].

Afin de mieux comprendre les mécanismes de biosorption du césium sur *C. racemosa*, nous avons modélisé les résultats expérimentaux obtenus aux moyens de quatre modèles d'isothermes : Freundlich, Langmuir, Temkin et Dubinin–Radushkevich [9]. Les résultats de la modélisation obtenus pour chaque modèle sont regroupés dans le Tableau 03.

Selon le classement décroissant on déduit finalement que le modèle de Langmuir est le plus représentatif des isothermes de biosorption, avec R^2 de 0,997. Le processus de biosorption est de type chimique (chimisorption), il s'effectue en monochouche selon Langmuir.

Modèle		R ²	Paramètres	
Langmuir	$C_e/Q_e = (1/K_LQ_m) + (C_e/Q_m)$	0,997	$Q_m(mg/g)$	K _L (L/mol)
			11,601	0,0743
Temkin	$\begin{aligned} Q_e &= Q_m \ln \left(K_t \right) + Q_m \ln \\ (C_e) \end{aligned}$	0,972	$Q_m (mg/g)$	K _T
				$(L/_{m}g)$
			2,34	1,21
Dubinin– Radushkevich	$ln (Q_e) = ln (Q_m) - D [RT ln (1+1/C_e)]^2$	0,923	$Q_m \left(mg/g \right)$	D (mol²kJ²)
			9,22	0,000004
Freundlich	$ln (Q_e) = Ln (K_f) + (ln (C_e)/n)$	0,898	K _f (mg/g)	n
			2,31	2,73

Tableau 03 : Modélisation des isothermes de biosorption de Cs⁺ sur *C. racemosa.*

CONCLUSION

L'utilisation de la biomasse de Caulerpa racemosa comme biosorbant a fait l'objectif de cette étude pour l'élimination de Cs⁺ en solution aqueuse. D'une manière générale, les résultats obtenus montrent que le taux de biosorption est corrélé avec l'augmentation du pH de la solution. La cinétique de biosorption de Cs⁺ est rapide et l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes. La modélisation des résultats cinétiques a montré que le modèle de pseudo-second ordre, est plus adéquat pour décrire le phénomène de biosorption. Une capacité maximale de biosorption de l'ordre de 10,4 mg/g selon Langmuir a été mise en évidence.

Les résultats obtenus confirment l'intérêt des matériaux biologiques à traiter les effluents pollués. Ce travail n'est qu'une approche préliminaire pour développer des méthodes d'assainissement respectueuses de l'environnement.

RMERCIEMENTS

Nous remercions Pr. J.C. Jumas du Laboratoire, Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie, Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier II, France, pour les caractérisations MEB et FTIR.

REFERENCES

- [1]. R. Jalali-rad, H. Ghafourian, Y. Asef, S. T. Dalir, M. H. Sahafipour, and B. M. Gharanjik- 2004. Biosorption of cesium by native and chemically modified biomass of marine algae: introduce the new biosorbents for biotechnology applications. J. Hazard. Mater. 116, 125-134. J. Vejsada and D. Hradil- 2005. Adsorption of cesium on Czech smectite-rich clays-A comparative study. Appl. Clay Sci. 30, 53-66. A. Iddou, M. Hadj Youcef, A. Aziz, and M. S. Ouali- 2011. Biosorptive removal of load (II) important solutions using containing training the second study of
- [2].
- [3]. of lead (II) ions from aqueous solutions using *Cystoseira stricta* biomass: Study of the surface modification effect. J. Saudi Chem. Soc. 1, 83-88.
- T. Akar, Z. Kaynak, S. Ulusoy, D. Yuvaci, G. Ozsari, and S. T. Akar- 2009. Enhanced biosorption of nickel (II) ions by silica-gel-immobilized waste biomass: Biosorption characteristics in batch and dynamic flow mode. J. Hazard. [4]. Mater. 163, 1134-1141.
- E. A. Bursali, L. Cavas, Y. Seki, S. S. Bozkurt, and M. Yurdakoc- 2009. Sorption [5]. of boron by invasive marine seaweed: Caulerpa racemosa var.cylindracea. Chem. Eng. J. 150, 385-390.
- A. Hanafi- 2010. Adsorption of cesium, thallium, strontiumand cobalt [6]. radionuclides using activated carbon. Int. J. Mol. Sci. 4, 292-300.
- T. Shahwan, D. Akar, and A.E. Eroglu- 2005. Physicochemical characterization [7]. of the retardation of aqueous Cs⁺ ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals. J. Colloid Interface Sci. 285, 9-17.
- D. Lu, Q. Cao, X. Cao, and F. Luo- 2009. Removal of Pb(II) using the modified [8]. lawny grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. J. Hazard. Mater. 166, 239-247.
- A. Behnamfard and M. M. Salarirad- 2009. Equilibrium and kinetic studies on [9]. free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. J. Hazard. Mater. 1, 127-133.
- [10]. S. V Bhat, J. S. Melo, B. B. Chaugule, and S. F. D'Souza- 2008. Biosorption characteristics of uranium (VI) from aqueous medium onto Catenella repens, a red alga. J. Hazard. Mater. 158, 628-635.