



# Biosorption de l'arsenic et du césium par des écorces forestières activées : Etude de l'optimisation des propriétés de biosorption par modification chimique

Nicolas Genevois

## ► To cite this version:

Nicolas Genevois. Biosorption de l'arsenic et du césium par des écorces forestières activées : Etude de l'optimisation des propriétés de biosorption par modification chimique. Ingénierie de l'environnement. Université de Limoges, 2016. Français. <NNT : 2016LIMO0025>. <tel-01343191>

**HAL Id: tel-01343191**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01343191>**

Submitted on 7 Jul 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Université de Limoges

École Doctorale Gay Lussac - Sciences pour l'Environnement (ED 523)

Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Sciences pour l'environnement - Eau, sol, environnement

Présentée et soutenue par

**Nicolas Genevois**

Le 24 mai 2016

### Biosorption de l'arsenic et du césium par des écorces forestières activées

Étude de l'optimisation des propriétés de biosorption par modification  
chimique

Thèse dirigée par Pr. Vincent Gloaguen, Pr. Vincent Chaleix, Dr. Nicolas Villandier.

JURY :

Président du jury

M. Daniel Montplaisir, Professeur, CRML, Université du Québec à Trois-Rivières

Rapporteurs

M. Stéphane Grelier, Professeur, LCPO, Université de Bordeaux

M. Nicolas Joly, Professeur, IUT de Béthune, Université d'Artois

Examineurs

M. Vincent Gloaguen, Professeur, LCSN, Université de Limoges

M. Vincent Chaleix, Professeur, LCSN, Université de Limoges

M. Nicolas Villandier, Docteur, LCSN, Université de Limoges

Invité

M. Loïc Jauberty, Docteur, Responsable R&D, Société Pe@rl





## Remerciements

---

Il me serait très difficile de remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à ce travail de thèse, car vous avez été, pendant ces trois ans, nombreux à m'apporter votre aide, vos conseils, et même souvent votre amitié.

Mes premiers remerciements vont tout d'abord aux professeurs Daniel Montplaisir, Stéphane Grelier et Nicolas Joly qui me font l'honneur d'examiner et de juger ce mémoire.

Je remercie ensuite les professeurs Vincent Gloaguen et Vincent Chaleix pour avoir dirigé et codirigé respectivement cette thèse. J'ai su apprécier votre aide et vos conseils précieux lors de la rédaction de ce manuscrit et l'élaboration des diverses présentations orales de mon travail.

À Nicolas Villandier, un grand merci pour avoir fait partie du duo que nous avons formé pendant ces trois ans. Alors que tu venais d'être nommé à ton poste, avec toute la charge de travail que cela implique, tu as su codiriger et encadrer cette thèse avec une énergie et une régularité dans le temps qui forcent mon respect et mon admiration. Merci pour ta disponibilité, tes idées, ta présence à mes côtés au quotidien. J'ai su apprécier, lors de la rédaction de ce document, ton souci du détail qui a grandement contribué à en améliorer la qualité, même lorsque celui-ci allait contre mon envie d'aller à l'essentiel ☺. Merci pour ces soirées et weekends que tu as passés à corriger, réfléchir, planifier et élaborer autour de mon travail, pour m'avoir accompagné en congrès et plus généralement pour ta bienveillance à mon égard.

À Évelyne, les choses n'étaient pas prévu de cette façon sur le papier et pourtant ! Pendant ces presque deux années que tu as passées au laboratoire, tu as su, au quotidien, me faire profiter de ton expérience en me conseillant et en m'éclairant sur le métier de chercheur. Ton soutien scientifique et ton encadrement sur plusieurs points de mon travail ont permis d'enrichir ce projet en y apportant plusieurs techniques que je ne maîtrisais pas jusqu'alors. Merci donc à toi d'avoir, aux côtés de Nicolas, participé pleinement à mon épanouissement au laboratoire. Et encore pardon de m'être initié, sans le vouloir, et sans être présent physiquement, dans vos conversations, en famille, le soir et les weekends ☺.

À Loïc et à Cédric, merci d'avoir été présents lorsque que j'avais besoin de vous. J'ai eu cette double chance de profiter de vos expériences alors que vous occupiez, il n'y a pas si longtemps que cela, la même place que la mienne, et sur un sujet très proche du mien. Vous m'avez aidé à mater cet indomptable spectromètre d'adsorption atomique et je vous en suis très reconnaissant. Loïc, j'ai apprécié, entre autres choses, d'avoir participé avec toi à l'encadrement de Ruobing et de Karine et te remercie de m'avoir laissé cette opportunité.

À Karine, un grand merci pour le travail que tu as accompli pendant ces six mois. Encadrer ton travail a été pour moi un réel plaisir et une aide précieuse pour l'aboutissement de cette thèse.

À Amandine, cette mangeuse invétérée d'amandes et de gâteaux. Malgré le rôle central qu'a joué la nourriture pendant notre aventure rédactionnelle, et mes tentatives de corruption, à grand renfort de beurre, de sucre, et de fruits secs, j'ai échoué à te faire prendre ces kilos inespérés et je t'en félicite. Moi non plus je n'oublierai pas ces moments magiques, à s'arracher les cheveux sur ce qu'il y avait à ajouter (surtout moi) ou à retirer (surtout toi) de nos manuscrits respectifs. Ces nocturnes au clair de lune par la fenêtre, en plein hiver, avec une température tropicale à l'intérieur, et bien sûr, cette abondance de nourriture, biologique toujours, et de thé, biologique encore. Merci de m'avoir donné un peu de ta thèse en me permettant de participer à ces grands moments de réflexion « phytoremédiation » et enfin, d'avoir participé avec moi et de m'avoir soutenu pendant ma bataille « spectro-atomique ». À Gaëlle, merci d'avoir été là pendant cette dernière année en céramique. Ton énergie et ta passion au travail ont été une véritable source d'inspiration et de motivation pour moi. Ton humour, ta gentillesse et ton humeur toujours au beau fixe vont indiscutablement me manquer. À Christelle, ma première fan ☺, merci pour ton amitié, ton aide et réconfort dans les moments difficiles. Merci pour m'avoir fait profiter de ton réseau au sein de l'Université (mais pas que !) et rendu tous ces petits services logistiques pendant ces trois ans. Merci à vous trois, pour ces moments de franche rigolade et de potinage. Et comme on dit : « Guppy team forever ! ».

Merci enfin à Florent, Rachida, Pitou, Ruobing, Frédérique, Mohammad I., Mohammad M., Salim, Catherine, Mac Arthur, Shiong et tous les autres pour votre bonne humeur, votre soutien, vos sourires le matin en arrivant au labo et ces moments de joie tout au long de ces trois années.

J'ai encore bien présent à l'esprit ce soir de décembre 2012 où j'ai débarqué à Limoges en train, avec ma valise, dans une ville que je ne connaissais pas encore. Que de choses se sont passées depuis ! Voilà une belle histoire qui se termine, merci à tous ceux qui y ont participé.

## Table des matières

---

Introduction générale.....	1
Partie I : État de l'art.....	5
<b>Chapitre 1 : La biosorption .....</b>	<b>5</b>
1. Mécanismes .....	5
1.1. Définitions des termes rencontrés dans la littérature .....	6
1.1.1. Absorption.....	6
1.1.2. Adsorption.....	6
1.1.3. Physisorption .....	6
1.1.4. Interactions électrostatiques : échange d'ions et forces de van der Waals ....	7
1.1.5. Chimisorption .....	7
1.1.6. Complexation et coordination .....	8
1.1.7. Chélation.....	8
1.1.8. (Micro)précipitation de surface .....	9
1.2. Classifications dans la littérature .....	9
1.3. Synthèse des classifications des mécanismes de sorption .....	11
2. L'élément sorbé.....	13
3. Le biosorbant .....	13
4. Paramètres influençant la biosorption.....	14
5. Modélisation .....	14
5.1. L'isotherme d'adsorption .....	15
5.2. Modèle de Langmuir .....	16
5.3. Une première approche de la simulation : le logiciel CHESS .....	18
5.4. OPTIPUR : simulation des équilibres dans une solution en colonne .....	19
5.4.1. Principe du logiciel .....	19
5.4.2. Le modèle de Nernst et le coefficient de transfert de masse .....	19
5.4.3. Les options du logiciel OPTIPUR .....	21
a. L'option équilibre d'OPTIPUR : le couplage chimie-transport.....	22
b. L'option coefficient de transfert de masse .....	22
c. L'option Nernst-Planck.....	23
<b>Chapitre 2 : Le césium.....</b>	<b>24</b>
1. Historique et utilisations.....	24
2. Propriétés physico-chimiques.....	24
3. Origine des pollutions en césium.....	25
4. Concentration dans l'eau : normes et références.....	28
5. Comportement du césium dans l'environnement .....	28
5.1. Végétaux .....	28
5.2. Dans l'horizon organique du sol.....	28
5.3. Dans les terres arables et l'horizon illuvial du sol .....	29
5.4. Dans l'eau douce .....	29



6. Effet du césium sur la santé humaine.....	29
6.1. Toxicité .....	29
6.2. Symptômes.....	30
6.3. Traitements.....	30
7. Technique de dosage du césium.....	31
8. Techniques de traitement des eaux contaminées en césium.....	32
8.1. Extraction par solvant.....	32
8.2. Osmose inverse .....	32
8.3. Coagulation.....	33
8.4. Filtration sur sable.....	33
8.5. Électrodialyse .....	33
8.6. Adsorption.....	33
9. Biosorption du césium sur des matériaux lignocellulosiques ou polysaccharidiques..	34
9.1. Biosorbant brutes.....	34
9.2. Modifications chimiques des biosorbant pour l'adsorption du césium.....	36
9.3. Test de biosorption du césium en colonne .....	39
<b>Chapitre 3 : L'arsenic .....</b>	<b>40</b>
1. Historique et utilisations par l'Homme.....	40
2. Propriétés physico-chimiques.....	40
3. Origine et comportement de l'arsenic dans l'environnement.....	41
3.1. Origine anthropique .....	41
3.2. Origine naturelle.....	42
3.2.1. Dans les sols.....	42
3.2.2. Dans l'atmosphère .....	43
3.2.3. Dans l'eau .....	43
4. Effet de l'arsenic chez les organismes vivants.....	45
4.1. Chez les végétaux .....	45
4.2. Toxicité pour l'Homme .....	46
5. Localisation de l'arsenic dans le monde et situation en Inde et au Bangladesh .....	48
6. Concentrations dans l'eau : normes et références.....	49
7. Techniques de dosage de l'arsenic .....	50
7.1. Spectrométries d'absorption atomique (AAS) et de fluorescence atomique (AFS) couplées avec la génération d'hydruure (HG).....	50
7.2. Spectrométrie à plasma à couplage inductif.....	52
7.3. Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF).....	53
7.4. Spectrométrie d'absorption atomique avec four en graphite (GFAAS) .....	53
7.5. Méthode voltampérométrique : la polarographie .....	53
7.6. Tests colorimétriques.....	54
7.6.1. Tests basés sur la méthode de Gutzeit .....	54
7.6.2. Tests basés sur l'utilisation du bleu de molybdène.....	55
7.7. Technique de biologie moléculaire .....	55
8. Techniques de traitement des eaux contaminées en arsenic.....	56



8.1. L'oxydation.....	56
8.2. Coagulation-floculation.....	57
8.3. Précipitation.....	57
8.4. Filtration.....	57
8.5. Adsorption de l'arsenic.....	58
9. Biosorption de l'arsenic.....	59
9.1. Biosorption de l'arsenic sur des matériaux lignocellulosiques non-modifiés.....	59
9.2. Modification chimique des biosorbants lignocellulosiques pour l'adsorption de l'arsenic.....	63
<b>Chapitre 4 : L'écorce.....</b>	<b>67</b>
1. Structure anatomique et croissance.....	67
2. Composition chimique.....	68
2.1. Les polysaccharides.....	69
2.1.1. La cellulose.....	69
2.2. Les hémicelluloses.....	71
2.3. Les pectines.....	73
2.4. Les lignines.....	76
2.5. Les composés extractibles.....	80
2.5.1. Les tanins.....	81
2.5.2. Autres composés organiques.....	82
3. Utilisations et valorisation de l'écorce dans l'industrie.....	82
Partie II : Résultats et discussions.....	84
<b>Chapitre 1 : Caractérisation de l'écorce brute.....</b>	<b>84</b>
1.1. Provenance et prétraitement des écorces brutes.....	84
2. Composition chimique et caractérisation fonctionnelle de l'écorce Ecrute.....	84
2.1. Composition chimique de l'écorce Ecrute.....	84
2.2. Analyse de l'écorce Ecrute par spectroscopie infrarouge (IR).....	84
.....	87
2.3. Dosage de l'acidité de l'écorce Ecrute.....	88
2.3.1. Description de la méthode de dosage.....	88
2.3.2. Résultat du dosage.....	90
3. Analyse structurale de l'écorce Ecrute.....	90
<b>Chapitre 2 : Tests de biosorption du césium par des écorces brutes et modifiées...92</b>	
1. Biosorption du césium sur les écorces brutes.....	92
1.1. Étude préliminaire.....	92
1.2. Établissement de l'isotherme d'adsorption des ions césium.....	94
2. Stratégie de modification des écorces utilisée pour l'adsorption du césium.....	96
3. Écorces oxydées.....	98
3.1. Oxydation des écorces par le radical TEMPO.....	98
3.2. Oxydation par la réaction de Fenton.....	99
3.3. Caractérisations des écorces oxydées.....	102
3.3.1. Spectroscopie infrarouge.....	102





3.3.2. Dosage de l'acidité.....	103
3.4. Adsorption en bains agités.....	104
4. Imprégnation de l'écorce .....	106
4.1. Caractérisation des écorces imprégnées .....	107
4.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	107
4.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge .....	108
4.2.2. Dosage du nickel et du fer dans les écorces .....	109
4.2.3. Microscopie électronique et analyse de la surface spécifique (BET) .....	110
4.3. Adsorptions en bains agités .....	114
4.4. Stabilité du biosorbant EcNiHCF/TEMPO .....	116
4.4.1. Contrôle de l'innocuité du biosorbant .....	116
4.5. Méthodes de dosages du nickel, fer et cyanure .....	116
4.6. Quantités d'ions nickel, fer et cyanure rejetées .....	118
4.7. Étude du pH sur la biosorption du césium par l'écorce EcNiHCF/TEMPO.....	118
5. Tests de biosorption du césium en colonne.....	120
5.1. Adsorption en colonne du césium sur les écorces Ecbrute .....	120
5.2. Avantages et mise en œuvre du Biosorb .....	123
5.3. Tests préliminaires à l'utilisation du Biosorb en colonne.....	124
5.3.1. Étude cinétique de l'adsorption du césium sur le Biosorb.....	124
5.3.2. Établissement de l'isotherme d'adsorption du césium sur le Biosorb.....	125
5.4. Adsorption en colonne du césium sur le Biosorb.....	126
5.5. Étude de référence (Exp <sub>1</sub> <sup>Biosorb</sup> ) .....	126
5.5.1. Effet de la masse de Biosorb sur la biosorption du césium (Exp <sub>2</sub> <sup>Biosorb</sup> ).....	127
5.5.2. Effet de la concentration initiale en césium sur la biosorption.....	128
5.5.3. Vérification de la capacité d'adsorption par minéralisation du Biosorb.....	130
5.5.4. Discussion de l'évolution de la capacité d'adsorption maximale lors des variations des paramètres d'adsorption.....	131
5.5.5. Adsorption en colonne sur le Biosorb d'un compétiteur du césium : le sodium	
132	
a. Courbe de percée du sodium et capacité d'adsorption du Biosorb.....	132
b. Adsorption d'un mélange de césium et de sodium sur le Biosorb.....	133
6. Simulation de l'adsorption en colonne des éléments sur les biosorbants.....	135
6.1. Utilisation du logiciel OPTIPUR pour la simulation de l'adsorption en colonne .	135
6.2. Simulation de l'adsorption du césium et du sodium.....	139
<b>Chapitre 3 : Tests de biosorption de l'arsenic par des écorces brutes et modifiées</b>	
.....	<b>143</b>
1. Biosorption de l'arsenic sur les écorces Ecbrute.....	143
1.1. Détermination des paramètres utilisés pour la biosorption en bain agité .....	143
1.2. Capacités maximales d'adsorption et affinités de l'écorce Ecbrute pour l'arsenic en fonction du pH.....	145
2. Stratégie de modification des écorces utilisée pour l'adsorption de l'arsenic .....	146



3. Oxydation périodique des écorces Ecbrute .....	149
3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge de l'écorce EcNaIO <sub>4</sub> .....	149
3.2. Évaluation du nombre de fonctions aldéhyde formées sur l'écorce EcNaIO <sub>4</sub> .....	150
4. Synthèse des écorces EcPEI .....	151
4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des écorces EcPEI .....	152
4.2. Analyse élémentaire des écorces EcPEI.....	153
4.3. Dosage des amines primaires de l'écorce EcPEI .....	153
5. Introduction de charges positives sur l'écorce .....	154
5.1. Perméthylation des écorces EcPEI .....	154
5.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des écorces EcPEICH <sub>3</sub> .....	154
5.1.2. Analyse élémentaire des écorces EcPEICH <sub>3</sub> .....	155
5.1.3. Dosage des amines primaires de l'écorce EcPEICH <sub>3</sub> .....	155
5.2. Greffage de la bétaine sur les écorces Ecbrutes.....	156
a. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des écorces Ecbétaine .....	156
b. Analyse élémentaire des écorces Ecbétaine .....	157
6. Introduction de fonctions thiol dans l'écorce .....	157
6.1. Préparation des écorces EcPEISH1 et EcPEISH2 .....	157
6.1.1. Préparation des écorces EcPEISH1 .....	158
6.1.2. Préparation des écorces EcPEISH2.....	158
a. Synthèse du composé PEISH2.....	158
b. Préparation de l'écorce EcPEISH2 .....	160
6.1.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du produit PEISH2 et des écorces EcPEISH1 et EcPEISH2.....	161
6.1.4. Analyses élémentaires des écorces EcPEISH1 et EcPEISH2.....	162
6.2. Préparation des écorces EclipoSH.....	162
6.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des écorces EclipoSH.....	163
6.2.2. Analyse élémentaire des écorces EclipoSH .....	164
6.3. Dosage des groupements thiol des écorces.....	165
7. Test des écorces modifiées pour la biosorption de l'arsenic.....	167
7.1. Test des écorces EcPEICH <sub>3</sub> et Ecbétaine.....	167
7.2. Test des écorces EcPEISH1, EcPEISH2 et EclipoSH.....	169
Partie III : Conclusion et perspectives.....	172
Partie IV : Matériels et méthodes.....	177
1. Matériels .....	177
1.1. Les écorces .....	177
1.2. Réactifs et solvants.....	177
2. Modifications chimique des écorces .....	178
2.1. Modifications pour la biosorption de l'arsenic.....	179
2.1.1. Préparation des écorces EcNaIO <sub>4</sub> .....	179
2.1.2. Préparation des écorces EcPEI.....	180
2.1.3. Préparation des écorces EcPEISH1 .....	181



2.1.4. Préparation des écorces EcLipoSH.....	182
a. Fonctionnalisation des écorces par l'acide lipoïque .....	182
b. Ouverture des ponts dissulfures .....	182
2.1.5. Préparation des écorces EcPEISH <sub>2</sub> .....	183
a. Préparation du produit PEISH <sub>2</sub> .....	183
b. Greffage de PEISH <sub>2</sub> sur l'écorce NaIO <sub>4</sub> .....	184
2.1.6. Préparation des écorces EcPEICH <sub>3</sub> .....	185
2.1.7. Préparation des écorces Ecbétaïne.....	186
2.2. Modifications pour la biosorption du césium.....	186
2.2.1. Préparation des écorces EcH <sup>+</sup> .....	186
2.2.2. Préparation des écorces EcNiHCF .....	187
2.2.3. Préparation des écorces EcFenton .....	187
2.2.4. Préparation des écorces EcTEMPO.....	188
2.2.5. Préparation des écorces EcNiHCF/TEMPO .....	188
3. Méthodes analytiques .....	188
3.1. Minéralisation des écorces pour le dosage du nickel et du fer.....	188
3.2. Minéralisation du Biosorb.....	189
3.3. Dosage des ions en solution par spectrométrie d'absorption atomique .....	190
3.4. Dosage des cyanures en solution .....	190
3.5. Dosage des thiols sur les écorces.....	191
3.6. Méthode de Kaiser pour le dosage des amines primaires de l'écorce.....	192
3.7. Dosage de la teneur en acide sur les écorces brutes et oxydées.....	193
3.8. Dosage des fonctions aldéhyde .....	194
3.9. Chromatographie sur couche mince : suivi de la thiolation de la PEI libre .....	195
3.10. Cristallographie par diffraction des rayons X .....	195
3.11. Analyse spectrale des écorces par spectrométrie infrarouge .....	196
3.12. Microscopie électronique à balayage .....	196
3.13. Analyse de la surface spécifique selon la théorie BET .....	196
3.14. Analyses élémentaires .....	197
4. Biosorption du césium et de l'arsenic sur les différents biosorbants .....	197
4.1. Études cinétiques de l'adsorption du césium et l'arsenic sur les écorces brutes .....	197
4.2. Études cinétiques sur le Biosorb .....	198
4.3. Étude du pH sur la biosorption du césium par les écorces NiHCF/TEMPO .....	198
4.4. Isotherme d'adsorption des différents biosorbants .....	199
4.5. Biosorption du césium et du sodium sur les écorces en colonne .....	200
4.5.1. Biosorption du césium sur les écorces Ecbrute .....	200
4.5.2. Biosorption du césium et de l'arsenic sur le Biosorb.....	200
4.5.3. Adsorption du sodium sur le Biosorb .....	200
4.5.4. Adsorption d'un mélange de césium et de sodium sur le Biosorb.....	201



5. Simulations de l'adsorption en colonne .....	201
Annexe .....	219
Annexe 1. Analyses élémentaires des écorces et produits synthétisés.....	219





## Table des illustrations

Figure 1 : Classification des mécanismes de sorption/biosorption selon a) Gadd (2009) ; Vijayaraghavan et Balasubramanian (2015), b) Kotrba <i>et al.</i> (2011), c) Srivastava et Goyal (2010), d) Michalak <i>et al.</i> 2013) .....	10
Figure 2 : Classification des mécanismes de sorption adaptée de Robalds <i>et al.</i> (2015) .....	12
Figure 3 : Classification des isothermes d'adsorption d'après (Astier, 2010). .....	15
Figure 4 : Exemple d'isotherme d'adsorption de Langmuir (à gauche) et sa linéarisation (à droite).....	17
Figure 5 : Représentation schématique d'une résine échangeuse d'ions avec les lignes de courant (en bleu) qui passent entre les billes de résine (en orange) et leur film de Nernst (en jaune). D'après (Mabrouk, 2012). .....	20
Figure 6 : Représentation schématique des trois zones de transport, la phase aqueuse externe (en bleu), le film de Nernst (en jaune) et la phase résine (en orange). D'après Mabrouk (2012). .....	20
Figure 7 : Représentation schématique du flux d'espèces ( $J_i$ ) dans le film de Nernst caractérisé par un coefficient de transfert de masse ( $k_f$ ) et une différence de concentration ( $\Delta C_i$ ). D'après (Mabrouk, 2012). .....	21
Figure 8 : Diagramme de spéciation de l'arsenic. Les formes en caractères bleus correspondent à l'As(III) alors que les formes en caractères rouges correspondent à l'As(V). Le cadre gris correspond aux potentiels d'oxydoréduction et aux pH rencontrés dans les eaux de surface (Pallier, 2008). .....	44
Figure 9 : Carte des régions atteintes par la pollution en arsenic et nombre de personnes soumises à une exposition chronique (Garellick et Jones, 2008) . .....	48
Figure 10 : Réaction de transformation de l'arsenic inorganique en hydruure volatil d'après Mendham (2005). .....	51
Figure 11 : Réactions de transformation de l'arsenic en arsine puis en halogénure mixte d'arsenic et de mercure au cours de la méthode de Gutzeit d'après Das <i>et al.</i> (2014). .....	54
Figure 12 : Mécanisme d'adsorption de l'arsenic sur les fonctions thiol du biosorbant d'après Gupta <i>et al.</i> (2015). .....	64
Figure 13 : Réactions entraînant la complexation de l'arsenic sur les hydroxydes de fer d'après Wang et Reardon (2001). .....	64
Figure 14 : Schéma simplifié d'une coupe transversale d'un tronc de conifère. D'après Nabors (2008). .....	67
Figure 15 : Motif de base de la cellulose. ....	69
Figure 16 : Structure et liaisons hydrogène inter- (en pointillés noirs) et intra-moléculaire (en pointillés rouges) de la cellulose de type I d'après (Festucci-Buselli <i>et al.</i> , 2007). .....	70
Figure 17 : Oses simples composant les hémicelluloses (Lekounougou, 2008).....	71



Figure 18 : Structure chimique partielle des principales hémicelluloses dans les écorces (Sjöström, 1993). Gal : galactose, Ara : arabinose, Xyl : xylose, Glc : glucose, Man : mannose, GlcA : acide glucuronique. ....	72
Figure 19 : Structure des trois principaux monomères de la lignine et des trois unités polymériques correspondantes (Montanari, 2015).....	77
Figure 20 : Structure hypothétique de la lignine d'après (Barta <i>et al.</i> , 2010).....	78
Figure 21 : Mécanisme de formation des liaisons $\beta$ -O-4, liaisons majoritaires entre les monolignols de la lignine. D'après (Montanari, 2015). ....	79
Figure 22 : Les différentes liaisons impliquées dans les complexes lignines-hémicelluloses d'après (Lekounoungou, 2008).....	80
Figure 23 : Exemple de structure de tanins catéchiques (a) et de gallotanins (b). D'après (Astier, 2010).....	81
Figure 24 : Spectre infrarouge des écorces Ecbrute.....	85
Figure 25 : Courbe de titration obtenue lors du dosage de l'acidité des écorces Ecbrute. ....	88
Figure 26 : Bilan de réaction lors de la première phase du titrage de l'acidité de l'écorce par la soude. La conductivité diminue car $\lambda\text{H}_3\text{O}^+ \gg \lambda\text{Na}^+$ . ....	89
Figure 27 : Bilan de réaction lors de la seconde phase du titrage de l'acidité de l'écorce par la soude. La conductivité est stable, car aucune espèce conductrice ne disparaît ou n'apparaît en solution. ....	89
Figure 28 : Spectre DRX des écorces Ecbrute. ....	91
Figure 29 : Étude cinétique de l'adsorption des ions césium par les écorces Ecbrute. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ; $[\text{Cs}^+]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 5,6.....	93
Figure 30 : Proportion des ions césium adsorbés sur l'écorce Ecbrute en fonction de la concentration initiale. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ; temps de contact = 2 h ; pH = 5,6.....	95
Figure 31 : Isotherme d'adsorption des ions césium sur les écorces Ecbrute. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ; $[\text{Cs}^+]_0 = 0 - 700 \text{ mg L}^{-1}$ ; temps de contact = 2 h ; pH = 5,6. ....	96
Figure 32 : Stratégie de modification des écorces pour augmenter la capacité d'adsorption des écorces vis-à-vis des ions césium.....	97
Figure 33 : Réaction de synthèse des écorces EcTEMPO. ....	98
Figure 34 : Schéma simplifié du mécanisme de l'oxydation de l'Ecbrute par le radical TEMPO, d'après da Silva Perez <i>et al.</i> (2003). ....	99
Figure 35 : Réaction de synthèse des écorces EcFenton.....	100
Figure 36 : Schéma adapté du mécanisme réactionnel de l'oxydation d'un cycle aromatique dans les conditions de Fenton (Neyens et Baeyens, 2003 ; Zeng <i>et al.</i> , 2015).....	101
Figure 37 : Spectres infrarouges des écorces Ecbrute, EcTEMPO et EcFenton. Le cadre gris indique les bandes caractéristiques des fonctions C=O ( $1736 \text{ cm}^{-1}$ ).....	103



Figure 38 : Isothermes d'adsorption des ions césium par les écorces Ecb brute, EcFenton et EcTEMPO. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ; [Cs <sup>+</sup> ] = 0 – 700 mg L <sup>-1</sup> ; pH 5,6 ; temps de contact = 2 h. ....	104
Figure 39 : Stratégie de synthèse des écorces imprégnées par le NiHCF. ....	106
Figure 40 : Structure cubique du NiHCF d'après (Parab et Sudersanan, 2010). ....	107
Figure 41 : Spectres DRX du cristal NiHCF et des écorces Ecb brute, EcNiHCF et EcNiHC/TEMPO. Les rectangles gris indiquent les positions des pics caractéristiques du cristal de NiHCF. ....	108
Figure 42 : Spectres infrarouges des écorces Ecb brute, EcNiHCF, EcTEMPO et EcNiHCF/TEMPO. Le cadre gris indique les bandes caractéristiques des liaisons C≡N (2110 cm <sup>-1</sup> ). ....	109
Figure 43 : Spectre EDS enregistré sur un point de l'écorce EcNiHCF/TEMPO (a) et photos MEB obtenues lors de l'observation des écorces Ecb brute (b), EcTEMPO (c), EcNiHCF (d), EcNiHCF/TEMPO (e). Des particules de NiHCF sont indiquées de façon non exhaustive par des flèches. Leur identification a été possible grâce à différentes analyses EDS. ....	112
Figure 44 : Schéma descriptif des effets de l'oxydation TEMPO sur la surface des écorces. ....	113
Figure 45 : Isothermes d'adsorption des ions césium par les écorces Ecb brute, EcNiHCF, EcTEMPO et EcNiHCF/TEMPO. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ; [Cs <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> = 0 – 700 mg L <sup>-1</sup> ; pH = 5,6 ; temps de contact = 2 h. ....	114
Figure 46 : Réaction entre l'argent et la 5-(4-diméthylaminobenzylidène) rhodanine d'après Yavuz <i>et al.</i> (2013). ....	117
Figure 47 : Courbe d'étalonnage utilisée pour le dosage des ions cyanure en solution. ....	117
Figure 48 : Capacité d'adsorption de l'écorce EcNiHCF/TEMPO en fonction du pH. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ; [Cs <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> = 200 mg L <sup>-1</sup> ; pH = 4 – 10 ; temps de contact = 2 h. ....	120
Figure 49 : Courbe de percée du césium pour l'expérience Exp1 <sub>Ecb brute</sub> . Conditions opératoires : T = 25°C ; m <sub>Ecb brute</sub> = 0,2 g ; [Cs <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> = 700 mg L <sup>-1</sup> ; débit = 0,13 mL min <sup>-1</sup> ; pH = 5,6. ....	121
Figure 50 : Courbes de percée du césium. Exp1 <sub>Ecb brute</sub> réalisée avec m <sub>Ecb brute</sub> = 0,2 g (en orange) et Exp2 <sub>Ecb brute</sub> réalisée avec m <sub>Ecb brute</sub> = 0,4 g (en vert). Conditions opératoires : T = 25 °C ; 200 mg de Biosorb ; [Cs <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> = 700 mg L <sup>-1</sup> ; débit = 0,13 mL min <sup>-1</sup> ; pH = 5,6. ....	122
Figure 51 : Biosorb découpé sous forme de disques pour réaliser les expériences en colonne. ....	124
Figure 52 : Étude de la cinétique d'adsorption du césium par le Biosorb. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 200 mg de Biosorb ; V = 50 mL ; [Cs <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> = 200 mg L <sup>-1</sup> ; pH = 5,6...	125
Figure 53 : Isotherme d'adsorption du césium sur le Biosorb selon le modèle de Langmuir. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 200 mg de Biosorb ; V = 50 mL ; pH = 5,6.....	126
Figure 54 : Courbe de percée du césium pour l'expérience Exp1 <sub>Biosorb</sub> . Conditions opératoires : T = 25 C ; 5,13 g de Biosorb ; [Cs <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> = 350 mg L <sup>-1</sup> ; débit = 1 mL min <sup>-1</sup> ; pH = 5,6. ....	127





Figure 55 : Courbes de percée du césium des expériences Exp1 <sub>Biosorb</sub> réalisée avec $m_{\text{Biosorb}} = 5,13$ g (en orange) et Exp2 <sub>Biosorb</sub> réalisée avec $m_{\text{Biosorb}} = 10,23$ g (en marron). Conditions opératoires : $T = 25$ °C ; $[\text{Cs}^+]_0 = 350$ mg L <sup>-1</sup> ; débit = 1 mL min <sup>-1</sup> ; pH = 5,6. ....	128
Figure 56 : Courbes de percée du césium. Exp1 <sub>Biosorb</sub> réalisée avec $[\text{Cs}^+]_0 = 350$ mg L <sup>-1</sup> (en orange) et Exp3 <sub>Biosorb</sub> réalisée avec $[\text{Cs}^+]_0 = 700$ mg L <sup>-1</sup> (en bleu). Conditions opératoires : $T = 25$ °C ; 5,13 g (Exp1 <sub>Biosorb</sub> ) et 5,16 g (Exp3 <sub>Biosorb</sub> ) de Biosorb ; débit = 1 mL min <sup>-1</sup> , pH = 5,6. ....	129
Figure 57 : Courbes de percée du césium. Exp1 <sub>Biosorb</sub> réalisée avec $[\text{Cs}^+]_0 = 350$ mg L <sup>-1</sup> (en orange) et Exp4 <sub>Biosorb</sub> réalisée avec $[\text{Cs}^+]_0 = 50$ mg L <sup>-1</sup> (en rouge). Conditions opératoires : $T = 25$ °C ; 5,13 g (Exp1 <sub>Biosorb</sub> ) et 5,22 g (Exp4 <sub>Biosorb</sub> ) de Biosorb ; débit = 1 mL min <sup>-1</sup> , pH = 5,6. ....	130
Figure 58 : Courbe de percée du sodium. Conditions opératoires : $T = 25$ °C ; 5,28 g de Biosorb ; $[\text{Na}^+]_0 = 3,76 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ; débit = 1 mL min <sup>-1</sup> ; pH = 5,6. ....	133
Figure 59 : Courbe de percée du césium (en gris) et du sodium (en vert). Conditions opératoires : $T = 25$ °C ; 5,30 g de Biosorb ; $[\text{Cs}^+]_0$ et $[\text{Na}^+]_0 = 3,76 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ; débit = 1 mL min <sup>-1</sup> ; pH = 5,6. ....	134
Figure 60 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR représentant les onglets (« Geometry », « Chemistry », « Plots » et « Database »), les objets (« Column », « Inlet », « Pipe », « Tank » et « Valve ») et le schéma du circuit d'épuration (à droite) pour modéliser les expériences en colonne. ....	136
Figure 61 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant, dans l'onglet « Database », l'espèce césium avec les paramètres le définissant (masse molaire, rayon atomique, etc.). ....	137
Figure 62 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant, dans l'onglet « Database », les sites de surface qui permettent de définir la réaction d'échange du proton par du césium (sous la forme d'un tableau). ....	137
Figure 63 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant, dans l'onglet « Geometry », la partie « System properties », qui permet de déterminer la durée totale de l'expérience (tf) et le nombre d'échantillons (sample). ....	138
Figure 64 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant, dans l'onglet « Geometry », l'« Inlet Editor », qui permet de visualiser les caractéristiques de l'alimentation (débit, unité chimique). ....	138
Figure 65 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant, dans l'onglet « Geometry », le « Column Editor » qui permet de visualiser les caractéristiques géométriques de la colonne, les caractéristiques hydrodynamiques du transport et le modèle cinétique (dans ce cas : option Nernst-Planck) pour modéliser une expérience en colonne. ....	139
Figure 66 : Courbes de percée du césium (en vert) lors de l'expérience Exp2 <sub>Ecrute</sub> accompagnée de la simulation obtenue grâce au logiciel OPTIPUR. ....	141
Figure 67 : Courbe de percée du césium (en bleu) obtenue lors de l'expérience Exp3 <sub>Biosorb</sub> accompagnée de la simulation obtenue grâce au logiciel OPTIPUR (en noir). ....	141



Figure 68 : Courbe de percée du sodium (en rose) obtenue lors de l'expérience Exp5 <sub>Biosorb</sub> accompagnée de la simulation obtenue grâce au logiciel OPTIPUR (en noir). .....	142
Figure 69 : Étude cinétique de l'adsorption de l'As(V) à pH 4 par les écorces Ecbrute. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ; [As(V)] <sub>0</sub> = 700 mg L <sup>-1</sup> . .....	144
Figure 70 : Étude cinétique de l'adsorption de l'As(III) à pH 10 par les écorces Ecbrute. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ; [As(III)] <sub>0</sub> = 700 mg L <sup>-1</sup> . .....	144
Figure 71 : Stratégie de modifications des écorces pour l'adsorption de l'arsenic. ■ Modifications visant à intégrer des ammoniums quaternaires dans l'écorce. ■ Modifications visant à ajouter des fonctions thiol libre sur l'écorce. ....	147
Figure 72 : Schéma général de la formation des écorces EcNaIO <sub>4</sub> . .....	149
Figure 73 : Spectres infrarouges des écorces Ecbrute et EcNaIO <sub>4</sub> . Le cadre gris indique les bandes caractéristiques des fonctions C=O (1736 cm <sup>-1</sup> ).....	150
Figure 74 : Réaction ayant lieu au cours du dosage des fonctions aldéhyde d'après Guthrie (1961).....	151
Figure 75 : Amination réductrice de l'écorce EcNaIO <sub>4</sub> . La totalité ou une partie des fonctions aldéhyde peuvent réagir pendant la réaction. ....	151
Figure 76 : Spectre infrarouge des écorces EcNaIO <sub>4</sub> et EcPEI.....	153
Figure 77 : Schéma réactionnel global du dosage de Kaiser d'après Poli <i>et al.</i> (2014).....	154
Figure 78 : Schéma réactionnel général de la perméthylation des écorces EcPEI.....	154
Figure 79 : Spectres infrarouges des écorces EcPEI et EcPEICH <sub>3</sub> .....	155
Figure 80 : Schéma réactionnel général de l'addition de la bêtaïne sur l'écorce Ecbrute. ....	156
Figure 81 : Spectres infrarouges des écorces Ecbrute et Ecbétaïne. Les cadres gris mettent en évidence, pour les deux spectres, la bande C=O et la bande OH situées à 1738 cm <sup>-1</sup> et à 3314 cm <sup>-1</sup> respectivement. ....	157
Figure 82 : Schéma du squelette des écorces EcPEISH1 et EcPEISH2.....	158
Figure 83 : Schéma réactionnel général de la formation des écorces EcPEISH1. L'addition de la thiolactone peut avoir lieu sur la totalité ou une partie des amines primaires de l'écorce EcPEI. ....	158
Figure 84 : Schéma réactionnel général de la formation du produit PEISH2. Toutes les fonctions amines primaire de la PEI sont susceptibles de réagir avec la NAHT, mais leur substitution est partielle. ....	159
Figure 85 : Spectres infrarouges de la PEI, de la PEISH2 et de la NAHT. ....	159
Figure 86 : Schéma réactionnel général de la formation des écorces EcPEISH2. La totalité ou une partie des fonctions aldéhyde peuvent réagir pendant la réaction.....	160
Figure 87 : Spectres infrarouges des écorces EcPEI, EcPEISH1, EcPEISH2 et EcNaIO <sub>4</sub> . Le cadre gris met en évidence la bande située à 1616 cm <sup>-1</sup> . ....	162
Figure 88 : Schéma général de synthèse des écorces EclipoSH. ....	163



Figure 89 : Spectres infrarouges des écorces Ecbrute et EclipoSH avant et après réduction par $\text{NaBH}_4$ . Le cadre gris met en évidence la bande située à $1738 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de l'élongation des liaisons $\text{C}=\text{O}$ .	164
Figure 90 : Réaction de l'acide 5,5'-dithiobis-(2-nitrobenzoïque) avec les groupements thiol.	165
Figure 91 : Régression linéaire de l'étalonnage obtenu lors du dosage des groupements thiol de la cystéine par le DTNB.	166
Figure 92 : Isothermes d'adsorption de l'As(V) par les écorces Ecbrute, Ecbétaïne et EcPEICH <sub>3</sub> . Conditions opératoires : $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 100 mg d'écorce ; $V = 50 \text{ mL}$ ; $\text{pH} = 7$ ; temps de contact = 2 h ; $[\text{As(V)}] = 0\text{-}700 \text{ mg L}^{-1}$ .	169
Figure 93 : Isothermes d'adsorption de l'As(III) par les écorces Ecbrute, EcPEISH1, EcPEISH2 et EclipoSH. Conditions opératoires : $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 100 mg d'écorce ; $V = 50 \text{ mL}$ ; $\text{pH} = 5$ ; temps de contact = 2 h ; $[\text{As(III)}] = 0\text{-}700 \text{ mg L}^{-1}$ .	171
Figure 94 : Courbe de titration par conductimétrie de l'écorce Ecbrute.	194



## Table des tableaux

Tableau 1 : Périodes radioactives du $^{137}\text{Cs}$ , $^{134}\text{Cs}$ et $^{135}\text{Cs}$ (Robeau <i>et al.</i> , 2000). .....	25
Tableau 2 : Comparaison des rejets de $^{137}\text{Cs}$ et $^{131}\text{I}$ lors des accidents nucléaires de Tchernobyl et Fukushima (Robeau <i>et al.</i> , 2000 ; UNSCEAR, 2013). .....	26
Tableau 3 : Rejets radioactifs dans l'air par la centrale de Fukushima-Daiichi (Japon) après l'accident du 11 mars 2011 (IRSN, 2012) .....	27
Tableau 4 : Capacités de rétention du césium de quelques biosorbants. ....	35
Tableau 5 : Exemple de modifications chimiques de quelques biosorbants et leurs capacités de rétention vis-à-vis du césium. ....	37
Tableau 6 : Capacités d'adsorption de divers biosorbants lignocellulosiques vis-à-vis de l'arsenic. ....	60
Tableau 7 : Exemple de modifications chimiques de quelques biosorbants et leur capacité de rétention vis-à-vis de l'arsenic. ....	65
Tableau 8 : Composition chimique des écorces du sapin de Douglas exprimée en pourcentage massique de la masse sèche (Martin-Dupont, 2003). ....	69
Tableau 9 : Structure chimique des différentes régions pectiques et leurs substitutions (Mollet, 2006) .....	75
Tableau 10 : Bandes caractéristiques du spectre infrarouge des écorces Ecb brute. ....	87
Tableau 11 : Conditions opératoires utilisées lors de l'adsorption des ions césium par les différentes écorces étudiées. ....	93
Tableau 12 : Quantité de fonctions acides des écorces Ecb brute, EcTEMPO et EcFenton. .	103
Tableau 13 : Valeurs des capacités d'adsorption maximales et d'affinité des écorces brutes et oxydées selon le modèle de Langmuir. Le coefficient de corrélation $R^2$ indiqué est obtenu lors de la linéarisation des isothermes d'adsorption. ....	105
Tableau 14 : Teneurs en fer et en nickel des écorces imprégnées par le NiHCF. ....	110
Tableau 15 : Valeurs de surfaces spécifiques des écorces (méthode BET). ....	111
Tableau 16 : Tableau récapitulatif des valeurs des capacités d'adsorption maximales et d'affinité des écorces brutes et modifiées selon le modèle de Langmuir. Le coefficient de corrélation $R^2$ indiqué est celui obtenu lors de la linéarisation des isothermes d'adsorption. ....	115
Tableau 17 : Capacité d'adsorption de divers biosorbants lignocellulosiques imprégnés par des hexacyanoferrates métalliques. ....	115
Tableau 18 : Concentrations en nickel, fer et cyanure rejetées par l'écorce EcNiHCF/TEMPO et valeurs limites de ces substances recommandées par l'US EPA et l'Union Européenne (UE). ....	118
Tableau 19 : Paramètres des expériences d'adsorption du césium sur les écorces Ecb brute en colonne. Les paramètres inchangés apparaissent en gris. ....	123



Tableau 20 : Paramètres et résultats des expériences Exp1 <sub>Biosorb</sub> à Exp4 <sub>Biosorb</sub> . Pour chaque expérience, les paramètres et résultats en gris sont ceux n'ayant pas variés par rapport à l'expérience de référence Exp1 <sub>Biosorb</sub> .....	131
Tableau 21 : Données saisies dans l'interface graphique d'OPTIPUR pour effectuer les simulations de l'adsorption en colonne des éléments sur chaque biosorbant .....	140
Tableau 22 : Conditions opératoires utilisées lors de l'adsorption des ions césium par les différentes écorces étudiées.....	143
Tableau 23 : Capacités d'adsorption maximales et affinités des écorces Ecbrute vis-à-vis de l'arsenic selon le modèle de Langmuir.....	145
Tableau 24 : Teneur en fonction thiol des écorces EcPEISH1, EcPEISH2 et EclipoSH.....	166
Tableau 25 : Capacités d'adsorption maximales et affinités des écorces Ecbrute, EcNaIO <sub>4</sub> , EcPEI, Ecbétaïne et EcPEICH <sub>3</sub> vis-à-vis de l'As(V) selon le modèle de Langmuir.....	167
Tableau 26 : Capacités d'adsorption maximales et affinités des écorces Ecbrute, EcPEISH1, EcPEISH2 et EclipoSH vis-à-vis de l'As(III) selon le modèle de Langmuir.....	170
Tableau 27 : Paramètres utilisés pour le dosage des ions métalliques par spectrométrie d'absorption atomique avec four.....	190



## Liste des abréviations

---

AAS : *Atomic absorption spectrometry* (spectrométrie d'absorption atomique)  
BET : Brunauer, Emmett et Teller  
CCM : Chromatographie sur couche mince  
CHESS : *Chemical equilibrium of species and surfaces* (logiciel)  
CDI : *N, N'*-carbonyldiimidazole  
DIC : *N, N'*-diisopropylcarbodiimide  
DIPEA : *N, N'*-diisopropyléthylamine  
DMAP : 4-diméthylaminopyridine  
DMF : *N, N'*-diméthylformamide  
DMSO : Diméthylsulfoxyde  
DRX : Diffraction des rayons X  
ET : Éléments trace  
ETM : Élément trace métallique  
GFAAS : *Graphite furnace absorption spectrometry* (Spectrométrie d'absorption atomique avec utilisation d'un four en graphite)  
ICP : *Inductively coupled plasma* (spectrométrie à plasma à couplage inductif)  
IR : Infrarouge  
LCSN : Laboratoire de chimie des substances naturelles  
MS : *Mass spectrometry* (Spectrométrie de masse)  
NAHT : *N*-acétyl-DL-homocystéine thiolactone  
NHS : *N*-hydroxysuccinimide  
NiHCF : Hexacyanoferrate de nickel  
OMS : Organisation mondiale pour la santé  
OPTIPUR : Optimisation de la purification des réseaux (logiciel)  
PBq : Pétabecquerel ( $10^{15}$  Bq)  
Pe@rl : Pôle d'expertise et d'analyse radioactive en Limousin  
PEI : Polyéthylènimine  
TEMPO : Oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine  
UE : Union européenne  
US EPA : *United states environmental agency*  
UV : Ultraviolet





# Introduction générale

---







Dans l'environnement, il est possible de distinguer, en fonction de leur quantité, trois catégories d'élément coexistant. La première de ces catégories regroupe la majorité des éléments contenus dans le squelette de la matière vivante terrestre. 90 % de cette matière est ainsi formée de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote. La seconde catégorie rassemble, dans des proportions plus faibles, d'autres éléments, tels que le potassium, le phosphore, le calcium, le magnésium, le soufre, le sodium et le chlore qui participent à la diversité des molécules organiques du vivant. Ces derniers sont rapidement mobilisables dans la biosphère et sont connus pour former des composés volatils ou solubles impliqués dans la majorité des cycles environnementaux (Kabata-Pendias, 2011). La dernière catégorie regroupe une large palette d'éléments à l'état de traces et appelés « éléments traces » en raison de leur très faible proportion dans le vivant comme dans l'environnement. Certains de ces éléments sont des métaux (cadmium, plomb, nickel, cuivre, etc.) et on parle alors « d'éléments traces métalliques », mais ils peuvent également être des métalloïdes (arsenic) et/ou encore des radionucléides (uranium, césium, radium, etc.). À certaines doses, un grand nombre d'entre eux sont essentiels pour la croissance et le développement des organismes vivants. D'autres en revanche sont toxiques. Souvent utilisé pour désigner les éléments chimiques dont la teneur dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1 % (1000 mg kg<sup>-1</sup>) (Baize, 2009), le terme « élément trace (ET) » n'est pas précisément défini dans la littérature. Il est cependant préféré à celui de « métal lourd » trop restrictif et souvent critiqué (Kabata-Pendias, 2011).

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



Parmi ces éléments, le césium (Cs) présent dans l'environnement sous sa forme stable ( $^{133}\text{Cs}$ ), se retrouve aujourd'hui, du fait des activités industrielles nucléaires, disséminé sous ses formes radiotoxiques ( $^{134}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$ ) (Robeau *et al.*, 2000). Les accidents de Tchernobyl (1986 ; Ukraine) et plus récemment de Fukushima Daiichi (2011 ; Japon) ont ainsi rejeté de fortes quantités de ces isotopes du césium (Michel *et al.*, 2015 ; Rossi *et al.*, 2013). Empruntant les cycles biologiques du sodium et du potassium dont il est analogue, ils entraînent des dysfonctionnements hépatiques et rénaux chez l'Homme (Thammawong *et al.*, 2013).

L'arsenic (As), un métalloïde présent à l'état de trace dans la nature, constitue une menace sanitaire pour de nombreux pays en voie de développement, tels que l'Inde ou le Bangladesh (Chakraborti *et al.*, 2015). Il est en effet retrouvé en grandes quantités dans les eaux souterraines où sont puisées les eaux destinées à la consommation humaine. Sa présence affecte également les pays développés puisqu'en France, des contaminations naturelles majeures sont observées dans les départements bordant le Massif Central, les Vosges et les Pyrénées en raison de caractéristiques géologiques particulières. Certaines sources de la région Limousin (Commune de Vaulry en Haute-Vienne et de Saint-Vaury en Creuse) présentent également des concentrations élevées en arsenic (Pallier, 2008). La consommation chronique de ces eaux par l'Homme entraîne des conséquences sanitaires importantes (problème de peau, cancers, etc.), et environ 100 millions de personnes dans le monde sont contaminées de façon chronique par cet élément (Moon *et al.*, 2012).

Les principales techniques couramment utilisées pour la dépollution des eaux polluées en éléments traces reposent sur des phénomènes de neutralisation, de précipitation, d'oxydation, de réduction, d'électrochimie, de filtration membranaire ou d'adsorption sur des matériaux de synthèse (Vijayaraghavan et Balasubramanian, 2015). Même si ces méthodes sont efficaces, elles sont parfois coûteuses à l'échelle industrielle et nécessitent la création d'installations spécifiques. Dans un contexte de développement durable, les industriels du



secteur se tournent aujourd'hui vers le développement de biotechnologies telles que la biosorption.

La biosorption est un procédé utilisant la biomasse pour ses propriétés de rétention des éléments traces en solution. Cette biomasse d'origine animale (Al-Asheh *et al.*, 2002 ; Dahiya *et al.*, 2008), fongique (Can et Jianlong, 2010 ; Xia *et al.*, 2015), bactérienne (Zhang *et al.*, 2016) ou végétale (Christobel et Lipton, 2015 ; Šćiban *et al.*, 2007) doit être sélectionnée à la fois pour ses propriétés de rétention des éléments à décontaminer, mais également pour son abondance et son faible coût de production. La biomasse lignocellulosique est ainsi régulièrement étudiée, car il s'agit de la plus importante et abondante ressource renouvelable sur Terre avec une production annuelle de 200 teratonnes par an (Montazeri et Eckelman, 2015).

L'utilisation des écorces de sapin de Douglas a ainsi retenu l'attention du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN) qui a procédé à différents travaux de biosorption du plomb, du cadmium (Astier, 2010 ; Martin-Dupont, 2003), de l'uranium et du radon (Jauberty, 2011) sur les écorces. Cette essence d'arbre a été sélectionnée car représentant le premier résineux cultivé en Limousin avec 69 000 hectares de forêts constituant 11 % du peuplement des forêts en Limousin (Agreste, 2015a). Afin d'élargir le champ des connaissances sur les propriétés de biosorption de ce matériau et de développer une nouvelle gamme de biosorbants à usage industriel, le LCSN a décidé, en partenariat avec l'entreprise Pe@rl, de mener ce travail de thèse sur l'étude de la biosorption de l'arsenic et du césium.

Pour chacun de ces deux éléments, ce travail de thèse a été mené en trois étapes. Dans un premier temps, les capacités de biosorption des écorces brutes de Douglas ont été testées en bain agité et modélisées en utilisant le modèle de Langmuir. Puis, afin d'accroître l'efficacité de la biosorption des écorces, des modifications chimiques des écorces ont été effectuées dans le but de faire apparaître des groupements fonctionnels possédant une affinité pour les éléments à adsorber. La nature de ces modifications chimiques a été



confirmée par plusieurs méthodes de caractérisation des matériaux (spectroscopie infrarouge, dosage par spectroscopie UV-visible (ultraviolet-visible), analyse de la surface spécifique selon la théorie Brunauer, Emmet et Teller (BET), diffraction des rayons X, etc.). Enfin, dans un dernier temps, les capacités de biosorption des écorces modifiées ont été testées puis comparées à celles des écorces brutes. La biosorption du césium a ensuite fait l'objet de tests en colonne afin de se rapprocher des conditions industrielles du procédé. Ces tests en colonne ont été menés à la fois sur l'écorce brute de sapin de Douglas, mais également sur un produit commercial fourni par l'entreprise Pe@rl et fabriqué à base d'écorce : le Biosorb.



# Partie I : État de l'art

---





## Chapitre 1 : La biosorption

---

La biosorption est un processus pouvant être défini comme l'élimination de substances en solution par un matériel biologique (Gadd, 2009). Il s'agit d'un concept multidimensionnel largement décrit dans la littérature et dont l'évolution a été importante pendant les dernières décennies (Fomina et Gadd, 2014). De cette évolution récente, un certain nombre de difficultés sont encore aujourd'hui rencontrées pour définir de manière consensuelle le phénomène (Robalds *et al.*, 2015).

### 1. Mécanismes

Les questions soulevées par la définition du terme de biosorption, et plus généralement de celui de sorption, viennent de la diversité des sorbants utilisés, des facteurs physico-chimiques rencontrés mais surtout des mécanismes influant le processus (Fomina et Gadd, 2014). En effet, la littérature ne reporte pas moins de 12 mécanismes regroupés régulièrement sous le même terme conceptuel de « biosorption » : adsorption, absorption, physisorption, chimisorption, complexation, coordination, chélation, microprécipitation de surface, transfert de protons, interactions électrostatiques, échange d'ions et forces de van der Waals. Ces termes sont régulièrement utilisés dans la littérature, sans que soient relevés les liens hiérarchiques les unissant, ce qui suggère qu'il s'agit de mécanismes indépendants (Michalak *et al.*, 2013 ; Robalds *et al.*, 2015).

Pour définir le terme de biosorption, il convient de considérer les deux parties de ce mot : « bio » et « sorption ». « Bio » se réfère à l'origine biologique du sorbant (et on parle alors de biosorbant) c'est-à-dire de la surface sur laquelle viendra se lier l'ion ou la molécule que l'on souhaite retirer d'une phase liquide ou gazeuse. « Sorption » désigne l'ensemble des mécanismes physico-chimiques par lequel l'élément à éliminer viendra se lier au biosorbant. La biosorption est ainsi une sous-catégorie de sorption définie par la nature du sorbant utilisé et non par le mécanisme employé. Il s'agit d'un terme générique utilisé pour définir le phénomène se déroulant lorsque, après un certain temps, la quantité d'une espèce en





solution diminue, en raison des forces d'attractions opérées par un biosorbant mis en contact avec la solution (Robalds *et al.*, 2015).

### **1.1. Définitions des termes rencontrés dans la littérature**

Les termes désignant les mécanismes de la biosorption qui sont utilisés dans la littérature n'ont pas toujours une signification évidente, et ce, souvent par un manque de définitions précises (Gadd, 2009 ; Robalds *et al.*, 2015). Il est donc apparu nécessaire, avant de procéder au classement des phénomènes qu'ils désignent, de définir chacun d'entre eux.

#### **1.1.1. Absorption**

L'absorption correspond à l'incorporation d'une substance, dans un état donné, à l'intérieur d'une autre substance, dans un état différent. L'exemple le plus courant est celui d'un liquide absorbé par un solide (Gadd, 2009).

#### **1.1.2. Adsorption**

L'adsorption représente l'adhésion ou la liaison, qui s'établit entre une espèce en phase liquide ou gazeuse et la surface d'un composé solide. Certains auteurs (Fomina et Gadd, 2014), la classe comme un phénomène à deux dimensions (en surface), contrairement à l'absorption qui se déroulerait sur trois dimensions (en profondeur dans la matrice). Cependant, la notion de double ou triple dimension peut ici être équivoque notamment dans le cas de la présence de pores à la surface du sorbant. En effet, comment considérer l'adhésion des molécules ou des ions sorbés à l'intérieur des pores du sorbant ? Le mot « incorporation » dans la définition de l'absorption joue ici un sens fondamental. Ainsi, si la molécule ou l'ion adsorbé est encore en contact avec le milieu (liquide le plus souvent) duquel il provient, il s'agira d'adsorption puisqu'il n'y aura pas d'incorporation. Ce sera donc le cas pour les matrices sous forme de particules poreuses : la surface à l'intérieur des pores sera considérée comme un continuum de la surface présente à l'extérieur de la particule.

#### **1.1.3. Physisorption**

La physisorption est définie comme un phénomène strictement dépendant des forces physiques de surface incluant l'ensemble des forces électrostatiques. L'énergie de la



physisorption est reportée comme se situant entre 2 et 40 kJ mol<sup>-1</sup> (Kotrba *et al.*, 2011). Srivastava et Goyal (2010) ajoutent que le processus est réversible, non spécifique, et qu'il peut conduire à une sorption multicouche du moment que les forces impliquées sont suffisamment fortes pour agir à distance.

#### **1.1.4. Interactions électrostatiques : échange d'ions et forces de van der Waals**

Les interactions électrostatiques peuvent être définies comme les forces et les énergies résultant de la charge d'un soluté, lorsque celle-ci n'est pas neutre ou qu'elle possède une distribution asymétrique (Gilson, 1995). Myers (1991) en distingue de nombreux types, mais note toutefois la prédominance de quatre d'entre eux.

Le plus couramment décrit est celui des interactions coulombiennes (ou interactions ioniques), qui sont impliquées dans le mécanisme d'échange d'ions. L'échange d'ions est un mécanisme dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple, des cations), sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charges opposées ne sont pas affectés (de Dardel, 1998).

Les trois autres forces résultant d'interactions électrostatiques sont généralement décrites sous le terme de « force de van der Waals ». Deux d'entre elles impliquent des dipôles dits permanents ou induits. Elle ne représente qu'une faible part des interactions existantes par rapport au dernier type appelé « force de London-van der Waals » ou « force de dispersion de London » (Myers, 1991).

#### **1.1.5. Chimisorption**

Selon Kotrba *et al.* (2011), la chimisorption est définie comme un processus spécifique qui fait appel à des forces de valence, dont l'intensité est plus grande que les forces impliquées dans la physisorption (20 – 900 kJ mol<sup>-1</sup>) et dont la nature est similaire à celles opérant lors de la formation de composés chimiques. La complexation et la chélation sont des exemples de chimisorption. Les auteurs indiquent par ailleurs que la chimisorption agit à de faibles



distances (0,1 - 0,2 nm). Srivastava et Goyal (2010) et Gadd (2009b) donnent la même définition de la chimisorption à cela près qu'ils y incluent l'échange d'ions. Cette classification ne semble pas pour autant pertinente puisque ces auteurs indiquent dans le même temps que la chimisorption est un processus irréversible contrairement à l'échange d'ions qui est un processus réversible.

#### **1.1.6. Complexation et coordination**

Complexation et coordination sont deux termes désignant le même phénomène, mais qui pourtant font régulièrement, dans la littérature, l'objet de distinctions laissant à penser qu'il s'agit de mécanismes différents (Robalds *et al.*, 2015).

Kotrba *et al.* (2011) définissent la complexation comme la formation d'une espèce par l'association de deux ou plusieurs espèces. Selon les mêmes auteurs, l'une de ces espèces peut être une entité métallique qui occupe généralement une place centrale dans le complexe, et on parle alors de « complexe métallique ». La coordination est définie par (Srivastava et Goyal, 2010) comme la combinaison de cation avec des molécules ou anions contenant des doublets non liants. Ainsi, la coordination, c'est-à-dire le partage d'un doublet non liant par un atome donneur, est le mécanisme amenant à la formation d'un complexe. L'expression « complexe de coordination » est également employée.

Parfois, certains complexes identifiés comme étant polynucléaires possèdent plus d'un atome central métallique. Ces structures peuvent posséder une charge globale positive, négative, ou être neutre suivant la nature et le nombre d'atomes concernés (Kotrba *et al.*, 2011).

#### **1.1.7. Chélation**

Le mot « chélation » vient du mot grec *chele* qui signifie « pince ». Il est défini comme la liaison forte d'un ion métallique avec une molécule organique appelée ligand (Srivastava et Goyal, 2010). Le ligand comporte deux ou plusieurs groupes fonctionnels donneurs d'électrons, qui, lorsqu'ils sont placés dans une conformation leur permettant d'interagir avec l'ion métallique, l'emprisonnent. L'élément se trouve ainsi pris entre les pinces de la molécule



organique. Il est dit chélaté et le ligand s'appelle chélateur. Autrement dit, il s'agit d'une complexation avec au moins deux groupes fonctionnels donneurs. Plus le nombre de ligands est important, plus la chélation est stable (Allain, 2000). Kotrba *et al.* (2011) notent que parfois, le terme ligand est utilisé pour désigner, à tort, les atomes donneurs d'électrons au lieu de la molécule dans son ensemble. Les auteurs suggèrent pour éviter toute ambiguïté de parler plutôt « d'atome ligand » ou « d'atome donneur ».

### **1.1.8. (Micro)précipitation de surface**

La précipitation de surface est parfois appelée microprécipitation à cause de son caractère localisé. Elle est observée lorsqu'en solution l'attraction des ions vers la surface d'une phase solide entraîne une augmentation locale de la concentration au-delà du produit d'activité ionique de précipitation, menant alors à la précipitation d'une nouvelle phase à la surface du solide. La précipitation de surface est généralement un mécanisme lent, de durée variable, de quelques heures à plusieurs mois (Badot et Crini, 2007). C'est un phénomène communément rencontré lors de la capture de métaux par les bactéries (Kotrba *et al.*, 2011).

## **1.2. Classifications dans la littérature**

Différentes classifications des mécanismes de sorption/biosorption sont décrites dans la littérature, sans qu'il n'existe toutefois de consensus entre les auteurs (Figure 1).

Ainsi, si Gadd (2009) ne tient pas compte de la chélation et que Vijayaraghavan et Balasubramanian (2015b) n'incluent pas l'absorption, ces auteurs semblent s'accorder sur le modèle de classification à adopter (Figure 1a). Pour autant, dans une classification basée sur les mécanismes impliqués, le placement de la biosorption comme une sous-catégorie directe de la sorption ne semble pas pertinent compte tenu du rôle du préfixe « bio ». En effet, celui-ci qualifie la nature du biosorbant et non le mécanisme lui-même. Cette erreur est également commise par Kotrba *et al.* (2011) et exclut de la classification tout mécanisme d'adsorption intervenant sur des sorbants d'origine non naturelle comme les résines synthétiques (Figure 1b).



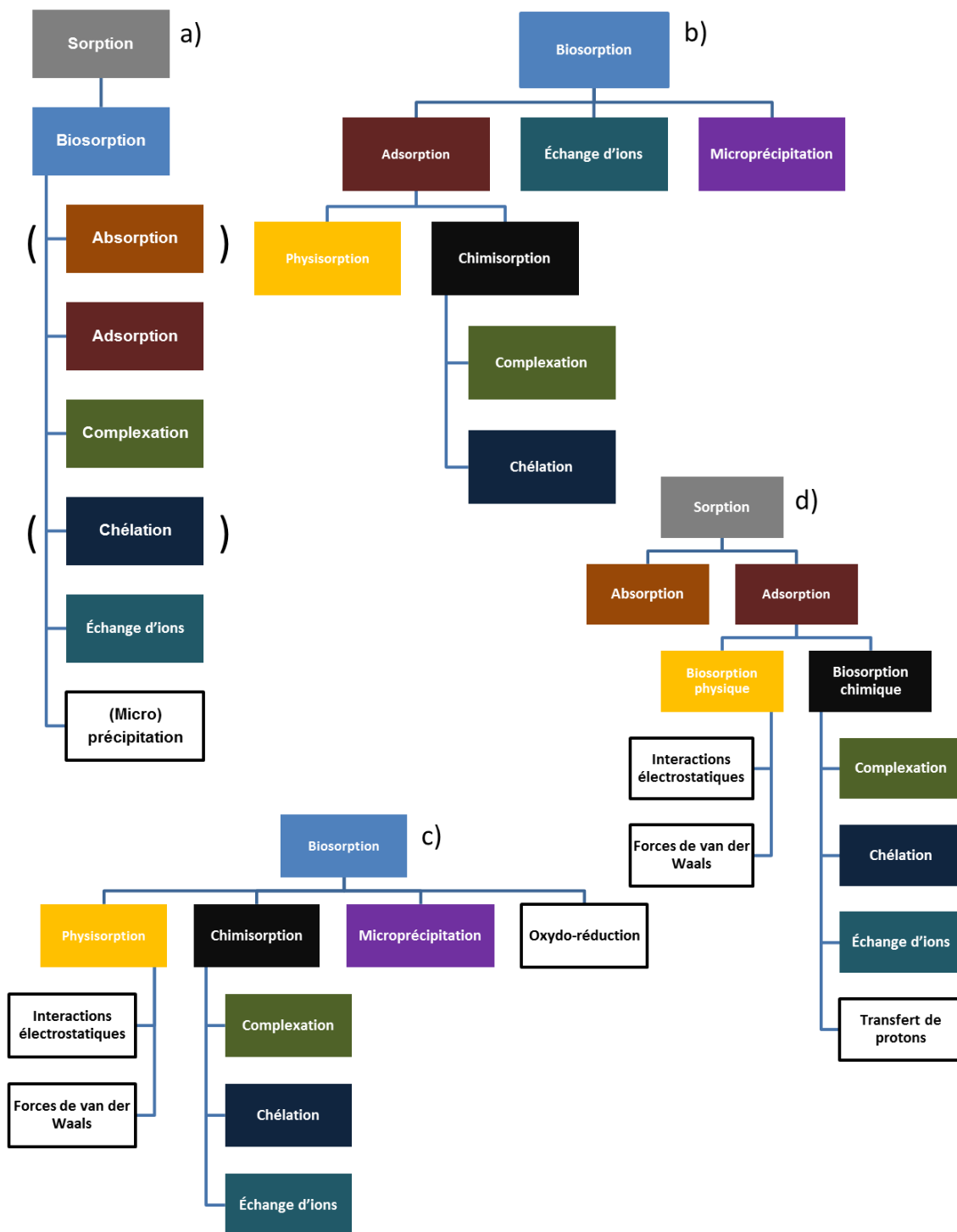


Figure 1 : Classification des mécanismes de sorption/biosorption selon a) Gadd (2009) ; Vijayaraghavan et Balasubramanian (2015), b) Kotrba *et al.* (2011), c) Srivastava et Goyal (2010), d) Michalak *et al.* (2013)

Comme Kotrba *et al.* (2011), Srivastava et Goyal (2010) proposent de distinguer les phénomènes de physisorption et de chimisorption (Figure 1c). Cette distinction largement rencontrée dans la littérature (Michalak *et al.*, 2013 ; Robalds *et al.*, 2015), a l'avantage de



permettre la séparation des mécanismes de faible énergie (physisorption) de ceux de plus grande énergie (chimisorption). Cependant, l'assimilation de l'oxydation/réduction à un phénomène de sorption ne semble pas appropriée puisqu'elle s'assimile à une complexation.

Michalak *et al.* (2013) classent la biosorption comme une sous-catégorie de l'adsorption (Figure 1d). Ils considèrent en effet que la biosorption est en fait une bioadsorption (s'opposant à « bioabsorption »), ce qui constitue une approximation, largement rencontrée dans la littérature. De plus, l'intégration du transfert de proton (*proton displacement*) en plus de celui du mécanisme d'échange d'ions, ne semble pas appropriée puisqu'il s'agit du même mécanisme.

### **1.3. Synthèse des classifications des mécanismes de sorption**

Comme il a été dit précédemment, aucun consensus qui permette d'établir le classement des différents mécanismes de la sorption n'émerge de la littérature. En prenant en compte les différents éléments sur le sujet dans la littérature (Fomina et Gadd, 2014 ; Kotrba *et al.*, 2011 ; Michalak *et al.*, 2013 ; Srivastava et Goyal, 2010 ; Vijayaraghavan et Balasubramanian, 2015), il a été établi ici synthèse des classifications rencontrées dans la littérature (Figure 2).

Au sommet de cette hiérarchisation des phénomènes, le préfixe « bio » entre parenthèses devant le mot sorption indique que chacun des phénomènes sous-jacents à la sorption peuvent avoir lieu sur un sorbant d'origine biologique ou non. La classification est en effet fondée sur les mécanismes et non la nature du sorbant.



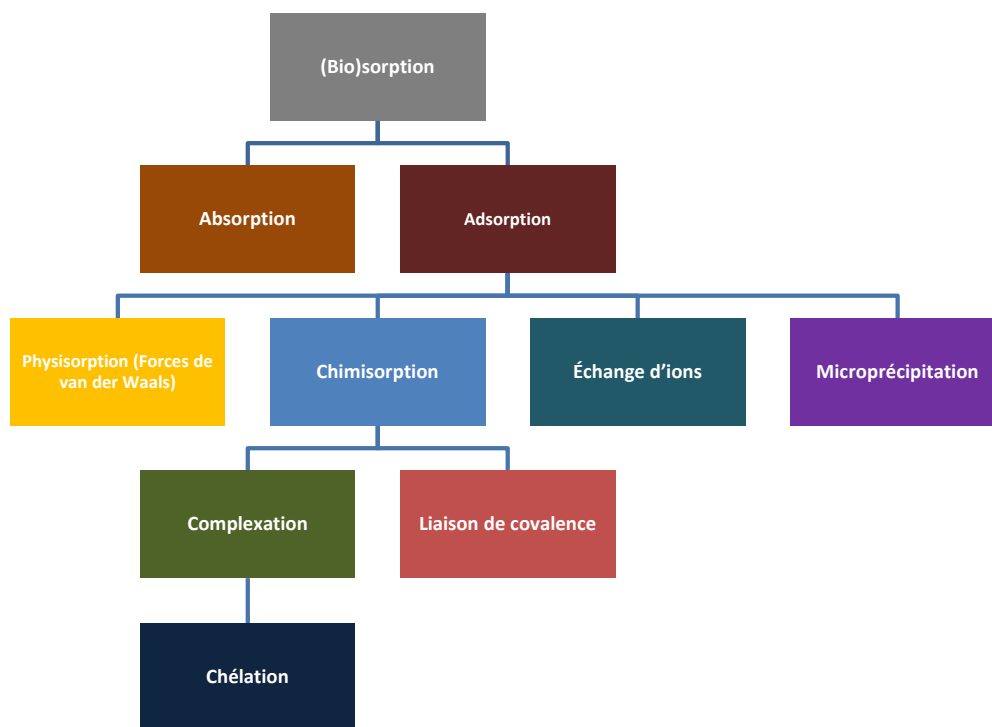


Figure 2 : Classification des mécanismes de sorption adaptée de Robalds *et al.* (2015)

La place de l'échange d'ions qui repose sur l'attraction de charge opposées n'est pas facilement identifiable vis-à-vis de la chimisorption et de la physisorption. En effet, l'échange d'ions peut être classé comme interaction physique puisqu'il opère à une distance plus grande que celle d'une liaison covalente. Cependant, la force liant deux ions de charges opposées est de loin bien plus intense que les autres interactions appartenant à la physisorption, égalant, voire parfois excédant, celle des liaisons covalentes (Myers, 1991). C'est pour cette raison, qu'il a été choisi de le placer au même niveau que la physisorption et la chimisorption comme l'ont fait Robalds *et al.*, (2015).

Enfin, la liaison de covalence, décrite par Robalds *et al.* (2015) comme un mécanisme de chimisorption, a également sa place dans la classification proposée. En effet, certaines molécules organiques peuvent être adsorbées sur un support par l'établissement de liaisons covalentes. C'est le cas notamment d'amines aromatiques présentes dans l'environnement à



la suite de pollutions par un certain nombre de pesticides, colorants et explosifs qui peuvent s'adsorber sur la matière organique (Parris, 1980).

## **2. L'élément sorbé**

De nombreuses substances cibles peuvent être éliminées ou récupérées de solutions aqueuses en utilisant des biosorbants. Généralement, l'utilisation du terme « biosorption » est souvent associée à la sorption de éléments traces métalliques sur un matériau d'origine biologique. Cependant, la recherche sur la biosorption a été étendue à l'élimination ou la récupération de composés organiques, tels que les colorants, les protéines, les stéroïdes et les médicaments. Parmi les éléments traces métalliques les plus étudiés, on trouve le plomb, le cuivre, le mercure, le cadmium, le chrome et l'arsenic ainsi que les radionucléides du cobalt, du strontium, de l'uranium et du thorium (Fomina et Gadd, 2014).

## **3. Le biosorbant**

Afin de satisfaire la demande industrielle, un biosorbant doit être bon marché et donc exiger peu de transformations. Il doit également être abondant, et de préférence être un coproduit ou le déchet d'une industrie (Jauberty, 2011).

La plupart des matériels biologiques ont une affinité pour les polluants inorganiques et organiques, ce qui signifie qu'il y a un grand potentiel de biosorption avec de nombreux types de biomatériaux. Les types de substrats d'origine biologique qui ont été étudiés pour la préparation d'un biosorbant incluent des populations microbiennes (bactéries, champignons filamenteux, levures) (Al-Gheethi *et al.*, 2015 ; Amirnia *et al.*, 2015), des algues (Anastopoulos et Kyzas, 2015 ; Masoud Riazi, 2014), des boues activées (Jinhua Tang, 2011 ; Karim et Gupta, 2002), des déchets industriels, alimentaires et agricoles (Mishra et Tadepalli, 2015 ; Şen *et al.*, 2015) et d'autres substances comme le chitosan, la cellulose, etc. (Tran *et al.*, 2015 ; Wang et Chen, 2014).

L'utilisation d'un matériel biologique mort semble être une meilleure alternative pour la majorité des études concernant la suppression des métaux par biosorption. Les avantages





sont multiples et relèvent essentiellement des conditions physico-chimiques de mise en œuvre de la biosorption et de la caractérisation de son efficacité :

- l'absence de limite de toxicité ;
- l'absence d'exigence pour le milieu de croissance et les nutriments ;
- la récupération facilitée des métaux biosorbés ;
- la régénération et la réutilisation du biosorbant facilitées ;
- la possibilité d'une immobilisation aisée des cellules mortes ;
- une modélisation mathématique plus simple (Fomina et Gadd, 2014).

#### **4. Paramètres influençant la biosorption**

De nombreux paramètres influencent la biosorption et peuvent affecter la cinétique du phénomène tout comme la capacité d'adsorption du biosorbant utilisé (Jauberty, 2011).

Le pH de la solution est l'un des paramètres qui influence de façon déterminante le processus de biosorption par son effet sur les groupements fonctionnels du biosorbant et la spéciation chimique de l'élément à sorber. La concentration initiale en solution de l'élément à éliminer peut, lorsqu'elle est augmentée, accroître la capacité de rétention du biosorbant.

De même, sur le biosorbant, le nombre de sites disponibles pour la biosorption peut également accroître cette capacité. Ce nombre est lié à la surface spécifique et donc à la granulométrie du biosorbant si celui-ci est réduit sous forme de poudre. Le temps de contact est également un paramètre à prendre en compte. Si celui-ci est trop court, le contact entre l'élément à sorber et le sorbant ne peut avoir lieu et la capacité d'adsorption du biosorbant est diminuée. Le temps de contact idéal est atteint lorsque l'ensemble des sites d'adsorption sont saturés par l'élément à éliminer.

#### **5. Modélisation**

La capacité maximale d'adsorption en cation métallique ( $q_{max}$ ) pour un biosorbant donné est l'une des caractéristiques souvent recherchées par les auteurs. Elle est exprimée en terme



de quantité de cations métalliques fixés par unité de masse de biosorbant utilisé et prend compte avec l'affinité (b), de l'efficacité du biosorbant.

### 5.1. L'isotherme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est généralement modélisé par des isothermes qui mettent en relation la teneur  $q$  en cations adsorbés sur le sorbant solide et la concentration en cations ( $C_e$ ) dans la phase aqueuse (Hanbali *et al.*, 2014).

Les isothermes d'adsorption d'un composé peuvent présenter plusieurs formes. Elles sont divisées en cinq groupes (Brunauer *et al.*, 1940 ; Figure 3)

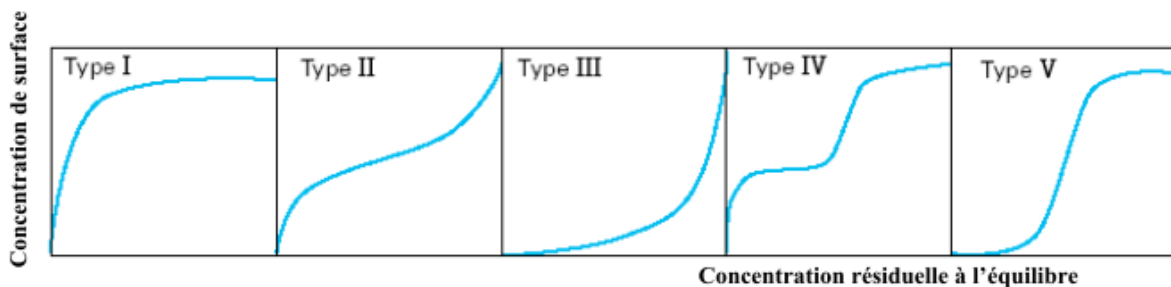


Figure 3 : Classification des isothermes d'adsorption d'après (Astier, 2010).

- Isotherme de type I : adsorption favorable sur des solides microporeux. La quantité adsorbée est importante même pour de faibles concentrations de polluant.
- Isothermes de type II et III : elles sont généralement observées pour des adsorbants ayant une large gamme de tailles de pores. Pour chaque système, il y a une progression continue avec la création de multicouches d'adsorption. Elle est due à une condensation capillaire dans les mésopores.
- Isothermes de type IV et V : dans ces cas, l'adsorption est dite défavorable puisqu'il faut une forte concentration de composé en phase liquide pour avoir des quantités adsorbées importantes.

L'isotherme est caractéristique pour un système donné à une température définie. La capacité d'adsorption à l'équilibre est calculée à partir de l'équation suivante (Matouq *et al.*, 2015) :



$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

avec :

- $q_e$  la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg d'ions fixés par g de biosorbant) ;
- $C_0$  la concentration initiale en ions métalliques en solution ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ;
- $C_e$  la concentration en ions métalliques en solution à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ;
- $m$  la masse d'adsorbant (g) ;
- $V$  le volume de solution aqueuse (L).

Cette relation dépend du type d'adsorption qui se produit : par exemple, adsorption en multicouche, adsorption chimique ou physique (Jauberty, 2011).

## 5.2. Modèle de Langmuir

Pour modéliser l'adsorption en fonction des concentrations initiales en métaux, le modèle de Langmuir a été largement employé dans la littérature (Astier *et al.*, 2010). L'isotherme d'adsorption de Langmuir a été initialement établie pour modéliser l'adsorption de molécules gazeuses en monocouche par un matériau solide. Par la suite, elle a été appliquée à l'adsorption de molécules en solution (Jauberty, 2011).

L'isotherme de Langmuir est habituellement utilisée pour caractériser les différences de performances entre les différents biosorbants (Riazi *et al.*, 2014). Cette isotherme est basée sur les hypothèses suivantes :

- La biosorption est limitée à la formation d'une monocouche d'adsorbat sur une surface homogène.
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents et se répartissent de manière uniforme à la surface.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- Les espèces sont adsorbées sur un seul type de sites d'adsorption.



- La capacité d'une molécule à être adsorbée sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites adjacents (Riazi *et al.*, 2014).

L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante :

$$q = \frac{q_{max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (2)$$

avec :

- $q$  la quantité d'élément trace adsorbé par l'adsorbant à l'équilibre (mg d'ions par g de biosorbant) ;
- $q_{max}$  la capacité maximale d'adsorption (mg d'ions par g de biosorbant) ;
- $b$  la constante d'équilibre de Langmuir traduit l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) ;
- $C_e$  la concentration en ions métalliques en solution à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Cette équation peut être linéarisée sous la forme d'une double inverse (Figure 4) :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max} \times b \times C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (3)$$

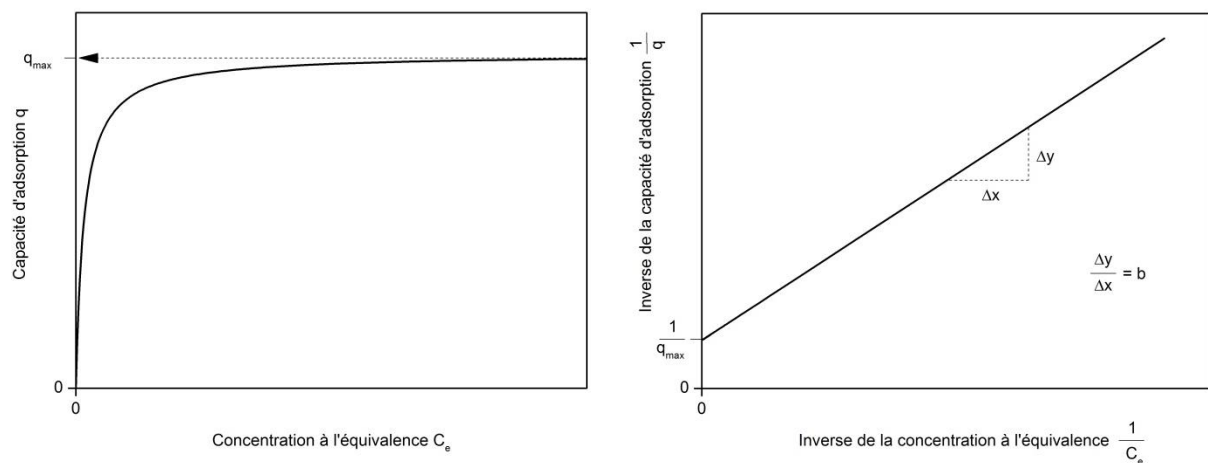


Figure 4 : Exemple d'isotherme d'adsorption de Langmuir (à gauche) et sa linéarisation (à droite).



La linéarisation permet de déterminer graphiquement la capacité maximale d'adsorption à l'aide de l'ordonnée à l'origine et l'affinité  $b$  grâce à la pente de la droite (Shinde *et al.*, 2012). Le principal inconvénient associé à ce modèle est qu'il ne s'applique qu'à un milieu où la force ionique, le pH et les concentrations des ligands sont constants. Il fait l'hypothèse qu'il n'y a qu'un seul type de sites d'adsorption, ce qui n'est pas toujours le cas (Fiset *et al.*, 2000).

### 5.3. Une première approche de la simulation : le logiciel CHESS

CHESS (CHemical Equilibrium of Species and Surfaces) est un module de simulation des systèmes géochimiques développé à l'École des Mines de Paris. CHESS simule l'état d'équilibre d'une solution aqueuse. Il peut intégrer la contribution de centaines d'espèces aqueuses, des minéraux et des colloïdes organiques ou inorganiques, avec ou sans la prise en compte de la cinétique, des gaz et de l'adsorption (Windt *et al.*, 2011).

Grâce à une base de données importante et actualisable, CHESS permet :

- le calcul de la spéciation d'une solution en présence d'espèces aqueuses, de gaz, de colloïdes organiques et/ou inorganiques et de minéraux ;
- la prise en compte de l'oxydo-réduction ;
- la précipitation et la dissolution de phases minérales, à l'équilibre ou sous contrôle cinétique ;
- les réactions multisites associées à différentes surfaces minérales ou organiques ;
- la dépendance vis-à-vis de la température (de 0 à 300 °C).

JCHESS est l'interface graphique de CHESS, elle permet de naviguer entre les différentes bases de données, de modifier les espèces et d'enrichir une base de données avec de nouvelles espèces. L'interface propose deux modes distincts : le mode de spéciation et le mode de diagramme (van der Lee et de Windt, 2002). Avec CHESS, il est possible de calculer puis de visualiser grâce à JCHESS, les espèces prédominantes d'une solution,



éventuellement en fonction d'une variable comme le pH, la température ou le potentiel d'oxydoréduction (Eh) (Windt *et al.*, 2011).

## **5.4. OPTIPUR : simulation des équilibres dans une solution en colonne**

### **5.4.1. Principe du logiciel**

Le logiciel OPTIPUR (OPTImisation de la PURification des Réseaux) est le fruit d'un co-développement entre EDF et l'École des Mines de Paris. C'est un outil numérique permettant de simuler la purification, par résines échangeuses d'ions, de solutions aqueuses dans les systèmes de refroidissement des centrales nucléaires (Bachet *et al.*, 2014). OPTIPUR utilise une chimie dérivée du logiciel CHESS et repose sur une résolution numérique dérivée du logiciel HYTEC qui modélise les problématiques liées au transport réactif (Bachet *et al.*, 2014 ; Mabrouk, 2012). Il s'agit donc, en d'autres termes, d'une version « améliorée » du logiciel CHESS puisqu'il permet, en plus de prévoir les équilibres chimiques en solution à un instant donné, de prendre en compte la cinétique liée au déplacement des solutions dans les colonnes.

Afin de s'approcher au mieux des conditions réelles d'équilibres en solution dans une colonne, OPTIPUR fait appel à deux concepts : le modèle de Nernst et le coefficient de transfert de masse.

### **5.4.2. Le modèle de Nernst et le coefficient de transfert de masse**

Les résines échangeuses d'ions en colonne peuvent être modélisées par un ensemble de billes de résines équivalentes à des sphères solides et placées au contact d'un liquide agité qui percole au travers de la colonne. Dans ce cas, Nernst propose de rendre compte du transfert de matière entre les surfaces solides et le liquide en mouvement par l'existence d'une couche de liquide liée au solide et appelée film de Nernst (Figure 5). Son épaisseur est inversement proportionnelle au débit de percolation.



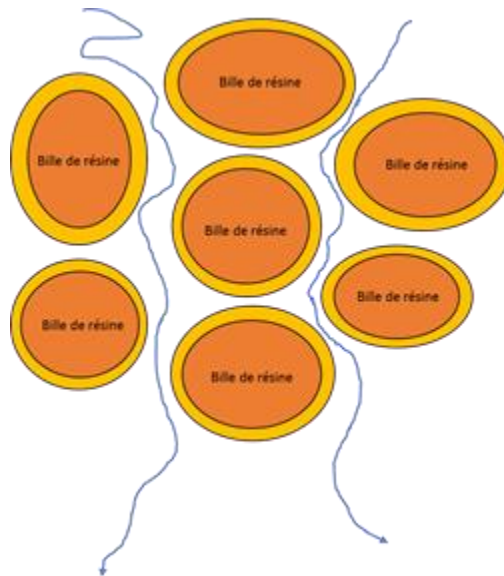


Figure 5 : Représentation schématique d'une résine échangeuse d'ions avec les lignes de courant (en bleu) qui passent entre les billes de résine (en orange) et leur film de Nernst (en jaune). D'après (Mabrouk, 2012).

D'après le modèle de Nernst, ce film assure la transition entre la résine et la phase aqueuse externe en mouvement (Figure 6) et le transport des espèces dissoutes dans celui-ci est uniquement diffusif.

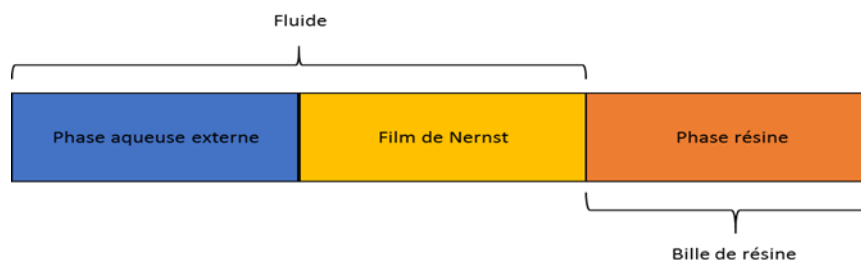


Figure 6 : Représentation schématique des trois zones de transport, la phase aqueuse externe (en bleu), le film de Nernst (en jaune) et la phase résine (en orange). D'après Mabrouk (2012).

À l'intérieur du film, le transport des espèces dissoutes jusqu'à la résine est donc indépendant du flux de la phase externe. Celui-ci est caractérisé par le coefficient de transfert de masse ( $k_f$ ) qui a la dimension d'une vitesse et qui s'exprime donc en  $\text{m s}^{-1}$ . Il s'agit de la vitesse d'un élément dissous à travers le film. Lorsqu'on considère la totalité des éléments dissous dans le film, on parle alors de flux ( $J_f$ ) et celui-ci est caractérisé par la



différence entre la concentration de la phase aqueuse externe et la concentration à l'interface film/phase aqueuse externe (Figure 7).

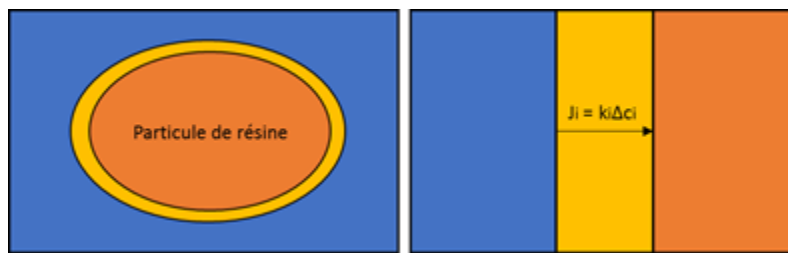


Figure 7 : Représentation schématique du flux d'espèces ( $J_i$ ) dans le film de Nernst caractérisé par un coefficient de transfert de masse ( $k_i$ ) et une différence de concentration ( $\Delta C_i$ ). D'après (Mabrouk, 2012).

Le flux peut donc être exprimé par l'équation suivante :

$$J_i = k_i \times \Delta C_i \quad (4)$$

avec :

- $J_i$  le flux de l'élément  $i$  ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) ;
- $k_i$  le coefficient de transfert de masse commun à tous les ions ( $\text{m s}^{-1}$ ) ;
- $\Delta C_i$  la différence de concentration de l'espèce  $i$  entre la phase aqueuse externe et son interface avec le film ( $\text{mol m}^{-3}$ ).

#### 5.4.3. Les options du logiciel OPTIPUR

L'utilisateur du logiciel peut, selon le degré de précision qu'il souhaite donner au modèle de simulation qu'il utilise, le faire fonctionner selon trois options :

- L'option de base d'OPTIPUR correspond au couplage de chimie-transport, sans prise en compte de la cinétique liée au film de Nernst.
- L'option coefficient de transfert de masse a été développée afin de prendre en compte le transfert dans le film de Nernst par l'introduction d'un flux diffusif, avec un même coefficient de diffusion pour toutes les espèces.





- La dernière option d'OPTIPUR prend en compte le transfert diffusif au travers du film de Nernst avec un coefficient de diffusion par espèce, et corrige les effets électrostatiques induits à l'aide de l'équation de Nernst-Planck.

#### **a. L'option équilibre d'OPTIPUR : le couplage chimie-transport**

L'option équilibre d'OPTIPUR traite la cinétique en colonne comme si la résine échangeuse d'ions était à l'équilibre avec la solution, c'est-à-dire qu'elle ne considère pas la cinétique de film. La concentration en sortie de colonne est extrêmement basse, jusqu'au moment où elle monte d'un coup, suivant une pente verticale. Dans des conditions d'utilisation du type rencontré dans les centrales nucléaires, ce comportement ne reflète pas l'expérience, car les phénomènes de cinétique ne peuvent pas être négligés. Ces phénomènes sont pris en compte dans le cadre des deux autres options du logiciel (Mabrouk, 2012).

#### **b. L'option coefficient de transfert de masse**

Dans le module couplé chimie-transport d'OPTIPUR, la sorption est enlevée en considérant l'accumulation en phase résine nulle pour ce module, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'adsorption dans la partie eau libre. Seul le transport et la chimie aqueuse sont pris en compte entre les billes de résine. L'option coefficient de transfert de masse consiste à ajouter un module qui traite la diffusion dans le film de Nernst. Ce module permet de simuler le transport diffusif dans le film de Nernst et la sorption sur les billes de résines.

Un seul coefficient de transfert de masse commun à toutes les espèces est utilisé pour définir le transport dans le film de Nernst entourant les billes de résines afin de conserver l'électroneutralité dans le cadre de l'utilisation des concentrations totales. Cette approche permet de modéliser de façon satisfaisante l'ensemble de la courbe de sortie de colonne pour des éléments ayant des coefficients de diffusion proches.

Dans cette option du logiciel, les phénomènes de cinétique sont pris en compte. Cependant, cette option présente deux problèmes. D'une part, il faut fournir un coefficient obtenu expérimentalement ou à l'aide d'une corrélation empirique. D'autre part, la limitation de cette option d'OPTIPUR réside dans son incapacité à simuler le comportement d'une solution à



plusieurs composants contenant des ions ayant des coefficients de transfert de masse différents. C'est pourquoi une autre option a été développée l'option Nernst-Planck (Mabrouk, 2012).

### c. L'option Nernst-Planck

Les données expérimentales sur le coefficient de transfert de masse ne sont pas toujours disponibles. Dans ce cas, le modèle de Nernst permet d'exécuter des simulations. L'option Nernst-Planck d'OPTIPUR est capable de traiter un échange multi-composant. Cette option permet de tenir compte des différents coefficients de diffusion à une dilution infinie  $D_i^\infty$  pour chaque soluté  $i$  dans le film de Nernst ainsi qu'un gradient de potentiel électrique pour maintenir l'électroneutralité à l'intérieur du film de Nernst. Le flux d'un élément  $i$  est alors exprimé par l'équation suivante :

$$J_i = -D_i^\infty (\text{grad } [C_i] + \frac{z_i \times C_i \times F}{R \times T} \times \text{grad } \phi) \quad (5)$$

avec :

- $J_i$  le flux de l'élément  $i$  (en  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) ;
- $D_i^\infty$  le coefficient de diffusion de l'élément  $i$  à dilution infinie (en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) ;
- $C_i$  la concentration de l'élément  $i$  (en  $\text{mol m}^{-3}$ ) ;
- $z_i$  la charge de l'ion  $i$  ;
- $F$  la constante de Faraday (en  $\text{C mol}^{-1}$ ) ;
- $R$  la constante des gaz parfaits (en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) ;
- $T$  la température (en K) ;
- $\phi$  le potentiel électrique (en V).

Cette option permet de prendre en compte un coefficient de diffusion par espèce. Il s'agit d'un modèle plus perfectionné du fonctionnement du système, sans doute plus proche de la réalité (Mabrouk, 2012).





### 1. Historique et utilisations

Le césium a été découvert en 1860 par Robert Wilhelm Bunsen et Gustav Robert Kirchhoff dans de l'eau minérale par spectroscopie de sa raie bleue. Son nom vient du latin *caesium* qui signifie « bleu du ciel ». Ce métal ne trouva pas d'application avant les années 1920, période à partir de laquelle il commença à servir de revêtements aux filaments de tungstène des lampes électriques.

Aujourd'hui, son extrême réactivité en limite toujours les applications. Cependant, facilement ionisé par la lumière visible et l'UV, il est utilisé sous forme d'alliage avec l'argent pour la fabrication de cellules photoélectriques. Ses propriétés radioactives en font une source de rayonnement  $\gamma$  pour la radiothérapie et l'irradiation des aliments. Il est aujourd'hui surtout connu pour ses formes radioactives présentes en grande quantité dans les réacteurs des centrales nucléaires et qui se retrouvent dispersées dans l'environnement lors d'accidents (Robeau *et al.*, 2000).

### 2. Propriétés physico-chimiques

Le césium (Cs) de numéro atomique 55 appartient à la famille des métaux alcalins composée entre autres du sodium et du potassium. Il possède en effet des caractéristiques physico-chimiques communes avec ces deux éléments, ce qui explique sa tendance à emprunter les cycles biologiques de ces éléments pour contaminer les organismes vivants. Ses interactions, notamment avec le sodium, seront étudiées plus loin au cours de ce travail puisqu'il aura tendance à entrer en compétition avec cet élément, alors que celui-ci est un ion majeur dans les eaux naturelles.

À l'état pur, le césium se présente sous la forme d'un métal brillant, blanc argent ou doré selon les sources, mou et ductile. Il possède le point de fusion (28,5 °C) le plus bas de la famille des alcalins.

Le Cs a un seul degré d'oxydation correspondant à l'ion  $\text{Cs}^+$ , aucun autre cation n'est connu.

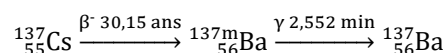


Il est constitué de 31 isotopes tous radioactifs à l'exception du seul stable le  $^{133}\text{Cs}$  (Colle *et al.*, 2005). C'est pour cette raison que des sels de ce dernier seront utilisés durant cette étude. C'est également le seul présent à l'état naturel puisque les autres isotopes radioactifs sont les produits de réactions nucléaires de fission et de capture neutronique. En effet, le  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{134}\text{Cs}$  isotopes les plus connus pour leur dangerosité lors d'accidents nucléaires, ne sont que des produits de fission de l' $^{235}\text{U}$  utilisé dans les centrales électriques. La longue période radioactive du  $^{137}\text{Cs}$  et sa très forte activité (Tableau 1) en font, par opposition à ses autres isotopes, un élément problématique majeur après une catastrophe nucléaire (Robeau *et al.*, 2000).

Tableau 1 : Périodes radioactives du  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  et  $^{135}\text{Cs}$  (Robeau *et al.*, 2000).

	$^{134}\text{Cs}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{135}\text{Cs}$
Période radioactive (en années)	2,2	30,1	$2,3 \cdot 10^6$
Activité ( $\text{Bq mg}^{-1}$ )	$4,78 \cdot 10^{16}$	$3,22 \cdot 10^{15}$	$4,26 \cdot 10^{10}$
Rayonnements émis	$\beta$ ( $\gamma$ et X)	$\beta$ ( $\gamma$ )	$\beta$ ( $\gamma$ )

Le  $^{137}\text{Cs}$  se désintègre ainsi par émission  $\beta^-$  avec une période de 30,15 ans pour former le  $^{137}\text{Ba}$ . Dans 94,6 % des cas, il se produit pendant un court instant (période radioactive : 2,552 min) du  $^{137\text{m}}\text{Ba}$  avec émission de photons  $\gamma$  selon l'équation suivante :



Si ce sont les rayonnements  $\beta^-$  qui constituent le principal danger rencontré lors d'une pollution au  $^{137}\text{Cs}$ , ce sont les rayonnements  $\gamma$  qui sont utilisés en dosimétrie.

### 3. Origine des pollutions en césium

À l'exception du  $^{133}\text{Cs}$ , césium présent naturellement dans l'environnement, tous les isotopes du césium sont produits par des réactions nucléaires de fission et de capture neutronique. Le  $^{137}\text{Cs}$  retrouvé dans l'environnement peut ainsi provenir :



- des processus de production d'énergie dans les centrales nucléaires où une très faible partie du césium présent dans le combustible peut passer dans les effluents gazeux et liquides ;
- des sources fabriquées à usages médical et industriel (radiothérapie, brachythérapie, gammagraphie et procédés de stérilisation) ;
- des essais atmosphériques et souterrains d'armes nucléaires ;
- des accidents dans les centrales nucléaires (Robeau *et al.*, 2000).

L'histoire de l'industrie du nucléaire compte plusieurs événements ayant entraîné des pollutions aux césiums radioactifs. Deux accidents nucléaires dits « majeurs » selon l'échelle « International Nuclear Event Scale » sont placés au niveau 7, le plus haut de cette échelle. Il s'agit des explosions des centrales nucléaires de Tchernobyl (Ukraine, 1986) et Fukushima Daiichi (Japon, 2011). Ils sont à l'origine de rejets d'éléments radioactifs, notamment de  $^{131}\text{I}$  et  $^{137}\text{Cs}$  (Tableau 2) selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (2012) avec des « effets majeurs et étendus sur la santé et l'environnement nécessitant la planification de contre-mesures ».

Tableau 2 : Comparaison des rejets de  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{131}\text{I}$  lors des accidents nucléaires de Tchernobyl et Fukushima (Robeau *et al.*, 2000 ; UNSCEAR, 2013).

Estimation des rejets totaux (PBq)			
Élément	Tchernobyl (Ukraine, 1986)	Fukushima (Japon, 2011)	Période radioactive de l'élément
$^{137}\text{Cs}$	80	6-20	30 ans
$^{131}\text{I}$	630-1740	100-500	8 jours

Plus de vingt-cinq ans après la catastrophe de Tchernobyl et quatre ans après celle de Fukushima, l'attention se porte maintenant surtout sur le  $^{137}\text{Cs}$  déchet radioactif émit lors de l'explosion de la centrale et comportant une radioactivité toujours effective compte tenu de sa période de 30 ans. En effet, au regard des éléments types rejetés lors d'un accident nucléaire (Tableau 3) le césium est le radioélément à forte activité présentant la plus longue



demi-vie. Le terme « demi-vie » ou « période radioactive » signifie que, statistiquement, il subsistera dans la nature après l'accident de Tchernobyl, en 2016, soit 30 ans après cet accident, encore la moitié de la radioactivité due au césium qui était présente lors de l'explosion. Si cette radioactivité est moins intense que celle d'autres éléments à période plus courte, comme l' $^{131}\text{I}$ , c'est cette persistance dans le temps qui en fait l'objet de toutes les attentions.

Tableau 3 : Rejets radioactifs dans l'air par la centrale de Fukushima-Daiichi (Japon) après l'accident du 11 mars 2011 (IRSN, 2012)

Élément	Quantité (PBq)	Période radioactive
<b>Gaz rares</b>	<b>6550</b>	
$^{133}\text{Xe}$ majoritairement	-	5,3 jours
<b>Iode</b>	<b>408</b>	
$^{131}\text{I}$	197	8 jours
$^{132}\text{I}$	168	2,3 heures
<b>Tellure</b>	<b>145</b>	
$^{132}\text{Te}$	108	3,2 jours
$^{129\text{m}}\text{Te}$	12	33,6 jours
$^{129}\text{Te}$	8	1,2 heure
<b>Césium</b>	<b>58</b>	
$^{137}\text{Cs}$	21	30 ans
$^{134}\text{Cs}$	28	2,1 ans
$^{136}\text{Cs}$	9,8	13,2 jours
<b>Autres radionucléides</b>	<b>28</b>	

Ainsi, depuis 2011, l'intérêt déjà existant pour le devenir du césium dans l'environnement ainsi que le développement de méthodes visant à dépolluer les sites contaminés ont été relancés, que ce soit dans le domaine de la phytoremédiation (D. Wang *et al.*, 2012) ou de l'adsorption (Makrlík *et al.*, 2013 ; Raut *et al.*, 2013).



#### **4. Concentration dans l'eau : normes et références**

Le césium stable ( $^{133}\text{Cs}$ ) se retrouve dans les eaux naturelles à une concentration variant de 0,004 à 2  $\mu\text{g L}^{-1}$  avec une moyenne de 0,05  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Robeau *et al.*, 2000).

Dans le cas de l'eau de boisson, les normes sont généralement exprimées en  $\text{Bq L}^{-1}$  car elles se réfèrent non pas à l'élément en tant que tel, mais à la radioactivité qu'il émet. Ainsi, l'OMS (Organisation Mondiale pour la Santé) recommande dans sa « directive pour l'eau de boisson » une concentration en césium inférieure à 10  $\text{Bq L}^{-1}$  (soit  $3,11 \cdot 10^{-6} \mu\text{g L}^{-1}$  de  $^{137}\text{Cs}$ ). Cependant, afin de minimiser les conséquences de la catastrophe de Fukushima du 11 mars 2011, les autorités japonaises ont décidé de relever cette norme à 200  $\text{Bq L}^{-1}$  (soit  $6,22 \cdot 10^{-5} \mu\text{g L}^{-1}$  de  $^{137}\text{Cs}$  ; Dersee et Pflugbeil, 2011).

Lors de catastrophes nucléaires, la concentration en césium peut très largement s'écarter de ces valeurs. Ainsi, TEPCO relevait en 2012, dans l'eau servant à refroidir les réacteurs de la centrale nucléaire de Fukushima, des concentrations proches de 11  $\mu\text{g L}^{-1}$  (TEPCO, 2012).

#### **5. Comportement du césium dans l'environnement**

##### **5.1. Végétaux**

La concentration de césium stable dans les végétaux est en moyenne de l'ordre de 0,2  $\mu\text{g g}^{-1}$  de produit sec. Aucun rôle physiologique n'a été démontré à ce jour bien qu'on le trouve dans la plupart des organismes vivants. Des voies d'élimination chez les végétaux supérieurs fixent sa demi-vie biologique à 14 jours environ. Il pénètre dans la plante par absorption foliaire s'il est présent dans l'atmosphère ou par absorption racinaire s'il est présent dans la solution du sol. Les forêts sont ainsi des filtres très efficaces des aérosols atmosphériques lors de rejets en césium provenant de centrales (Robeau *et al.*, 2000).

##### **5.2. Dans l'horizon organique du sol**

Dans la partie superficielle du sol où les débris végétaux s'accumulent, c'est-à-dire dans l'horizon organique du sol, le césium radioactif se retrouve fortement adsorbé sur les particules de la couche dites « humifiées », alors même qu'il est peu retenu par les débris végétaux non encore entrés en décomposition. Ces adsorptions se font majoritairement sur





des molécules dont le poids moléculaire se situe entre 800 et 1300 Da. Les ions  $\text{Cs}^+$  se fixent principalement sur les fonctions acide carboxylique et hydroxyle ionisées des acides humiques et fulviques résultant de la décomposition des matières organiques (Agapkina *et al.*, 1995).

### **5.3. Dans les terres arables et l'horizon illuvial du sol**

Dans les sols à faible teneur en matière organique, l'argile joue un rôle essentiel dans la rétention du césium. Cette rétention s'effectue par échange ionique. Contrairement à la majorité des éléments et comme le potassium ou l'ammonium, les ions  $\text{Cs}^+$  se fixent de façon sélective et préférentielle sur l'argile. Cela est dû à une faible énergie d'hydratation lui permettant de perdre tout ou partie de ses molécules d'eau pour pénétrer facilement entre les feuillets de l'argile (Robeau *et al.*, 2000).

### **5.4. Dans l'eau douce**

Dans les eaux douces le césium a pour seule forme celle de l'ion  $\text{Cs}^+$  (Sheha, 2012). Il ne forme pas significativement de complexes avec des ligands organiques dissous tels que les substances humiques. Il se lie majoritairement aux colloïdes de types minéraux argileux. Les variations de pH ou le taux d'oxygène dissous n'affectent pas cette adsorption. En revanche, la taille des particules, le temps de contact, la concentration en colloïde ou encore la concentration en ions dissous régissent la cinétique de cette adsorption (Robeau *et al.*, 2000).

## **6. Effet du césium sur la santé humaine**

### **6.1. Toxicité**

Les sels de césium sont chimiquement peu toxiques lorsqu'ils ne sont pas radioactifs. Sous forme de chlorure  $\text{CsCl}$ , la DL 50 (dose qui délivrée à un groupe d'individus entraîne la mortalité de la moitié du groupe) est de  $1,5 \text{ g kg}^{-1}$  en injection intrapéritonéale chez le rat. La toxicité radioactive est en revanche très élevée. Par comparaison, la DL 50 chez le rat est de  $1 \text{ GBq de } ^{137}\text{Cs kg}^{-1}$  (soit  $0,31 \text{ mg kg}^{-1}$ ) selon (Robeau *et al.*, 2000).



## 6.2. Symptômes

Le césium est soluble dans l'eau et possède un comportement similaire à celui du potassium et du sodium dans les écosystèmes terrestres. Une forte dose de  $^{137}\text{Cs}$  entraîne chez l'Homme une dystrophie médullaire, des désordres des fonctions reproductives, rénales et hépatiques (Thammawong *et al.*, 2013). Il est observé, notamment chez l'enfant, des infections respiratoires et gastro-intestinales chroniques, des troubles endocriniens, ainsi que des problèmes cardiovasculaires (pression artérielle instable et hypertension) (Bandazhevskaya *et al.*, 2004).

## 6.3. Traitements

Les accidents de Tchernobyl et Fukushima ont relancé l'intérêt de l'industrie pharmaceutique pour le développement des ferrocyanides (qui sont des analogues du bleu de Prusse) qui ont la capacité de piéger le césium à l'intérieur du tube digestif permettant ainsi son excrétion par les voies naturelles.

Ainsi le bleu de Prusse sous la dénomination Radiogardase®, (spécialité pharmaceutique produite par Heyl Chemist) administré aux personnes ayant ingéré des produits contaminés en  $^{137}\text{Cs}$ , réduirait la période de rétention dans l'organisme d'environ 69 % chez les adultes. Il s'agit d'un chélateur du césium accélérant son élimination (Intsel Chimos, 2009). Il est également utilisé chez le bovin dans les zones agricoles proches des lieux d'accidents nucléaires afin d'empêcher une partie du césium ingéré par les animaux d'entrer dans leur circulation sanguine.

D'autres spécialités pharmaceutiques sont actuellement à l'étude. C'est le cas de Vitapect™ dont le principe actif, la pectine issue de la pomme, a pour propriété de piéger le césium et réduirait ainsi l'activité radiologique de 33 %, contre 14 % pour un placebo (Hill *et al.*, 2006). Les groupes carboxylate de la pectine, dont la valeur du pKa se situe entre 2,9 et 3,6 assurent une charge négative à la molécule sur une large gamme de pH. Cette charge est responsable de la capture du césium suivant un mécanisme d'échange d'ions (Le Gall *et al.*,



2006). L'avantage de l'utilisation d'un tel produit est sa non-toxicité puisqu'il est issu d'une denrée comestible.

## 7. Technique de dosage du césium

Le  $^{137}\text{Cs}$  émet des rayons  $\beta$  bien plus cytotoxiques que les rayons  $\gamma$  émis lors de la désintégration du  $^{137\text{m}}\text{Ba}$  qui suit sa propre désintégration. Cependant, les rayons  $\beta$  ne traversent pas profondément les tissus. On a donc le plus souvent recours au dosage des rayons  $\gamma$  pour doser le  $^{137}\text{Cs}$  contenu dans le sang des personnes contaminées (Bandazhevskaya *et al.*, 2004). Pour comptabiliser précisément ces radiations, on utilise des appareils appelés dosimètre qui se présentent généralement sous la forme de portique (pour les personnes) ou de tapis roulant surmontés d'un détecteur (pour les denrées alimentaires par exemple).

Outre les mesures de radioactivité par spectrométrie gamma, le césium peut être dosé par spectrométrie à plasma à couplage inductif couplée à la spectrométrie de masse (ICP-MS) ainsi que par spectrométrie d'absorption atomique (AAS). L'ICP repose sur l'ionisation de l'échantillon à analyser en l'injectant dans un plasma d'argon ou d'hélium. L'ICP-MS est utilisée pour le dosage du  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans le but de réduire les interférences isobariques du baryum lors, par exemple, de l'analyse d'échantillons pollués par l'industrie du nucléaire. La limite de détection très basse de cette technique permet d'analyser des concentrations de césium de l'ordre du  $10^{-14} \text{ g L}^{-1}$  (Russell *et al.*, 2015).



L'AAS est utilisée dans ce travail de thèse pour pouvoir doser l'isotope non radioactif du césium le  $^{133}\text{Cs}$ . C'est une technique plusieurs fois décrite dans la littérature pour ce type de dosage (Deng *et al.*, 2016 ; Sun *et al.*, 2015) Le seuil de sensibilité annoncé par le constructeur Perkin Elmer est de  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  en utilisant une lampe type EDL (Electrodeless discharge lamp).

## **8. Techniques de traitement des eaux contaminées en césium**

Afin de résoudre les problèmes de contamination en césium des eaux au cours de l'exploitation normale des centrales nucléaires ou lors d'accidents, de nombreuses techniques ont été développées. Aujourd'hui, les techniques utilisées les plus efficaces pour décontaminer les eaux en césium sont l'extraction par solvant, l'osmose inverse, la coagulation/sédimentation, la filtration sur sable et l'électrodialyse/électrodialyse inversée et l'adsorption (Liu *et al.*, 2014 ; Václavíková *et al.*, 2010).

### **8.1. Extraction par solvant**

L'utilisation de solvants pour extraire le césium de solution aqueuse a longtemps été décrite dans la littérature. Malgré un coût élevé (Raut *et al.*, 2013), les éthers de couronnes ont démontré une efficacité d'extraction du césium proche de 99 % (Choppin et Khankhasayev, 1999). En effet, ces molécules possèdent une forte sélectivité pour le Cs (Raut *et al.*, 2013). Leur structure cyclique forme une cavité dont la taille variable selon les composés, permet la complexation d'un cation spécifique (Mokhtari *et al.*, 2011). À échelle industrielle, les calix[4]arènes-bis-couronnes sont les molécules les plus utilisées (Lattefer, 2008).

### **8.2. Osmose inverse**

L'osmose inverse présente l'avantage de n'utiliser aucun composé chimique à ajouter à l'eau à traiter. Le choix des membranes et notamment la taille de leurs pores et leur charge de surface sont des paramètres à considérer pour le traitement des eaux contaminées en césium. Ainsi, le diamètre des pores doit correspondre à la taille de l'ion hydraté et la charge de la membrane doit être, de préférence, négative, pour diminuer au maximum le passage des ions césium à travers la membrane. Bien qu'efficace (Sasaki *et al.*, 2013), cette



technique reste cependant très coûteuse en énergie. En outre, la présence de certains composés dans l'eau, comme les acides humiques s'ils améliorent la capture du césium, ont tendance à diminuer la vitesse de passage de l'eau à travers la membrane (Ding *et al.*, 2015).

### **8.3. Coagulation**

La coagulation est une technique utilisable pour les eaux naturelles lorsque le césium est sous forme particulaire, c'est-à-dire adsorbé sur des particules, par exemple de l'argile colloïdale sur laquelle les ions césium se fixent par interactions ioniques. En effet, la forme ionique du  $^{137}\text{Cs}$  a été rapportée comme ne pouvant être éliminée par coagulation (Goossens *et al.*, 1989 ; Kosaka *et al.*, 2012). Le coagulant utilisé est généralement du sulfate d'aluminium ou du chlorure de fer et le procédé peut ensuite être suivi d'une filtration sur sable (Gäfvvert *et al.*, 2002).

### **8.4. Filtration sur sable**

La filtration sur sable a été décrite dans la littérature comme pouvant permettre l'élimination de 47,7 % à 99,7 % pour un ratio volume d'eau traité sur volume de sable utilisé égal à 15 (Kosaka *et al.*, 2012). Cependant, Straub (1955) décrit le procédé comme servant surtout, comme pour la coagulation, à traiter le césium particulaire.

### **8.5. Électrodialyse**

L'électrodialyse est basée sur une succession de compartiments délimités par des membranes cationiques et anioniques. Un courant électrique est envoyé à travers l'ensemble, permettant le passage des ions à travers les membranes de charges opposées. Un tri des ions s'effectue ainsi en fonction de leur charge. Elle peut donc être utilisée pour le traitement de l'eau contaminée en ions césium mais également pour la régénération des résines échangeuses d'ions lorsqu'elles sont saturées (Mahendra *et al.*, 2014).

### **8.6. Adsorption**

Le traitement par adsorption des eaux contaminées en césium est un procédé utilisant généralement des matériaux inorganiques ou organiques tels que des hexacyanoferrates



métalliques, des molybdophosphates d'ammonium, des silicotitanates, des oxydes de manganèse, des zéolithes, des argiles et des résines échangeuses d'ions organiques (Liu *et al.*, 2014 ; Straub, 1955 ; Václavíková *et al.*, 2010).

Le mécanisme le plus impliqué lors de l'adsorption du césium sur ces sorbants est l'échange d'ions. Ce mécanisme n'est efficace que si l'eau à traiter est peu chargée en matières suspendues (Straub, 1955). De plus, les cations tels que le sodium, le potassium et l'ammonium peuvent rentrer en compétition avec le césium lors de son élimination par un procédé d'échange d'ions (Liu *et al.*, 2014).

## **9. Biosorption du césium sur des matériaux lignocellulosiques ou polysaccharidiques**

### **9.1. Biosorbant brutes**

Le coût économique de certaines des techniques utilisées pour le traitement des eaux contaminées en césium (synthèse de résine, besoin en énergie pour l'osmose inverse) et les déchets produits par la mise en œuvre de ces techniques ont suscité un intérêt grandissant pour l'adsorption et la recherche de sorbants dits « *low-cost* » (Karamanis et Assimakopoulos, 2007). De nombreux matériaux de nature lignocellulosique ou polysaccharidique ont ainsi fait l'objet d'études pour la biosorption du césium (Tableau 4). Le mécanisme le plus impliqué lors de la biosorption du césium sur ces sorbants est l'échange d'ions.



Tableau 4 : Capacités de rétention du césium de quelques biosorbants.

Type de traitement	$q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	Paramètres *	Référence
Résidu d'olive	0,36	$C_b = 20 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 5,4 ; te = 2 h ; T = 25 °C	(Omar et Abd El-Baset Attia, 2013)
Écorce d' <i>Azadirachta indica</i>	0,10	$C_b = 10 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 6 ; te = 6 h ; T = 25 °C	(Mishra <i>et al.</i> , 2007b)
<i>Funaria hygrometrica</i>	0,045	$C_b = 12,5 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 7,1 ; te = 24 h ; T = 25 °C	(Balarama Krishna <i>et al.</i> , 2004)
Écorce de <i>Mangifera indica</i>	0,050	$C_b = 10 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 6 ; te = 6 h ; T = 25 °C	(Mishra <i>et al.</i> , 2007b)
Algues <i>S. glaucescens</i>	0,42	$C_b = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 5,5 ; te = 24 h ; T = 30 °C	(Jalali-Rad <i>et al.</i> , 2004)
Enveloppe de grain de riz	0,090	$C_b = 10 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 6,4 ; te = 6 h ; T = 25 °C	(Mishra <i>et al.</i> , 2007a)
Cône de pin	0,043	$C_b = 10 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 10 ; te = 2 h, T = 27 °C	(Ofomaja <i>et al.</i> , 2015)

\*  $C_b$  : concentration en biosorbant ; te : durée d'agitation ; T : température.

## 9.2. Modifications chimiques des biosorbant pour l'adsorption du césium

Dans le but d'accroître la capacité d'adsorption des biosorbants de nature lignocellulosique ou polysaccharidique, différents auteurs ont réalisé des modifications chimiques de ces biosorbants (Tableau 5).

Le plus souvent, les auteurs procèdent à l'imprégnation des biosorbants par des hexacyanoferrates de métaux de transition, et en particulier l'hexacyanoferrate de nickel. Ces analogues du bleu de Prusse sont connus pour être hautement sélectifs pour l'adsorption du césium (Kertesz *et al.*, 2002 ; Parab et Sudersanan, 2010). Ces complexes inorganiques possèdent une structure ouverte de type zéolite, qui est constituée d'un réseau cubique d'atomes de fer reliés entre eux par des ligands cyanure. De cette façon, des cations peuvent s'intercaler dans le réseau pour maintenir la neutralité de sa charge en solution. La haute sélectivité de ces matériaux vis-à-vis des ions césium peut être attribuée au fait que la structure cubique possède des canaux d'un diamètre d'environ 0,32 nm, qui sont perméables aux ions hydratés possédant un faible rayon de Stokes tels que  $\text{Cs}^+$ , tandis que les ions hydratés volumineux tels que  $\text{Na}^+$  sont bloqués (Pyrasch *et al.*, 2003).

Une autre modification chimique décrite dans la littérature est l'introduction de fonctions carboxylates dans la structure du biosorbant (Isobe *et al.*, 2013). Le but de cette modification est de faire apparaître des charges négatives à la surface du matériau, qui vont pouvoir interagir avec les ions césium suivant un mécanisme d'échange d'ions.





Tableau 5 : Exemple de modifications chimiques de quelques biosorbants et leurs capacités de rétention vis-à-vis du césium.

Adsorbant	Modification	$q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	Paramètres *	Référence
<b>Imprégnation par des hexacyanoferrates métalliques</b>				
Coque de noix	1) NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O 2) K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ].3H <sub>2</sub> O	0,045	C <sub>b</sub> = 20 g L <sup>-1</sup> ; te = 24 h ; T = 25 °C	(Ding <i>et al.</i> , 2014)
Copeaux de bois	1) K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 2) FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,15	te = 24 h ; T = 25 °C	(Shiozaki et Shigemoto, 2013)
Cône de pin	1) FeCl <sub>3</sub> 2) K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ].6H <sub>2</sub> O	0,066	C <sub>b</sub> = 10 g L <sup>-1</sup> ; pH = 10 ; te = 2 h ; T = 27 °C	(Ofomaja <i>et al.</i> , 2015)
Fibre de coco	1) NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O 2) K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0,49	C <sub>b</sub> = 2 g L <sup>-1</sup> ; pH = 5 ; te = 2 h ; T = 27°C	(Parab et Sudersanan, 2010)
Algues <i>S. glaucescens</i>	1) Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2) K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	1,5	C <sub>b</sub> = 2 g L <sup>-1</sup> ; pH = 5,5 ; te = 3 h ; T = 30 °C	(Jalali-Rad <i>et al.</i> , 2004)
Algues <i>P. australis</i>	1) Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2) K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	1,2	C <sub>b</sub> = 2 g L <sup>-1</sup> ; pH = 5,5 ; te = 3 h ; T = 30°C	(Jalali-Rad <i>et al.</i> , 2004)

Tableau 5 (suite)

Adsorbant	Modification	$q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	Paramètres *	Référence
<b>Autres modifications</b>				
Biomasse de <i>Funaria hygrometrica</i>	NaOH 0,1 M	0,13	$C_b = 12,5 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 8,4 ; te = 24 h	(Balarama Krishna <i>et al.</i> , 2004)
Cône de pin	1) Toluène/Éthanol 2/1 (v/v) 2) Pyridine	0,053	$C_b = 10 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 10 ; te = 2 h ; T = 27 °C	(Ofomaja <i>et al.</i> , 2015)
Cellulose	TEMPO/NaBr/NaClO	4,2	$C_b = 5 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 5-6 ; te = 72 h ; T = 25 °C	(Isobe <i>et al.</i> , 2013)

\* $C_b$  : concentration en biosorbant ; te : durée d'agitation. T : température.

### 9.3. Test de biosorption du césium en colonne

Afin de rendre transposable à l'échelle industrielle le processus de biosorption du césium, des études en colonne sur des biosorbants lignocellulosiques ont été menées et sont décrites dans la littérature.

Latifi *et al.* (2012) ont ainsi testé des poudres (250  $\mu\text{m}$ ) de fruit et galle du chêne. Les auteurs ont obtenu, des taux d'adsorption du césium de 7,8 % et 4,8 % respectivement. Ces résultats peu concluants ne peuvent cependant pas être discutés en l'absence d'études faisant varier les différents paramètres régissant l'adsorption sur colonne : débit, concentration initiale en ions césium, masse de biosorbant utilisé, volume d'eau traitée, etc.

Gurung *et al.* (2013) ont utilisé deux types de produits bruts, des tanins de kaki et des feuilles de thé. Ces produits contiennent en effet plusieurs groupes échangeurs de cations tels que des groupements phénol et acide carboxylique, susceptibles de provoquer une adsorption des ions césium. Pour éviter la dissolution de ces produits en solution aqueuse, les matériels d'adsorption issus des tanins de kaki et des feuilles de thé ont été gélifiés par traitement chimique à l'acide sulfurique concentré. Les auteurs ont également étudié l'adsorption du sodium sur les mêmes adsorbants en raison des propriétés analogues au césium de cet élément. Leurs résultats ont montré que la percée de  $\text{Na}^+$  a lieu après quelques heures d'expérience, ce qui est en accord avec la faible affinité des adsorbants pour les ions  $\text{Na}^+$ . En revanche, la percée de  $\text{Cs}^+$  a eu lieu après 100 h (996 bed volumes) dans le cas de l'adsorbant à base de kaki et après 28 h (281 bed volumes) dans le cas de l'adsorbant à base de feuilles de thé. Cette percée tardive démontre une forte capacité d'adsorption des biosorbants utilisés pour les ions césium.



### 1. Historique et utilisations par l'Homme

L'arsenic a été isolé pour la première fois en 1250. Son nom vient du grec *arsenikon* « qui dompte le mâle » (à cause de sa forte toxicité). Il a connu de nombreuses utilisations depuis l'Antiquité : durcisseur en métallurgie, colorant pour peinture et teinture, poison, engrais, insecticide et pesticide dans l'agriculture, ingrédients de spécialité pharmaceutique, et arme chimique pendant la Première Guerre mondiale (Baig *et al.*, 2010 ; Lechtman, 1996 ; Oremland et Stolz, 2003).

Aujourd'hui dans le monde, 70 % de l'arsenic est utilisé pour le traitement du bois et 22 % pour la production de produits phytosanitaires. Le reste de la production mondiale est utilisé dans l'industrie du verre, la pharmacie (pour la fabrication d'anticancéreux), la production de volailles (complément alimentaire), d'alliages et de semi-conducteurs (Baig *et al.*, 2010 ; Basu *et al.*, 2013 ; Hajj *et al.*, 2015 ; Nations Unies, 2006 ; Oremland et Stolz, 2003)

### 2. Propriétés physico-chimiques

L'arsenic, de symbole As et de numéro atomique 33, est un élément chimique qui appartient à la quinzième colonne du tableau périodique des éléments comme l'azote et le phosphore, avec lequel il a une forte similarité du point de vue physico-chimique. Il possède des propriétés chimiques intermédiaires entre celles de métaux et celles des non-métaux, c'est donc un métalloïde. L'As possède 33 isotopes dont un seul est stable, l'<sup>75</sup>As, faisant de l'arsenic un élément monoisotopique.

À l'état natif, l'arsenic possède plusieurs variétés allotropiques dont la forme  $\alpha$  (arsenic gris) est la plus stable, et donc la plus présente dans la nature. Sous cette forme, l'As de couleur gris métallique, cristallise dans un système rhomboédrique et est assez cassant. Cependant, dans la nature, l'As reste rarement à l'état natif et il est le plus souvent rencontré combiné avec d'autres éléments tels que le soufre, le fer et l'oxygène. De plus, son aptitude à former des liaisons covalentes stables avec le carbone et l'hydrogène entraîne la formation de divers composés organiques. Ainsi, dans l'environnement, l'arsenic peut se présenter sous



plusieurs états d'oxydation : -III (arsine), 0 (arsenic natif), +III (arsénites) et +V (arséniate). Mais les espèces 0 et -III ne sont présentes que dans des milieux fortement réducteurs.

### **3. Origine et comportement de l'arsenic dans l'environnement**

L'arsenic n'est pas un élément très abondant dans l'environnement. Cependant, il y est omniprésent et largement disséminé : de l'atmosphère aux organismes vivants, en passant par les sols, les roches, les sédiments et les eaux naturelles. Sa présence résulte de phénomènes anthropiques et naturels.

#### **3.1. Origine anthropique**

L'arsenic d'origine anthropique contamine l'ensemble des compartiments de l'environnement. Ainsi, l'atmosphère est généralement polluée par les rejets industriels, les sols par l'agriculture, et les eaux par lixiviation des sols pollués. L'arsenic rejeté dans l'atmosphère est, au niveau mondial, dans 60 % des cas causé par l'industrie de fonte du cuivre et la combustion du charbon (Basu *et al.*, 2013). Les autres activités humaines responsables des pollutions en arsenic sont généralement l'utilisation de conservateurs contenant de l'arsenic pour le traitement du bois, la combustion des déchets, l'utilisation de produits phytosanitaires en agriculture ainsi que la fabrication de composants électroniques et d'alliages (Bahar *et al.*, 2013).

En France, en 2005, trois secteurs contribuaient aux émissions d'arsenic dans l'atmosphère : 60 % provenaient de l'industrie manufacturière (minéraux non métalliques et matériaux de construction comme le verre, les tuiles, les briques et le ciment), 22 % des secteurs résidentiel et tertiaire et 18 % de la transformation d'énergie. Tous secteurs confondus, c'est surtout la combustion du charbon, l'incinération des déchets ménagers et les procédés industriels qui en sont à l'origine. Les émissions ont diminué, du fait de la réglementation (notamment dans l'agriculture depuis 2001), de 6 tonnes entre 1995 (16 tonnes) et 2005 (10 tonnes) soit une diminution de plus de 37 %. Au niveau régional, cette pollution connaît de fortes disparités et témoigne de la localisation des industries sur notre territoire (Rausch de Trautenberg *et al.*, 2013) :



- la production d'acier et l'activité industrielle chimique en Lorraine ;
- la fabrication de verre, de ferro-alliage, et l'activité industrielle chimique dont le raffinage en région Rhône-Alpes ;
- l'ancienne activité minière en Lorraine et en Auvergne ;
- la culture, notamment vignoble, en Languedoc-Roussillon, dans le Bordelais et la Bourgogne.

## 3.2. Origine naturelle

### 3.2.1. Dans les sols

Naturellement présent dans la croûte terrestre ( $4,01 \times 10^{16}$  kg, 20<sup>e</sup> position en masse), les principales espèces minérales composées d'arsenic sont l'arsénopyrite ( $\text{FeAsS}_2$ ), le réalgar ( $\text{FeAsS}_2$ ), la nickéline  $\text{NiAs}$ , la claudétite ( $\text{AsO}_3$ ), l'arsénolite ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), le pentoxide d'arsenic ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ), l'orpiment ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), la scorodite ( $\text{FeAsO}_4$ ). $2\text{H}_2\text{O}$  et la cobaltite ( $\text{CoAsS}$ ). L'arsénopyrite est le minéral le plus courant (Basu *et al.*, 2013 ; Matschullat, 2000). La lithosphère est alimentée par les phénomènes de sédimentation et de subduction dans les milieux aquatiques et l'arsenic contenu dans la croûte terrestre alimente régulièrement les autres compartiments environnementaux tels que l'air et l'eau lors d'éruptions et d'exhalations volcaniques (Matschullat, 2000).

Dans les sols, la teneur en arsenic est très hétérogène suivant les régions du globe. L'horizon organique du sol joue un rôle majeur dans la non-dissémination de cet élément : il agit comme une barrière empêchant sa percolation et donc l'accumule fortement. Généralement sous forme d'arséniate, il est principalement lié à l'argile, aux oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse et aux substances organiques, tels que les acides humiques. Les principaux phénomènes d'exportation de l'arsenic en dehors de la pédosphère sont la volatilisation à basse température de l'arsenic organique et la dégradation couplée à l'érosion du sol dont les produits vont contaminer les eaux de surface (Matschullat, 2000).



### 3.2.2. Dans l'atmosphère

L'atmosphère contient environ  $1,74 \times 10^6$  kg d'As avec une répartition inégale entre l'hémisphère nord (85 %) et sud (15 %). Cette différence est expliquée, d'une part par la plus forte présence de terre au nord, et, d'autre part, par une plus importante activité industrielle dans cette zone du globe (Matschullat, 2000). Majoritairement transporté par les poussières inférieures à  $1,1 \mu\text{m}$ , l'arsenic séjourne dans ce compartiment entre sept et dix jours avant de retomber piégé par les pluies (Matschullat, 2000 ; Pan *et al.*, 2015).

### 3.2.3. Dans l'eau

L'arsenic d'origine non anthropique est présent dans l'eau grâce à l'activité microbologique et à la suite des phénomènes de lessivage, d'érosion, de désorption et de dissolution des sols et des roches contenant cet élément (Rahim et Mas Haris, 2015 ; Sharma *et al.*, 2014 ; US EPA, 2000).

Dans l'eau, l'arsenic inorganique est généralement présent sous ses formes trivalentes et pentavalentes et il adopte une spéciation complexe. En effet, sa forme varie en fonction du potentiel d'oxydoréduction du milieu, mais également en fonction du pH (Figure 8). Trois espèces peuvent coexister dans les conditions naturelles :  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  et  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . En conditions oxydantes ( $0,2 < \text{Eh} < 0,5 \text{ V}$ ) et en zone aérobie, l'arséniate est largement majoritaire.  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  prédomine à un pH  $< 6,9$  alors que  $\text{HAsO}_4^{2-}$  prédomine à un pH  $> 6,9$ . En zone anaérobie, dans des conditions réductrices ( $0 < \text{Eh} < - 0,2 \text{ V}$ ) et à un pH  $< 9,2$ , l'arsénite  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  est la forme la plus stable. En conditions naturelles dans l'eau, l'As(V) sera donc majoritairement anionique alors que l'As(III) sera principalement neutre.



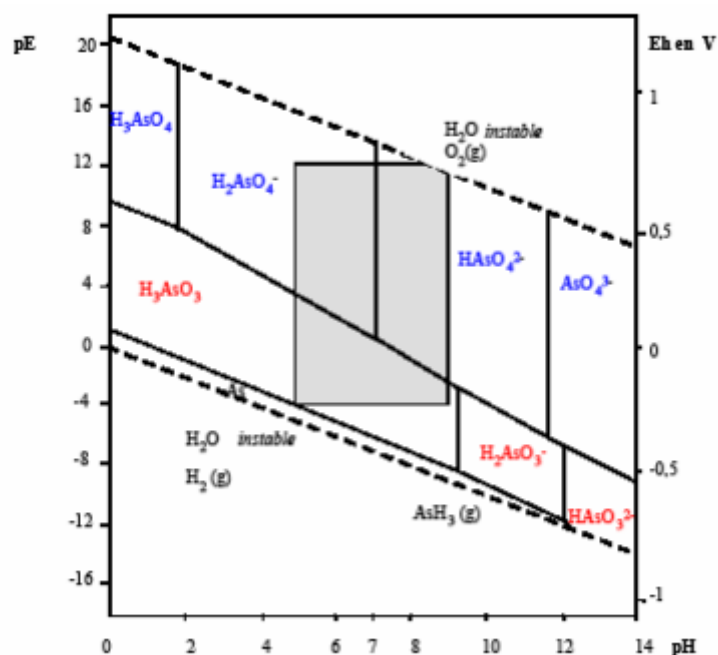


Figure 8 : Diagramme de spéciation de l'arsenic. Les formes en caractères bleus correspondent à l'As(III) alors que les formes en caractères rouges correspondent à l'As(V). Le cadre gris correspond aux potentiels d'oxydoréduction et aux pH rencontrés dans les eaux de surface (Pallier, 2008).

Dans l'eau douce de surface, l'arsenic est généralement présent à des concentrations d'environ  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  pouvant aller jusqu'à  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  dans certains cas (Matschullat, 2000). Il provient en partie des sédiments des écosystèmes aquatiques de surface par réduction d'oxydes et d'hydroxydes de fer sédimentaires *via* la matière organique dissoute et l'activité microbiologique. Ainsi libéré dans les eaux interstitielles, il peut commencer à diffuser vers les eaux de surface et subir alors différentes réactions de sorption (sur de la ferrihydrite et des sulfures de fer notamment), d'oxydation/réduction (par exemple par les microorganismes et par certains minéraux tels que la goethite) et/ou de complexation (Couture *et al.*, 2010 ; Gorny *et al.*, 2015). L'acidité du milieu environnant joue un rôle important dans la concentration en arsenic des eaux de surface. En effet, lorsqu'elle est élevée, l'acidité augmente la mobilisation de l'arsenic contenu dans les sols et les sédiments (Matschullat, 2000).

L'absence ou la raréfaction de l'oxygène peut provoquer une élévation de la concentration en arsenic par réduction des minéraux contenant du fer (Matschullat, 2000). L'arsenic peut ainsi être méthylié par un processus parfois chimique, souvent biologique. Les bactéries





méthanogènes peuvent conduire à la formation de composés méthylés tels que l'acide monométhylarsonique ( $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ ), l'acide diméthylarsinique ( $\text{CH}_3$ ) $\text{AsO}_2\text{H}$  et le triméthylarsine ( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{As}$  pouvant aller jusqu'à la formation de l'arsine  $\text{AsH}_3$  (Bossy, 2010). La présence d'oxygène peut également être un facteur de libération de l'arsenic puisque l'oxydation des minéraux sulfurés contenant cet élément entraîne sa dissolution dans l'eau (Riviera Zambrano, 2006).

Dans l'eau souterraine, où sont généralement puisées les eaux de boisson destinées à la consommation humaine, l'arsenic présente des concentrations plus élevées comprises entre 0,01 et 800  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Matschullat, 2000).

#### **4. Effet de l'arsenic chez les organismes vivants**

L'arsenic sous forme organique ne présente pas de danger sanitaire. C'est sous ses formes inorganiques qu'il présente une forte toxicité. L'As(V) présente, de par sa structure moléculaire et sa réactivité chimique, une analogie au phosphate P(V), facilitant ainsi son intégration dans les métabolismes animal et végétal (Meharg *et al.*, 1994 ; OMS, 2011). Certains organismes vivants ont développé au cours de l'évolution différents mécanismes cellulaires pour se débarrasser de l'arsenic en excédent. Le plus souvent, l'As(V) est réduit en As(III), par le glutathion chez les eucaryotes supérieurs ou par l'arséniate réductase chez les bactéries, puis il est méthylé pour donner les acides monométhylarsonique et diméthylarsinique. Ces acides sont ensuite pris en charge par un transporteur spécifique afin d'être excrété en dehors de la cellule (Oremland et Stolz, 2003). Certains champignons se débarrassent de l'arsenic sous forme de gaz, le triméthylarsine (Cox et Alexander, 1973). À l'inverse, l'arsenic peut s'intégrer aux cycles métaboliques de certains organismes et devenir une source d'énergie. Ainsi, certains procaryotes anaérobies vont utiliser l'As(V) comme oxydant dans leur chaîne respiratoire (Oremland et Stolz, 2003).

##### **4.1. Chez les végétaux**

Le sol, support du développement végétal, agit comme un réservoir d'arsenic et des autres éléments traces. Ces éléments peuvent être transférés vers les parties racinaires des



plantes (Hettick *et al.*, 2015). La capacité de la plante à absorber l'arsenic du sol dépend de différents facteurs comme le pH, la teneur en matière organique, la teneur en ions compétiteurs, le potentiel redox, l'activité microbiologique, la présence d'oxyde de fer, la spéciation de l'arsenic et l'espèce végétale concernée (Amaral *et al.*, 2013). Généralement, l'arsenic s'accumule principalement dans les racines des végétaux (Matschullat, 2000). De fortes concentrations d'arsenic peuvent affecter les plantes créant des nécroses cellulaires, chloroses, inhibitions de croissance et parfois même la mort. Puisque la croissance des végétaux est intimement liée à la vie microbiologique du sol, l'arsenic qui s'y trouve peut perturber la vie des micro-organismes et ainsi empêcher leurs interactions avec les végétaux (Hettick *et al.*, 2015). Différents mécanismes ont été mis en place par les plantes pour se protéger de la toxicité de l'arsenic, comme son immobilisation *via* la formation de liaisons avec les groupements thiol des phytochélatines (Amaral *et al.*, 2013).

#### **4.2. Toxicité pour l'Homme**

Malgré le danger qui lui est généralement associé, l'arsenic est, à très faible dose, un élément essentiel de l'organisme animal. La dose journalière recommandée pour l'Homme est estimée à 20 µg par jour. Des effets de carence ont été ainsi relevés chez certains patients avec des dommages sur les systèmes nerveux et vasculaires (Brown et Ross, 2002).

Cependant, à de plus fortes doses, l'arsenic présente une forte toxicité pouvant entraîner la mort. Ainsi, pour l'Homme, la dose tolérable est fixée à 0,3 µg par kg et par jour (Matschullat, 2000). Ratnaïke (2003) rapporte qu'une faible masse (< 5 mg) ingérée entraîne vomissement et diarrhées, mais est facilement éliminée par l'organisme, sous 12 h, sans qu'un traitement ne soit nécessaire. La dose létale est quant à elle estimée à 0,6 mg kg<sup>-1</sup> par jour.

À cause de son absence de goût, d'odeur et de couleur, l'As ne peut être détecté par les individus et son exposition ne peut être évitée par les populations. La voie principale d'exposition à l'arsenic pour les populations demeure l'ingestion directe par la consommation d'eaux contaminées. Dans une moindre mesure, la consommation d'organismes ayant



concentré l'arsenic et l'inhalation sont également sources de contamination (Testud, 1997). L'arsenic s'accumule généralement chez l'Homme dans les cheveux, la peau et les ongles (Samanta *et al.*, 2004).

La toxicité de l'arsenic n'est pas la même suivant s'il est sous forme organique ou inorganique, et elle dépend de son état d'oxydation. Ainsi, les composés arséniés inorganiques sont 100 fois plus toxiques que les composés arséniés organiques méthylés (acide monométhylarsonique et diméthylarsinique), et l'As(III) présentent une toxicité 60 fois supérieure celle de l'As(V) (Vega *et al.*, 2001). Lorsqu'ils sont ingérés l'As(III) et l'As(V) sont absorbés de 80 à 90 % par la muqueuse gastro-intestinale. L'As(III) possède la faculté de se lier avec les groupements thiol des cystéines au niveau protéique. Il perturbe le fonctionnement et inhibe ainsi plus de 200 enzymes humaines (Abernathy *et al.*, 1999). L'As(V) de par sa faculté à se lier aux biomolécules telles que les protéines ou l'ADN peut interférer dans les processus de phosphorylation oxydative (Oremland et Stolz, 2003).

Les effets sur la santé humaine d'une exposition à l'arsenic sont différents en fonction de s'il s'agit d'une exposition chronique ou aiguë. Lors d'une exposition aiguë, les principaux effets observés, suite à l'ingestion d'arsenic inorganique, sont typiquement gastro-intestinaux associant nausées, vomissements, hémorragies gastro-intestinales, douleurs abdominales et diarrhées. Des effets sur le système nerveux et la peau peuvent aussi apparaître dans les jours ou les semaines suivant l'exposition (Bisson *et al.*, 2010). La consommation d'eau riche en arsenic sur une longue période entraîne une intoxication par l'arsenic appelée arsénicisme. Elle est l'effet d'une intoxication chronique par l'arsenic généralement sur une longue période pouvant aller de 5 à 20 ans. Elle provoque des problèmes de peau (cancer, dépigmentation, formation de plaques rugueuses sur la paume des mains et la plante des pieds), des cancers, de la vessie, des reins et des poumons, et des troubles circulatoires au niveau des jambes et des pieds. Elle peut être également responsable de diabète, d'hypertension artérielle et de troubles de la reproduction. En revanche l'utilisation d'eau contaminée pour la lessive ou la toilette n'a pas de conséquence sur la santé puisque son



absorption par la peau est minimale. Combiné à une malnutrition, l'arsenicisme peut entraîner une maladie vasculaire conduisant à une gangrène : la « maladie du pied noir » (OMS, 2011b).

## 5. Localisation de l'arsenic dans le monde et situation en Inde et au Bangladesh

Si on considère les rapports de l'OMS recommandant une concentration de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  pour l'eau de boisson, plus de 100 millions de personnes à travers le monde n'ont pas accès à une eau potable vis-à-vis de l'arsenic. Parmi elles, plus de 45 millions de personnes, la plupart dans les pays en voie de développement, sont exposées à des concentrations supérieures à  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  ce qui est la concentration maximale autorisée dans la plupart des pays asiatiques (Sharma *et al.*, 2014).

Les foyers de contaminations des Hommes par l'arsenic sont dus, pour les plus importants, à la présence naturelle d'arsenic géologique et à l'exploitation minière (Figure 9 ; Garelick et Jones, 2008). La contamination par l'arsenic naturel est une cause de préoccupation dans de nombreux pays du monde, notamment en Argentine, au Bangladesh, au Chili, en Chine, en Inde, au Mexique, en Thaïlande et aux États-Unis d'Amérique.

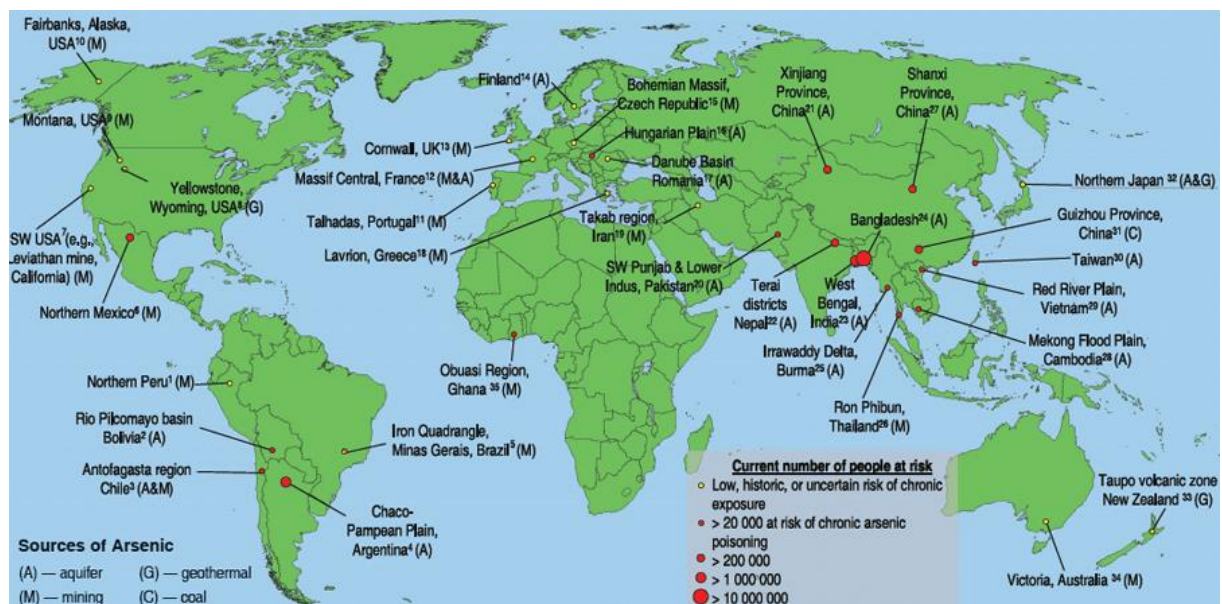


Figure 9 : Carte des régions atteintes par la pollution en arsenic et nombre de personnes soumises à une exposition chronique (Garelick et Jones, 2008) .



En Asie, autour de la frontière entre le Bangladesh et le Bengal-Occidental, une vaste zone est affectée par la pollution à l'arsenic. Environ 150 millions d'individus, en 2002, y consommaient une eau dont la concentration supérieure à  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  pouvait atteindre jusqu'à  $4700 \mu\text{g L}^{-1}$ . Dans les cas extrêmes, une pollution en arsenic avoisinant les  $5000 \mu\text{g L}^{-1}$  a été observée alors que les concentrations habituelles rencontrées dans la nature sont en dessous de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (Gomez-Camirero *et al.*, 2001 ; Ravenscroft *et al.*, 2009). La majorité des cas d'intoxication à l'arsenic est due à la consommation d'eaux souterraines provenant de puits aquifères. En effet, l'action de l'eau sur les roches arséniées et la présence de conditions réductrices dans les nappes d'eaux souterraines provoquent la solubilisation de l'arsenic, qui se retrouve alors dans l'eau destinée à la consommation humaine. L'extraction massive de l'eau souterraine pour l'irrigation est à l'origine de cette altération des nappes d'eau. Leur épuisement rapide entraîne des flux d'eau, provenant de nappe moins profonde, chargés en arsenic. Dans les années 80 et au début des années 90, pour faire face à la croissance démographique, la British Geological Society, sous l'impulsion des gouvernements, installa de nombreux puits à pompe manuelle (8 à 12 millions aujourd'hui rien qu'au Bangladesh) dans toute la région sans toutefois tester la qualité vis-à-vis de l'arsenic de l'eau qui y était puisée. Dès lors, l'eau des puits fut utilisée par les populations pour la boisson mais également pour la cuisson et l'irrigation en agriculture. Les habitants de ces régions ont été et sont donc contaminés directement et indirectement par l'eau et la nourriture qu'ils consomment. Depuis 1992, de nombreux cas d'affections dues à une exposition chronique à l'arsenic ont ainsi été rapportées par la School of Environmental Studies (Chakraborti *et al.*, 2015, 2002 ; Sharma *et al.*, 2014).

## **6. Concentrations dans l'eau : normes et références**

La plupart des pays développés ont progressivement réduit la concentration autorisée en arsenic pour l'eau de boisson. Cette valeur est ainsi passée de 200 à  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  dans les six dernières décennies. En effet, les premières recommandations de l'OMS en 1958 en matière de qualité de l'eau de boisson fixaient une concentration maximale en arsenic de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ .



En 1963, l'OMS abaisse cette norme à  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  puis à  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  en 1993. En Europe la directive européenne 98/83/EC du 3 novembre 1998 impose une concentration maximale en arsenic de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  pour l'eau destinée à la consommation humaine. Cette norme a été transcrite en droit français par le décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 « relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles » et a été mise en application depuis décembre 2003 (Pallier, 2008 ; Yamamura *et al.*, 2003).

Malgré les recommandations de l'OMS, de nombreux pays industrialisés continuent à fixer une norme maximale de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  pour l'eau de boisson compte tenu des coûts engendrés par son traitement. C'est par exemple le cas au Bangladesh (Flanagan *et al.*, 2012).

## **7. Techniques de dosage de l'arsenic**

Différentes techniques de dosage de l'arsenic sont décrites dans la littérature. Le choix d'utiliser une technique plutôt qu'une autre est fonction de plusieurs paramètres tels que :

- le coût (investissement de départ, consommables, etc.) ;
- le lieu de l'analyse (en laboratoire ou sur le terrain) ;
- l'état de l'échantillon à analyser (solide ou liquide) ;
- la matrice de l'échantillon (notamment dans les échantillons biologiques) ;
- le danger éventuel que peut représenter la technique pour l'opérateur ou l'environnement (émanation de gaz dangereux par exemple) ;
- les limites de quantification et de détection souhaitées.

### **7.1. Spectrométries d'absorption atomique (AAS) et de fluorescence atomique (AFS) couplées avec la génération d'hydrure (HG)**

L'absorption atomique est une des techniques les plus utilisées pour la quantification des métaux et des métalloïdes. Cependant, pour les échantillons biologiques, à cause d'interférences provoquant une faible reproductibilité ainsi qu'une limite de détection basse, cette méthode doit être associée à une autre technique. Celle-ci va permettre de modifier l'arsenic présent initialement dans l'échantillon. Les métalloïdes dont l'arsenic, sont



couramment analysés par spectrométrie d'absorption atomique couplée à la génération d'hydrures. Le principe de la génération d'hydrures repose sur la transformation de l'As à analyser en hydrure volatil en utilisant généralement le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) comme agent réducteur (Figure 10). Le trihydrure d'arsenic ( $\text{AsH}_3$ ) peut alors être dissocié en  $\text{As}(0)$  à l'état vapeur à l'aide d'une flamme air-acétylène donnant une température relativement peu élevée (Mendham, 2005).

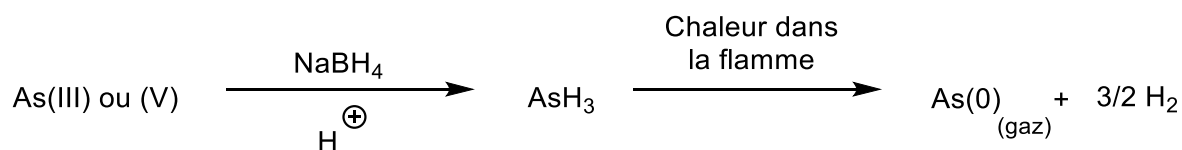


Figure 10 : Réaction de transformation de l'arsenic inorganique en hydrure volatil d'après Mendham (2005).

L'inconvénient de cette technique est que les résultats obtenus sont largement influencés par un grand nombre de paramètres tels que l'état d'oxydation de l'analyte, le temps de réaction, la pression, la concentration et la température utilisée. Ainsi, l'état d'oxydation de l'arsenic est un élément à prendre en considération puisque le pic d'absorption atomique est plus faible pour l'As(V) que pour l'As(III). Généralement, dans un échantillon biologique à analyser, la totalité de l'As est sous forme pentavalente. En effet, la digestion acide de l'échantillon biologique implique souvent la transformation de l'As(III) en As(V) lors de l'ajout d'espèces fortement oxydantes comme l'eau oxygénée et l'acide nitrique. Une réduction de l'échantillon est donc nécessaire avant analyse et c'est généralement un mélange d'iodure de potassium, d'acide chlorhydrique et d'acide ascorbique qui est utilisé avant l'action du  $\text{NaBH}_4$ . (Csuros et Csuros, 2002 ; Lollar, 2005). Des analyses de spéciation sont possibles lors de l'utilisation de l'HG en jouant sur la composition du réactif ( $\text{NaBH}_4 + \text{HCl}$ ) employé lors de l'étape de génération d'hydrures. Cela permet à l'utilisateur de sélectionner quelle espèce est convertie en hydrure. Certains auteurs ont ainsi décrit que la spéciation de l'As(V) et l'As(III) était possible en contrôlant l'acidité de l'échantillon lors de la HG. Ainsi, une forte acidité permet une détermination de l'arsenic total tandis que l'utilisation d'un milieu faiblement acide et/ou peu concentré en  $\text{NaBH}_4$  permet de réduire sélectivement l'As(III) en



AsH<sub>3</sub> sans interférence significative de l'As(V) (Sánchez-Rodas *et al.*, 2010 ; Sigrist *et al.*, 2011).

La spectrométrie de fluorescence atomique est une méthode analytique couramment employée pour le dosage de l'arsenic et d'autres éléments volatils (dos Santos *et al.*, 2013). Cette technique a été décrite comme ayant une sensibilité similaire à l'ICP-MS et supérieure à l'AAS. Elle possède une limite de détection inférieure au  $\mu\text{g L}^{-1}$  et permet le dosage d'échantillons dont la concentration en arsenic va du  $\mu\text{g L}^{-1}$  au  $\text{mg L}^{-1}$ . Son principe repose sur l'utilisation d'une lampe qui émet une radiation lumineuse (généralement de l'ultraviolet) pour exciter l'échantillon sous forme de vapeur atomique. La fluorescence émise par l'échantillon lors de son retour à l'état stable est ensuite analysée (Sánchez-Rodas *et al.*, 2010). Comme pour l'AAS, la génération d'hydrures permet lorsqu'elle est utilisée préalablement à l'AFS d'éliminer un grand nombre d'interférences liées à la matrice de l'échantillon. Cependant, de fortes concentrations en ions métalliques tels que  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  peuvent interférer avec la génération d'hydrures, mais ceci peut être évité par l'utilisation d'agents masquants tels que la thiourée ou par l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions (Lollar, 2005).

Le couplage de la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) avec l'HG-AFS et l'HG-AAS permet de diminuer les limites de détections de ces deux techniques (Pallier, 2008).

## **7.2. Spectrométrie à plasma à couplage inductif**

Plus coûteuse, mais permettant une analyse multi-élémentaire, la spectrométrie à plasma à couplage inductif couplée à la spectrométrie de masse ou à la spectrométrie d'émission optique (ICP-AES ou ICP-OES) permet un dosage de l'arsenic pouvant aller jusqu'au nanogramme par litre. La sensibilité de l'ICP-MS peut être améliorée grâce à un couplage avec la chromatographie liquide à haute performance (HPLC-ICP-MS) (Pallier, 2008).





Cependant, cette technique requiert du personnel expérimenté, des coûts d'investissement et de fonctionnements très élevés ainsi que des temps d'analyse très longs (Francesconi et Kuehnelt, 2004).

### **7.3. Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF)**

La spectrométrie de fluorescence des rayons X est également utilisée car elle adaptée pour les échantillons solides tels que les roches et elle permet un dosage de l'ordre du  $\text{mg kg}^{-1}$ . En effet, les échantillons peuvent être analysés après un simple broyage. Cependant, cette technique nécessite de grosses quantités d'échantillons (Hettick *et al.*, 2015).

### **7.4. Spectrométrie d'absorption atomique avec four en graphite (GFAAS)**

La spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite est une des méthodes qui peut fonctionner pour doser l'As sans être couplée à la génération d'hydrures. Cependant, l'analyse d'échantillons d'origine naturelle nécessite l'emploi d'un modificateur chimique tel que le palladium pour stabiliser thermiquement l'arsenic (Latva *et al.*, 2000 ; Vandegans *et al.*, 1997). Cette technique ne permet pas de déterminer la spéciation de l'arsenic, mais elle présente l'avantage d'avoir une limite de détection basse (de l'ordre du  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) et d'utiliser de faibles volumes d'échantillons. De plus, la GFAAS a été décrite comme une des méthodes de dosage de l'arsenic les plus fiables (Anezaki *et al.*, 1999).

### **7.5. Méthode voltampérométrique : la polarographie**

De nombreuses méthodes voltampérométriques de dosage de l'As(III) ont été développées. Celles-ci sont parfois couplées avec une technique de dosage de l'arsenic total, afin de déterminer la concentration en As(V) (Fillol *et al.*, 2010), ou une étape de réduction de l'As(V) en As(III), afin de doser l'arsenic total (Forsberg *et al.*, 1975). Leurs sélectivités et limites de détection dépendent de l'électrode de travail utilisée, des conditions opératoires et de la méthode choisie. La technique de voltampérométrie la plus courante est la polarographie. Cette méthode utilise une électrode à goutte de mercure comme électrode de travail, mais présente des faiblesses en matière de limite de détection. Cependant, une amélioration de la sensibilité est apportée lors de l'utilisation de la polarographie différentielle



pulsée ou de la polarographie par redissolution cathodique. Ces techniques sont réservées à un usage en laboratoire à cause de l'importance de l'appareillage utilisé (Pallier, 2008).

## 7.6. Tests colorimétriques

### 7.6.1. Tests basés sur la méthode de Gutzeit

Pour une utilisation sur le terrain, avec une limite de dosage de l'ordre du  $\mu\text{g L}^{-1}$ , différents kits de dosage de l'arsenic sont commercialisés par les sociétés Wagtech (Wagtech Digital Arsenator), Hach (EZ Arsenic High Range Test Kit) et Industrial Test System (Arsenic Econo Quick). Ces kits reposent sur le principe de la méthode dite de Gutzeit (Das *et al.*, 2014 ; George *et al.*, 2012). Du nom de son inventeur, la méthode de Gutzeit décrite pour la première fois en 1879, produit un gaz toxique, l'arsine ( $\text{AsH}_3$ ), et utilise du bromure de mercure qui est également un produit toxique (Kinniburgh et Kosmus, 2002). Ces produits dangereux constituent un des points faibles de cette technique. L'autre inconvénient de la technique est que le dosage de l'arsenic est indirect et que le temps d'analyse reste important (en moyenne 15 minutes). La première étape de la méthode entraîne la production d'arsine par réduction de l'arsenic par le zinc en milieu acide.

L'arsine ainsi produite rentre en contact avec le bromure de mercure, le plus généralement imprégné dans une bandelette de test, induisant la formation d'un complexe coloré d'halogénures mixtes d'arsenic et de mercure. L'intensité de la couleur produite permet d'estimer à l'aide d'un abaque colorimétrique de référence la concentration en arsenic dans l'échantillon. Certains kits sont couplés à l'utilisation de la spectroscopie UV-visible, car celle-ci présente davantage de précision que l'estimation visuelle de l'opérateur.

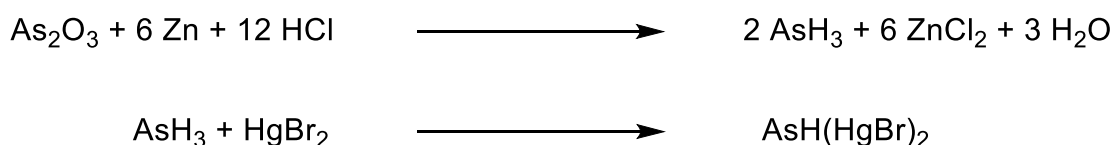


Figure 11 : Réactions de transformation de l'arsenic en arsine puis en halogénure mixte d'arsenic et de mercure au cours de la méthode de Gutzeit d'après Das *et al.* (2014).



### **7.6.2. Tests basés sur l'utilisation du bleu de molybdène**

La méthode au bleu de molybdène repose sur la formation d'un complexe de couleur bleu, lorsque l'As(V) est placé en présence de molybdate d'ammonium, de tartrate d'antimoine et de potassium, d'acide sulfurique et d'acide ascorbique (Tsang *et al.*, 2007). La particularité de cette méthode est qu'elle permet de détecter spécifiquement l'As(V), car l'As(III) ne forme pas le complexe à base de molybdène. Ces dernières années, de nombreux travaux de recherche ont été menés afin de tester différents oxydants permettant de transformer l'As(III) en As(V), et ainsi de doser l'arsenic total en solution et l'As(III) par différence (Lenoble, 2003). Cependant, cette méthode est très difficile à utiliser sur le terrain à cause des interférences créées par la teneur éventuelle en phosphate des échantillons (Lollar, 2005). En effet, les ions phosphates forment également un complexe de couleur bleu avec le molybdène. Pour remédier à ce problème, des auteurs ont développé des méthodes qui permettent de doser simultanément le phosphate et l'arsenic dans des eaux naturelles. Pour cela, un réducteur est ajouté à la solution lors du dosage, de manière à réduire l'As(V) en As(III) et de ne doser que les ions phosphates. Ensuite, la teneur en phosphate est soustraite lors du dosage de l'arsenic. Cette méthode permet d'atteindre un seuil de détection pouvant aller jusqu'à  $8 \mu\text{g L}^{-1}$  (Hu, Lu, et Jing, 2012).

### **7.7. Technique de biologie moléculaire**

Une autre technique développée par le laboratoire Libio (Nancy, France), et utilisant la biologie moléculaire, a été brevetée récemment (Poupin, 2013). Son principe repose sur l'utilisation de fragments d'ADN possédant un site d'accrochage pour une protéine (ArsR) régulant la transcription (répresseur) chez la bactérie *Echerischia Coli*. Chez cette bactérie, l'ArsR sert à réprimer la transcription d'un ARN menant à la fabrication d'une pompe évacuant les anions tels que l'arsenic. Il s'agit d'un mécanisme de défense de la bactérie (Wu et Rosen, 1991). La technique de dosage utilise des fragments d'ADN sur lesquels sont fixés des ArsR et lorsque l'ensemble est mis en contact avec de l'arsenic le répresseur se détache. Un test ELISA (Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay) sur les fragments d'ADN est



alors possible pour repérer les sites d'accrochage libres (sans ArsR) dont la quantité est proportionnellement liée à celle d'arsenic mis en contact avec les fragments.

L'ensemble des analyses menées lors de cette étude ont été faites à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique avec four graphite. Cette technique utilisée couramment au laboratoire permet un dosage de l'arsenic entre 10 et 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  ce qui est suffisant compte tenu de la réglementation en matière de concentrations en arsenic pour l'eau de boisson. De plus, l'emploi d'un générateur d'hydrure n'est pas apparu indispensable puisque l'arsenic est toujours analysé dans de l'eau ultra pure ce qui ne donne pas lieu à la création d'interférence, comme cela pourrait être le cas pour des échantillons complexes (eau naturelle, minéralisats). Lors du dosage, le nitrate de palladium, un modificateur d'analyte, est utilisé afin de rendre l'arsenic thermiquement plus stable au cours de l'analyse (Vandegans *et al.*, 1997).

## **8. Techniques de traitement des eaux contaminées en arsenic**

Outre l'adsorption qui sera traitée plus loin, les méthodes généralement utilisées pour la décontamination de l'arsenic sont l'oxydation, la coagulation, la floculation, la précipitation, et la filtration sur membrane (Mondal *et al.*, 2013). Ces techniques peuvent être employées seules pour certaines, ou les unes après les autres, suivant le type d'eau polluée (présence de matière organique ou non notamment), le coût et l'efficacité escomptée (Brennan et McBean, 2011 ; Sarkar et Rahman, 2001).

### **8.1. L'oxydation**

L'oxydation vise à transformer l'As(III) en As(V), qui est moins toxique mais également plus facilement séparable par échange d'ions grâce à sa charge négative pour les valeurs de pH supérieures à 2. L'ozone, le chlore, l'hypochlorite, le dioxyde de chlore, le charbon actif en présence d'oxygène, le dioxyde de manganèse et le permanganate de potassium peuvent être utilisés pour oxyder l'As(III). Ainsi, l'ozone oxyde en 20 min la totalité de l'arsenic d'une eau contenant 40  $\text{mg L}^{-1}$  d'As(III). Le peroxyde d'hydrogène seul et le réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) montrent également de bons résultats lorsque leur rapport molaire avec l'As(III)



est de 4 :1 et 2 :1, respectivement (Riviera Zambrano, 2006). L'oxydation peut également être photochimique avec l'action du fer et des rayons UV, photocatalytique en présence de  $\text{TiO}_2$  ou biologique avec l'action de micro-organismes ou de plantes (Das *et al.*, 2016 ; Guan *et al.*, 2012).

## **8.2. Coagulation-floculation**

La coagulation-floculation est un procédé permettant, en deux temps, d'une part, de réduire et/ou d'éliminer les forces de répulsions des molécules en suspension dans l'eau à purifier, et, d'autre part, de s'affranchir du faible diamètre de ces molécules afin d'accélérer leur sédimentation. La coagulation consiste en l'ajout d'un composé, qui va neutraliser les charges des molécules colloïdales, mettre un terme à leur répulsion réciproque et donc permettre leur rencontre en solution. Dans le cas l'arsenic, c'est un sel de fer ou d'aluminium qui est le plus souvent ajouté. La floculation consiste en l'ajout d'un composé chimique (le floculant) en solution, qui va provoquer la coagulation entre les colloïdes et permettre une sédimentation plus rapide. La floculation de l'arsenic est généralement effectuée en présence d'un sel d'aluminium, tel que le sulfate d'aluminium, ou un sel ferrique, tel que le chlorure de fer(III) et le sulfate de fer(III) (Singh *et al.*, 2015).

## **8.3. Précipitation**

La précipitation, notamment en présence d'oxyde de calcium, est très répandue dans les grandes installations des services publics et elle est efficace, car elle permet de ramener la concentration en arsenic à 0,001 - 0,003  $\text{mg L}^{-1}$  dans l'eau potable. L'adoucissement à la chaux est toutefois onéreux, doit être suivi d'une filtration, et n'est pas recommandé sauf s'il faut réduire aussi la dureté de l'eau (Giles *et al.*, 2011 ; US EPA, 2003).

## **8.4. Filtration**

Différents procédés de filtration de l'arsenic sont décrits dans la littérature : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Le principe de ces techniques est globalement le même si ce n'est que les éléments filtrés sont fonction de la porosité des membranes et que la pression exercée en amont de la membrane augmente avec la



diminution de la porosité. En général, seules la nanofiltration et l'osmose inverse sont utilisées pour la filtration de l'arsenic compte tenu de la taille des espèces contenant cet élément. Ces techniques présentent les défauts d'être à la fois très énergivores, à cause des pressions exercées (jusqu'à 80 bar pour l'osmose inverse), et coûteuses, compte tenu du prix des membranes qui doivent être renouvelées régulièrement pour éviter le colmatage (Sánchez *et al.*, 2015).

Une approche biologique est également possible même si elle reste marginale. La rhizofiltration permet grâce à des cultures en hydroponie, notamment d'une fougère hyperaccumulatrice, *Pteris vittata*, d'éliminer l'arsenic présent dans l'eau. La plante absorbe ainsi cet élément *via* ses racines pour le stocker ensuite dans ses parties aériennes (Feng *et al.*, 2014).

### **8.5. Adsorption de l'arsenic**

La décontamination de l'arsenic par adsorption sur des matériaux modifiés ou non a été étudiée compte tenu de sa simplicité opérationnelle et de l'absence de déchets de types boues après utilisation. De plus l'avantage de cette technique est la possibilité de régénérer et de réutiliser l'adsorbant après utilisation. La présence de matières organiques a un effet négatif sur l'adsorption (Mondal *et al.*, 2013 ; Sharma *et al.*, 2014).

Dans les eaux naturelles, c'est-à-dire dans une gamme de pH comprise entre 5 et 9, les formes majoritaires de l'As(V) seront anioniques ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  et  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ), tandis que pour l'As(III) la forme neutre  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  sera majoritaire. L'adsorption de l'As(V) en utilisant le mécanisme d'échange d'ions devra donc tenir compte de cette différence de charge avec la plupart des éléments habituellement sorbés. En effet, les métaux dont la décontamination par échange d'ions est décrite dans la littérature sont généralement, aux pH considérés, des cations. C'est le cas du cadmium, du plomb, de l'uranium, du cuivre, du mercure, du cobalt, du strontium, du thorium, du zinc, du nickel et du césium (Fomina et Gadd, 2014). Pour l'As(III) neutre l'adsorption par échange d'ions n'est pas envisageable et cette espèce doit être éliminée par un autre mécanisme tel que la complexation/chélation.



Les résines anioniques fortement basiques sont couramment utilisées pour éliminer l'As(V), car les espèces anioniques de l'arséniate sont effectivement échangées avec le groupement fonctionnel anionique de la résine, produisant ainsi des effluents possédant de faibles concentrations en As(V). Si l'eau à décontaminer contient de l'As(III), il faut ajouter une étape de pré-oxydation de l'As(III) en As(V), mais avant le processus d'échange d'ions, l'excès d'oxydant devra être éliminé pour éviter de dégrader la résine. L'efficacité du procédé dépend du pH, de la concentration en arsenic, du type de résine utilisée et des autres anions présents en solution. En effet, les anions tels que les ions sulfates, phosphate et nitrate rentrent communément en compétition avec l'As(V) lors de l'élimination de cet élément via un mécanisme d'échange d'ions (Mondal *et al.*, 2013 ; Singh *et al.*, 2015).

Les autres adsorbants les plus utilisés sont les hydroxydes et oxydes de fer, le fer métallique, les hydroxydes et oxydes d'aluminium et l'argile (Giles *et al.*, 2011 ; Mondal *et al.*, 2013 ; Singh *et al.*, 2015). En plus de ces sorbants inorganiques, de nombreux exemples de biosorbants de nature fongique, bactérienne, végétale et animale sont également reportés dans la littérature comme le chitosan, l'alginate, les déchets d'orange, la biomasse fongique, les levures, la peau de poulet et les charbons actifs (Bahar *et al.*, 2013 ; Baig *et al.*, 2010 ; Giles *et al.*, 2011 ; Ungureanu *et al.*, 2015). Dans la suite de cette étude, nous nous intéresserons plus particulièrement aux biosorbants lignocellulosiques.

## **9. Biosorption de l'arsenic**

### **9.1. Biosorption de l'arsenic sur des matériaux lignocellulosiques non-modifiés**

Comme le montre le Tableau 6, une grande variété de biosorbants lignocellulosiques non modifiés a été étudiée dans la littérature. En effet, les données présentées qu'elles soient exprimées en  $\text{mg g}^{-1}$  (mg d'arsenic fixé par gramme de matière biosorbante) ou en pourcentage (%) d'arsenic éliminé, confirment les capacités de ce type de matériau à fixer l'arsenic et ce quelle que soit l'espèce ou l'organe d'origine du biosorbant employé. Néanmoins, la grande disparité des conditions opératoires employées par les différents auteurs limite considérablement toute tentative d'analyses comparatives.



Tableau 6 : Capacités d'adsorption de divers biosorbants lignocellulosiques vis-à-vis de l'arsenic.

Biosorbant	As(III) $q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) ou taux d'adsorption (%)	As(V) $q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) ou taux d'adsorption (%)	Paramètres de biosorption**	Référence
Coquille de noix	0,053 (degré d'oxydation de l'As non précisé)		$C_b = 8 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 8,5 ; te = 40 min ; T = 20 °C	(Saqib <i>et al.</i> , 2013)
Bois de pin bleu	0,045 (degré d'oxydation de l'As non précisé)		$C_b = 8 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 8,5 ; te = 20 min ; T = 20 °C	(Saqib <i>et al.</i> , 2013)
Feuilles d' <i>Acacia nilotica</i>	0,13	-	$C_b = 8 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 7,5 ; te = 30 min ; T = 40 °C	(Baig <i>et al.</i> , 2012)
Peau de banane	0,014	-	$C_b = 8 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 7 ; te = 90 min ; T = 35 °C	(Kamsonlian <i>et al.</i> , 2012b)
Bagasse de canne à sucre	0,016	0,032	$C_b = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$ ; pH = 7 ; te = 2 h	(Gupta <i>et al.</i> , 2015)
Sciure de Pin	-	0,059	$C_b = 16 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 4 ; te = 40 min	(López-Leal <i>et al.</i> , 2012)
Plant de <i>Rhazya stricta</i>	-	2,2	$C_b = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 5 ; te = 180 min ; T = 25 °C	(Badr et Al-Qahtani, 2013)
Feuille de <i>Psidium guajava</i>	0,014 (pH = 8)	0,032 (pH = 4)	$C_b = 40 \text{ g L}^{-1}$ ; te = 8 h ; T = 40 °C	(Kamsonlian <i>et al.</i> , 2012c)
Écorce de <i>Cinnamomum zeylanicum</i>		-	$C_b = 20 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 5 ; te = 8 h ; T = 25 °C	(Al-Mamun <i>et al.</i> , 2013)
Feuille de manguier	2,9	3,3	$C_b = 5 \text{ g L}^{-1}$ ; te = 90 min ; T = 45 °C	(Kamsonlian <i>et al.</i> , 2012d)



Tableau 6 (suite)

Biosorbant	As(III) $q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) ou taux d'adsorption (%)	As(V) $q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) ou taux d'adsorption (%)	Paramètres de biosorption**	Référence
Graines de <i>Moringa oleifera</i>	0,029 (pH = 7,5)	0,021 (pH = 2,5)	$C_b = 10 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 7 ; te = 90 min	(Kumari <i>et al.</i> , 2006)
Déchet de riz	$1,9 \times 10^{-3}$ (pH 7 ; te = 60 min)	$2,0 \times 10^{-3}$ (pH = 4 ; te = 40 min)	$C_b = 20 \text{ g L}^{-1}$ ; T = 20 °C	(Ranjan <i>et al.</i> , 2009)
Déchet de riz	$5,5 \times 10^{-4}$ (pH = 6,8)	$6,5 \times 10^{-4}$ (pH = 4,3)	$C_b = 20 \text{ g L}^{-1}$ ; te = 150 min ; T = 30 °C	(Hasan <i>et al.</i> , 2009)
<i>Momordica charentia</i>	0,012	-	$C_b = 5 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 9 ; te = 45 min ; T = 28 °C	(Pandey <i>et al.</i> , 2009)
Paille de blé	-	$7,2 \times 10^{-4}$	$C_b = 5 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 4 ; te = 120 min ; T = 25 °C	(Ebrahimi <i>et al.</i> , 2013)
Sciure de houx	0,28	-	te = 150 min	(Rahmani <i>et al.</i> , 2011)
Cône femelle de Cupressus	3,5	-	$C_b = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 10 ; T = 30 °C	(Murugan et Subramanian, 2004)
Aiguilles de <i>Pinus roxburghii</i> (pin)	-	0,044	$C_b = 20 \text{ g L}^{-1}$ , pH = 4 ; te = 30 min ; T = 25 °C	(Shafique <i>et al.</i> , 2012)
Noix de coco	≈ 12*	-	$C_b = 20 \text{ g L}^{-1}$ , pH = 7,5 ; te = 120 min ; T = 29 °C	(Igwe <i>et al.</i> , 2008)

\*Valeur estimée par lecture graphique car non spécifiée par les auteurs dans le texte de la publication.

Tableau 6 (suite)

Biosorbant	As(III) $q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) ou taux d'adsorption (%)	As(V) $q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) ou taux d'adsorption (%)	Paramètres de biosorption**	Référence
Déchet de thé vert	$5,6 \times 10^{-3}$	-	$C_b = 12 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 3 ; te = 3 h ; T = 33 °C	(Yang <i>et al.</i> , 2015)
Biomasse d' <i>Ulva fasciata</i>	-	1,8	$C_b = 3 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 6 ; te = 90 min	(Christobel et Lipton, 2015)
Biomasse de <i>Sargassum wightii</i>	-	1,3	$C_b = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 6 ; te = 90 min	
Biomasse de <i>Gracilaria corticata</i>	-	2,2	$C_b = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 8 ; te = 90 min	
Peau d'orange	0,016	-	$C_b = 40 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 7 ; te = 90 min ; T = 30 °C	(Kamsonlian <i>et al.</i> , 2012a)
Peau d'orange	-	0,065	$C_b = 10 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 7 ; te = 2 h ; T = 25 °C	(Khaskheli <i>et al.</i> , 2011)
<i>Garcinia cambogia</i>	1,7	-	$C_b = 5 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 6 ; te = 30 min ; T = 30 °C	(Kamala <i>et al.</i> , 2005)
Fibre de noix de coco	50 %	-	$C_b = 10 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 6,8 ; te = 130 h	(Rahaman <i>et al.</i> , 2008)
Maïs	70 % (pH = 7,5)	85 % (pH = 2,5)	$C_b = 20 \text{ g L}^{-1}$ ; te = 40 min	(Srivastava <i>et al.</i> , 2013)

\*\* $C_b$  : concentration en biosorbant, te : temps d'agitation, T : température.

## 9.2. Modification chimique des biosorbants lignocellulosiques pour l'adsorption de l'arsenic

Afin d'améliorer la capacité d'adsorption des biosorbants lignocellulosiques vis-à-vis de l'arsenic, plusieurs modifications ont été décrites dans la littérature (Tableau 7). Les modifications généralement utilisées par les auteurs consistent à fonctionnaliser les biosorbants par des fonctions thiol, amine ou ammonium et à introduire du fer dans la structure du biosorbant.

L'As(V) dont les formes majoritaires sont  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  et  $\text{AsO}_4^{3-}$  à des pH supérieurs à 2, pourra être immobilisé par des cations selon un mécanisme d'échange d'ions. Différents auteurs ont donc introduit dans la structure du sorbant des charges positives afin d'augmenter l'adsorption de l'As(V). Pour ce faire, ils ont greffé des sels d'ammonium tertiaire et quaternaire, ou des fonctions amine qui, suivant le pH de la solution, pourront se protoner pour former des ions ammonium (Anirudhan *et al.*, 2012 ; Baes *et al.*, 1997 ; Chaudhuri et Mohammed, 2013 ; Raj *et al.*, 2013a).

L'As(III) majoritairement neutre pour des pH inférieurs à 9, ne peut être immobilisé sur le biosorbant par un mécanisme d'échange d'ions. Dans l'environnement, l'As(III) s'adsorbe sur les protéines ou sur la matière organique, et notamment sur les acides humiques, par un mécanisme de complexation avec les groupements thiol (Catrouillet *et al.*, 2015 ; Hoffmann *et al.*, 2012). Ainsi, afin de mimer ce qui se passe dans la nature, des auteurs ont introduit des groupements thiol au sein de la structure des biosorbants pour augmenter leur affinité pour l'As(III) (Igwe *et al.*, 2008 ; Srivastava *et al.*, 2013). Cette modification a par ailleurs l'avantage d'augmenter également l'adsorption de l'As(V) (Gupta *et al.*, 2015). Les auteurs postulent que l'adsorption de l'As(V) sur les groupements thiol est due à des interactions électrostatiques. Ensuite, l'As(V) est réduit en As(III) par un transfert d'électrons. Enfin, ce dernier forme avec les fonctions thiol un complexe, un thiolate d'As(III).



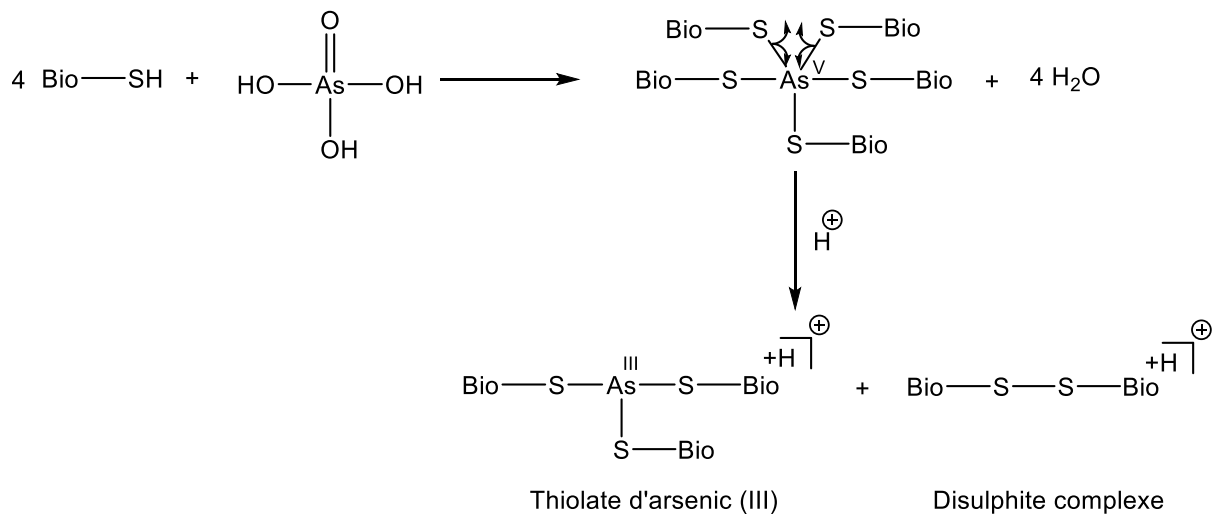


Figure 12 : Mécanisme d'adsorption de l'arsenic sur les fonctions thiol du biosorbant d'après Gupta *et al.* (2015).

La troisième voie d'amélioration des biosorbants vis-à-vis de l'arsenic est celle de l'imprégnation par des sels de fer. Généralement sous forme de chlorure ou de nitrate de fer(III), ces sels sont placés sous agitation, pendant plusieurs heures, en présence des biosorbants ayant subi une préparation préalable ou non, afin de les charger en hydroxyde de fer. L'adsorption de l'As(III) et de l'As(V) résulte de la création de forces électrostatiques entre l'espèce arsenic en solution et le groupement FeOH de surface. Ce phénomène est suivi d'une complexation de l'arsenic sur l'atome de fer par un échange de ligands avec le groupement hydroxyle (Martin-Dupont *et al.*, 2004 ; Urik *et al.*, 2009).

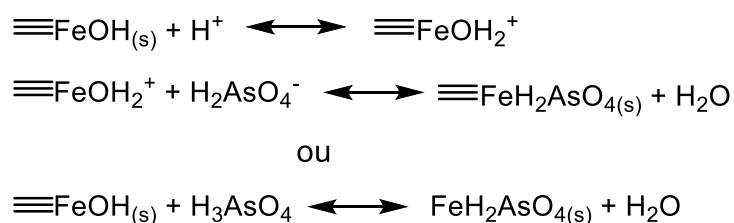


Figure 13 : Réactions entraînant la complexation de l'arsenic sur les hydroxydes de fer d'après Wang et Reardon (2001).



Tableau 7 : Exemple de modifications chimiques de quelques biosorbants et leur capacité de rétention vis-à-vis de l'arsenic.

Biosorbant	Modification chimique	As(III) $q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) ou taux d'adsorption (%)	As(V) $q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) ou taux d'adsorption (%)	Paramètres**	Référence
<b>Greffage de fonctions amines ou ammonium</b>					
Fibre de coco	1) Chlorure de thionyle 2) Diéthylamine	-	0,086	$C_b = 4 \text{ g L}^{-1}$ ; $t_e = 48 \text{ h}$ ; $T = 20 \text{ °C}$	(Baes <i>et al.</i> , 1997)
Fibre de noix de coco	1) Épichlorohydrine 2) Diéthylamine	-	0,18	$C_b = 2 \text{ g L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 7$ ; $t_e = 4 \text{ h}$ ; $T = 20 \text{ °C}$	(Anirudhan et Unnithan, 2007)
Maïs	1) Épichlorohydrine 2) Diéthylamine	75 % ( $\text{pH} = 7,5$ )	90 % ( $\text{pH} = 2,5$ )	$C_b = 20 \text{ g L}^{-1}$ ; $t_e = 40 \text{ min}$	(Srivastava <i>et al.</i> , 2013)
Maïs	1) Pyridine + chlorure de 4-bromobutyle 2) Polyéthylèneimine	81 % ( $\text{pH} = 7,5$ )	97 % ( $\text{pH} = 2,5$ )	$C_b = 20 \text{ g L}^{-1}$ ; $t_e = 40 \text{ min}$	(Raj <i>et al.</i> , 2013a)
<i>Leucaena leucocephala</i> (faux mimosa)	1) Pyridine + chlorure de 4-bromobutyle 2) Polyéthylèneimine	85% ( $\text{pH} = 7,5$ )	99% ( $\text{pH} = 2,5$ )	$C_b = 20 \text{ g L}^{-1}$ ; $t_e = 40 \text{ min}$	(Raj <i>et al.</i> , 2013b)
Déchets de riz	NaOH + Chlorure de N-(3- chloro-2-hydroxypropyl)- triméthylammonium	-	0,25	$C_b = 5 \text{ g L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 7,5$ ; $t_e = 20 \text{ min}$ ; $T = 28 \text{ °C}$	(Lee <i>et al.</i> , 1999)
Déchets de riz	NaOH + Chlorure de N-(3- chloro-2-hydroxypropyl)- triméthylammonium	0,010	-	$C_b = 7,5 \text{ g L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 7-8$ ; $t_e = 2 \text{ h}$ ; $T = 22 \text{ °C}$	(Chaudhuri et Mohammed, 2013)
Déchets d'épis de maïs	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + Urée	-	$5,3 \times 10^{-6}$	$C_b = 50 \text{ g L}^{-1}$ ; $t_e = 14 \text{ jours}$	(Elizalde-González <i>et al.</i> , 2008)
Déchets d'épis de maïs	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> OH	$1,5 \times 10^{-4}$	-	$C_b = 50 \text{ g L}^{-1}$ ; $t_e = 30 \text{ jours}$	(Elizalde-González <i>et al.</i> , 2008)

Tableau 7 (suite)

Biosorbant	Modification chimique	As(III) $q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) ou taux d'adsorption (%)	As(V) $q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) ou taux d'adsorption (%)	Paramètres**	Référence
<b>Greffage de fonctions thiol</b>					
Fibre de noix de coco thiolée	Acide thioglycolique	≈ 12*	-	$C_b = 20 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 7,5 ; te = 60 min ; T = 29 °C	(Igwe <i>et al.</i> , 2008)
Maïs	Acide thioglycolique	81,7 % (pH = 7,5)	94,42 % (pH = 2,5)	$C_b = 20 \text{ g L}^{-1}$ ; te = 40 min	(Srivastava <i>et al.</i> , 2013)
Bagasse de canne à sucre	2-Mercaptoéthanol	0,38	0,46	$C_b = 2.5 \text{ g.L}^{-1}$ ; pH = 7 ; te = 2 h	Gupta 2015
<b>Greffage ou imprégnation par des sels de fer</b>					
Son de blé	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + NaOH	0,15 (pH = 6)	0,30 (pH = 4)	$C_b = 4 \text{ g L}^{-1}$ ; te = 24 h ;	(Dupont <i>et al.</i> , 2007)
Sciure de Pin	FeCl <sub>3</sub>	-	0,17	$C_b = 16 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 4 te = 40 min	(López-Leal <i>et al.</i> , 2012)
Résidus de citron	FeCl <sub>3</sub>	-	6,3× 10 <sup>-3</sup>	$C_b = 10 \text{ g L}^{-1}$ ; te = 38 h	(Marín-Rangel <i>et al.</i> , 2012)
Bagasse de canne à sucre	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + NaOH	-	0,29	$C_b = 5 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 7 ; te = 90 min ; T = 23 °C	(Pehlivan <i>et al.</i> , 2013)
Sciure de Pin	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + NaOH	-	0,080	$C_b = 16 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 4 te = 40 min	(López-Leal <i>et al.</i> , 2012)
Peau d'orange	1) Épichlorohydrine + NaOH 2) Urée + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 3) Fe (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> OH <sup>2+</sup>	0,91 (pH = 3)	0,91 (pH = 10)	$C_b = 1,7 \text{ g L}^{-1}$ ; te = 24 h ; T = 30 °C	(Ghimire, 2003)
Sciure de <i>Picea abies</i> (épicéa commun)	Fe(OH) <sub>3</sub> + NaOH	-	0,12	$C_b = 0,25 \text{ g L}^{-1}$ ; te = 2 h ; pH = 8	(Urik <i>et al.</i> , 2009)

\*Valeur estimée par lecture graphique, car non spécifiée par les auteurs dans le texte de la publication.

\*\* $C_b$  : concentration en biosorbant, te : temps d'agitation, T : température.



## Chapitre 4 : L'écorce

### 1. Structure anatomique et croissance

Chez beaucoup de végétaux - en fait la plupart des herbacées - la croissance en largeur des tiges s'arrête lorsque la plante a atteint sa hauteur finale. Chez le Douglas, comme pour l'ensemble des gymnospermes, ainsi que pour les angiospermes ligneux vrais, la croissance en largeur du tronc (ou tige) se poursuit tout au long de la vie de l'arbre. L'augmentation du diamètre du tronc, appelée croissance secondaire, est assurée par deux tissus latéraux que sont le cambium et le phellogène. Ces deux réserves de cellules indifférenciées permettent la formation et la croissance de nouveaux tissus à l'origine de l'élargissement du tronc.

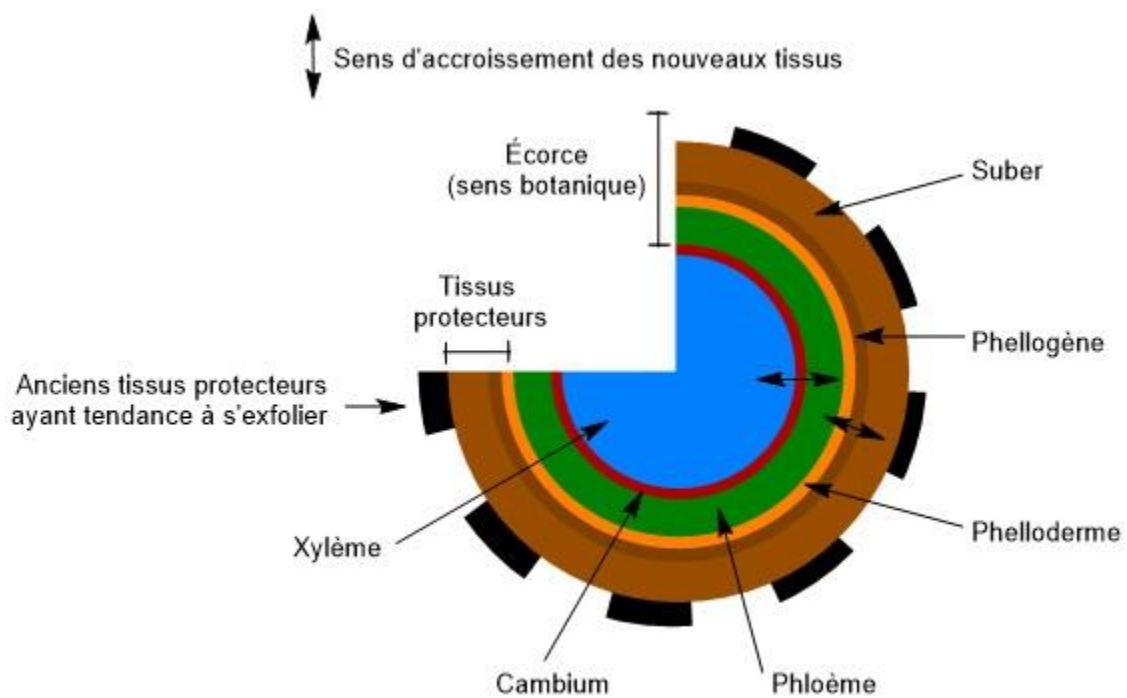


Figure 14 : Schéma simplifié d'une coupe transversale d'un tronc de conifère. D'après Nabors (2008).

En effet, loin d'être homogène, le tronc est constitué d'une succession de tissus formant des cylindres emboîtés et assurant chacun une fonction physiologique précise (Figure 14). Le cambium à l'origine des tissus conducteurs de l'arbre permet la formation du xylème (vers l'intérieur du tronc) et du phloème (vers l'extérieur du tronc). Le xylème véhicule la sève brute (eau et minéraux) dite « ascendante » et le phloème conduit la sève élaborée (eau et





glucides issus de la photosynthèse) dite « descendante ». Le phellogène situé à l'extérieur de la tige est à l'origine des tissus protecteurs du tronc : le phelloderme et le suber.

Le « bois », au sens où nous l'entendons généralement, c'est-à-dire le matériau utilisé pour se chauffer, construire des abris, fabriquer du papier ou du mobilier, est en fait le xylème, tandis que, botaniquement parlant, l'écorce est l'ensemble des tissus situés à l'extérieur du cambium (phloème, phelloderme, phellogène, suber, etc.). Son rôle physiologique est donc de protéger l'arbre des facteurs extérieurs physiques et biologiques ainsi que d'assurer le transport des substances nutritives et la compartimentation des substances nocives au métabolisme de l'arbre (Ngueho Yemele, 2008).

## **2. Composition chimique**

L'écorce est principalement formée de composés organiques. Une partie d'entre eux sont des composés structuraux faisant partie intégrante des parois des cellules. Ils sont principalement constitués par des polysaccharides, tels que la cellulose, les hémicelluloses et les pectines et, dans une moindre mesure, par les lignines. La cellulose sous forme fibrillaire constitue la trame squelettique. Elle est intégrée dans une masse amorphe formée principalement des hémicelluloses et des pectines. L'ensemble est enrobé des lignines qui sont des substances incrustantes renforçant la rigidité des parois cellulaires (Jauberty, 2011).

Les autres composés sont dits composés non-structuraux et comprennent les matières organiques extractibles et les matières inorganiques. Ce sont des composés minoritaires chez l'écorce qui comprennent principalement des composés de faible poids moléculaire et dont la majorité est déposée à l'extérieur des parois cellulaires. Si certaines molécules extractibles sont présentes à l'état de traces, celles majoritairement rencontrées dans l'écorce appartiennent à la famille des substances phénoliques et à celle des acides aliphatiques. La plupart de ces molécules sont caractérisées par des propriétés lipophiles et sont alors solubles dans des solvants organiques. Le Tableau 8 présente la répartition des différents constituants des écorces de sapin de Douglas. Leur répartition peut être très



variable à l'intérieur d'une même espèce en fonction de l'âge de l'arbre ou encore des facteurs environnementaux (Jauberty, 2011).

**Tableau 8** : Composition chimique des écorces du sapin de Douglas exprimée en pourcentage massique de la masse sèche (Martin-Dupont, 2003).

Lignines	Hémicelluloses et pectines	Composés extractibles	Cellulose	Cendres
5,9	49,4	20,7	22,4	1,6

## 2.1. Les polysaccharides

### 2.1.1. La cellulose

Chez les plantes, le composant principal de la paroi cellulaire est un polysaccharide : la cellulose. Ce polymère de glucose renferme à lui seul la moitié du carbone organique de la biosphère, ce qui en fait la molécule organique la plus abondante sur Terre avec environ  $10^{15}$  kg de cellulose synthétisés chaque année (Raven *et al.*, 2000).

Contrairement aux polysaccharides de réserves, l'amidon et le glycogène qui sont formés d'alpha-glucose, la cellulose est composée de bêta-glucose. Cette différence en apparence légère, a une conséquence importante sur la structure de la cellulose : elle empêche sa ramification et rend impossible sa dégradation par les enzymes de la plupart des êtres vivants. Il s'agit ainsi d'un polysaccharide de structure, qui une fois formé, ne peut être détruit par la cellule pour en récupérer l'énergie. La cellulose est un homopolysaccharide linéaire qui a pour unité de répétition le motif cellobiose. Celui-ci est composé de deux D-glucopyranoses liés entre eux par une liaison glycosidique de type  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) (Figure 15).

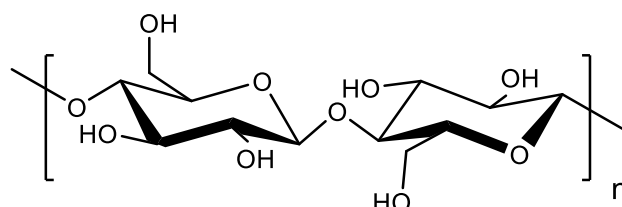


Figure 15 : Motif de base de la cellulose.



La longueur de la molécule de cellulose peut atteindre le nombre de 15000 monomères et grâce à l'établissement d'un grand nombre de liaisons hydrogène, la cellulose se regroupe en feuillets de 40 unités environ (Figure 16).

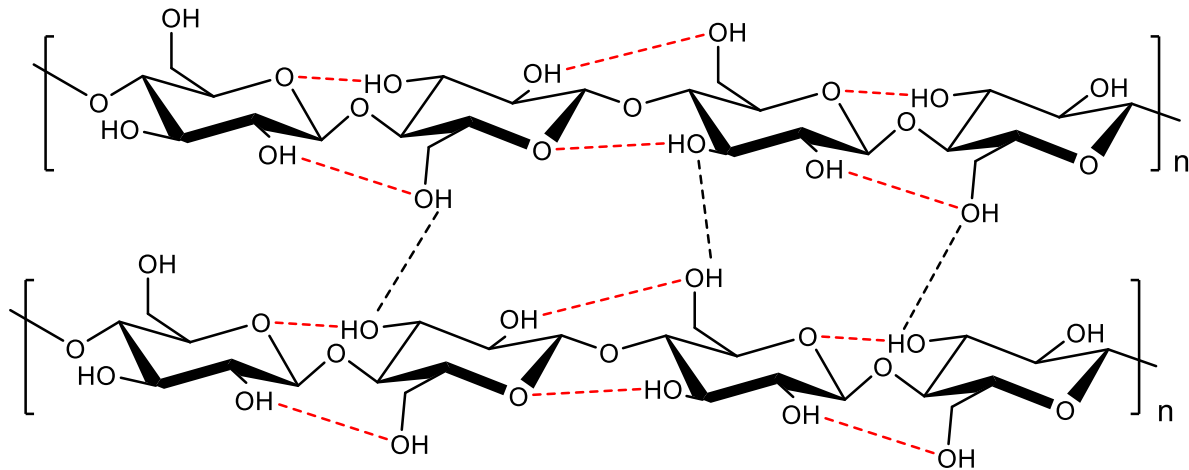


Figure 16 : Structure et liaisons hydrogène inter- (en pointillés noirs) et intra-moléculaire (en pointillés rouges) de la cellulose de type I d'après (Festucci-Buselli *et al.*, 2007).

Également maintenu entre eux pas des liaisons hydrogènes, ces feuillets s'assemblent à leur tour favorisant l'établissement d'un état solide ordonné, pseudocristallin permettant la formation de micro puis de microfibrilles de cellulose (Raven *et al.*, 2000 ; Voet et Voet, 2005). Cette structure fibrillaire très condensée de la cellulose explique sa forte résistance à la traction mécanique et à la pression grâce à une importante élasticité, sa résistance aux attaques chimiques et enzymatiques, ainsi que son insolubilité dans la plupart des solvants. La cellulose peut présenter six morphologies différentes : I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub> et V<sub>II</sub> (Kroon-Batenburg *et al.*, 1996). La cellulose I est la forme naturelle dans la nature, mais n'est pas la plus stable. Une autre forme, la cellulose II est thermodynamiquement plus favorable. Celle-ci s'obtient selon deux procédés irréversibles :

- Une mercérisation consistant à plonger la cellulose native dans une solution aqueuse de soude à 18 %.
- Une régénération consistant à solubiliser la cellulose I dans le sulfure de carbone. Une dilution dans l'eau permet ensuite d'obtenir la cellulose II par précipitation.



Les celluloses III<sub>I</sub> et III<sub>II</sub> sont respectivement formées à partir de la cellulose I et II grâce à un procédé réversible utilisant un traitement à l'ammoniac à -80 °C. L'excès d'ammoniac est ensuite évaporé. Enfin, les celluloses IV<sub>I</sub> et IV<sub>II</sub> sont obtenues par chauffage dans le glycérol à 260 °C des celluloses III<sub>I</sub> et III<sub>II</sub>.

Dans la cellule, les fibres de cellulose forment avec les pectines et les hémicelluloses, la matrice des parois cellulaires (Raven *et al.*, 2000 ; Voet et Voet, 2005).

## 2.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont, après la cellulose, la deuxième famille de polysaccharides synthétisée par les plantes. Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont des polymères hétérogènes composés de pentoses (xylose, arabinose), d'hexoses (mannose, glucose, galactose), de désoxyhexoses et d'acides uroniques (Figure 17).

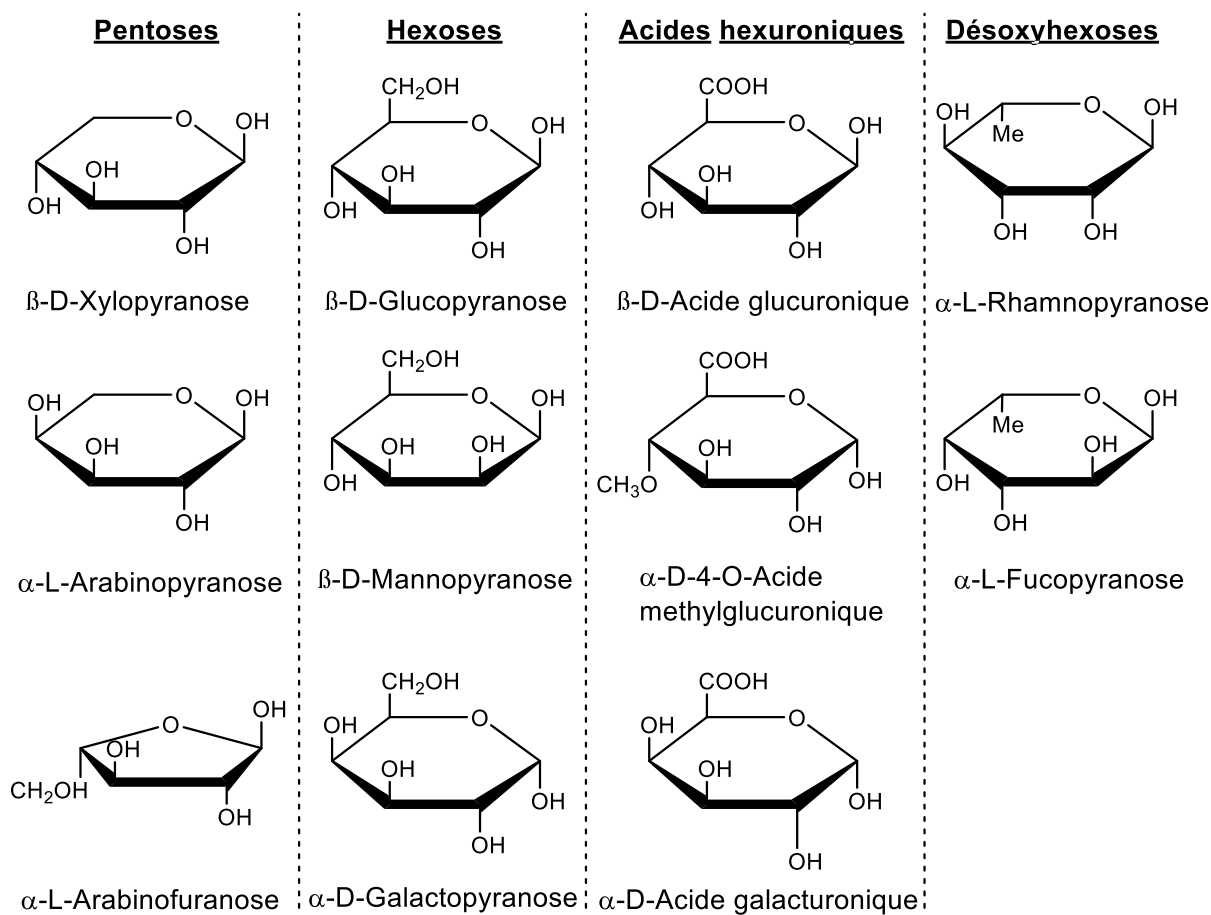


Figure 17 : Oses simples composant les hémicelluloses (Lekounougou, 2008).



Dans les écorces, les hémicelluloses les plus représentées sont les galactoglucomannanes, les glucomannanes, les 4-O-méthyl-glucuronoxylanes et les arabino-4-O-méthyl-glucuronoxylanes (Jauberty, 2011). La structure partielle des composés de l'hémicellulose est présentée dans la Figure 18.

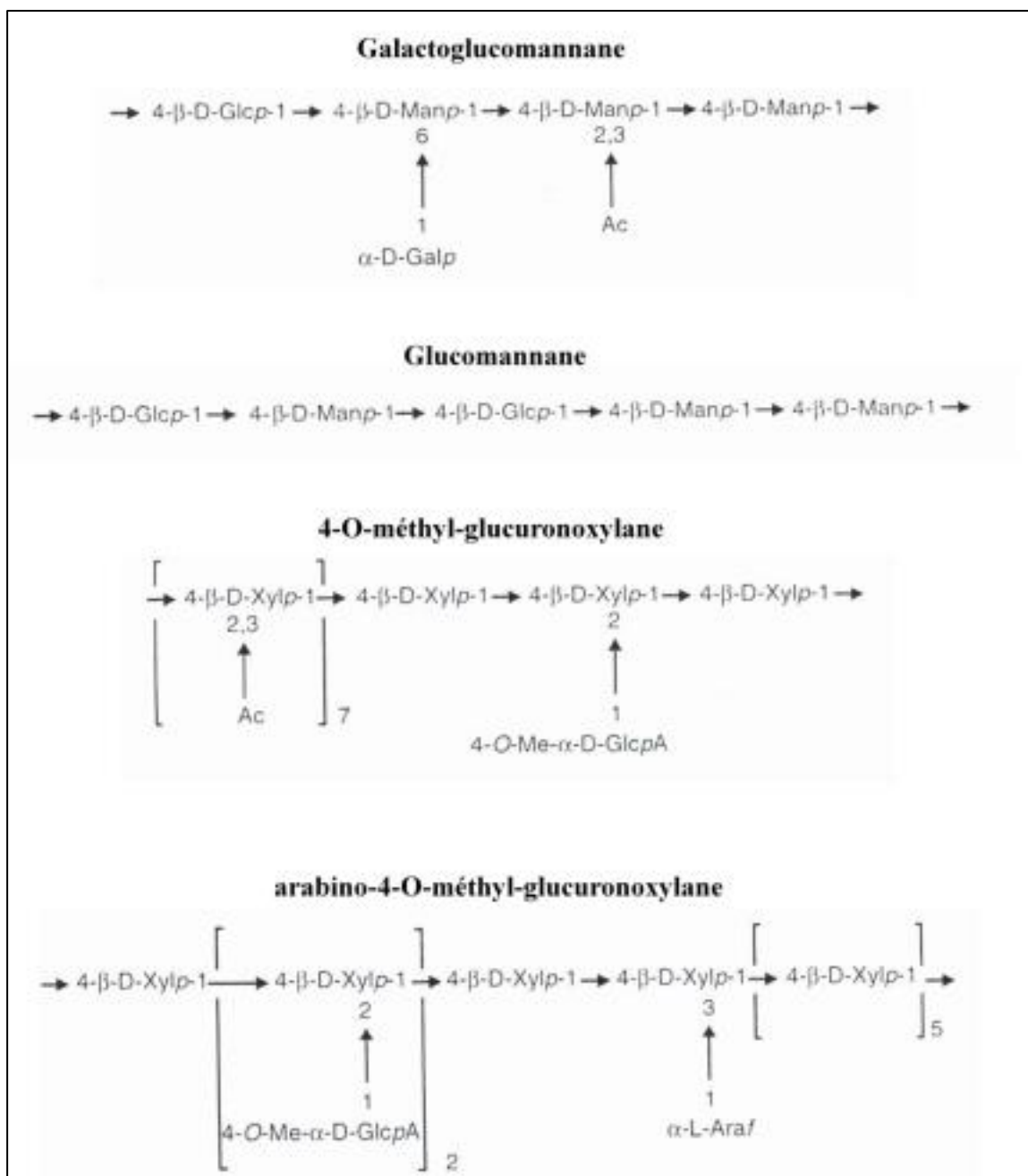


Figure 18 : Structure chimique partielle des principales hémicelluloses dans les écorces (Sjöström, 1993). Gal : galactose, Ara : arabinose, Xyl : xylose, Glc : glucose, Man : mannose, GlcA : acide glucuronique.



Les galactoglucomannanes sont constitués d'une chaîne principale linéaire formée d'unités  $\beta$ -D-mannopyranose et  $\beta$ -D-glucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques de type  $\beta(1\rightarrow4)$ . Cette chaîne est partiellement ramifiée par un nombre variable de groupements acétyle et d'unités  $\alpha$ -D-galactopyranose. Les glucomannanes possèdent le même squelette linéaire que les galactoglucomannanes, excepté qu'ils ne portent de substitution et qu'ils présentent une plus forte proportion de mannose par rapport au glucose. Les 4-O-méthyl-glucuronoxylanes consistent en un squelette linéaire d'unités  $\beta$ -D-xylopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques de type  $\beta(1\rightarrow4)$ . Ce squelette est partiellement acétylé et porte des ramifications formées d'acide 4-O-méthyl- $\alpha$ -D-glucuronique. Les arabino-4-O-méthyl-glucuronoxylanes possèdent le même squelette linéaire que les 4-O-méthyl-glucuronoxylanes, mais ne portent pas de groupements acétyle. De plus, ils sont substitués par des unités  $\alpha$ -L-arabinofuranose et possèdent un plus grand nombre de substituants acide uronique (Sjöström, 1993).

### 2.3. Les pectines

Les pectines peu présentes dans le bois représentent un tiers de la masse des écorces. Comme les hémicelluloses, il s'agit d'une famille de polysaccharides hétérogènes (Astier, 2010). Elles sont composées de trois polysaccharides majeurs, les homogalacturonanes (dont les xylogalacturonanes) et les rhamnogalacturonanes I et II (Mollet, 2006 ; Willats *et al.*, 2001).

Les homogalacturonanes représentent 57 à 69 % des pectines (Jackson *et al.*, 2007). Ce sont des homopolymères linéaires formés d'acides D-galacturoniques liés entre eux par des liaisons de type  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  et dont les fonctions acide carboxylique et alcool peuvent être estérifiées respectivement par du méthanol en position C-6 et par l'acide acétique en position C-2 ou C-3 (Combo *et al.*, 2010). Les oxygènes en C-3 des acides galacturoniques peuvent être substitués par des résidus de xylose conduisant à la formation de xylogalacturonanes.



Les rhamnogalacturonanes de type I représentent 7 à 14 % des pectines (Jackson *et al.*, 2007). Leur squelette principal consiste en la répétition du motif disaccharidique (1 → 2)- $\alpha$ -L-rhamnose-(1 → 4)- $\alpha$ -D-acide galacturonique. Entre 20 et 40 % des rhamnoses de ce motif sont substitués sur l'oxygène en position C-4 par des chaînes latérales d'arabinanes, de galactanes, ou d'abinogalactanes de type 1. Les acides galacturoniques peuvent être substitués en position C-2 par des groupements OCH<sub>3</sub>.

Les rhamnogalacturonanes de type II sont des polymères ramifiés qui représentent 10 à 11 % des pectines (Jackson *et al.*, 2007). Bien que le nom du rhamnogalacturonane de type II suggère que sa structure est proche de celui de type I, son squelette principal est en fait le même que celui des homogalacturonanes. Celui-ci est régulièrement substitué par quatre oligosaccharides. Ces derniers sont composés de différents oses tels que l'apifuranose, le fucopyranose, l'acide acérique, le 2-O-méthylfucose, l'acide 3-déoxy-D-manno-2-octulosonique (Kdo), l'acide 3-déoxy-D-lyxo-heptulosarique (Dha), etc. (Jackson *et al.*, 2007).







## 2.4. Les lignines

Les substances phénoliques végétales englobent une vaste gamme de composés qui sont présents dans toutes les parties de la plante (racine, tige feuilles, fleurs et fruits). Parmi eux, les lignines, majoritairement présentes dans le tronc et l'écorce des arbres, se déposent - contrairement aux autres substances phénoliques, dans la paroi cellulaire et non dans les vacuoles. Elles ont un rôle de structure conférant à la paroi cellulaire leur rigidité et résistance à la compression. De plus, elles augmentent également l'imperméabilité de la paroi, facilitant ainsi le transport de l'eau vers le haut de l'arbre *via* le xylème. Enfin, lors d'une blessure ou d'une attaque fongique, la lignine dite « de blessure » protège la plante en augmentant sa résistance à la pénétration mécanique et en réduisant la diffusion des enzymes et des toxines. Après la cellulose, les lignines sont le second composé organique synthétisé sur Terre, elles représentent près de 30 % du tissu végétal. Ce sont des polymères amorphes polyphénoliques issus de la polymérisation oxydative de trois monolignols : l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool synapylique (Figure 19). Lorsque ces trois alcools sont inclus dans le polymère de lignine, on se réfère le plus souvent à leur unité respective : p-hydrophényle, gaïacyle et syringile. La proportion de chacun des monomères ainsi que la composition des lignines varient beaucoup en fonction de l'espèce, l'organe, le tissu et même la fraction cellulaire concernée (Nabors, 2008 ; Raven *et al.*, 2000)



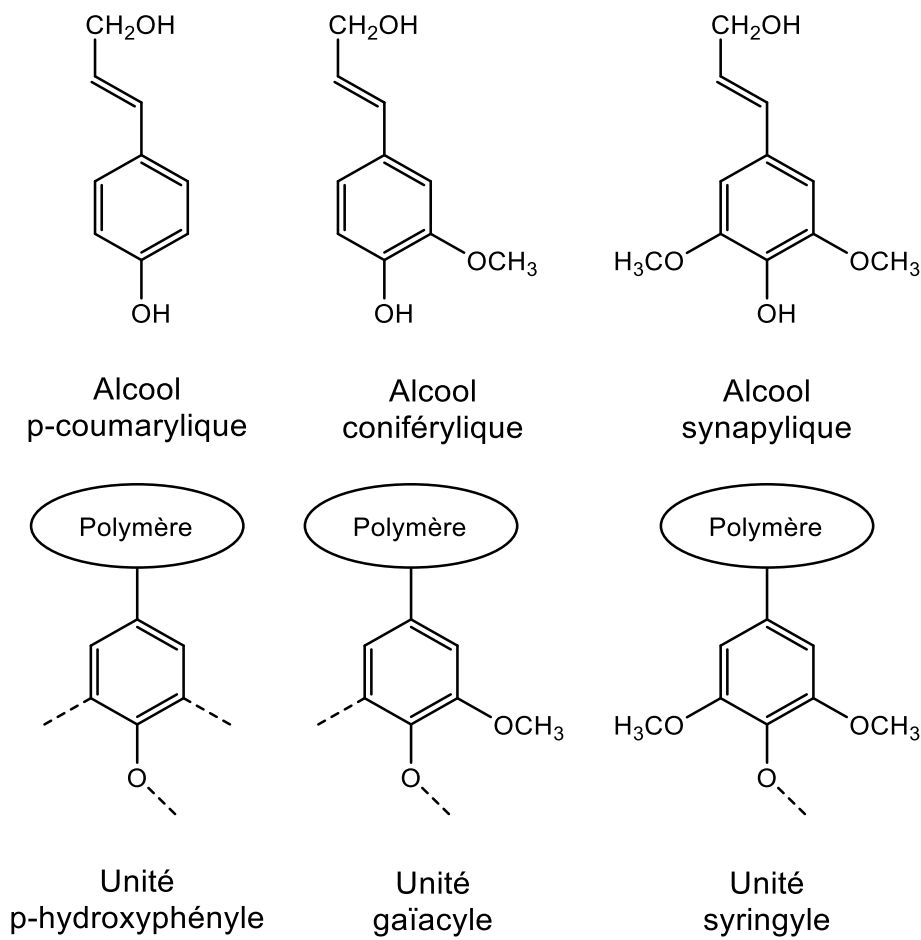


Figure 19 : Structure des trois principaux monomères de la lignine et des trois unités polymériques correspondantes (Montanari, 2015).

L'assemblage des unités monomériques de la lignine est aujourd'hui encore sujet à discussion puisque deux théories sur le sujet s'opposent encore (Montanari, 2015). La plus ancienne découlerait de la très grande complexité de la structure des lignines, de leur absence d'activité optique ainsi que de leur apparence désordonnée (Figure 20). Selon cette théorie, les combinaisons entre unités monomériques se feraient de façon aléatoire (Freudentberg, 1959). La seconde théorie, plus récente, explique que ce phénomène ne tiendrait pas du hasard, mais du contrôle de protéines présentes dans la paroi cellulaire (Gang *et al.*, 1999).



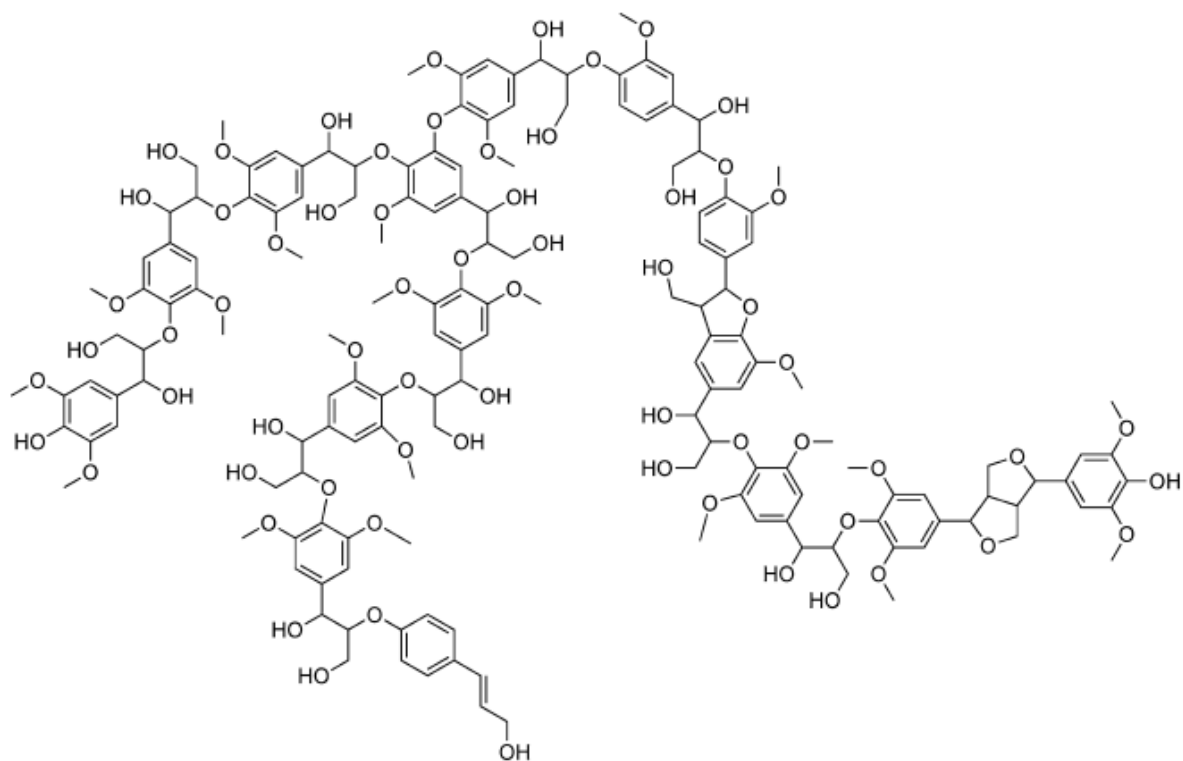


Figure 20 : Structure hypothétique de la lignine d'après (Barta *et al.*, 2010)

La synthèse des lignines commence par l'oxydation radicalaire d'un des monolignols. Cette réaction d'oxydation a généralement lieu sur une fonction alcool libre. Le radical formé est stabilisé par des effets mésomères qui sont dus à la présence du cycle aromatique et de la double liaison conjuguée au sein de la structure des monolignols. Ce radical réagit ensuite avec un autre radical monolignol ou, le plus souvent, avec la chaîne de polymère en cours de formation (Figure 21). Comme l'électron libre du radical peut être localisé sur différents sites, toutes ces positions peuvent ensuite interagir entre elles pour créer de nouvelles liaisons. Cela conduit à la formation de liaisons de natures différentes, ce qui explique la complexité et la variabilité de la structure des lignines (Montanari, 2015). Ainsi, les éléments structuraux de la lignine sont liés entre eux par des liaisons éther, carbone-carbone, et, dans une moindre mesure, par des esters. La liaison éther de type  $\beta$ -O-4 est rencontrée dans les lignines des résineux et des feuillus (Li *et al.*, 2015).



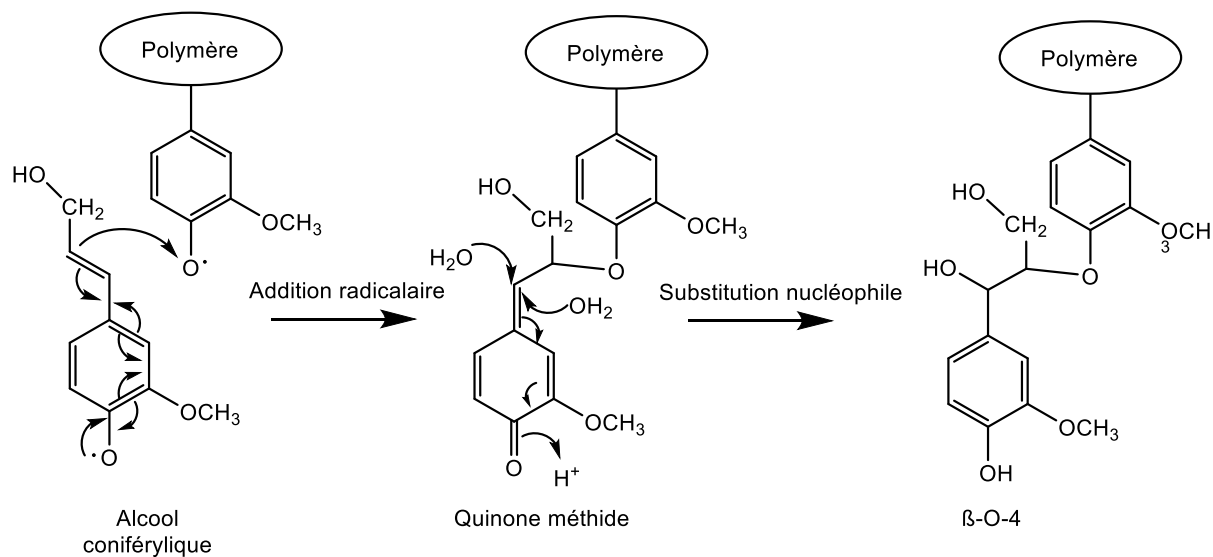


Figure 21 : Mécanisme de formation des liaisons  $\beta$ -O-4, liaisons majoritaires entre les monolignols de la lignine. D'après (Montanari, 2015).

La cohésion des différents éléments de la paroi (cellulose, hémicelluloses et pectines) avec les lignines est assurée par un grand nombre de liaisons de faible énergie comme des liaisons hydrogène ou des interactions de van der Waals. Cependant, la lignine peut également être liée aux hémicelluloses et parfois avec la cellulose *via* des liaisons covalentes (Jauberty, 2011). La Figure 22 indique les types de liaison les plus fréquemment impliquées entre les lignines et hémicelluloses. Ce sont des éthers benzyliques, ester benzyliques et glycosides phénoliques. Ces liaisons font intervenir pratiquement tous les constituants des hémicelluloses (Montanari, 2015).



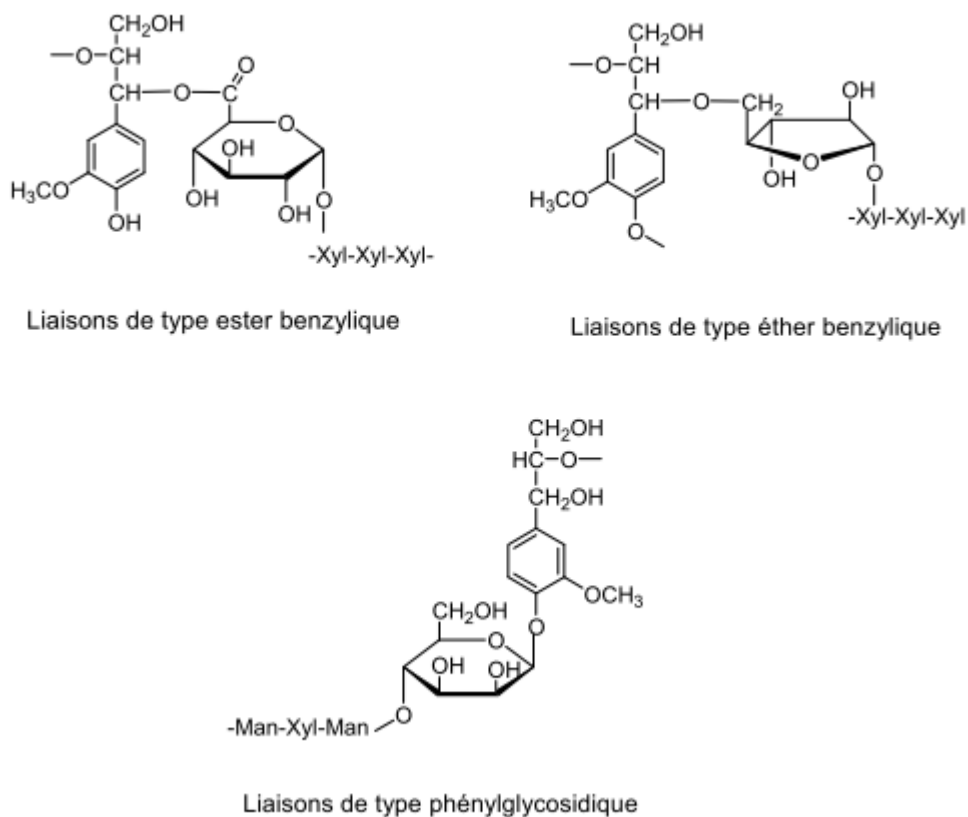


Figure 22 : Les différentes liaisons impliquées dans les complexes lignines-hémicelluloses d'après (Lekounoungou, 2008).

## 2.5. Les composés extractibles

Les écorces et le bois sont également composés de molécules dites « non structurales » qui sont solubles dans l'eau ou des solvants organiques tels que l'éthanol ou l'éther diéthylique. Ces composés extractibles sont de nature organique ou inorganique (sels minéraux à base de calcium, de magnésium ou de potassium). Ils constituent une fraction mineure de l'écorce et sont majoritairement de faibles poids moléculaires. Les principaux constituants organiques sont les tanins hydrolysables et condensés, les terpènes, les sucres circulants et des composés aliphatiques comme les cires et les acides gras. Ces derniers sont en partie responsables de l'odeur et la coloration du bois. Les cires et les graisses peuvent intervenir dans le métabolisme des cellules comme source d'énergie tandis que la plupart des composés lipophiles entrent dans les mécanismes de défense de l'arbre contre les



dégradations biologiques ou les attaques par les insectes (Astier, 2010 ; Martin-Dupont, 2003).

### 2.5.1. Les tanins

Les tanins sont des substances polyphénoliques d'origine végétale dont la masse moléculaire est comprise 500 et 3000 Da. Il est possible de les classer en deux catégories : les tanins hydrolysables (ou gallotanins) et les tanins condensés (ou tanin catéchiques).

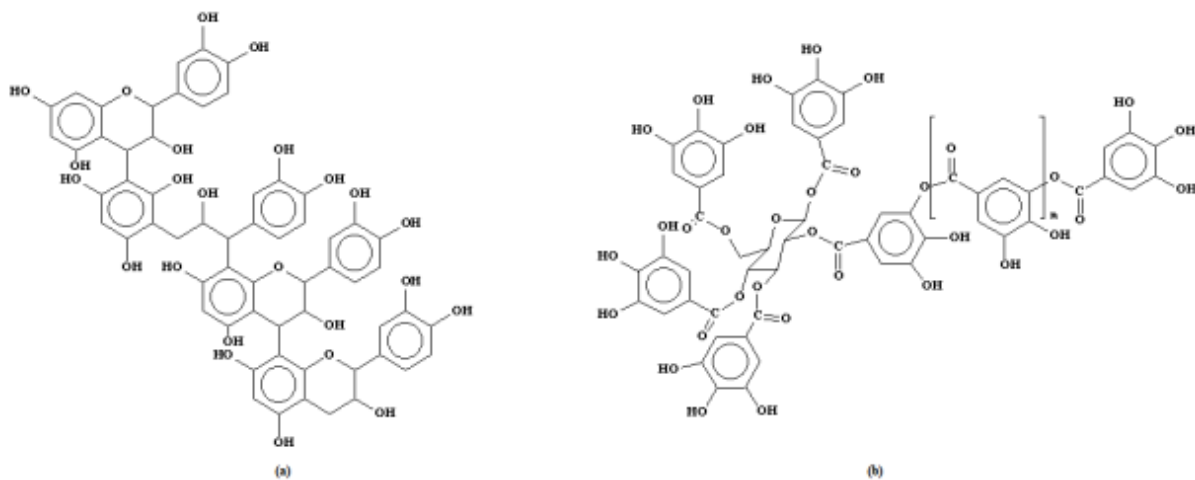


Figure 23 : Exemple de structure de tanins catéchiques (a) et de gallotanins (b). D'après (Astier, 2010).

Les gallotanins généralement formés par les végétaux en réponse à une agression (Fuentes, 2011), sont considérés comme des polyesters de saccharides avec un ou plusieurs acides phénoliques. Le principal monosaccharide identifié est le glucose, la liaison ester est facilement hydrolysable par l'action d'acides, de bases ou d'enzymes, ce qui conduit à la formation de monomères constitutifs comme le glucose, l'acide gallique, l'acide digallique, le pyrogallol et l'acide ellagique (Fuentes, 2011).

Les tanins condensés sont des polymères composés d'unités flavonoïdes, et en particulier de procyanidine chez le sapin de Douglas, constitués d'oligomères de catéchine et d'épicatéchine (Astier, 2010). Ils appartiennent au métabolisme normal des végétaux, ce qui explique leur large distribution dans le monde végétal (Fuentes, 2011).;



### **2.5.2. Autres composés organiques**

Les terpènes sont des molécules organiques très volatiles et sont responsables de l'odeur dégagée par une plante fraîchement coupée. Ils sont biosynthétisés à la suite du couplage d'entités moléculaires à cinq atomes de carbone. La structure de ces entités dérive du 2-méthylbuta-1,3diène ou isoprène. Elles peuvent s'agencer sous une forme linéaire bien que la forme cyclique soit la plus répandue. Les terpènes sont subdivisés en fonction du nombre d'unités isoprène qui les constituent : les monoterpènes sont généralement des molécules olfactives comme le limonène par exemple, les di- et triterpènes sont des résines, les tétraterpènes sont des pigments comme les caroténoïdes (Astier, 2010 ; Martin-Dupont, 2003).

### **3. Utilisations et valorisation de l'écorce dans l'industrie**

Issues de la première transformation du bois, c'est-à-dire à dire des activités de scierie, les écorces font partie d'un ensemble de produits dits « produits connexes du bois » qui regroupe également les sciures, les plaquettes, les délignures, les dosses et les chutes courtes. La production annuelle française d'écorce en 2014 est estimée à environ 915 000 tonnes (Agreste, 2015b). Elle est valorisée en moyenne à une hauteur d'environ 2 € à 10 € la tonne (Alzuria *et al.*, 2005 ; Gipeblor et Critt bois, 2007).

L'écorce est principalement destinée à la production d'énergie calorifique et électrique. Son utilisation comme combustible a comme inconvénient majeur sa teneur en humidité élevée et variable en fonction des espèces ou encore des saisons. Cela a un effet direct sur la quantité d'énergie produite ainsi que sur le rendement des installations de chauffage. En agriculture, l'écorce sert à l'amendement et à la fertilisation des sols, comme paillis pour réduire l'apparition de mauvaises herbes, l'évaporation de l'eau et l'érosion du sol (Ngueho Yemele, 2008).

L'écorce est aussi utilisée pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée. Les principaux produits extractibles sont les tannins utilisés pour le tannage des cuirs, les cires, les huiles essentielles, les résines, les gommes et divers autres composés organiques



utilisables dans les industries agro-alimentaire et pharmaceutique. En plus de la fabrication des bouchons de liège, de nombreuses études portent sur la fabrication de panneaux de particules, panneaux de fibres, plaques isolantes et décoratives, utilisant l'écorce comme substitut des particules de bois (Ngueho Yemele, 2008).

Depuis plusieurs années, avec le concours de l'entreprise Pe@rl, les écorces font l'objet d'expérimentations au laboratoire. Leurs propriétés d'adsorption des éléments traces métalliques (ETM) sont ainsi étudiées en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux contaminées. Pe@rL s'est jusqu'à présent focalisée sur les ETM radioactifs (uranium, radium, etc.) qui sont au cœur de son métier. Cependant, l'efficacité de cette technologie appelée BIOSORB, a aussi été démontrée pour les ETM non radioactifs (nickel, chrome, plomb, mercure, or, etc.) qui sont des polluants avérés dans de nombreux cas industriels.







# Partie II : Résultats et discussions

---





## Chapitre 1 : Caractérisation de l'écorce brute

---

### 1.1. Provenance et prétraitement des écorces brutes

L'écorce brute de sapin de Douglas (Ecb brute) fournie par la société Pe@rl a été séchée, broyée puis tamisée afin de ne sélectionner que les grains de taille inférieure à 200  $\mu\text{m}$ . Cette valeur de granulométrie a été choisie en raison des travaux précédents menés au laboratoire (Astier, 2010 ; Jauberty, 2011). Cette taille de grain permet en effet une bonne dispersion de la matière lors des tests de biosorption afin d'assurer une meilleure répétabilité des essais. Par ailleurs, elle rend la séparation solide/liquide de fin d'expérience aisée. L'écorce a ensuite été lavée abondamment dans de l'eau ultrapure afin d'éliminer les sucres circulants et une partie des tannins puis a été lyophilisée.

## 2. Composition chimique et caractérisation fonctionnelle de l'écorce Ecb brute

### 2.1. Composition chimique de l'écorce Ecb brute

La composition chimique de l'écorce Ecb brute a été déterminée en réalisant une analyse élémentaire précise. Selon cette analyse, les atomes de carbone et d'hydrogène constituent respectivement 48,91 et 5,26 % de la masse de l'écorce Ecb brute. Ces valeurs sont similaires à celles reportées par (Keränen *et al.*, 2013) pour les écorces de *Pinus sylvestris*. L'analyse en azote et en soufre indique par ailleurs l'absence de ces éléments dans l'écorce, confirmant ainsi la nature strictement lignocellulosique de l'écorce et son statut de tissu mort dépourvu de protéines.

### 2.2. Analyse de l'écorce Ecb brute par spectroscopie infrarouge (IR)

Afin de caractériser les fonctions chimiques présentes au sein de la structure des écorces Ecb brute, celles-ci ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Si le spectre des écorces Ecb brute (Figure 24) est complexe, quelques signaux caractéristiques se dégagent néanmoins (Tableau 10).



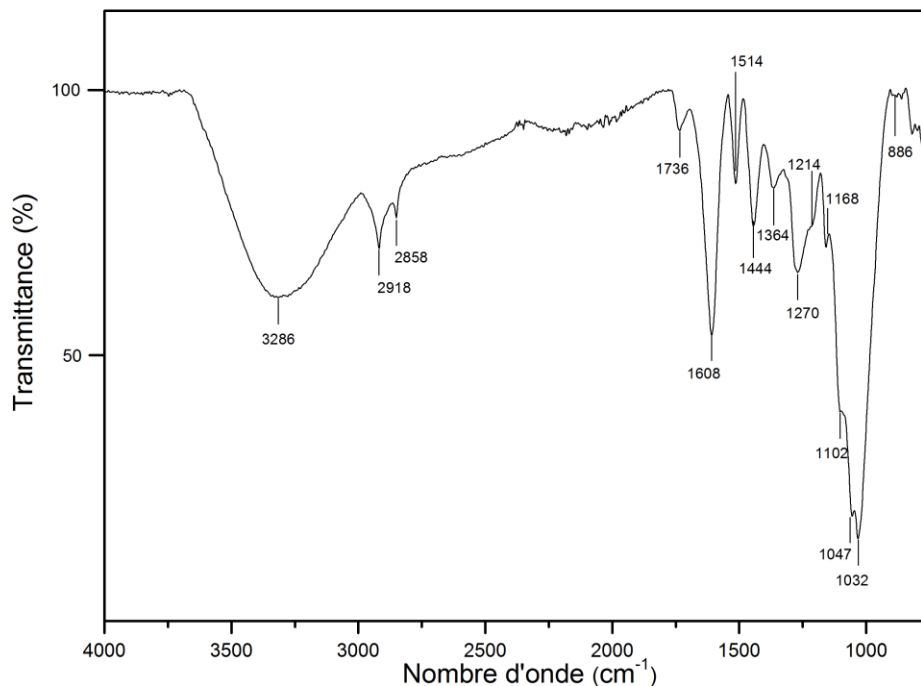


Figure 24 : Spectre infrarouge des écorces Ecbrote

La bande la plus large du spectre centrée à  $3286\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation des liaisons O-H. Les fonctions hydroxyles sont très nombreuses au sein des structures des polysaccharides, des composés phénoliques qui composent l'écorce.

Les signaux à  $2918$  et  $2858\text{ cm}^{-1}$  sont dus à la vibration d'élongation des liaisons C-H aliphatiques. Les vibrations de déformation de ces liaisons sont observées à  $1364$  et  $1444\text{ cm}^{-1}$ .

La bande située à  $1736\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation des liaisons C=O non conjuguées. Ces vibrations sont principalement dues aux fonctions ester et acide carboxylique présentes dans les pectines et les hémicelluloses. Les fonctions acides carboxyliques sont en équilibre avec leur forme carboxylate. Les fonctions carbonyle de ces groupements sont, avec les vibrations d'élongation des C=O conjuguées des composés aromatiques, en partie responsable de la bande centrée à  $1608\text{ cm}^{-1}$ . Les autres vibrations responsables de ce dernier signal sont la déformation des liaisons H-O-H de l'eau absorbée



et l'élongation des liaisons C=C des cycles aromatiques des composés phénoliques. Les signaux situés à 1514 et 1444  $\text{cm}^{-1}$  sont également dus, en partie ou totalement à ces dernières liaisons.

Les bandes à 1270 et 1214  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration d'élongation des liaisons C-O des composés aromatiques et des fonctions acétyle et acide carboxylique contenus dans les hémicelluloses et les pectines. Les bandes situées à 1168, 1102, 1047 et 1032  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation des liaisons C-O de l'ensemble des polymères qui constituent les écorces.

La bande à 886  $\text{cm}^{-1}$  est due aux formes hydrate et hémiacétal du carbone anomérique des polysaccharides.



Tableau 10 : Bandes caractéristiques du spectre infrarouge des écorces Ecbrote.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Fonction associée	Référence
886	Formes hydrate et hémiacétal des carbones anomériques (polysaccharides)	(Pandey et Theagarajan, 1997)
1032, 1047 et 1102	Élongation C-O (composés phénoliques, polysaccharides)	(Harrington <i>et al.</i> , 1964 ; Reddy <i>et al.</i> , 2010 ; Vazquez <i>et al.</i> , 2000)
1168	Élongations asymétriques des C-O-C (polysaccharides)	(Pandey et Theagarajan, 1997 ; Vazquez <i>et al.</i> , 2000)
1214 et 1270	Élongation C-O (composés phénoliques), et dans les groupements acétyle et carboxylique (hémicelluloses)	(Harrington <i>et al.</i> , 1964 ; Pandey et Theagarajan, 1997)
1364	Déformation symétrique C-H (composés phénoliques et polysaccharides)	(Dupont <i>et al.</i> , 2007 ; Pandey et Theagarajan, 1997 ; Vazquez <i>et al.</i> , 2000)
1444	Déformation asymétrique C-H (composés phénoliques et polysaccharides) et C=C des cycles aromatiques (composés phénoliques)	(Reddy <i>et al.</i> , 2010 ; Srivastava <i>et al.</i> , 2015 ; Vazquez <i>et al.</i> , 2000)
1514	Élongation C=C cycles aromatique (composés phénoliques)	(Reddy <i>et al.</i> , 2010 ; Srivastava <i>et al.</i> , 2015 ; Vazquez <i>et al.</i> , 2000)
1608	Élongation C=C cycles aromatique (composés phénoliques), C=O conjuguée (composés phénoliques et polysaccharides), élongation C=O des COO <sup>-</sup> (pectines et hémicelluloses) et déformation H-O-H de l'eau absorbée	(Pandey et Theagarajan, 1997 ; Reddy <i>et al.</i> , 2010 ; Srivastava <i>et al.</i> , 2015 ; Vazquez <i>et al.</i> , 2000)
1736	Élongation C=O non conjuguées acide et ester (pectines et hémicelluloses)	(Reddy <i>et al.</i> , 2010 ; Shin <i>et al.</i> , 2007 ; Vazquez <i>et al.</i> , 2000)
2918 et 2856	Élongation des C-H aliphatique (composés phénoliques et polysaccharides)	(Reddy <i>et al.</i> , 2010 ; Shin <i>et al.</i> , 2007 ; Srivastava <i>et al.</i> , 2015)
3364-3208	Élongation O-H alcools (composés phénoliques et polysaccharides)	(Reddy <i>et al.</i> , 2010 ; Srivastava <i>et al.</i> , 2015)

### 2.3. Dosage de l'acidité de l'écorce Ecbrute

Certaines fonctions qui entrent dans la composition chimique des écorces possèdent des propriétés acides. Ainsi, le dosage de l'acidité des écorces Ecbrute a été effectué suivant la méthode conductimétrique décrite par da Silva Perez *et al.* (2003).

#### 2.3.1. Description de la méthode de dosage

Les écorces sont préalablement agitées dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,01 M puis la suspension est titrée avec une solution de soude à 0,01 M. Lors du dosage, une diminution, une stabilisation puis une augmentation de la conductivité sont observées (Figure 7).

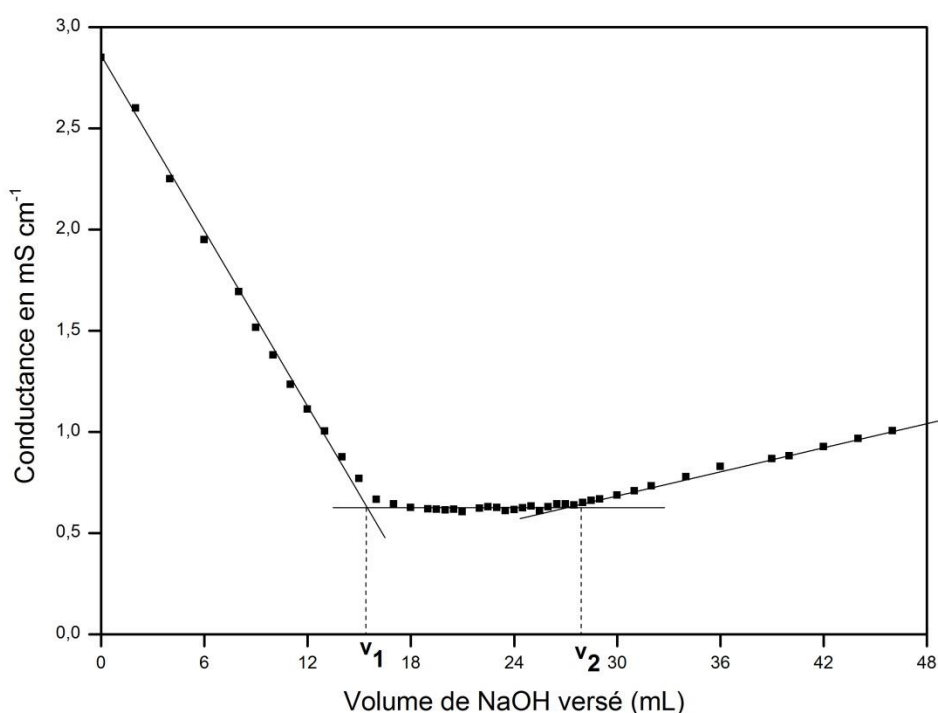


Figure 25 : Courbe de titration obtenue lors du dosage de l'acidité des écorces Ecbrute.

La diminution de la conductivité est liée à la disparition des ions hydronium ( $H_3O^+$ ) en solution qui vont former avec les ions hydroxyde ( $OH^-$ ) de l'eau. Cette dernière, non chargée, n'influence pas la conductivité. De plus, les acides faibles présents sur l'écorce sont peu dissociés et ne réagissent pas prioritairement avec la soude. Lorsqu'un ion  $H_3O^+$  disparaît en







### 2.3.2. Résultat du dosage

Les volumes  $V_1$  et  $V_2$  relevés lors du dosage des écorces brutes sont de 17,25 mL et 27 mL respectivement. Ces deux valeurs permettent de calculer l'acidité de l'écorce brute :

$$T_{acides} = \frac{C \times (V_2 - V_1)}{m} \quad (6)$$

$$T_{acides} = \frac{0,01 \times (27 - 17,25)}{0,1} = 0,975 \text{ mmol L}^{-1}$$

Les écorces Ecb brute ont ainsi une acidité totale de  $0,975 \text{ mmol g}^{-1}$ . Cette acidité est due à la présence sur les écorces de fonctions phénol et acide carboxylique. Ces fonctions pourront jouer un rôle lors des tests d'absorption menés sur des ions césium, en les captant suivant un mécanisme d'échange d'ions.

### 3. Analyse structurale de l'écorce Ecb brute

La structure de l'écorce Ecb brute a été analysée par diffraction aux rayons X (DRX) et sa surface spécifique a été déterminée par adsorption de diazote en utilisant le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) (Brunauer *et al.*, 1938).

Comme expliqué précédemment, les écorces Ecb brute sont principalement constituées de cellulose, de lignine et d'hémicelluloses. Ces deux derniers polymères étant des matériaux amorphes, les pics situés à  $16,5^\circ$  et  $21,7^\circ$  sur le spectre de diffractométrie aux rayons X (Figure 28), témoignent de la cristallinité de la cellulose. Ces valeurs sont respectivement caractéristiques des plans 110, 200 et 004 de la cellulose du type I (Kumar *et al.*, 2014 ; Saito *et al.*, 2009).

L'analyse BET de l'écorce brute montre que c'est un matériau peu poreux qui a une surface spécifique de  $1,27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .



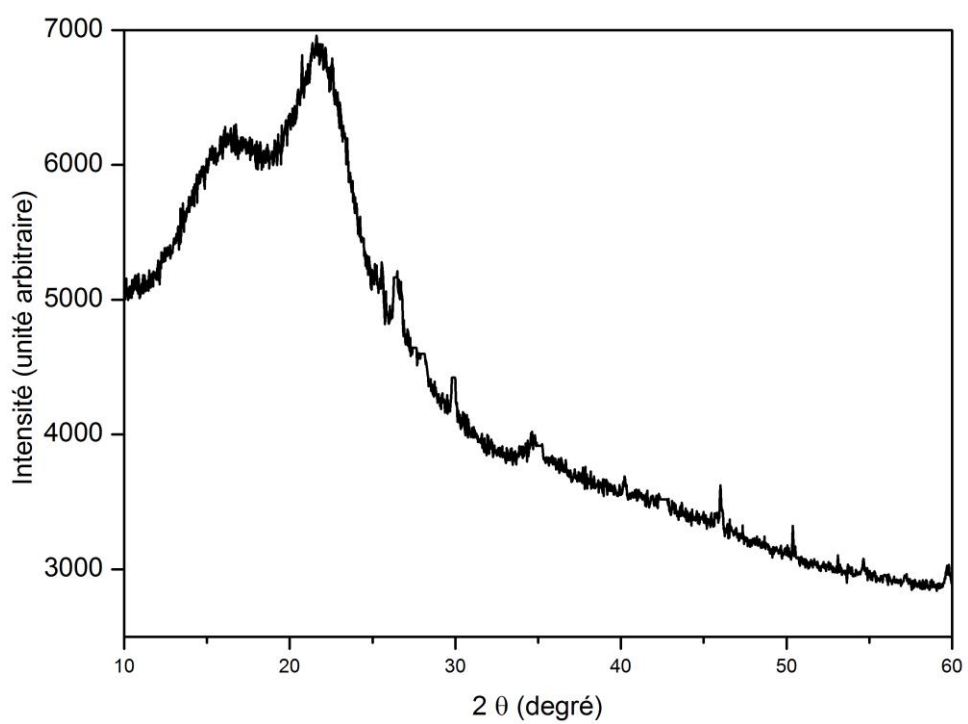


Figure 28 : Spectre DRX des écorces Ecbrute.



### 1. Biosorption du césium sur les écorces brutes

Afin de pouvoir comparer les capacités d'adsorption des différentes écorces et pour déterminer l'influence des modifications chimiques, les paramètres expérimentaux de la biosorption des ions césium par les écorces ont été déterminés.

#### 1.1. Étude préliminaire

Afin de pouvoir comparer les capacités d'adsorption de l'écorce Ecb brute et des écorces modifiées chimiquement vis-à-vis du césium, il est nécessaire au préalable de fixer les conditions expérimentales de la biosorption

À une granulométrie inférieure à 200  $\mu\text{m}$ , la concentration en écorce dans le milieu la plus adaptée nous est apparue comme étant 2 g L<sup>-1</sup>. En effet, à plus forte concentration, des amas d'écorces se forment malgré l'agitation, réduisant ainsi la surface réelle d'échange entre les cations et les sites d'adsorption.

La valeur de pH retenue pour l'ajustement des solutions mis à agiter avec les écorces est de 5,6. Cette valeur a été choisie, car elle est proche du pH des eaux naturelles et elle est égale à celle relevée en laboratoire dans l'eau ultrapure. De plus, elle ne nuit pas à l'intégrité de l'écorce et elle ne modifie pas la spéciation du césium qui reste sous la forme Cs<sup>+</sup>.

Concernant la température, des études menées au laboratoire ont montré qu'entre 7 et 45 °C, les propriétés de biosorption de l'écorce varient peu (Astier, 2010). Ainsi, les études d'adsorption ont été réalisées à température ambiante.

Afin de déterminer le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre lors des expériences en baigns agités, une étude cinétique a été menée.

Ainsi, 100 mg d'écorce Ecb brute, de granulométrie inférieure à 200  $\mu\text{m}$ , ont été mis à agiter dans différents béchers contenant 50 mL d'une solution aqueuse de nitrate de césium à 200 mg L<sup>-1</sup>. Pour chacun des béchers l'agitation a été arrêtée à un temps compris entre 0 et 150 min. La solution a ensuite été filtrée puis la concentration en ion césium restant en solution a



été dosée par spectrométrie d'absorption atomique. Les résultats de l'étude (Figure 29) indiquent que l'équilibre est atteint au bout de 20 min. Cependant, afin de s'assurer que cet équilibre sera atteint quelle que soit la concentration en césium utilisée, et en accord avec différents travaux réalisés au laboratoire (Astier, 2010 ; Jauberty, 2011), un temps de 2 h sera retenu pour la suite des expériences en bains agités.

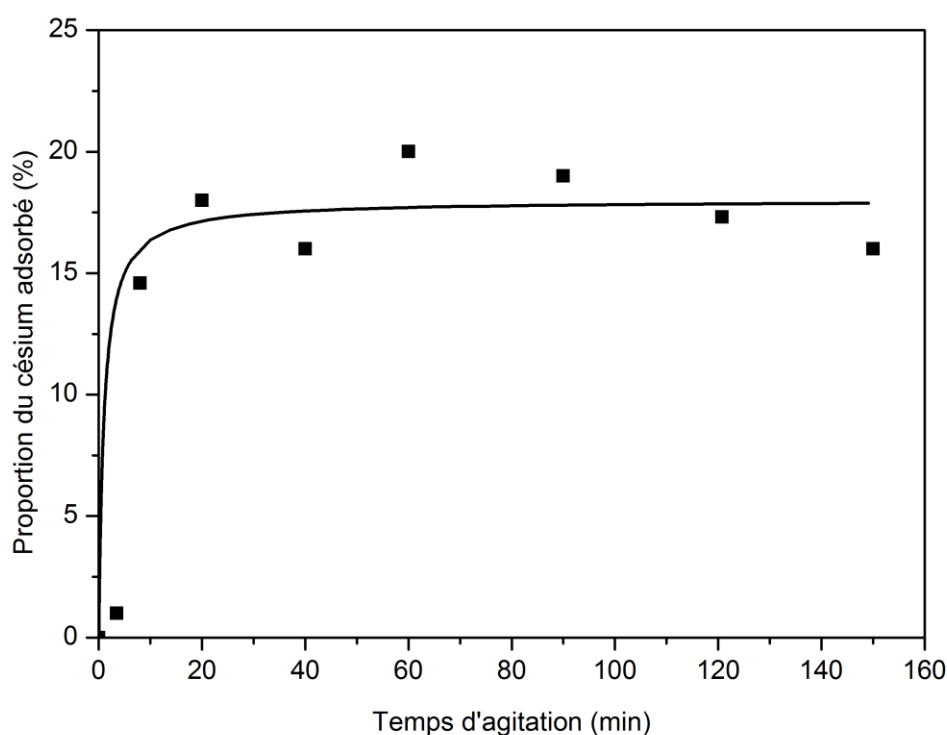


Figure 29 : Étude cinétique de l'adsorption des ions césium par les écorces Ecbrote. Conditions opératoires :  $T = 25\text{ °C}$  ; 100 mg d'écorce ;  $V = 50\text{ mL}$  ;  $[Cs^+]_0 = 200\text{ mg L}^{-1}$  ;  $pH = 5,6$ .

Cette étude préliminaire a permis de déterminer les conditions opératoires qui seront utilisées lors de l'absorption des ions césium par les écorces Ecbrotées, et par les biosorbants à base d'écorce développés au cours de ce travail.

Tableau 11 : Conditions opératoires utilisées lors de l'adsorption des ions césium par les différentes écorces étudiées.

Temps de contact	Granulométrie des écorces	Température	pH	Concentration en biosorbant
2 h	<200 $\mu\text{m}$	25 °C	5,6	2 $\text{g L}^{-1}$



## 1.2. Établissement de l'isotherme d'adsorption des ions césium

Après avoir défini les conditions d'adsorption des ions césium par les écorces, la capacité d'adsorption de ces dernières a été étudiée. En pratique, 100 mg d'écorces Ecbrote ont été mis à agiter dans différents béchers contenant des solutions aqueuses de nitrate de césium de concentrations comprises entre 0 et 450 mg L<sup>-1</sup>. Après 2 h d'agitation les écorces ont été séparées par filtration et les ions césium restant en solution ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique. La Figure 30 représente la proportion d'ions césium adsorbés par les écorces Ecbrote en fonction de la concentration initiale. Une baisse progressive de la proportion des ions césium adsorbés est observée au fur et à mesure qu'augmente la concentration initiale. Lors de cette diminution, deux tendances sont observées : une baisse progressive et brutale jusqu'à une concentration initiale de 177 mg L<sup>-1</sup> puis une diminution plus lente au-delà. Ce résultat est cohérent compte tenu de la saturation progressive des écorces. L'écorce démontre ainsi une capacité de rétention des ions césium en solution supérieure à 85 % lorsque la concentration initiale est inférieure à 17 mg L<sup>-1</sup>. Ce premier résultat semble prometteur compte tenu des concentrations en césium rencontrées lors de catastrophes nucléaires telles que celle de l'explosion de la centrale de Fukushima où TEPCO releva une concentration en césium de 11 µg L<sup>-1</sup> dans de l'eau servant à refroidir les réacteurs (TEPCO, 2012).



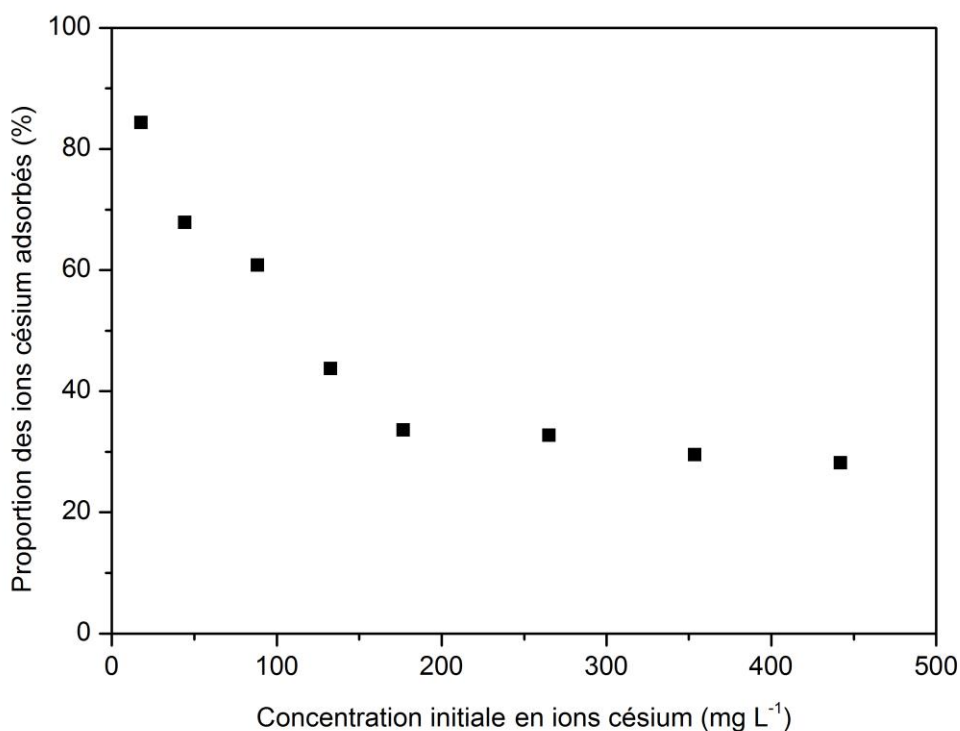


Figure 30 : Proportion des ions césium adsorbés sur l'écorce Ecrute en fonction de la concentration initiale. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ; temps de contact = 2 h ; pH = 5,6.

Le point d'inflexion obtenu correspond à un changement du mode d'adsorption des ions césium par le biosorbant. Ce phénomène est également observé sur l'isotherme d'adsorption des ions césium sur l'écorce Ecrute (Figure 31). En effet, entre 0 et 0,889 mmol L<sup>-1</sup> l'isotherme est d'allure hyperbolique et met en évidence un palier de saturation. À l'inverse, l'autre partie de l'isotherme est d'apparence linéaire. Cette observation tend à démontrer que l'adsorption des ions césium par l'écorce conduit, dans un premier temps, à la formation d'une monocouche, puis l'adsorption devient multimoléculaire. L'interprétation mathématique de la première partie de l'isotherme par le modèle de Langmuir est justifiée par l'obtention d'un coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,989$ ) élevé lors de sa linéarisation. Elle conduit à des valeurs de capacité maximale d'adsorption  $q_{max}$  et d'affinité  $b$  de 0,21 mmol g<sup>-1</sup> et de 14,77 L mmol<sup>-1</sup>, respectivement. Cette valeur de  $q_{max}$  est proche de celles retrouvées dans la littérature pour d'autres biosorbants de nature lignocellulosique tels que la poudre de fibre de



coco ou de cône de pin qui possèdent des capacités d'adsorption maximales de 0,41 mmol g<sup>-1</sup> et 0,043 mmol g<sup>-1</sup> respectivement (Ofomaja *et al.*, 2015 ; Parab et Sudersanan, 2010). Cette étude démontre les bonnes capacités des écorces brutes à adsorber les ions césium en solution.

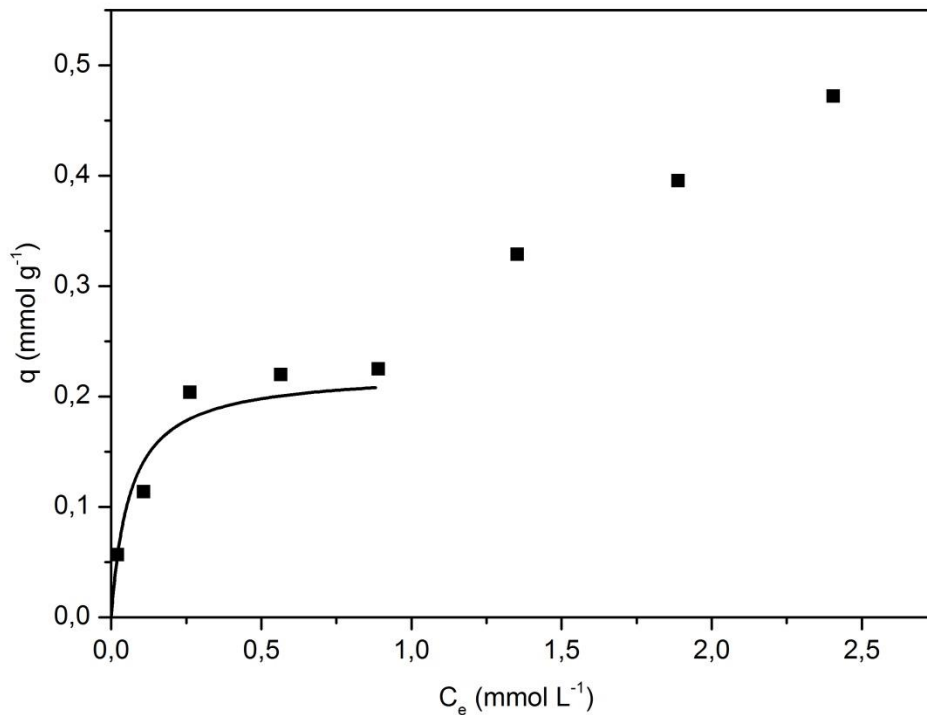


Figure 31 : Isotherme d'adsorption des ions césium sur les écorces Ecb brute. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ; [Cs<sup>+</sup>]<sub>0</sub> = 0 – 700 mg L<sup>-1</sup> ; temps de contact = 2 h ; pH = 5,6.

## 2. Stratégie de modification des écorces utilisée pour l'adsorption du césium

Afin d'améliorer qualitativement et quantitativement la capacité d'adsorption des écorces du sapin de Douglas vis-à-vis des ions césium deux modifications ont été envisagées (Figure 32).





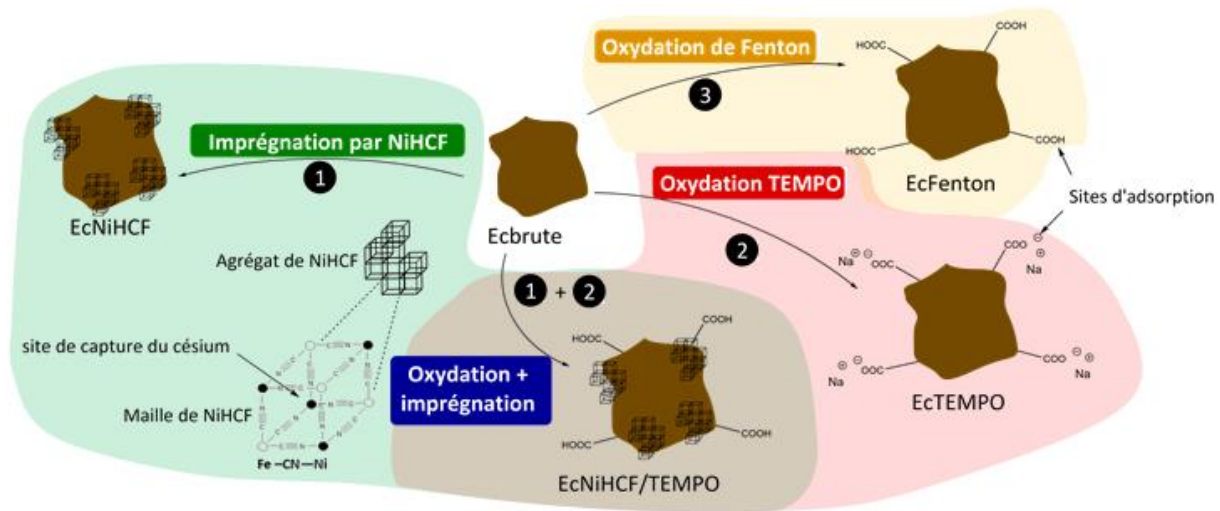


Figure 32 : Stratégie de modification des écorces pour augmenter la capacité d'adsorption des écorces vis-à-vis des ions césium.

La première modification envisagée vise à oxyder les écorces afin de faire apparaître des fonctions acides carboxyliques ionisables. Ces fonctions sont en mesure d'adsorber les ions  $\text{Cs}^+$  suivant un mécanisme d'échange d'ions et ainsi former des carboxylates de césium. Pour cela, deux types d'oxydation ont été employés séparément sur les écorces Ecbrute : l'oxydation par l'oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (TEMPO) et la réaction de Fenton. Ces modifications sont bien connues au LCSN, car elles ont été utilisées pour développer des biosorbants à partir d'écorces de Douglas pour l'adsorption de l'uranium, du plomb et du cadmium (Astier, 2010 ; Jauberty, 2011).

La seconde modification testée est l'imprégnation des écorces par l'hexacyanoferrate(III) de nickel(II) (NiHCF). Comparée au greffage de groupements possédant une affinité avec le césium, l'imprégnation présente l'avantage de ne pas risquer une radiolyse de l'élément greffé. En effet, des émissions radioactives telles que les émissions  $\gamma$  génèrent des espèces radicalaires pouvant entraîner la radiolyse de ligands sur le biosorbant (Raut *et al.*, 2013). Parmi les hexacyanoferrates métalliques, le choix s'est porté sur le NiHCF, car il est largement décrit dans la littérature pour la biosorption des ions césium par des matériaux lignocellulosiques modifiés (Ding *et al.*, 2014 ; Parab et Sudersanan, 2010).



Ces modifications ont été mises en œuvre séparément sur l'écorce. Les biosorbants ainsi modifiés ont été caractérisés puis leur capacité d'adsorption a été déterminée en utilisant la technique des bains agités. Enfin, dans le but d'augmenter davantage la capacité d'adsorption du biosorbant pour les ions césium, le procédé d'oxydation donnant le meilleur résultat, l'oxydation TEMPO, a été combiné avec l'imprégnation par NiHCF.

### 3. Écorces oxydées

#### 3.1. Oxydation des écorces par le radical TEMPO

Les écorces EcTEMPO ont été préparées selon la méthode décrite par Astier (2010) (Figure 33). Ainsi, l'écorce EcBrute est oxydée en présence d'1 équivalent de TEMPO, de 15,4 équivalents de bromure de sodium (NaBr) et de 30,7 équivalents d'hypochlorite de sodium (NaOCl), à 25 °C dans l'eau et à pH 10. Après 4 jours de réaction, l'écorce EcTEMPO est filtrée, lavée et lyophilisée.

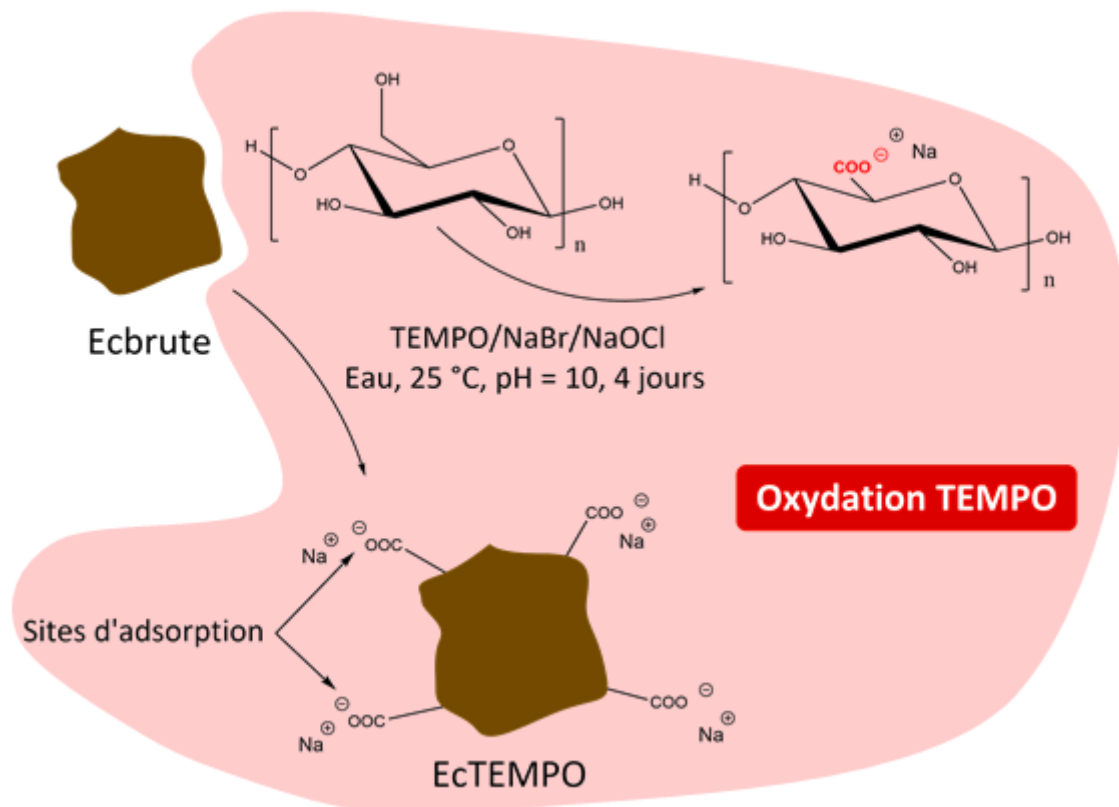


Figure 33 : Réaction de synthèse des écorces EcTEMPO.



Au cours de la réaction, l'ion l'hypochlorite, issu de la dissociation de l'hypochlorite de sodium, oxyde l'ion bromure, provenant du bromure de sodium, pour former l'ion hypobromite (Figure 34). Ce dernier oxyde le radical TEMPO et forme ainsi un ion oxoammonium. L'ion oxoammonium va ensuite oxyder les alcools primaires de l'écorce et notamment ceux portés par le carbone 6 des monosaccharides constitutifs de la fraction polysaccharidique. L'hydroxylamine, formée durant cette réaction d'oxydation, est ensuite oxydée par action de l'ion hypobromite pour régénérer le radical TEMPO.

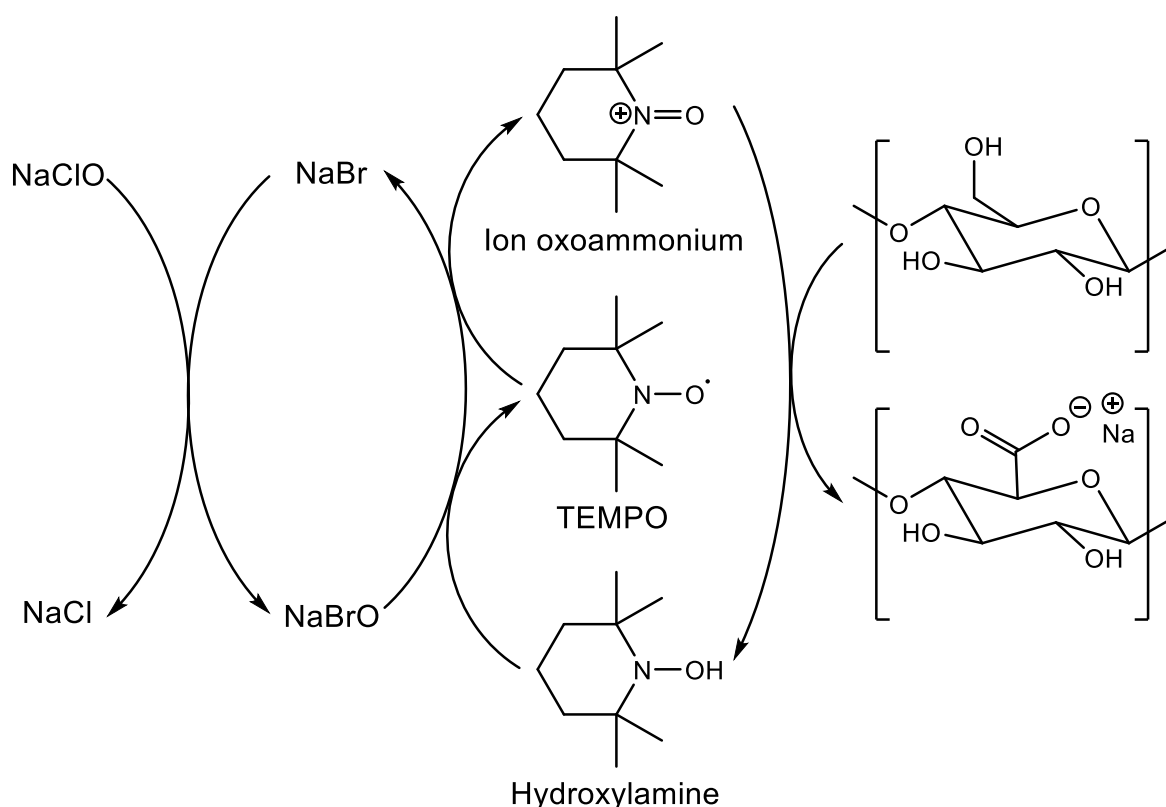


Figure 34 : Schéma simplifié du mécanisme de l'oxydation de l'Ecrute par le radical TEMPO, d'après da Silva Perez *et al.* (2003).

Les écorces EcTEMPO sont obtenues après réaction avec un rendement massique de 82 %. Ce résultat est comparable à celui obtenu lors des travaux effectués précédemment au sein du laboratoire (Astier, 2010).

### 3.2. Oxydation par la réaction de Fenton

Les écorces EcFenton ont été préparées selon la méthode décrite par (Astier, 2010) (Figure 35). Ainsi, l'écorce Ecrute est oxydée en présence d'une solution aqueuse de sulfate de



fer(II) heptahydraté ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) à 0,5 mM et de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) à 50 mM, à 25 °C et à pH 3. Après 1 h de réaction, l'écorce EcFenton est filtrée, rincée et séchée.

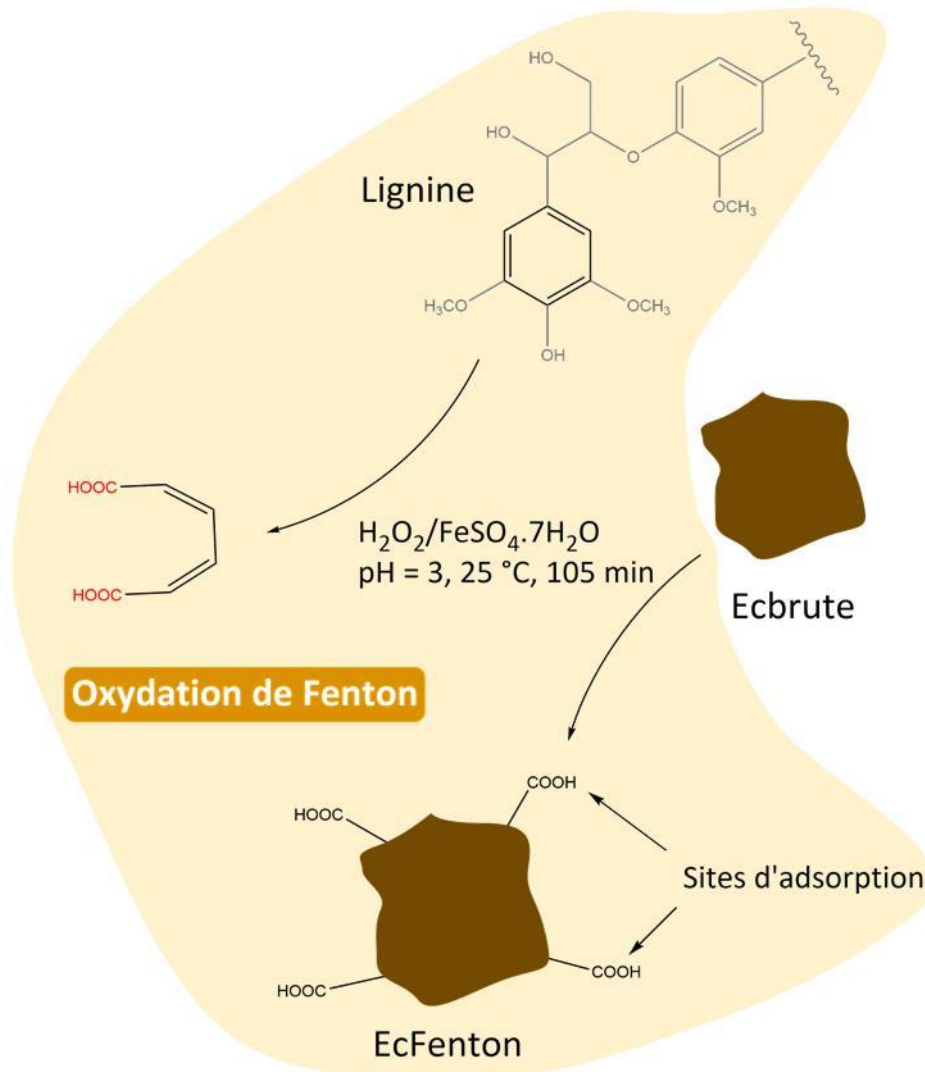


Figure 35 : Réaction de synthèse des écorces EcFenton.

Les écorces EcFenton ont été obtenues avec un rendement massique de 66 %. Cette différence de rendement avec les EcTEMPO (82%) provient du fait que la réaction de Fenton utilise des conditions plus ou moins agressives qui dégradent le substrat, contrairement au réactif TEMPO qui agit spécifiquement sur les alcools primaires contenus dans l'écorce. En effet, la réaction de Fenton consiste en la formation de radicaux hydroxyles par action du fer(II) et du fer(III) sur du peroxyde d'hydrogène (Figure 35). Ces radicaux vont ensuite progressivement déstructurer la matière organique entraînant par exemple, la



dépolymérisation et l'ouverture des cycles aromatiques des lignines (Figure 36 ; Neyens et Baeyens, 2003 ; Zeng *et al.*, 2015).

La réaction débute par la formation de radicaux hydroxyles par action des ions  $\text{Fe}^{2+}$  sur l'eau oxygénée. Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  ainsi obtenu permettent, en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la formation de radicaux *peroxy* et la régénération des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Ensuite, les radicaux produits réagissent avec les groupements méthoxy portés par les cycles de la lignine. Il en résulte une déméthoxylation ou une hydroxylation des cycles aromatiques. Les groupements phénoliques formés peuvent chélater les ions métalliques présents dans le milieu, par exemple  $\text{Fe}^{3+}$ , pour former un complexe lignine-métal. La réaction se poursuit par le clivage des liaisons éther  $\beta\text{-O-4}$  des lignines, ce qui conduit à sa dépolymérisation. Enfin, les radicaux continuent leur action et selon le degré d'avancement de la réaction, ils entraînent l'oxydation des fonctions portées par les cycles aromatiques des lignines, l'ouverture de ces cycles et l'apparition des fonctions acide carboxylique. La déstructuration de la lignine peut se prolonger jusqu'à la formation de dioxyde de carbone.

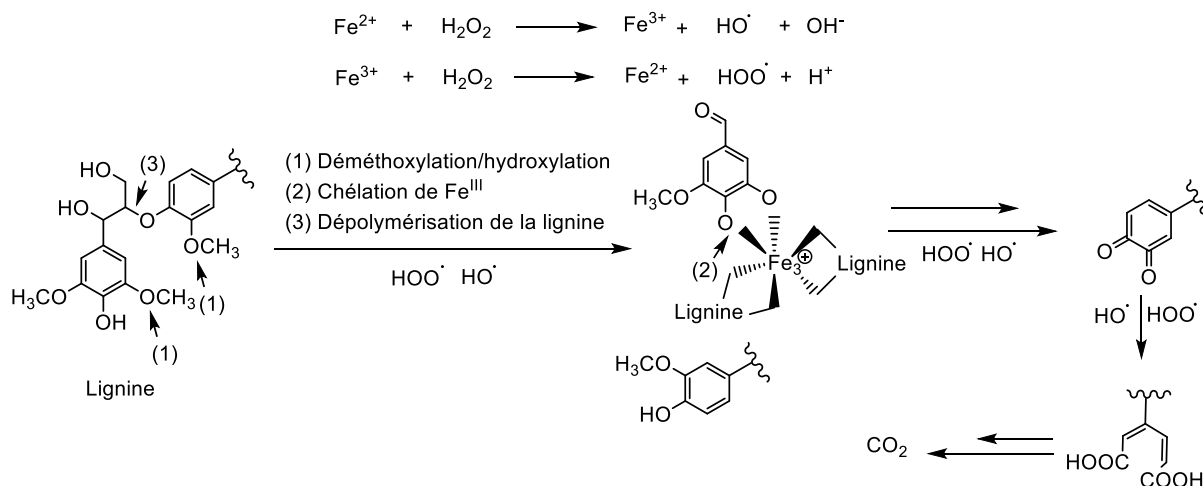


Figure 36 : Schéma adapté du mécanisme réactionnel de l'oxydation d'un cycle aromatique dans les conditions de Fenton (Neyens et Baeyens, 2003 ; Zeng *et al.*, 2015).



### 3.3. Caractérisations des écorces oxydées

#### 3.3.1. Spectroscopie infrarouge

Pour mettre en évidence l'impact des oxydations sur la structure chimique des écorces, des analyses en spectroscopie infrarouge ont été réalisées. Avant analyse, les écorces EcTEMPO ont été acidifiées 5 min par une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M, afin de transformer les fonctions carboxylate en acide carboxylique, et ainsi faciliter la visualisation des bandes C=O. En effet, la bande de vibration des liaisons C=O des carboxylates se situe entre 1550 et 1610  $\text{cm}^{-1}$  (Bellamy, 1954), zone où se situent plusieurs autres vibrations, telles que celles des liaisons C=C des cycles aromatiques et de l'eau résiduelle. À l'inverse, la vibration d'élongation de la liaison C=O des fonctions acide carboxylique non conjuguées se situe dans une zone moins encombrée du spectre (1700-1740  $\text{cm}^{-1}$ ). Les spectres infrarouges des écorces Ecbrutes, EcTEMPO et EcFenton (Figure 37) mettent en évidence, par l'augmentation de l'intensité de la bande située à 1736  $\text{cm}^{-1}$ , un plus grand nombre de groupements carbonyle au sein des écorces oxydées que dans l'écorce Ecbrute (Figure 37). Dans le cas de l'écorce EcTEMPO, ce changement confirme la formation des fonctions carboxylate au sein de la structure de l'écorce (da Silva Perez *et al.*, 2003). Pour l'écorce EcFenton, cette augmentation peut être attribuée à la formation de groupements acide carboxylique, mais également à des fonctions aldéhyde et/ou cétone.

De plus, l'intensité de la bande des fonctions carbonyle est plus importante dans le cas des écorces TEMPO, ce qui amène à conclure que le nombre de groupement acide carboxylique est plus important dans ce cas. Un dosage de l'acidité des écorces a été pratiqué afin de confirmer ce résultat et de déterminer la méthode permettant de générer le plus de sites acides dans la structure des écorces.



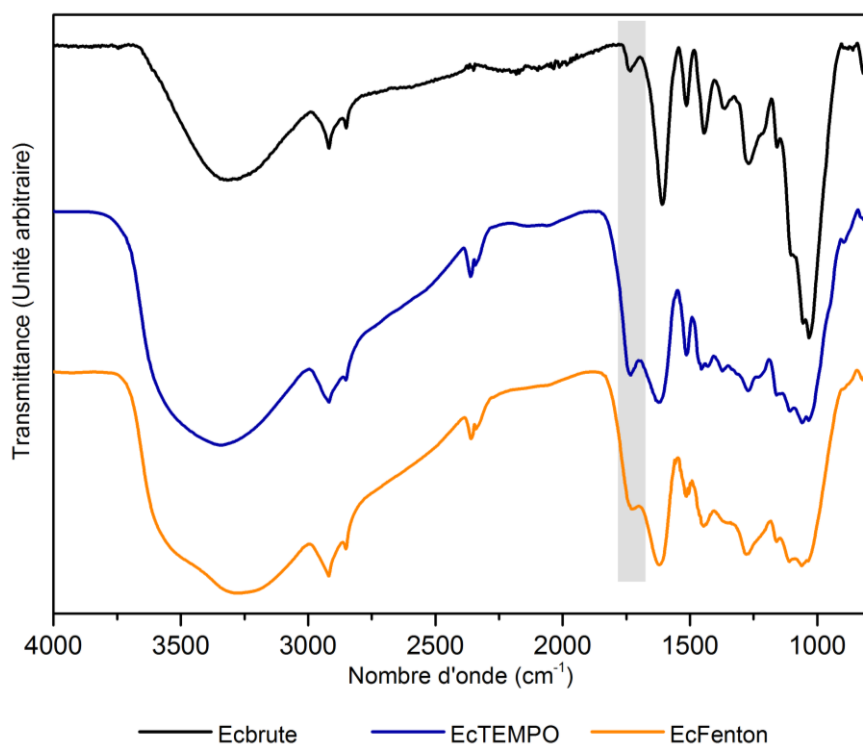


Figure 37 : Spectres infrarouges des écorces Ecb brute, EcTEMPO et EcFenton. Le cadre gris indique les bandes caractéristiques des fonctions C=O ( $1736\text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.3.2. Dosage de l'acidité

Ce dosage a été réalisé selon la méthode conductimétrique utilisée pour doser l'acidité de l'écorce Ecb brute. Les résultats du titrage des écorces EcFenton et EcTEMPO sont donnés dans le Tableau 12 et leur acidité a été comparée à celle de l'écorce Ecb brute. Les deux méthodes utilisées permettent d'augmenter l'acidité de l'écorce brute. En effet, les écorces EcFenton et EcTEMPO présentent une augmentation du nombre de fonctions acides de 5 et 18 % respectivement par rapport aux écorces Ecb brute. Cela corrobore les résultats obtenus en spectroscopie infrarouge. L'oxydation par le réactif TEMPO est donc la technique testée la plus efficace pour créer de nouveaux sites acides au sein de la structure des écorces.

Tableau 12 : Quantité de fonctions acides des écorces Ecb brute, EcTEMPO et EcFenton.

Écorce	Fonctions acides ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
Ecb brute	$0,975 \pm 0,006$
EcFenton	$1,030 \pm 0,031$
EcTEMPO	$1,163 \pm 0,049$



### 3.4. Adsorption en bains agités

Afin de caractériser l'effet des différentes réactions d'oxydation sur les capacités d'adsorption de l'écorce Ecbrute, les isothermes d'adsorption des ions césium par les écorces oxydées ont été établies (Figure 38). Pour ce faire, 100 mg d'écorce sont mis à agiter dans 15 solutions aqueuses de nitrate de césium de concentrations différentes comprises entre 0 et 700 mg L<sup>-1</sup>. Les solutions sont ensuite filtrées puis la concentration en ion césium en solution à l'équilibre est dosée par spectrométrie d'absorption atomique. L'adsorption des ions césium par l'écorce Ecbrute sert de référence à cette étude.

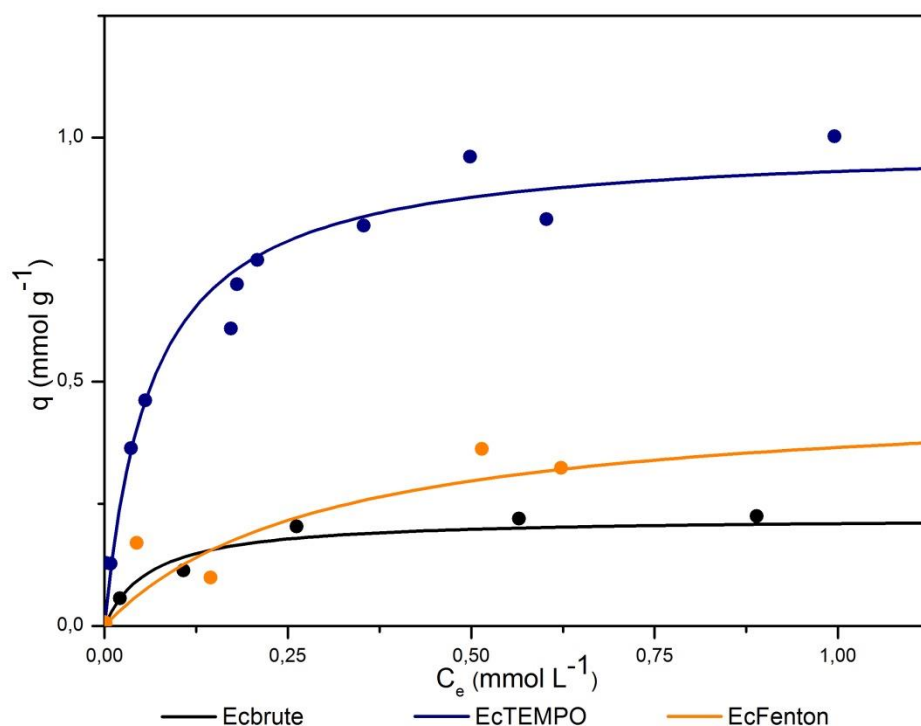


Figure 38 : Isothermes d'adsorption des ions césium par les écorces Ecbrute, EcFenton et EcTEMPO. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ; [Cs<sup>+</sup>] = 0 – 700 mg L<sup>-1</sup> ; pH 5,6 ; temps de contact = 2 h.

L'allure hyperbolique des isothermes d'adsorption met en évidence un comportement comparable des écorces oxydées à celui des écorces brutes. Le traitement mathématique de ces isothermes selon le modèle de Langmuir permet de déterminer les paramètres cinétiques,  $q_{\max}$  et  $b$ , de chaque biosorbant (Tableau 13).





Tableau 13 : Valeurs des capacités d'adsorption maximales et d'affinité des écorces brutes et oxydées selon le modèle de Langmuir. Le coefficient de corrélation  $R^2$  indiqué est obtenu lors de la linéarisation des isothermes d'adsorption.

Écorce	$q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	b (L mmol <sup>-1</sup> )	$R^2$
Ecbrute	0,21	14,77	0,989
EcFenton	0,52	3,33	0,956
EcTEMPO	0,99	15,60	0,992

Les valeurs élevées des coefficients de corrélation confirment que le modèle de Langmuir est adapté pour l'étude du phénomène d'adsorption des ions césium par les écorces utilisées. L'oxydation des écorces par le réactif TEMPO permet d'augmenter la capacité d'adsorption maximale des écorces EcBrute d'un facteur 4,72, tandis que l'oxydation de Fenton augmente cette valeur que d'un facteur de 2,45. Ce résultat confirme ceux obtenus lors du dosage de l'acidité et de l'analyse en spectroscopie infrarouge. L'écorce EcTEMPO plus acide que l'écorce EcFenton présente davantage de sites pouvant adsorber les ions Cs<sup>+</sup> selon un mécanisme d'échange d'ions. De plus, l'utilisation du radical TEMPO permet de conserver une affinité pour les ions césium comparable à celle des écorces Ecbrute, alors que celle de l'écorce EcFenton est très inférieure. Cette observation peut être expliquée par la forte dégradation de la structure de l'écorce pendant la réaction de Fenton. En effet, comme la réaction de Fenton est une méthode très agressive, elle permet de créer des sites acides, mais peut également détruire des sites d'adsorption déjà présents sur les écorces brutes. L'affinité faible des écorces EcFenton vis-à-vis des ions césium tend à démontrer que l'oxydation de Fenton détruit plus de sites d'adsorption qu'elle n'en crée.

Compte tenu du plus grand nombre de sites d'adsorption créés par l'oxydation TEMPO et des meilleurs résultats obtenus lors de l'utilisation de l'écorce EcTEMPO, c'est cette dernière qui a été choisie pour subir dans un deuxième temps l'imprégnation par le NiHCF pour conduire à la synthèse de l'écorce EcTEMPO/NiHCF.



#### 4. Imprégnation de l'écorce

L'imprégnation des écorces Ecb brute et EcTEMPO par le cristal de nickel(II) hexacyanoferrate(III) a été effectuée selon le protocole décrit par (Parab et Sudersanan, 2010) et se déroule en plusieurs étapes (Figure 39).

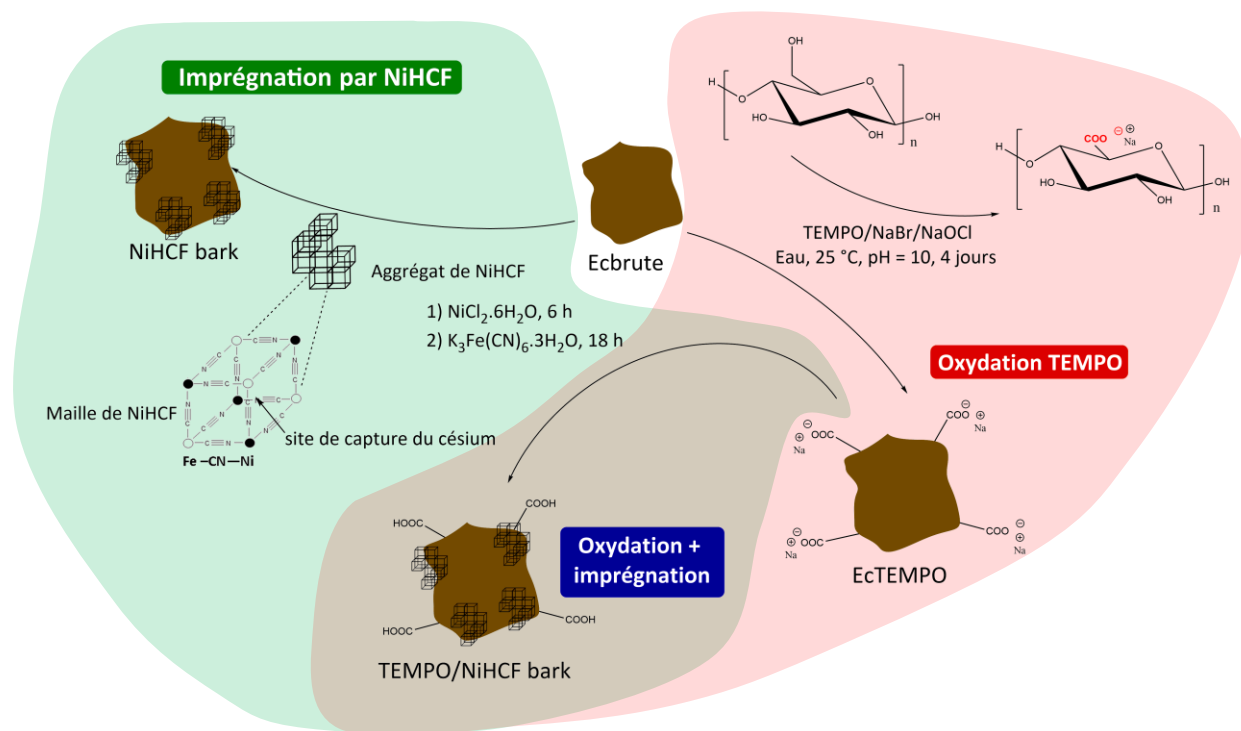


Figure 39 : Stratégie de synthèse des écorces imprégnées par le NiHCF.

Les écorces Ecb brute et EcTEMPO sont d'abord agitées 6 h dans une solution de chlorure de nickel hexahydraté ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), puis, après un lavage rapide pour éliminer l'excès de chlorure de nickel, sont mises en contact 18 h avec une solution d'hexacyanoferrate de potassium trihydraté ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Chacun des sels diffuse au sein de l'écorce au cours de l'agitation. Leur interaction forme une maille cubique à faces centrées (Figure 40) qui, de par sa taille, reste piégée à l'intérieur du biosorbant. La séquence d'agitation dans le chlorure de nickel et l'hexacyanoferrate de potassium est répétée cinq fois de façon à augmenter le nombre de mailles de NiHCF formées à l'intérieur de l'écorce. Après imprégnation, l'écorce TEMPO/NiHCF est lavée par une solution d'acide chlorhydrique pour éliminer les ions nickel(II) et fer(III) éventuellement absorbés sur les groupements carboxylate de sodium. Les rendements des étapes d'imprégnation des écorces EcNiHCF et EcNiHCF/TEMPO sont de



105 % et 112 % respectivement. Les rendements massiques supérieurs à 100 % tendent à indiquer que les écorces Ecbrute et EcTEMPO ont bien été imprégnées par le cristal de NiHCF et que le taux d'imprégnation est supérieur dans le cas de l'écorce EcTEMPO.

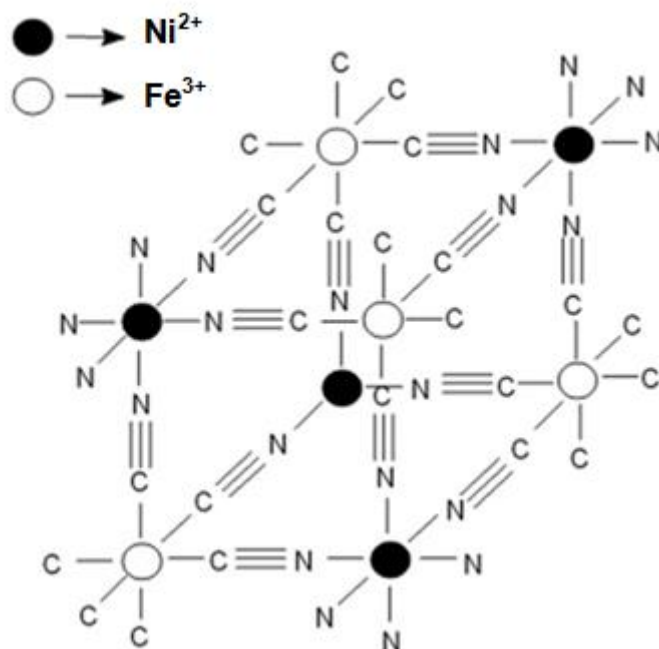


Figure 40 : Structure cubique du NiHCF d'après (Parab et Sudersanan, 2010).

#### 4.1. Caractérisation des écorces imprégnées

Afin de vérifier la formation du cristal de NiHCF au sein des écorces imprégnées, celles-ci ont été analysées par spectrométrie infrarouge et par diffraction des rayons X.

#### 4.2. Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres DRX du cristal de NiHCF, des écorces brutes et imprégnées, ont été enregistrés pour des valeurs de  $2\theta$  comprises entre 10 et 60 degrés (Figure 41). Les deux larges pics à 16,5 et 21,7 degrés, caractéristiques de la cellulose (I), qui apparaissent sur le spectre de l'écorce Ecbrute, sont retrouvés sur les spectres des écorces EcNiHCF et EcNiHCF/TEMPO. Leur présence démontre que l'imprégnation n'a pas d'effet notable sur la structure cristalline de la cellulose contenue dans l'écorce. Les huit pics caractéristiques du cristal de nickel(II) hexacyanoferrate(III) situés à 17,6°, 24,9°, 35,4°, 39,5°, 43,8°, 50,9°, 54,2°, et 57,5° (Yamada *et al.*, 1997) sont caractérisés à la fois sur le spectre du cristal et



celui des écorces EcNiHCF et EcNiHCF/TEMPO, confirmant la formation du cristal de NiHCF à l'intérieur de la matrice des écorces EcBrute et EcTEMPO.

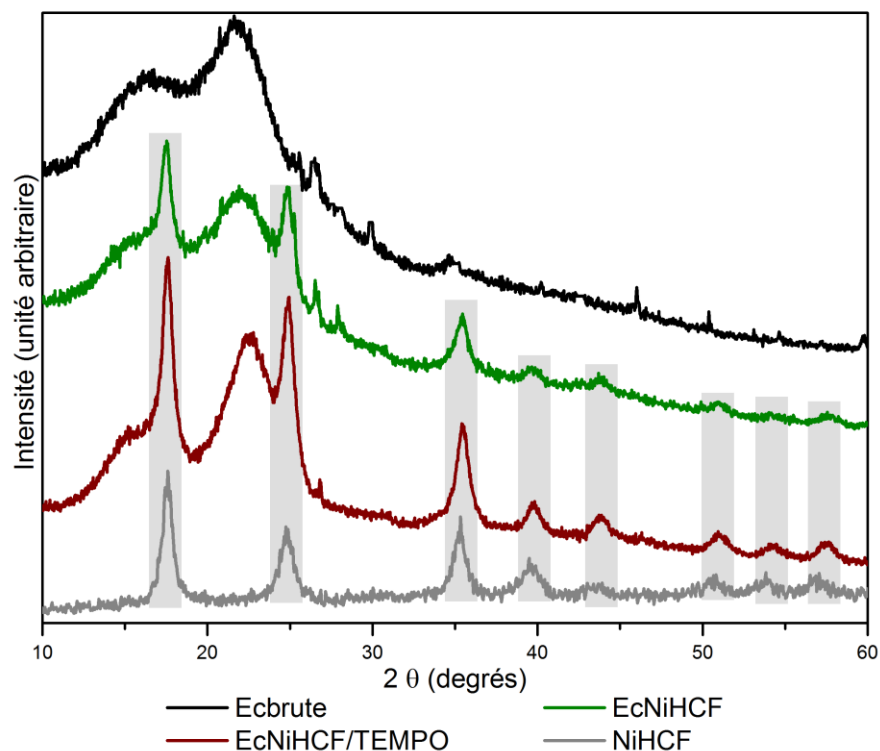


Figure 41 : Spectres DRX du cristal NiHCF et des écorces Ecbrute, EcNiHCF et EcNiHCF/TEMPO. Les rectangles gris indiquent les positions des pics caractéristiques du cristal de NiHCF.

#### 4.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les analyses infrarouges des écorces EcNiHCF et EcNiHCF/TEMPO présentées sur la Figure 42 montrent une bande située à  $2110\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$  (Parab et Sudersanan, 2010). Cette observation met en évidence la présence de groupes cyanure et confirme donc la formation du cristal de NiHCF à l'intérieur des écorces. Les changements observés sur les spectres IR des écorces avant et après imprégnation, au niveau de la bande située à  $1612\text{ cm}^{-1}$ , sont dus aux fonctions hydroxyles des molécules d'eaux adsorbées dans la maille du cristal de NiHCF (Parab et Sudersanan, 2010). L'intensité plus importante de la bande des liaisons  $\text{C}\equiv\text{N}$ , dans le cas des écorces EcNiHCF/TEMPO, constitue encore un argument en faveur d'une imprégnation plus importante lorsque, l'écorce est préalablement oxydée par le réactif TEMPO. Afin de



confirmer cette hypothèse, les écorces imprégnées ont été minéralisées, pour déterminer les quantités de nickel et de fer présentes au sein de leur structure.

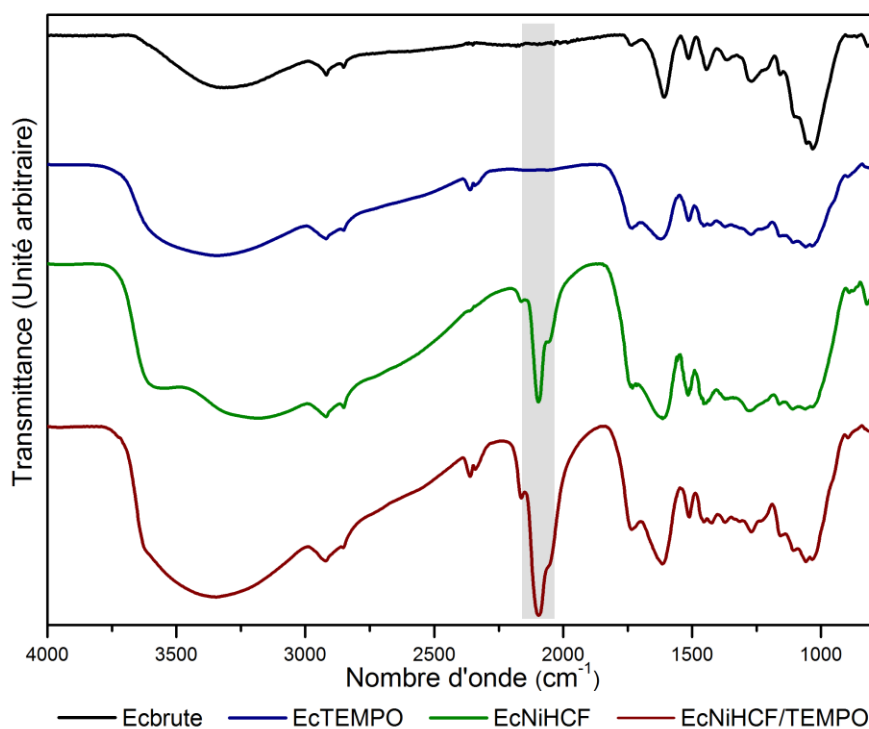


Figure 42 : Spectres infrarouges des écorces Ecrute, EcNiHCF, EcTEMPO et EcNiHCF/TEMPO. Le cadre gris indique les bandes caractéristiques des liaisons C≡N ( $2110\text{ cm}^{-1}$ ).

#### 4.2.2. Dosage du nickel et du fer dans les écorces

La minéralisation des écorces EcNiHCF et EcNiHCF/TEMPO a été menée à chaud sous les actions successives de l'acide nitrique et du *peroxyde* d'hydrogène. Le dosage du nickel et du fer présents dans les minéralisats a ensuite été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique (Tableau 14). Cette analyse révèle que les écorces NiHCF/TEMPO présentent près de 5 fois plus de Ni et de Fe que les écorces EcNiHCF. Ce résultat corrobore les analyses infrarouges en confirmant que l'imprégnation est plus efficace sur les écorces préalablement oxydées par le radical TEMPO.



Tableau 14 : Teneurs en fer et en nickel des écorces imprégnées par le NiHCF.

Écorce	Fer (mmol g <sup>-1</sup> )	Nickel (mmol g <sup>-1</sup> )	Rapport Fe/Ni
EcNiHCF	6,06 10 <sup>-2</sup> ± 3,85 10 <sup>-3</sup>	8,11 10 <sup>-2</sup> ± 5,90 10 <sup>-3</sup>	0,747
EcNiHCF/TEMPO	2,94 10 <sup>-1</sup> ± 2,62 10 <sup>-2</sup>	3,85 10 <sup>-1</sup> ± 2,13 10 <sup>-2</sup>	0,764

Les hexacyanoferrates métalliques sont connus pour se présenter simultanément sous une forme riche et pauvre en potassium (Jin *et al.*, 2003). Dans le cas du NiHCF, les formes riches et pauvres en potassium ont respectivement pour formules brutes  $\text{KNi}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN}_6)]$  (soit un ratio Fe/Ni de 1) et  $\text{Ni}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN}_6)]_2$  (soit un ratio Fe/Ni de 0,66). Dans cette étude, le rapport obtenu entre la teneur en Fe et la teneur en Ni est, pour les écorces EcNiHCF et EcNiHCF/TEMPO, proche de 0,75. Cette valeur indique qu'un mélange des deux formes est présent sur la surface des écorces imprégnées. Les mêmes conclusions ont été reportées dans deux précédentes études (Jin *et al.*, 2003 ; Pyrasch *et al.*, 2003).

#### 4.2.3. Microscopie électronique et analyse de la surface spécifique (BET)

Pour expliquer la différence d'imprégnation entre les écorces Ecbrute et EcTEMPO, des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB), couplés à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), ont été menées sur les écorces Ecbrute, EcTEMPO et imprégnées (Figure 43). L'EDS permet grâce à l'envoi d'un faisceau d'électrons sur l'échantillon de produire des rayons X caractéristiques d'un élément et ainsi d'identifier les éléments présents sur un point de l'observation MEB. L'association de ces techniques a déjà été utilisée dans la littérature pour connaître la répartition des cristaux de NiHCF imprégnés sur un support (Ding *et al.*, 2014, 2013 ; Lalmunsiama *et al.*, 2014). En parallèle, les surfaces spécifiques des écorces EcTEMPO et imprégnées ont été déterminées et comparées à celle de l'écorce Ecbrute.

L'observation par MEB des écorces Ecbrutes et EcTEMPO (Figure 43 ; b et c) permet de noter l'apparition de deux types de surfaces sur les écorces après oxydation par le réactif TEMPO : la surface de l'écorce initialement très accidentée, est, après oxydation, en grande



partie lissée, alors qu'une porosité importante se localise sur des zones bien déterminées. Cette modification de l'écorce conduit à une augmentation de la surface spécifique de près de 15% (Tableau 15). Ces résultats permettent de conclure que si la réaction d'oxydation lisse l'écorce sur la majorité de sa surface, des zones de fortes porosités augmentent globalement la surface pouvant intervenir lors de l'imprégnation des écorces EcTEMPO avec les cristaux de NiHCF.

L'observation MEB/EDS des écorces imprégnées par le NiHCF (Figure 43 ; a, d et e) et les valeurs de leur surface spécifique confirme que le taux d'imprégnation du cristal de nickel(II) hexacyanoferrate(III) est plus important sur les écorces préalablement oxydées par le réactif TEMPO. En effet, une plus grande densité de particules de NiHCF est détectée par EDS sur l'écorce EcNiHCF/TEMPO que sur l'écorce EcNiHCF. De plus, l'analyse BET (Tableau 15) montre que l'augmentation de la surface spécifique est plus importante dans le cas des écorces NiHCF/TEMPO. Cette augmentation est due à la surface spécifique du cristal de NiHCF formé au sein de la matrice des écorces Ecbrute et EcTEMPO.

Tableau 15 : Valeurs de surfaces spécifiques des écorces (méthode BET)

Écorce	Surface spécifique obtenues par la méthode BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Ecbrute	1,27 ± 0,04
EcTEMPO	1,46 ± 0,05
EcNiHCF	2,24 ± 0,06
EcNiHCF/TEMPO	3,88 ± 0,07

L'observation MEB/EDS des écorces imprégnées par le NiHCF (Figure 43 ; a, d et e) et les valeurs de leur surface spécifique confirme que le taux d'imprégnation du cristal de nickel(II) hexacyanoferrate(III) est plus important sur les écorces préalablement oxydées par le réactif TEMPO. En effet, une plus grande densité de particules de NiHCF est détectée par EDS sur l'écorce EcNiHCF/TEMPO que sur l'écorce EcNiHCF. De plus, l'analyse BET (Tableau 15) montre que l'augmentation de la surface spécifique est plus importante dans le cas des



écorces NiHCF/TEMPO. Cette augmentation est due à la surface spécifique du cristal de NiHCF formé au sein de la matrice des écorces Ecbrute et EcTEMPO.

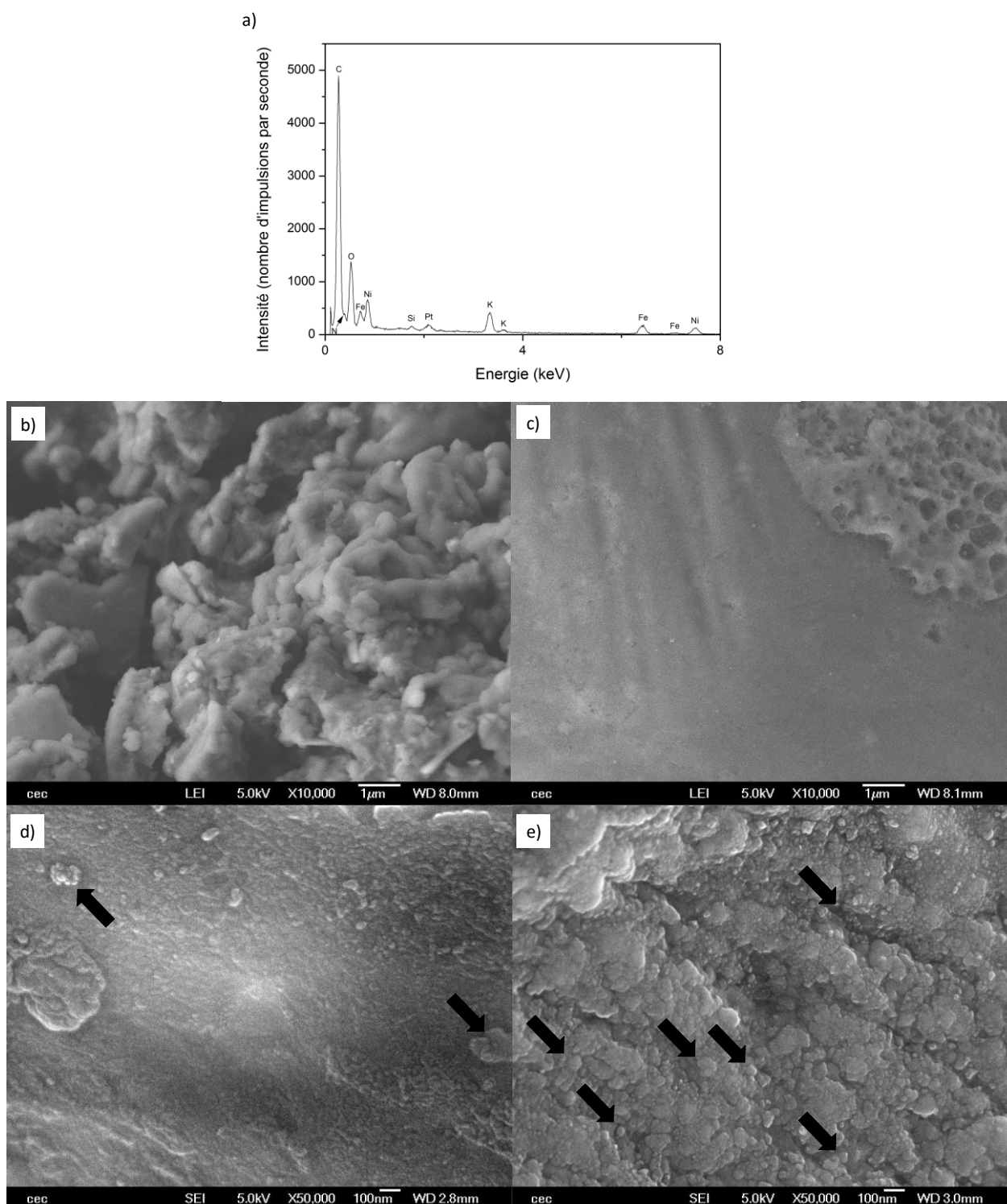


Figure 43 : Spectre EDS enregistré sur un point de l'écorce EcNiHCF/TEMPO (a) et photos MEB obtenues lors de l'observation des écorces Ecbrute (b), EcTEMPO (c), EcNiHCF (d), EcNiHCF/TEMPO (e). Des particules de NiHCF sont indiquées de façon non exhaustive par des flèches. Leur identification a été possible grâce à différentes analyses EDS.





L'ensemble des conséquences de l'oxydation TEMPO préalable de l'écorce sur son imprégnation sont résumés dans la Figure 44. L'analyse BET des écorces EcNiHCF a montré une forte augmentation de la surface spécifique après imprégnation. Cette augmentation est due à la surface des particules de NiHCF ajoutée sur l'écorce. Lorsque l'écorce est préalablement oxydée par le réactif TEMPO, la densité en fonctions carboxylates et la surface spécifique sont augmentées. Ces deux changements sont responsables de l'imprégnation plus importante de l'écorce EcNiHCF/TEMPO par rapport à l'écorce EcNiHCF. En effet, les fonctions carboxylate formées lors de l'oxydation permettent de concentrer, par un mécanisme d'échange d'ions, les ions  $Ni^{2+}$  sur la surface de l'écorce favorisant ainsi la formation du NiHCF (Makowski *et al.*, 2007). De plus l'augmentation de la surface spécifique avant l'imprégnation rend disponible un plus grand nombre de site pour la fixation des mailles de NiHCF. Ainsi, l'écorce EcNiHCF/TEMPO présente une plus forte imprégnation que l'écorce EcNiHCF mais également une surface spécifique plus élevée compte tenu du nombre plus grand de mailles de NiHCF ajoutées à sa surface.

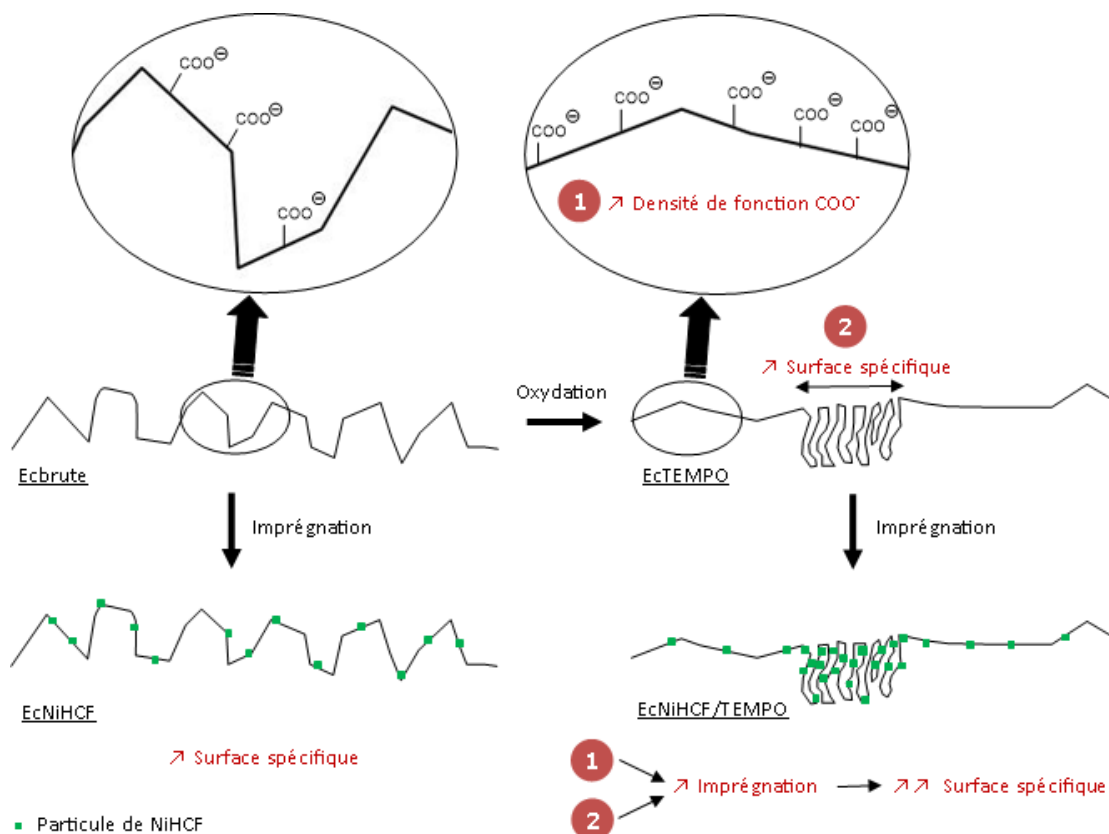


Figure 44 : Schéma descriptif des effets de l'oxydation TEMPO sur la surface des écorces.



### 4.3. Adsorptions en bains agités

La méthode des isothermes a été utilisée pour déterminer l'influence de l'imprégnation des cristaux de nickel(II) hexacyanoferrate(III) sur les capacités d'adsorption des ions césium par les écorces Ecrute et EcTEMPO (Figure 45). Ces isothermes ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour l'étude menée sur les écorces oxydées. L'élévation des valeurs enregistrées aux plateaux de saturation montre une augmentation des capacités de rétention des écorces suite à l'imprégnation avec NiHCF.

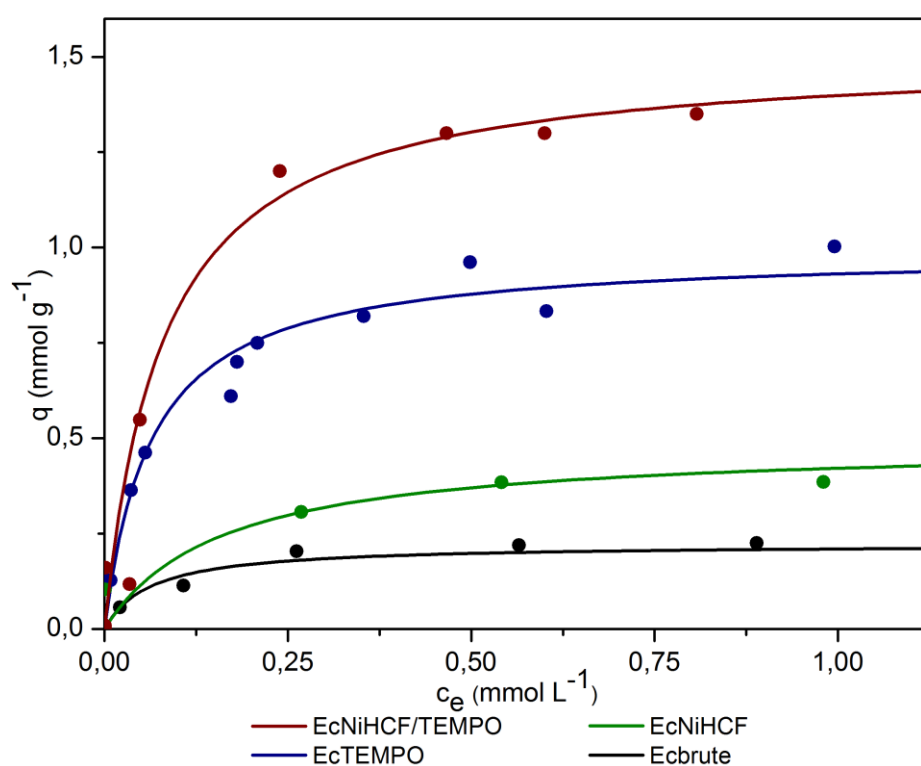


Figure 45 : Isothermes d'adsorption des ions césium par les écorces Ecrute, EcNiHCF, EcTEMPO et EcNiHCF/TEMPO. Conditions opératoires :  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  ; 100 mg d'écorce ;  $V = 50\text{ mL}$  ;  $[\text{Cs}^+]_0 = 0 - 700\text{ mg L}^{-1}$  ;  $\text{pH} = 5,6$  ; temps de contact = 2 h.

L'utilisation du modèle de Langmuir pour interpréter ces isothermes d'adsorption est validée par les coefficients de corrélation proche de 1 (Tableau 16). L'imprégnation des cristaux de NiHCF sur les écorces brutes augmente la capacité d'adsorption maximale par un facteur 2. Ce résultat est comparable à celui observé lorsque des fibres de noix de coco sont imprégnées avec le nickel (II) hexacyanoferrate (III) (Parab et Sudersanan, 2010).



Tableau 16 : Tableau récapitulatif des valeurs des capacités d'adsorption maximales et d'affinité des écorces brutes et modifiées selon le modèle de Langmuir. Le coefficient de corrélation  $R^2$  indiqué est celui obtenu lors de la linéarisation des isothermes d'adsorption.

Écorce	$q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	b (L mmol <sup>-1</sup> )	$R^2$
Ecbrute	0,21	14,77	0,989
EcTEMPO	0,99	15,60	0,992
EcNiHCF	0,49	6,25	0,999
EcNiHCF/TEMPO	1,51	12,56	0,984

Avec une capacité de rétention maximale  $q_{\max}$  de 1,51 mmol g<sup>-1</sup>, les écorces EcNiHCF/TEMPO présentent la capacité d'absorption la plus élevée de cette étude mais également des travaux rapportés dans la littérature au sujet de biosorbants lignocellulosiques imprégnés avec des cristaux d'hexacyanoferrates métalliques (Tableau 17). Cette augmentation de la capacité d'adsorption peut être attribuée à un effet synergique des deux modifications successives. De plus, la combinaison des deux modifications conduit à un biosorbant qui, en plus d'une haute capacité d'adsorption, possède une haute affinité vis-à-vis des ions césium, similaire à celle des écorces Ecbrute et EcTEMPO. L'écorce EcNiHCF/TEMPO apparaît donc comme un candidat de choix pour la biosorption des ions césium.

Tableau 17 : Capacité d'adsorption de divers biosorbants lignocellulosiques imprégnés par des hexacyanoferrates métalliques.

Biosorbant	$q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	Hexacyanoferrate	Référence
Coquille de noix	0,045	NiHCF	(Ding <i>et al.</i> , 2014)
Fibre de noix de coco	0,70	NiHCF	Parab et Sudersanan (2010)
Pomme de pin	0,066	FeHCF	(Ofomaja <i>et al.</i> , 2015))
Bois	0,15	FeHCF	(Shiozaki et Shigemoto, 2013))
Écorce de Douglas	1,51	NiHCF	Cette étude.



#### 4.4. Stabilité du biosorbant EcNiHCF/TEMPO

##### 4.4.1. Contrôle de l'innocuité du biosorbant

Si l'écorce EcNiHCF/TEMPO présente des performances intéressantes pour la dépollution du césium, la nature toxique des produits utilisés pour sa synthèse doit être prise en compte. En effet, lors de la biosorption, ce biosorbant est susceptible de relarguer dans l'eau du cyanure, du nickel(II) et du fer(III). Différentes réglementations régissent les concentrations à respecter pour les rejets dans l'environnement. L'agence pour la protection de l'environnement des États-Unis (US EPA) recommande ainsi pour l'eau de surface les valeurs suivantes (US EPA) :

- 470  $\mu\text{g L}^{-1}$  pour la concentration limite en nickel en dessous de laquelle les espèces aquatiques peuvent être temporairement exposées ;
- 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  pour la concentration limite en fer dans l'eau de surface en dessous de laquelle les espèces aquatiques peuvent être exposées indéfiniment ;
- 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  pour la concentration limite en cyanure en dessous de laquelle il n'y a pas de risque pour la santé.

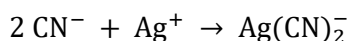
#### 4.5. Méthodes de dosages du nickel, fer et cyanure

Les ions nickel, fer et cyanure ont donc été dosés dans 50 mL du surnageant d'une solution de césium à 200  $\text{mg L}^{-1}$  placée durant 2 h, sous agitation, au contact de 100 mg d'écorces EcNiHCF/TEMPO. L'expérience a été répétée trois fois et différentes méthodes ont été utilisées pour doser les quantités de Ni, de Fe et de CN<sup>-</sup> potentiellement rejetées lors de l'adsorption des ions césium par le biosorbant EcNiHCF/TEMPO.

Les ions nickel(II) et fer(III), rejetés dans l'eau, ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique. En parallèle, la concentration en ions cyanure a été déterminée en utilisant une méthode volumétrique standardisée (American Public Health Association *et al.*, 1999). Ce dosage repose sur le titrage des ions cyanure en solution par une solution de nitrate



d'argent. En présence d'ions argent, les ions cyanure forment un complexe soluble dans l'eau selon l'équation :



Lorsque la totalité des ions cyanure en solution a été consommée, les ions argent en excès réagissent avec la 5-(4-diméthylaminobenzylidène) rhodanine pour former un complexe coloré rose saumon non soluble permettant de repérer visuellement le volume équivalent (Figure 46).

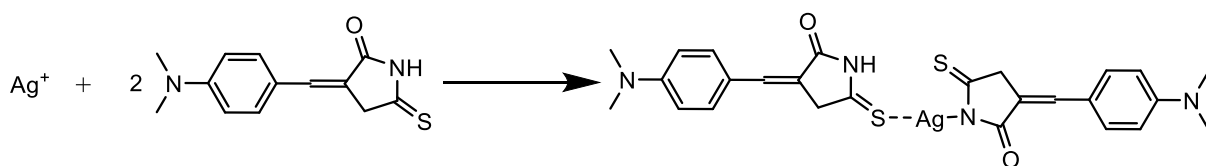


Figure 46 : Réaction entre l'argent et la 5-(4-diméthylaminobenzylidène) rhodanine d'après Yavuz *et al.* (2013).

Le tracé de la courbe d'étalonnage (Figure 47) permet de confirmer la linéarité existant entre le volume de nitrate d'argent à  $3,85 \times 10^{-4}$  M versé à l'équivalence et la concentration en ions cyanure en solution lorsque celle-ci est comprise entre 0,1 et 10  $\text{mg L}^{-1}$ .

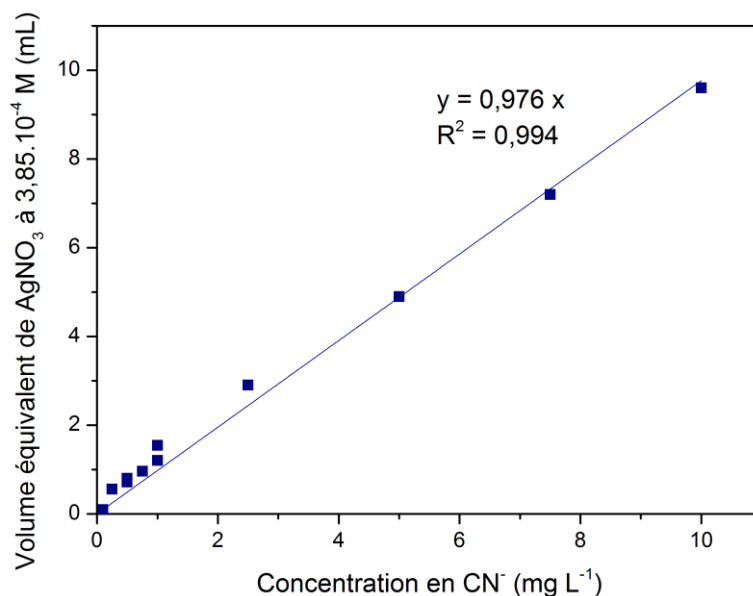


Figure 47 : Courbe d'étalonnage utilisée pour le dosage des ions cyanure en solution.



#### 4.6. Quantités d'ions nickel, fer et cyanure rejetées

En moyenne, 422  $\mu\text{g L}^{-1}$  d'ions nickel, 406  $\mu\text{g L}^{-1}$  d'ions fer et 152  $\mu\text{g L}^{-1}$  d'ions cyanure sont relargués lors de l'adsorption des ions césium par les écorces EcNiHCF/TEMPO (Tableau 16). Ces concentrations sont toutes inférieures aux recommandations de l'US EPA. Cependant, en Europe, la directive du conseil européen 98/83/EC du 18 novembre 1998 fixe à 20, 200 et 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivement les concentrations en nickel, fer et cyanure dans les eaux de boisson. Si ces seuils sont inférieurs aux concentrations rejetées par l'écorce EcNiHCF/TEMPO dans les conditions testées, sa forte capacité d'adsorption en fait tout de même un candidat intéressant pour la décontamination des eaux en ion césium. En effet, le nickel et le fer ont de multiples rôles biologiques et seront plus facilement assimilés par l'environnement sans produire les effets dommageables liés à la radioactivité du césium. De même, le cyanure présent dans les eaux de surface possède des voies de dégradation biologiques faisant appel à des enzymes (Bisson, 2011). Ce n'est pas le cas du césium 137 dont la toxicité va perdurer s'il est rejeté dans l'environnement avec un temps de demi-vie de 30 ans.

Tableau 18 : Concentrations en nickel, fer et cyanure rejetées par l'écorce EcNiHCF/TEMPO et valeurs limites de ces substances recommandées par l'US EPA et l'Union Européenne (UE).

Élément	Concentration ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recommandation de l'US EPA ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recommandation de l'UE ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Nickel	422 $\pm$ 2,8	470	20
Fer	406 $\pm$ 4,6	1000	200
Cyanure	152 $\pm$ 17	200	50

#### 4.7. Étude du pH sur la biosorption du césium par l'écorce EcNiHCF/TEMPO

Le pH de la solution est un facteur pouvant affecter de façon importante la biosorption. En effet, la valeur du pH peut d'une part modifier la spéciation du métal à adsorber, mais également l'état d'ionisation des acides carboxyliques ainsi que les propriétés d'adsorption du NiHCF. Comme expliqué précédemment, dans le cas du césium, la valeur du pH de la solution possède peu d'influence sur sa spéciation et, entre les valeurs de pH 0 et 9, la forme



majoritaire du césium en solution est la forme  $\text{Cs}^+$  (Sheha, 2012). L'effet du pH sur la biosorption du césium par l'écorce EcNiHCF/TEMPO a été étudié au cours d'une adsorption en bains agités. En pratique, 50 mL de solutions aqueuses de nitrate de césium à  $200 \text{ mg L}^{-1}$  ont été mis à agiter avec 100 mg d'écorce pendant 2 h après avoir ajusté leur pH entre 4 et 10 grâce à l'ajout d'une solution aqueuse de soude ou d'acide nitrique. Les valeurs limites de l'amplitude de pH testée ont été choisies, d'une part, pour rester proches des valeurs de pH d'une eau naturelle, et, d'autre part, pour ne pas affecter l'intégrité du biosorbant et la stabilité du NiHCF. En effet, les hexacyanoferrates métalliques sont instables pour des valeurs de pH modérément acide et supérieures ou égales à 11 (Haas, 1993).

Les résultats de cette étude (Figure 48) indiquent que la biosorption n'est pas significativement affectée par le changement de valeur du pH. Généralement, la capacité d'adsorption des biosorbants imprégnés par des hexacyanoferrates métalliques décroît au fur et à mesure de la diminution de la valeur du pH à cause d'une forte compétition entre les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et les ions  $\text{Cs}^+$  (Dashtinejad *et al.*, 2014 ; Nilchi *et al.*, 2011 ; Ofomaja *et al.*, 2015 ; Vashnia *et al.*, 2015). D'autres travaux portant sur l'adsorption des ions césium par des hexacyanoferrates de métaux de transition supportés sur du charbon actif (Kawatake et Shigemoto, 2012 ; Lalhmunsiana *et al.*, 2014) ou des nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sheha, 2012) présentent des résultats similaires.



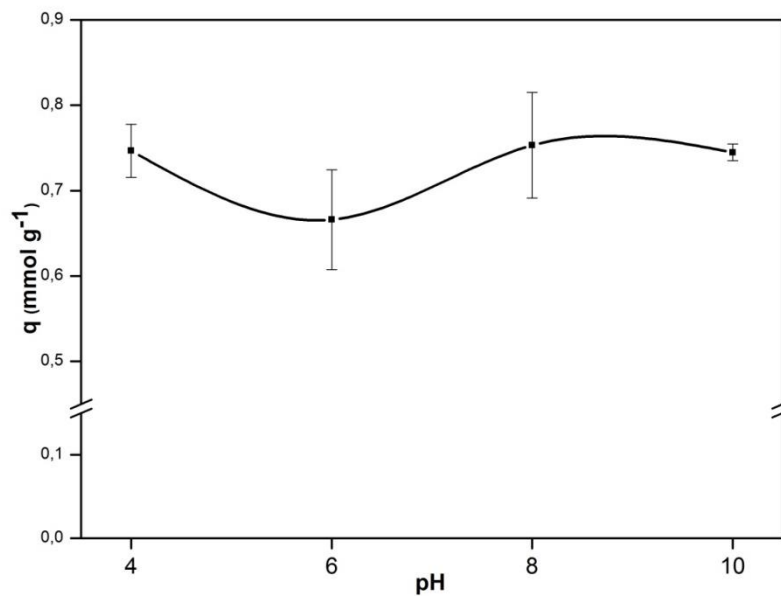


Figure 48 : Capacité d'adsorption de l'écorce EcNiHCF/TEMPO en fonction du pH. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ;  $[Cs^+]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$  ; pH = 4 – 10 ; temps de contact = 2 h.

## 5. Tests de biosorption du césium en colonne

Dans le but de s'approcher des conditions d'industrialisation du procédé de biosorption du césium, des expériences en colonne ont été menées sur les écorces Ecb brute, ainsi que sur Biosorb, produit commercialisé par l'entreprise Pe@rl pour la biosorption des éléments traces dans des eaux naturelles.

### 5.1. Adsorption en colonne du césium sur les écorces Ecb brute

Deux expériences ont été effectuées pour tester l'efficacité en colonne des écorces brutes issues du sapin de Douglas sur la dépollution de l'eau contaminée en césium. La première (Exp1<sub>Ecb brute</sub>) a été réalisée en introduisant 0,2 g d'écorce Ecb brute dans une colonne de diamètre interne égal à 0,8 cm et de hauteur s'élevant à 34 cm. La hauteur de lit, c'est-à-dire la hauteur d'écorce dans la colonne, était de 2 cm. La solution en entrée de colonne avait une concentration en césium de 700 mg L<sup>-1</sup> et un pH 5,6. Le débit de percolation a été fixé à 0,13 mL min<sup>-1</sup>. Grâce à un collecteur automatique, la solution en sortie de colonne a été





collectée de façon régulière puis les fractions ont été analysées par AAS afin de déterminer la concentration en césium.

Avec les données obtenues par AAS, la courbe de percée du césium, c'est-à-dire la représentation graphique rendant compte de la teneur résiduelle en césium dans chaque fraction en sortie de colonne, a été tracée (Figure 49). La percée du césium a lieu au temps  $t = 20$  min.

À l'aide des données obtenues, la capacité maximale d'adsorption du césium sur les écorces brutes a été déterminée. Cette capacité est obtenue grâce au calcul de la différence entre la quantité de césium entrée dans la colonne et la quantité de césium retrouvée en sortie de colonne dans chacun des fractions. La valeur de  $q_{\max}$  est égale à  $0,054 \text{ mmol g}^{-1}$ .

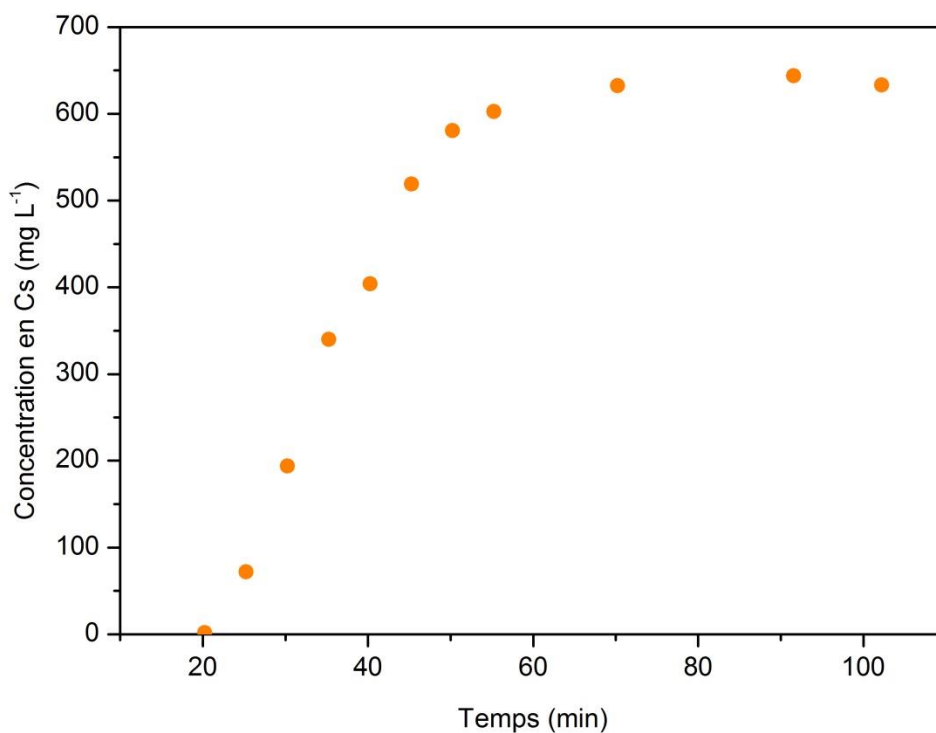


Figure 49 : Courbe de percée du césium pour l'expérience  $\text{Exp1}_{\text{Ecb brute}}$ . Conditions opératoires :  $T = 25^\circ\text{C}$  ;  $m_{\text{Ecb brute}} = 0,2 \text{ g}$  ;  $[\text{Cs}^+]_0 = 700 \text{ mg L}^{-1}$  ; débit =  $0,13 \text{ mL min}^{-1}$  ;  $\text{pH} = 5,6$ .

La seconde expérience en colonne ( $\text{Exp2}_{\text{Ecb brute}}$ ) a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que précédemment (choix de colonne, concentration de la solution en entrée de colonne et débit). La différence entre les deux expériences se situe au niveau de la masse



de biosorbant utilisée. En effet, la masse d'écorce brutes a été doublée par rapport à la précédente expérience, c'est-à-dire que 0,4 g d'écorces Ecb brute a été utilisé, soit une hauteur de lit égale à 4 cm. De la même façon, les fractions récoltées régulièrement en sortie de colonne ont été analysées par AAS afin de doser le césium en solution.

Comme le montre la Figure 50, la percée du césium, pour l'expérience Exp2<sub>Ecb brute</sub>, a lieu au temps  $t = 41$  min, soit un temps doublé par rapport à la précédente expérience.

Pour cette seconde expérience, la valeur de  $q_{\max}$  calculée à partir des données expérimentales est de  $0,027 \text{ mmol g}^{-1}$ .

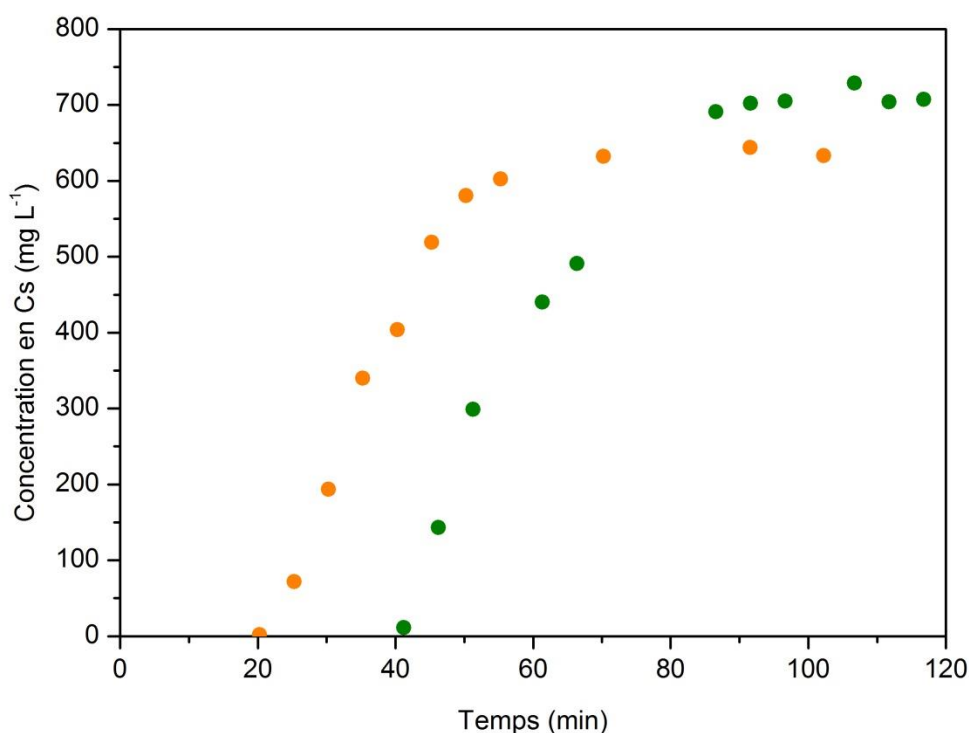


Figure 50 : Courbes de percée du césium. Exp1<sub>Ecb brute</sub> réalisée avec  $m_{\text{Ecb brute}} = 0,2 \text{ g}$  (en orange) et Exp2<sub>Ecb brute</sub> réalisée avec  $m_{\text{Ecb brute}} = 0,4 \text{ g}$  (en vert). Conditions opératoires :  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $200 \text{ mg}$  de Biosorb ;  $[\text{Cs}^+]_0 = 700 \text{ mg L}^{-1}$  ; débit =  $0,13 \text{ mL min}^{-1}$  ;  $\text{pH} = 5,6$ .

Les différents paramètres des expériences Exp1<sub>Ecb brute</sub> et Exp2<sub>Ecb brute</sub> sont résumés dans le Tableau 19. La diminution de moitié de la capacité d'adsorption  $q_{\max}$  de l'écorce dans l'expérience Exp2<sub>Ecb brute</sub> par rapport à l'expérience Exp1<sub>Ecb brute</sub> peut être expliquée par un effet de dilution du césium sur la totalité de l'écorce accessible pour la biosorption.



Tableau 19 : Paramètres des expériences d'adsorption du césium sur les écorces Ecbrute en colonne. Les paramètres inchangés apparaissent en gris.

Expérience	Masse d'écorce (g)	Concentration initiale en césium (mg L <sup>-1</sup> )	Débit (mL min <sup>-1</sup> )	Temps de rétention du césium dans la colonne (min)	q <sub>max</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )
Exp1 <sub>Ecbrute</sub>	0,2	700	0,13	20	0,054
Exp2 <sub>Ecbrute</sub>	0,4	700	0,13	41	0,027

## 5.2. Avantages et mise en œuvre du Biosorb

Le produit Biosorb est un biosorbant à base d'écorce développé et commercialisé par la société Pe@rl. Il se présente sous la forme d'un tapis constitué d'écorces de pin maritime piégées dans des fibres de lin non tissées. Cette forme facilite la mise en place du biosorbant pour la dépollution des eaux contaminées en métaux et son retrait après adsorption. Le fait que les écorces soient piégées dans les fibres de lin permet d'éviter la flottabilité des écorces et d'avoir un effet synergique dû aux espaces entre les écorces. Ainsi, le contact entre les écorces et la solution aqueuse à traiter est amélioré.

La mise en œuvre du Biosorb permet d'avoir tous les sites d'adsorption disponibles à la surface des écorces. La diffusion par capillarité des solutions aqueuses évite la formation de chemins préférentiels. Pour réaliser les expériences en colonne, le produit Biosorb a été découpé sous forme de disques de diamètre identique à celui de la colonne (3,25 cm). Cette opération a été effectuée à l'aide d'un emporte-pièce et d'une presse. La Figure 51 présente le Biosorb une fois préalablement découpé sous forme de disques afin de réaliser les expériences en colonne.





Figure 51 : Biosorb découpé sous forme de disques pour réaliser les expériences en colonne.

### **5.3. Tests préliminaires à l'utilisation du Biosorb en colonne**

Afin de déterminer les caractéristiques intrinsèques du Biosorb avant son utilisation en colonne, différents tests en bains agités ont été menés. Ainsi, la cinétique d'adsorption et l'isotherme d'adsorption des ions césium sur le Biosorb ont été établies.

#### **5.3.1. Étude cinétique de l'adsorption du césium sur le Biosorb**

L'étude cinétique de l'adsorption des ions césium sur le Biosorb a été réalisée à température ambiante. Deux disques de biosorbant ont été mis en contact avec une de solution de césium à  $200 \text{ mg L}^{-1}$  et à pH 5,6. Le volume de solution est ajusté en fonction de la masse de Biosorb utilisée. Après un temps de contact compris entre 5 et 150 min, les solutions sont filtrées et la concentration résiduelle en césium est déterminée par AAS.

La courbe représentant le pourcentage de césium initialement en solution absorbé sur le Biosorb en fonction du temps de contact est représenté sur la Figure 52. Au temps  $t = 120$  min, le maximum d'adsorption est atteint. Cette valeur permettra d'ajuster par la suite le débit de la solution dans la colonne de façon à s'assurer que la solution est suffisamment en contact avec les écorces pour que l'adsorption du césium soit optimale.



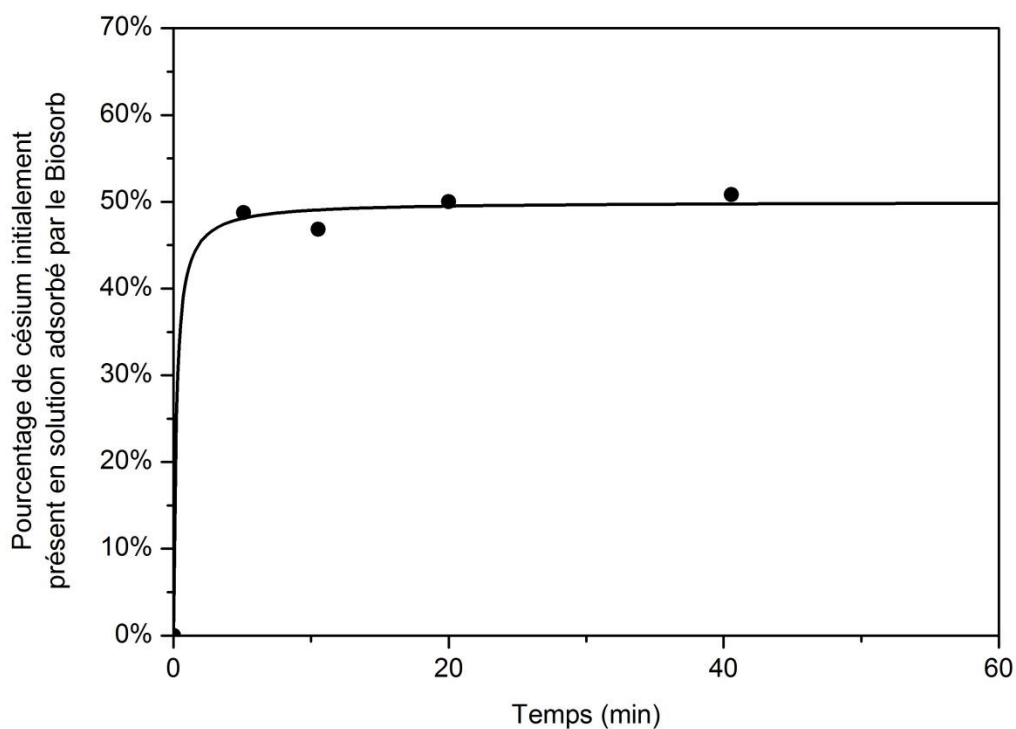


Figure 52 : Étude de la cinétique d'adsorption du césium par le Biosorb. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 200 mg de Biosorb ; V = 50 mL ;  $[Cs^+]_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$  ; pH = 5,6.

### 5.3.2. Établissement de l'isotherme d'adsorption du césium sur le Biosorb

L'isotherme d'adsorption des ions césium sur le Biosorb a été établie en réalisant une étude en bains agités. À température ambiante, une quantité constante de Biosorb a été mise en contact avec des solutions présentant des concentrations croissantes en césium et un pH de 5,6. Après adsorption, la concentration résiduelle en césium a été déterminée par AAS. L'isotherme d'adsorption obtenue est présentée sur la Figure 53.



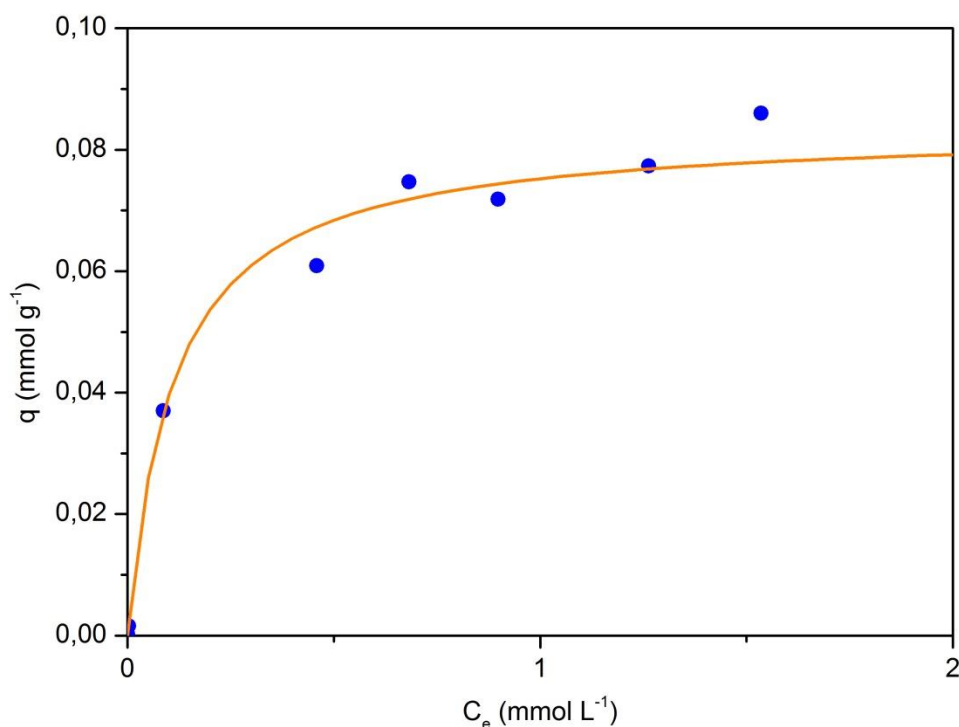


Figure 53 : Isotherme d'adsorption du césium sur le Biosorb selon le modèle de Langmuir. Conditions opératoires :  $T = 25\text{ °C}$  ; 200 mg de Biosorb ;  $V = 50\text{ mL}$  ;  $\text{pH} = 5,6$ .

D'un point de vue quantitatif, la valeur de la capacité maximale d'adsorption est de 0,084 mmol de Cs par gramme de Biosorb tandis que sur le plan qualitatif, l'affinité  $b$  atteint une valeur de  $8,95\text{ L mmol}^{-1}$ . La valeur du coefficient de corrélation  $R^2$  supérieure à 0,97, ainsi que la superposition correcte des points expérimentaux et de la courbe théorique modélisée par l'isotherme de Langmuir, montre que ce modèle est adapté pour simuler l'adsorption des ions césium sur le Biosorb.

#### 5.4. Adsorption en colonne du césium sur le Biosorb

##### 5.5. Étude de référence (Exp1<sub>Biosorb</sub>)

La première expérience en colonne sur le Biosorb (Exp1<sub>Biosorb</sub>) a été menée en introduisant 5,13 g de biosorbant dans une colonne de diamètre interne égal à 3,25 cm et de hauteur s'élevant à 27,5 cm. La hauteur de lit s'élevait à 4,3 cm. La solution en entrée de colonne avait une concentration en césium égal à  $350\text{ mg L}^{-1}$  et un pH de 5,6. Le débit en sortie de colonne a été fixé à  $1\text{ mL min}^{-1}$ . La solution en sortie de colonne a été récoltée



régulièrement, par l'intermédiaire d'un collecteur automatique. Puis la concentration du césium en solution de chaque fraction a été déterminée par AAS. Cette étude servira de référence pour les tests d'adsorption en colonne du césium sur le Biosorb.

Avec les données obtenues par AAS, la courbe de percée du césium est tracée, comme le montre la Figure 54, et la capacité maximale d'adsorption du césium sur le Biosorb a été calculée. Pour ce test de référence, le césium traverse le lit de Biosorb au bout de 35 min et la valeur du  $q_{\max}$  est de 0,051 mmol de Cs par gramme de Biosorb. À partir de cette expérience référence, l'effet de différents paramètres sur la biosorption des ions césium sur le Biosorb a été étudié. Les paramètres choisis sont la masse de biosorbant, la concentration en césium et la présence d'ions sodium dans la solution d'alimentation.

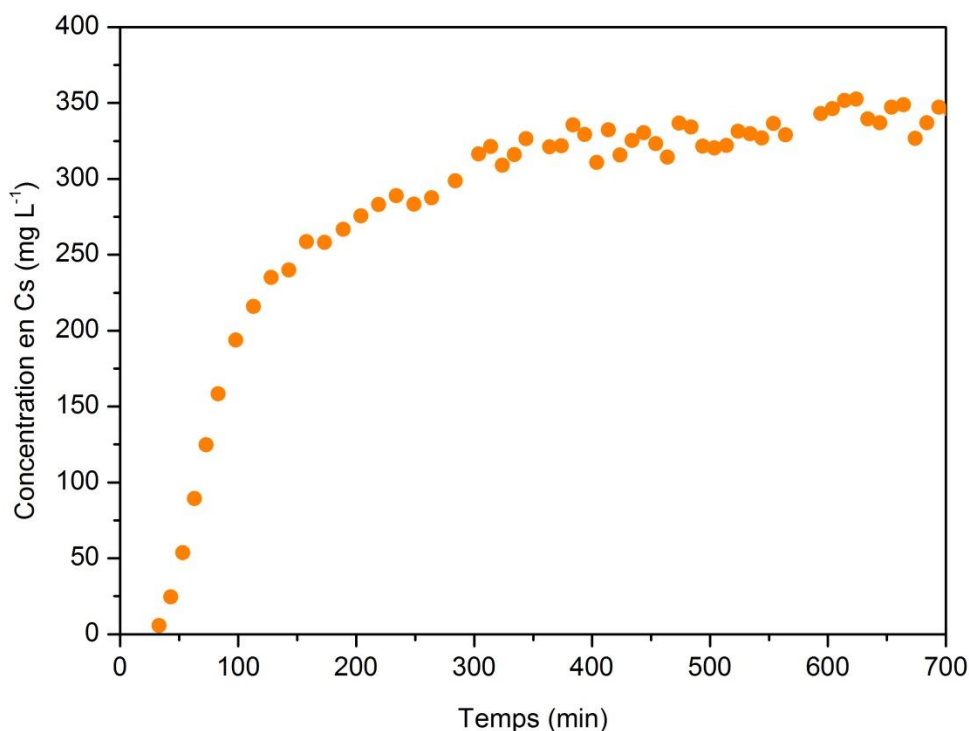


Figure 54 : Courbe de percée du césium pour l'expérience Exp1<sub>Biosorb</sub>. Conditions opératoires : T = 25 C ; 5,13 g de Biosorb ;  $[Cs^+]_0 = 350 \text{ mg L}^{-1}$  ; débit =  $1 \text{ mL min}^{-1}$  ; pH = 5,6.

### 5.5.1. Effet de la masse de Biosorb sur la biosorption du césium (Exp2<sub>Biosorb</sub>)

L'influence de la masse de Biosorb sur la biosorption a été examinée en introduisant 10,23 g de Biosorb dans la colonne, au lieu de 5,13 g pour l'expérience de référence. Cette nouvelle



masse donne une hauteur de lit égale à 8,6 cm. Les autres conditions opératoires restent inchangées par rapport à l'Exp1<sub>Biosorb</sub> et les différentes fractions sont analysées par spectrométrie d'absorption atomique.

La courbe de percée obtenue à partir des données expérimentales montre que la percée du césium a lieu, comme pour l'expérience de référence, au temps  $t = 35$  min (Figure 55).

La capacité d'absorption  $q_{\max}$  des ions césium sur le Biosorb s'élève, dans ces conditions, à  $0,034 \text{ mmol g}^{-1}$ .

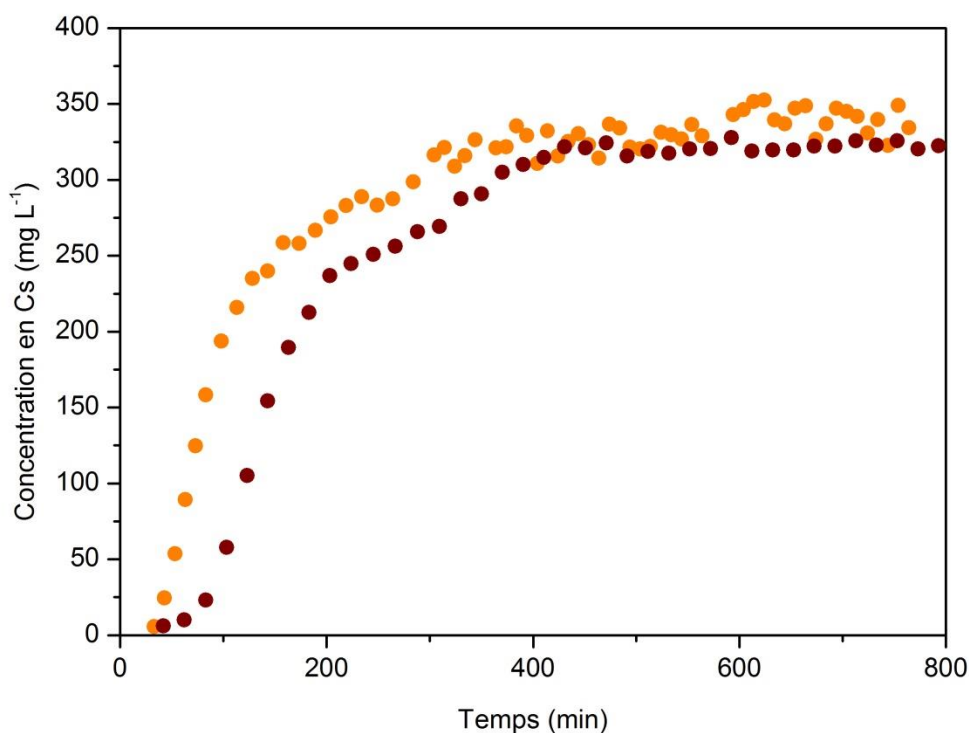


Figure 55 : Courbes de percée du césium des expériences Exp1<sub>Biosorb</sub> réalisée avec  $m_{\text{Biosorb}} = 5,13$  g (en orange) et Exp2<sub>Biosorb</sub> réalisée avec  $m_{\text{Biosorb}} = 10,23$  g (en marron). Conditions opératoires :  $T = 25 \text{ C}$  ;  $[\text{Cs}^+]_0 = 350 \text{ mg L}^{-1}$  ; débit =  $1 \text{ mL min}^{-1}$  ;  $\text{pH} = 5,6$ .

### 5.5.2. Effet de la concentration initiale en césium sur la biosorption

Afin de mettre en évidence l'effet de la concentration initiale en césium sur le phénomène de biosorption, la concentration en ions césium a été doublée (Exp3<sub>Biosorb</sub>) ou divisée par sept (Exp4<sub>Biosorb</sub>) par rapport à Exp1<sub>Biosorb</sub>, pour laquelle  $[\text{Cs}^+]_0 = 350 \text{ mg L}^{-1}$ .





Pour Exp3<sub>Biosorb</sub>, 5,16 g de Biosorb ont été introduits dans la colonne définie précédemment. La hauteur de lit s'élevait à 4,3 cm. L'expérience Exp4<sub>Biosorb</sub> a été effectuée en présence de 5,22 g de Biosorb, soit une hauteur de lit de 4,7 cm. Le débit en sortie de colonne, le pH de la solution et la méthode d'analyse des échantillons récupérés en sortie de colonne restent eux identiques au test de référence.

Dans le cas de Exp3<sub>Biosorb</sub>, les ions césium mettent le même temps pour traverser le lit de biosorbant, que lors de l'expérience de référence, c'est-à-dire 35 min (Figure 56). La capacité maximale d'adsorption du césium sur le Biosorb s'élève à 0,061 mmol g<sup>-1</sup>.

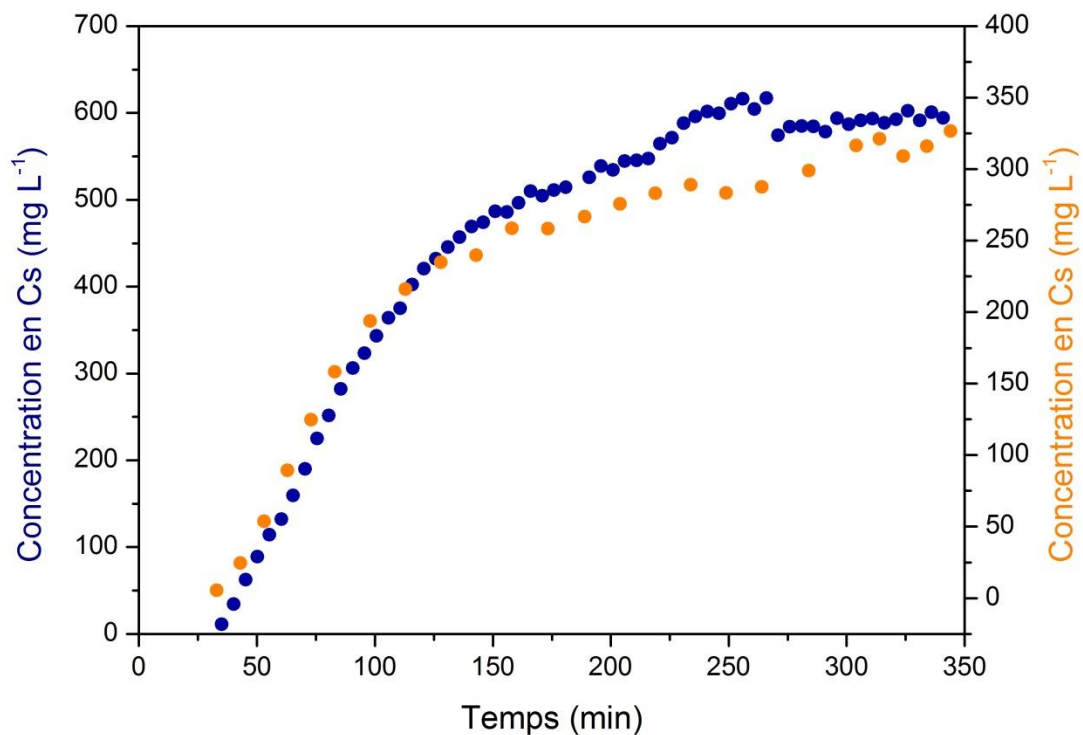


Figure 56 : Courbes de percée du césium. Exp1<sub>Biosorb</sub> réalisée avec  $[Cs^+]_0 = 350 \text{ mg L}^{-1}$  (en orange) et Exp3<sub>Biosorb</sub> réalisée avec  $[Cs^+]_0 = 700 \text{ mg L}^{-1}$  (en bleu). Conditions opératoires :  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ; 5,13 g (Exp1<sub>Biosorb</sub>) et 5,16 g (Exp3<sub>Biosorb</sub>) de Biosorb ; débit =  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , pH = 5,6.

Lors du second test, la percée du césium se produit légèrement plus tard que pour l'expérience de référence, à un temps  $t = 54 \text{ min}$  (Figure 57). Pour cette expérience Exp4<sub>Biosorb</sub>, la valeur de  $q_{\text{max}}$  est de  $0,017 \text{ mmol g}^{-1}$ .



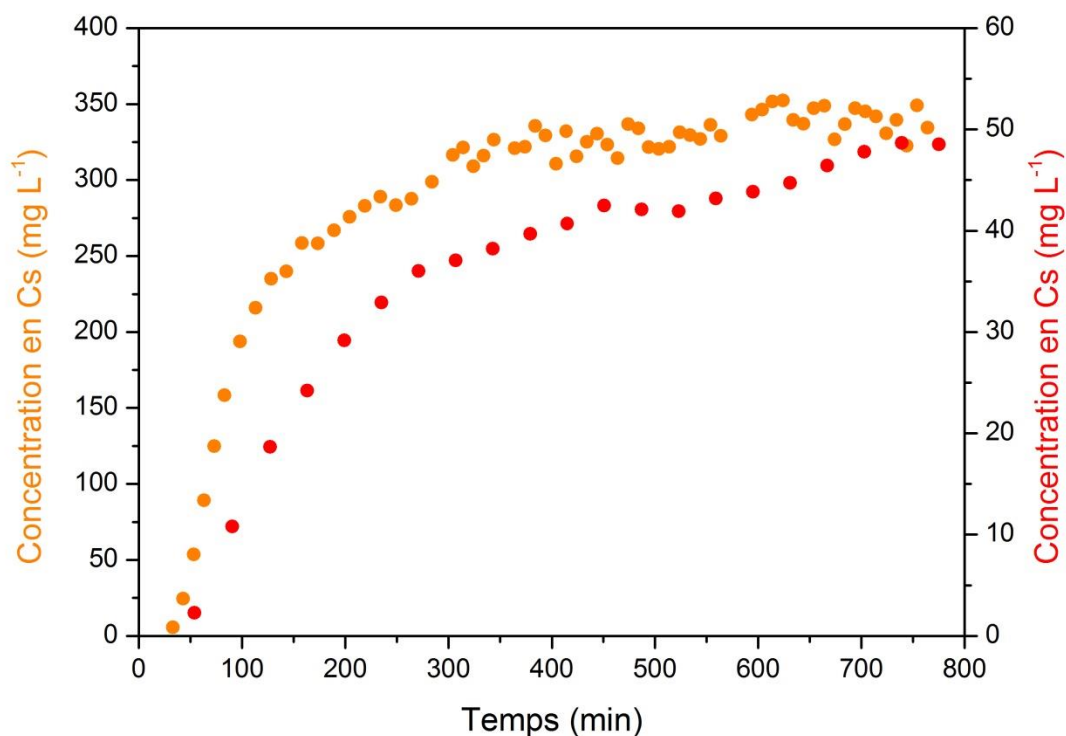


Figure 57 : Courbes de percée du césium. Exp1<sub>Biosorb</sub> réalisée avec  $[Cs^+]_0 = 350 \text{ mg L}^{-1}$  (en orange) et Exp4<sub>Biosorb</sub> réalisée avec  $[Cs^+]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$  (en rouge). Conditions opératoires :  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ; 5,13 g (Exp1<sub>Biosorb</sub>) et 5,22 g (Exp4<sub>Biosorb</sub>) de Biosorb ; débit =  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , pH = 5,6.

### 5.5.3. Vérification de la capacité d'adsorption par minéralisation du Biosorb

De manière à vérifier que les valeurs des  $q_{\max}$  des différentes expériences sont correctes, il a été décidé de minéraliser le biosorbant d'une expérience après adsorption. Le contrôle a été effectué sur le Biosorb issu de l'Exp4<sub>Biosorb</sub>. La minéralisation des disques de biosorbant chargés en césium a été réalisée selon deux oxydations successives : la première par l'acide nitrique et la seconde par l'eau oxygénée. La concentration en césium dans les minéralisats a été déterminée en analysant les échantillons par AAS. Lors de cette analyse, deux contrôles ont été effectués. Ils consistent à analyser en AAS le minéralisat issu de la minéralisation d'un disque de biosorbant non chargé en césium et les réactifs de la minéralisation seuls. Ces contrôles ont permis de démontrer que les réactifs de la minéralisation et les disques de Biosorb ne produisaient pas d'interférences sur le dosage du césium pour les disques chargés. La valeur de  $q_{\max}$  calculée est de  $0,022 \text{ mmol g}^{-1}$ . Cette valeur est proche de celle obtenue par dosage des fractions lors de la même expérience



Exp4<sub>Biosorb</sub>, soit 0,017 mmol g<sup>-1</sup>. Ce résultat valide les valeurs de q<sub>max</sub> obtenues lors de différentes expériences menées en colonne sur le Biosorb.

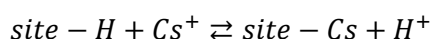
#### 5.5.4. Discussion de l'évolution de la capacité d'adsorption maximale lors des variations des paramètres d'adsorption

L'ensemble des paramètres utilisés pour les expériences Exp1<sub>Biosorb</sub> à Exp4<sub>Biosorb</sub> ainsi que les variations des temps de rétentions et des capacités d'adsorption sont résumés dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Paramètres et résultats des expériences Exp1<sub>Biosorb</sub> à Exp4<sub>Biosorb</sub>. Pour chaque expérience, les paramètres et résultats en gris sont ceux n'ayant pas variés par rapport à l'expérience de référence Exp1<sub>Biosorb</sub>.

Expérience	Masse de Biosorb (g)	Concentration initiale en césium (mg L <sup>-1</sup> )	Débit (mL min <sup>-1</sup> )	Temps de rétention du césium dans la colonne (min)	q <sub>max</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )
Exp1 <sub>Biosorb</sub>	5,13	350	1	35	0,051
Exp2 <sub>Biosorb</sub>	10,23	350	1	35	0,034
Exp3 <sub>Biosorb</sub>	5,16	700	1	35	0,061
Exp4 <sub>Biosorb</sub>	5,22	50	1	54	0,017

L'augmentation de la masse de Biosorb utilisé par un facteur 2 (Exp2<sub>Biosorb</sub>) entraîne une diminution de la capacité d'adsorption maximale q<sub>max</sub> de 33 %. Cette diminution pouvait en effet être anticipée puisque l'ajout de biosorbant à l'intérieur de la colonne entraîne une augmentation du nombre de sites de fixation disponible et donc un effet de « dilution » des ions césium sur l'ensemble de la surface des écorces. Cette diminution n'est cependant pas proportionnelle à l'augmentation de la masse de Biosorb. En effet, l'ajout de Biosorb dans la colonne entraîne un déplacement de l'équilibre suivant vers la droite :



Ce déplacement de l'équilibre tend à augmenter la capacité q<sub>max</sub> du Biosorb. La diminution de q<sub>max</sub> observée lors de l'expérience Exp2<sub>Biosorb</sub> résulte donc à la fois de l'effet de dilution des ions Cs<sup>+</sup> sur l'écorce, mais également du déplacement de l'équilibre de biosorption vers la formation du complexe *site - Cs*.



Lors de l'augmentation par un facteur 2 de la concentration initiale en césium (Exp3<sub>Biosorb</sub>), la capacité  $q_{\max}$  du Biosorb est augmentée de 20 %. Cette augmentation était également anticipée et résulte elle aussi d'un déplacement de l'équilibre de biosorption vers la formation du complexe *site* – Cs.

Lors de la diminution de la concentration initiale en césium, c'est l'effet inverse qui est observé. En effet, lors de l'expérience Exp4<sub>Biosorb</sub>, la diminution de la concentration initiale en césium par un facteur 7 entraîne une diminution de la capacité  $q_{\max}$  de 66 %. Cette diminution résulte du déplacement de l'équilibre de biosorption vers la gauche.

### **5.5.5. Adsorption en colonne sur le Biosorb d'un compétiteur du césium : le sodium**

Comme expliqué dans l'état de l'art, le sodium et le césium possèdent des propriétés physico-chimiques similaires. Par conséquent, les ions sodium peuvent rentrer en compétition avec les ions césium lors de l'adsorption de ces derniers. L'influence des ions sodium sur la biosorption du césium par le Biosorb, lorsque les deux éléments sont présents ensemble en solution, a donc été étudiée.

#### **a. Courbe de percée du sodium et capacité d'adsorption du Biosorb**

L'adsorption des ions sodium seul sur le Biosorb a été préalablement examinée (Exp5<sub>Biosorb</sub>). Ainsi, 5,28 g de Biosorb ont été introduits dans la même colonne définie précédemment pour l'adsorption du césium sur le Biosorb. La hauteur de lit était égale à 4,7 cm. La concentration initiale en sodium était de  $3,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , c'est-à-dire la même concentration molaire que la solution de césium à  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Le débit de percolation et le pH de la solution d'alimentation sont toujours fixés à  $1 \text{ mL min}^{-1}$  et à 5,6, respectivement. Grâce à un collecteur automatique, la solution en sortie de colonne a été récoltée de façon régulière puis les fractions ont été analysées par AAS afin de déterminer la concentration du sodium en solution.

Avec les données obtenues par AAS, la courbe de percée du sodium est tracée (Figure 58) et la capacité maximale d'adsorption des ions sodium par le Biosorb déterminée. Le  $q_{\max}$  s'élève à  $4,57 \times 10^{-3} \text{ mmol g}^{-1}$ . Cette valeur a été vérifiée en minéralisant le Biosorb après



adsorption du sodium. Cette minéralisation a été réalisée suivant le protocole utilisé pour le Biosorb chargé en césium. Lors de l'analyse AAS des échantillons de contrôle, il est observé que le Biosorb produit des interférences sur le dosage du sodium. La valeur de  $q_{\max}$  obtenue, après prise en compte de ces interférences, est de  $6,53 \times 10^{-3} \text{ mmol g}^{-1}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue grâce aux analyses AAS en sortie de l'expérience en colonne  $4,57 \times 10^{-3} \text{ mmol g}^{-1}$ , ce qui valide ce résultat.

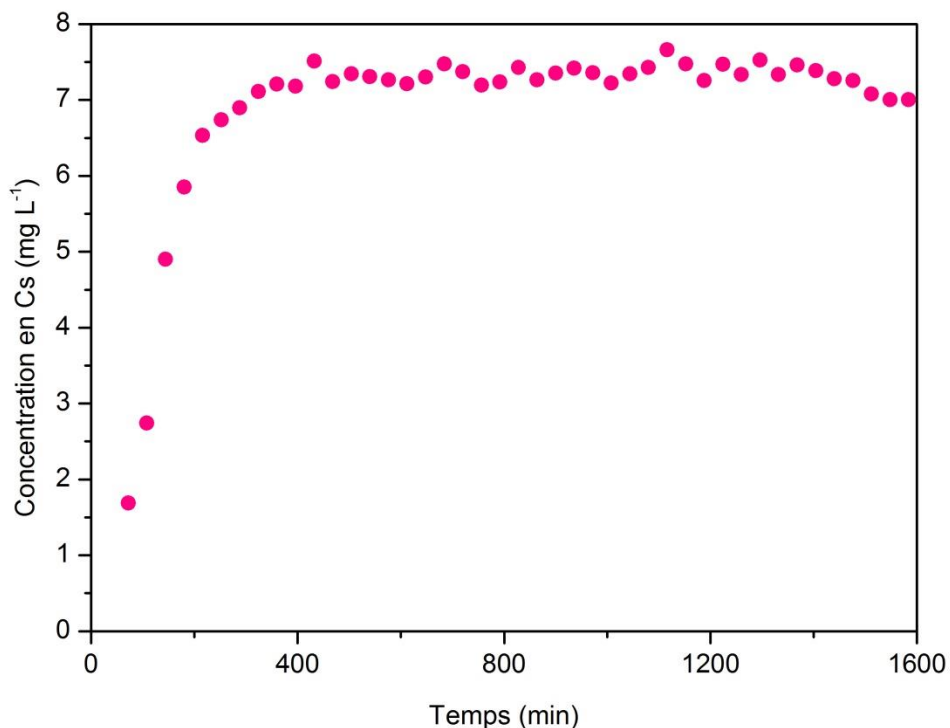


Figure 58 : Courbe de percée du sodium. Conditions opératoires :  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ; 5,28 g de Biosorb ;  $[\text{Na}^+]_0 = 3,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ; débit =  $1 \text{ mL min}^{-1}$  ; pH = 5,6.

Quelle que soit la méthode choisie pour le calcul de capacité  $q_{\max}$  du Biosorb pour le sodium, celle-ci est très inférieure à celle pour le césium. Cela indique une affinité plus faible du Biosorb pour le sodium que pour le césium, faisant du Biosorb un bon candidat pour la biosorption du césium dans une eau naturelle contenant du sodium.

### b. Adsorption d'un mélange de césium et de sodium sur le Biosorb

La propriété du Biosorb mise en évidence précédemment a ensuite été exploitée pour adsorber sélectivement le césium d'une solution contenant un mélange équimolaire d'ions



césium et sodium. L'expérience en colonne (Exp6<sub>Biosorb</sub>) a été réalisée en introduisant 5,36 g de Biosorb dans la même colonne définie précédemment pour les adsorptions du césium et du sodium seuls. La hauteur de lit était de 5,3 cm. La solution contenait à la fois du césium et du sodium, dont la concentration molaire de chaque élément était de  $3,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , soit la concentration molaire en césium correspondant à une concentration massique de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Les autres conditions opératoires restent inchangées par rapport à Exp1<sub>Biosorb</sub>. Les courbes de percées du césium et du sodium sont obtenues après analyse des différentes fractions par spectrométrie d'absorption atomique (Figure 59).

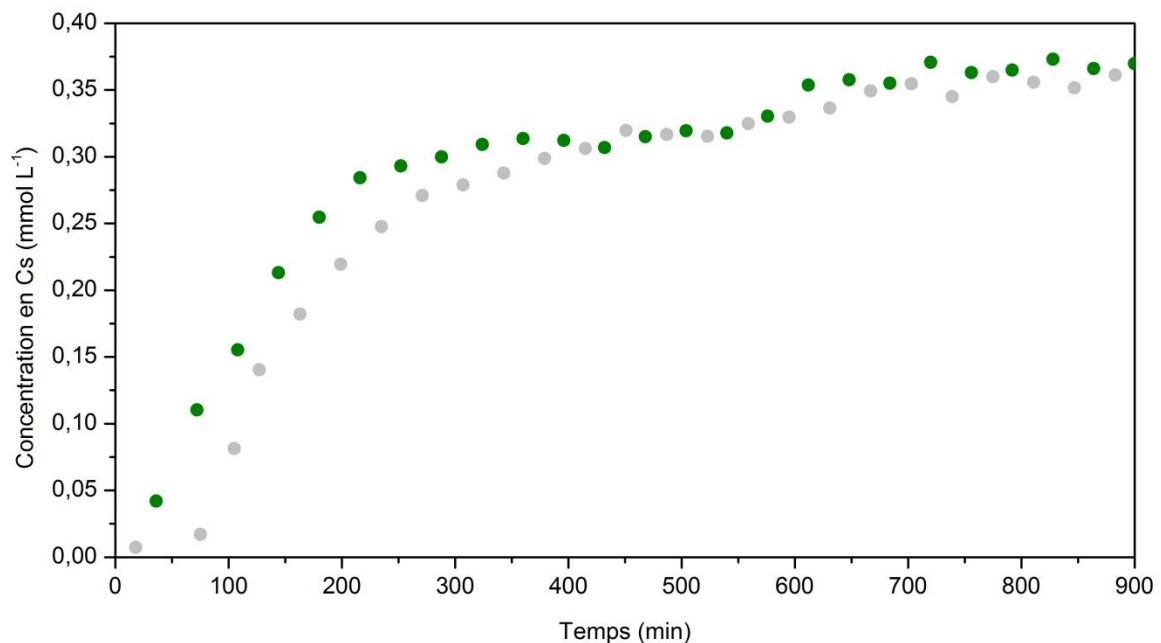


Figure 59 : Courbe de percée du césium (en gris) et du sodium (en vert). Conditions opératoires :  $T = 25 \text{ °C}$  ; 5,30 g de Biosorb ;  $[\text{Cs}^+]_0$  et  $[\text{Na}^+]_0 = 3,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ; débit =  $1 \text{ mL min}^{-1}$  ; pH = 5,6.

Comme attendu, après avoir pratiqué les expériences d'adsorption du césium (Exp4<sub>Biosorb</sub>) et du sodium (Exp5<sub>Biosorb</sub>) seuls, le premier élément être élué de la colonne est le sodium. En effet, il commence à être détecté en sortie de colonne à partir de la 24<sup>e</sup> minute de l'expérience, tandis que le césium l'est à partir de la 75<sup>e</sup> minute. La valeur de la capacité maximale d'adsorption des ions sodium sur le Biosorb est très faible ( $2,33 \times 10^{-3} \text{ mmol g}^{-1}$ ). À l'inverse, celle pour les ions césium ( $0,016 \text{ mmol g}^{-1}$ ) est similaire au résultat calculé lors de



l'expérience  $\text{Exp4}_{\text{Biosorb}}$  ( $0,017 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Ce résultat confirme que le Biosorb possède une affinité plus importante pour les ions césium que pour les ions sodium.

Au début de l'écoulement de la solution au travers du Biosorb, le biosorbant retient les ions sodium et césium. Au fil du processus de biosorption les sites d'adsorption du Biosorb sont saturés. Une fois la saturation atteinte, les ions césium en solution, compte tenu de leur affinité plus grande avec les sites d'adsorption du biosorbant, vont prendre la place des ions sodium adsorbés sur le Biosorb, entraînant le relargage de ces derniers dans la solution. Ce phénomène explique que les concentrations en sodium sont supérieures à  $C_0$  dans les dernières fractions de l'expérience. Ce résultat a déjà été observé pour des biosorbants, qui comme le Biosorb, ont de fortes teneurs en composés polyphénoliques (Gurung *et al.*, 2013).

## **6. Simulation de l'adsorption en colonne des éléments sur les biosorbants**

### **6.1. Utilisation du logiciel OPTIPUR pour la simulation de l'adsorption en colonne**

L'ensemble des simulations de l'adsorption du césium et du sodium sur les écorces Ecb brute et sur le Biosorb ont été menées en utilisant le logiciel OPTIPUR. Le but des expériences qui ont été simulées sur OPTIPUR est de partir d'un résultat empirique (les courbes de percées), pour alimenter la base de données du logiciel. L'enrichissement de la base de données est effectué en donnant des valeurs aux différents paramètres de l'interface, de façon à faire correspondre la courbe théorique (ou courbe simulée) et la courbe empirique.

Le logiciel OPTIPUR dispose d'une interface permettant de relier entre eux des éléments afin de reproduire un circuit d'épuration de centrale nucléaire de production d'électricité ou sa miniaturisation au niveau du laboratoire. Les éléments reliés entre eux sont les suivants : une alimentation (inlet) pour imposer une entrée d'eau au circuit, une colonne (column), un tuyau (pipe), un réservoir (tank) et une vanne à trois voies (valve). L'ensemble de ces objets est accessible à partir de l'interface graphique du logiciel en sélectionnant l'onglet « Geometry » (Figure 60). Le montage représenté à droite sur la Figure 60 est celui utilisé pour modéliser les expériences en colonne réalisées lors de ce travail.



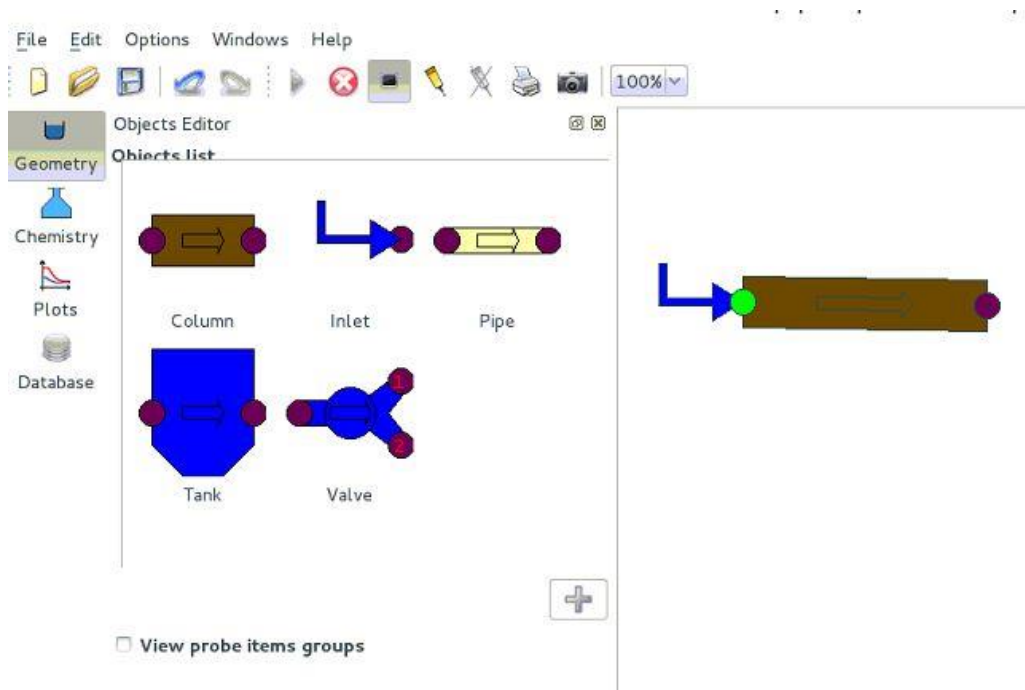


Figure 60 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR représentant les onglets (« Geometry », « Chemistry », « Plots » et « Database »), les objets (« Column », « Inlet », « Pipe », « Tank » et « Valve ») et le schéma du circuit d'épuration (à droite) pour modéliser les expériences en colonne.

Une fois que les objets physiques ont été sélectionnés dans l'interface graphique, l'utilisateur doit définir les unités chimiques. Elles permettent de définir la composition des différentes solutions et le type de résine utilisé dans le cadre de la simulation. Ces espèces chimiques sont définies grâce à des bases de données. Dans l'onglet « Chemistry » de l'interface graphique d'OPTIPUR, la composition de la solution d'entrée est saisie en sélectionnant les différents composés et en leur donnant leurs concentrations respectives. Le type de résine est défini en sélectionnant la résine choisie. La Figure 61 permet de visualiser, dans l'onglet « Database » de l'interface graphique, la présentation de l'espèce césium avec son nom, sa masse molaire, son volume molaire, son rayon atomique et l'élément de base correspondant. La Figure 62 permet de voir, toujours dans l'onglet « Database », les sites de surface qui permettent de définir la réaction d'échange du proton avec le césium (sous forme d'un tableau).





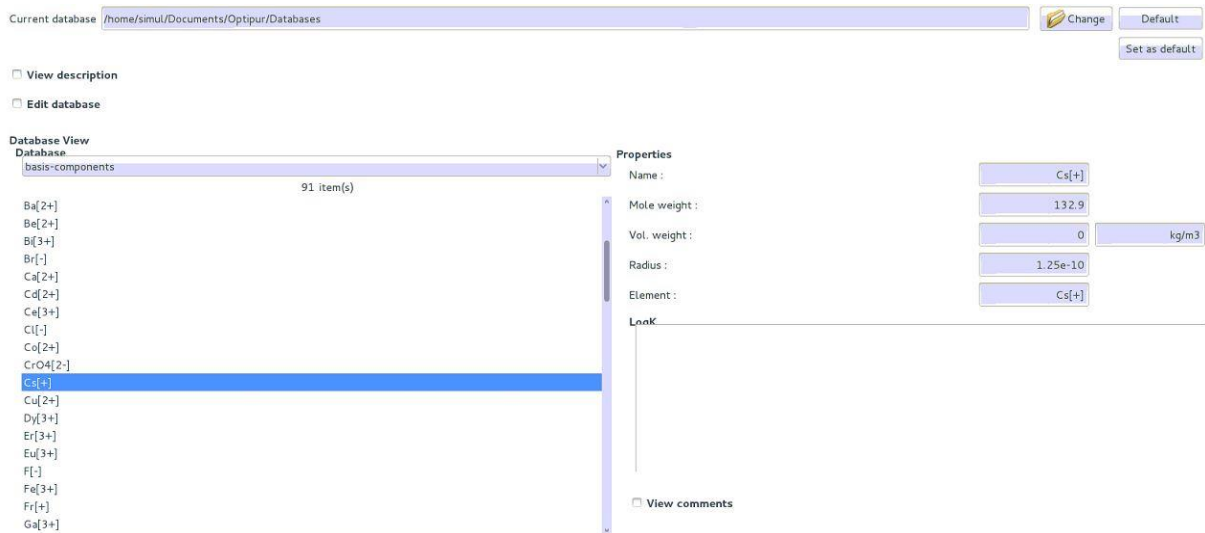


Figure 61 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant, dans l'onglet « Database », l'espèce césium avec les paramètres le définissant (masse molaire, rayon atomique, etc.).

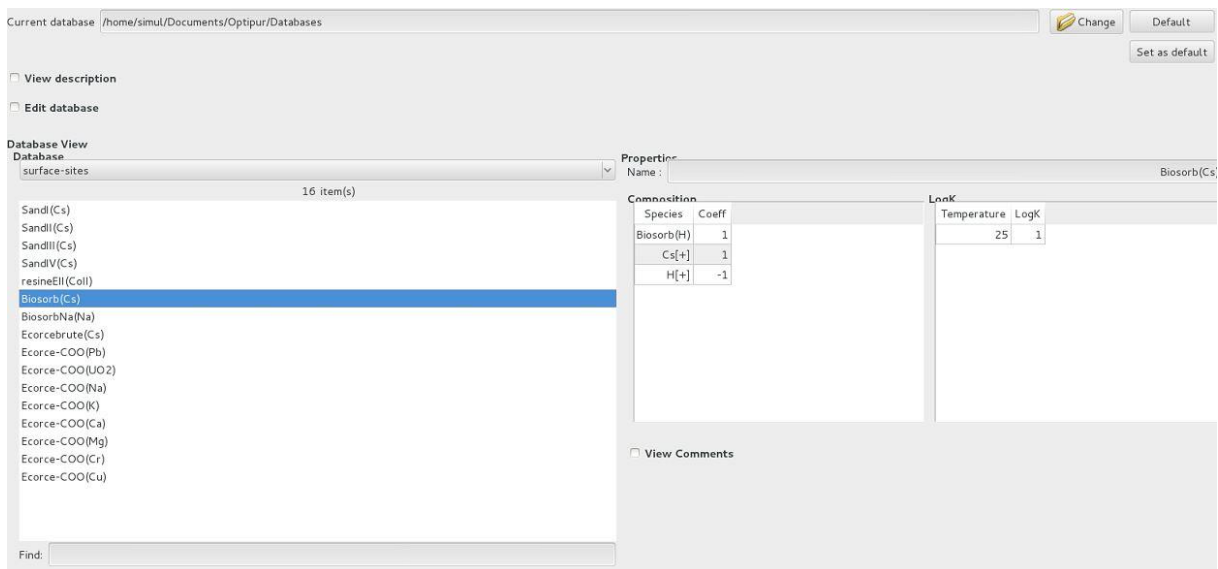


Figure 62 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant, dans l'onglet « Database », les sites de surface qui permettent de définir la réaction d'échange du proton par du césium (sous la forme d'un tableau).

L'échantillonnage est défini dans l'onglet « Geometry » de l'interface graphique, dans « System properties » (propriétés du système). La durée totale de l'expérience ainsi que la fréquence de prélèvement des échantillons sont saisies dans les propriétés du système (Figure 63).



System properties						
Output time						
	^	time	unit	tf	unit	sample
0		0	min	255	min	50

Figure 63 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant, dans l'onglet « Geometry », la partie « System properties », qui permet de déterminer la durée totale de l'expérience (tf) et le nombre d'échantillons (sample).

Dans l'onglet « Geometry » (rubrique « Inlet Editor », éditeur de l'alimentation), le débit de percolation dans la colonne ainsi que la solution d'entrée déterminée précédemment, sont définis pour l'objet alimentation (Figure 64).

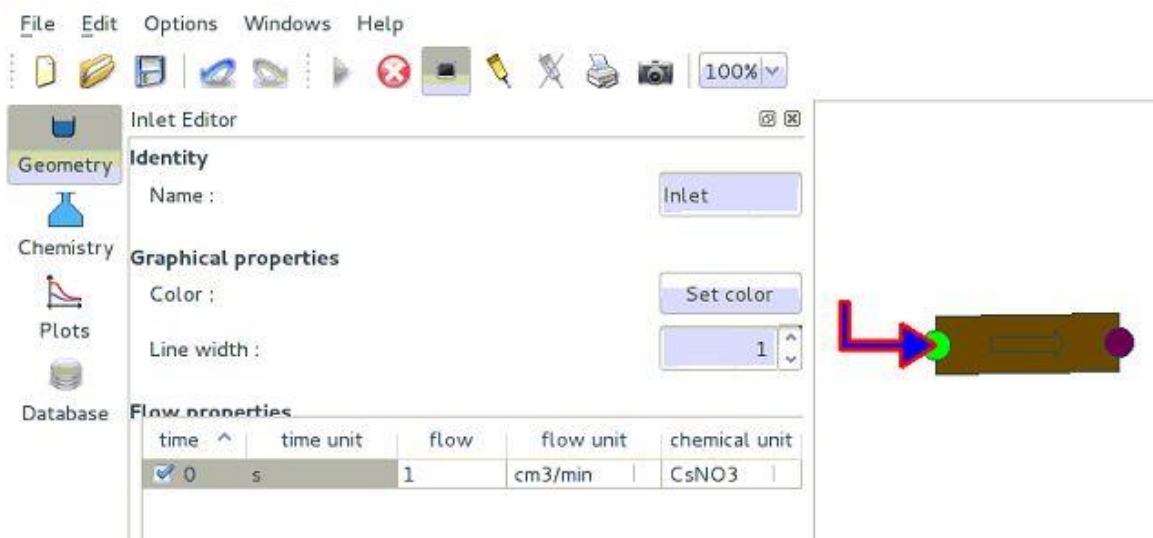


Figure 64 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant, dans l'onglet « Geometry », l'« Inlet Editor », qui permet de visualiser les caractéristiques de l'alimentation (débit, unité chimique).

Dans l'onglet « Geometry » (rubrique « Column Editor », éditeur de colonne), les caractéristiques géométriques de la colonne sont données (diamètre et hauteur de lit). Les caractéristiques hydrodynamiques du transport sont définies en donnant la porosité, la dispersivité et le coefficient de diffusion. Il est aussi possible de sélectionner la résine, préalablement défini dans les espèces chimiques ainsi que le diamètre de particule de la résine choisie. Des paramètres saisis dans l'éditeur de colonne (onglet « Geometry ») sont présentés en Figure 65.



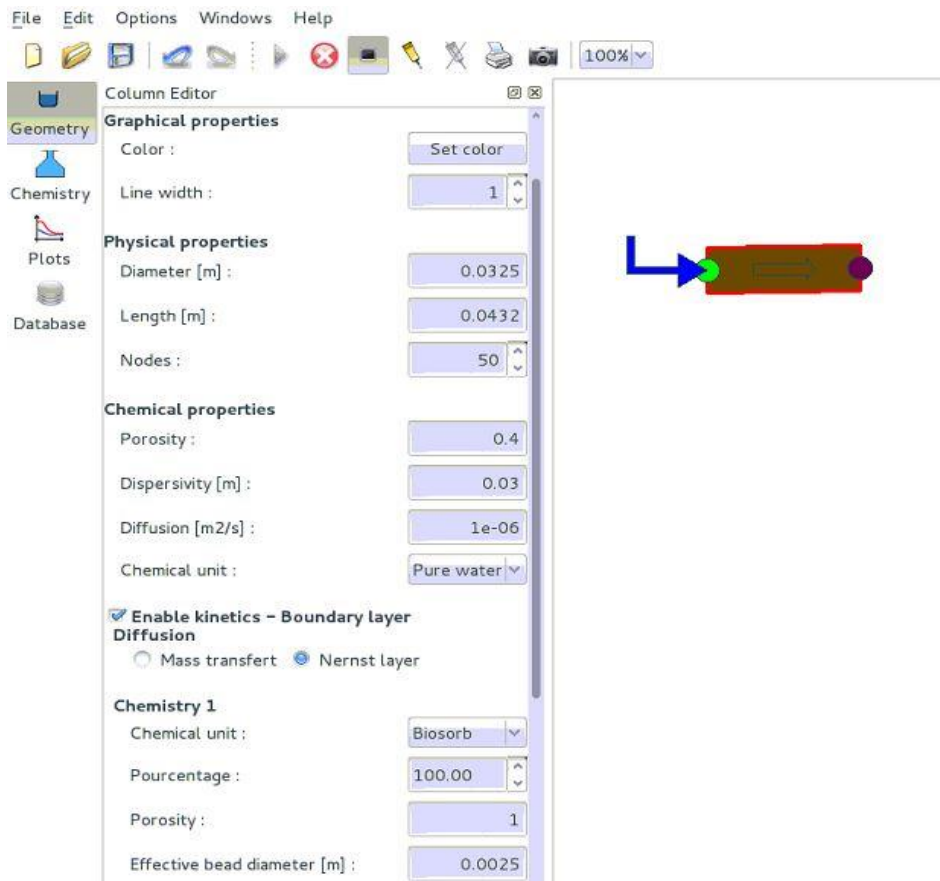


Figure 65 : Capture d'écran d'une partie de l'interface graphique d'OPTIPUR présentant, dans l'onglet « Geometry », le « Column Editor » qui permet de visualiser les caractéristiques géométriques de la colonne, les caractéristiques hydrodynamiques du transport et le modèle cinétique (dans ce cas : option Nernst-Planck) pour modéliser une expérience en colonne.

## 6.2. Simulation de l'adsorption du césium et du sodium

L'évolution de la concentration de césium en sortie de colonne en fonction du temps est simulée grâce à l'option Nernst-Planck du logiciel OPTIPUR (Figure 66).

Les expériences  $Exp2_{Ecrute}$ ,  $Exp3_{Biosorb}$  et  $Exp5_{Biosorb}$  ont été simulées avec le logiciel OPTIPUR. Les paramètres saisis dans l'interface graphique du logiciel sont présentés dans le Tableau 21. Ils correspondent aux conditions opératoires utilisées lors des tests expérimentaux.



Tableau 21 : Données saisies dans l'interface graphique d'OPTIPUR pour effectuer les simulations de l'adsorption en colonne des éléments sur chaque biosorbant

Paramètre	Exp2 <sub>Ecbrute</sub>	Exp3 <sub>Biosorb</sub>	Exp5 <sub>Biosorb</sub>
Concentration en élément dans la solution d'entrée	700 mg L <sup>-1</sup>	600 mg L <sup>-1</sup>	3,13 × 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>
pH de la solution d'entrée	7,48	-	8,69
Durée totale de l'expérience (min)	255	376	2196
Nombre d'échantillons	50	75	122
Débit de percolation (mL min <sup>-1</sup> )	0,13	1	1
Unité chimique de l'alimentation	CsNO <sub>3</sub>	CsNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>
Diamètre de la colonne (cm)	0,8	3,25	3,25
Hauteur de lit (cm)	4,04	4,32	4,7
Porosité	0,5	0,4	0,4
Dispersivité (m)	3 × 10 <sup>-3</sup>	0,03	0,03
Coefficient de diffusion (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1 × 10 <sup>-9</sup>	1 × 10 <sup>-6</sup>	1 × 10 <sup>-6</sup>
Résine choisie	Ecbrute	Biosorb	Biosorb
Granulométrie	200 μm	2,5 mm	2,5 mm

L'évolution de la concentration des ions en solution en sortie de colonne en fonction du temps est simulée grâce à l'option Nernst-Planck du logiciel OPTIPUR et comparée aux données expérimentales (Figure 66 à Figure 68).



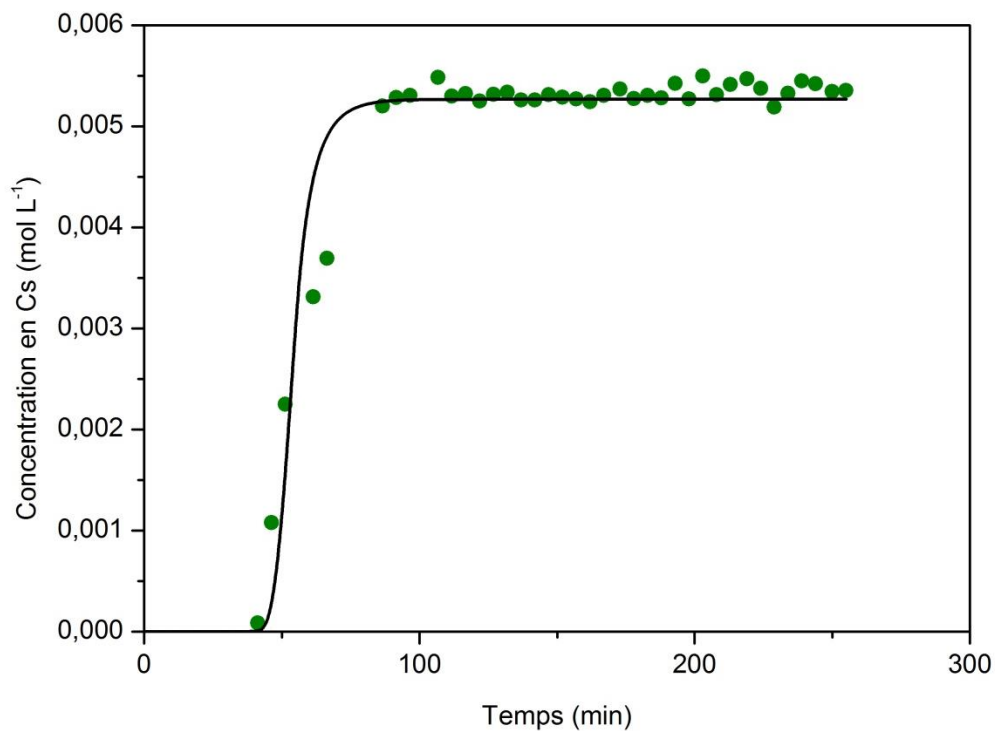


Figure 66 : Courbes de percée du césium (en vert) lors de l'expérience Exp2<sub>Ecbrute</sub> accompagnée de la simulation obtenue grâce au logiciel OPTIPUR.

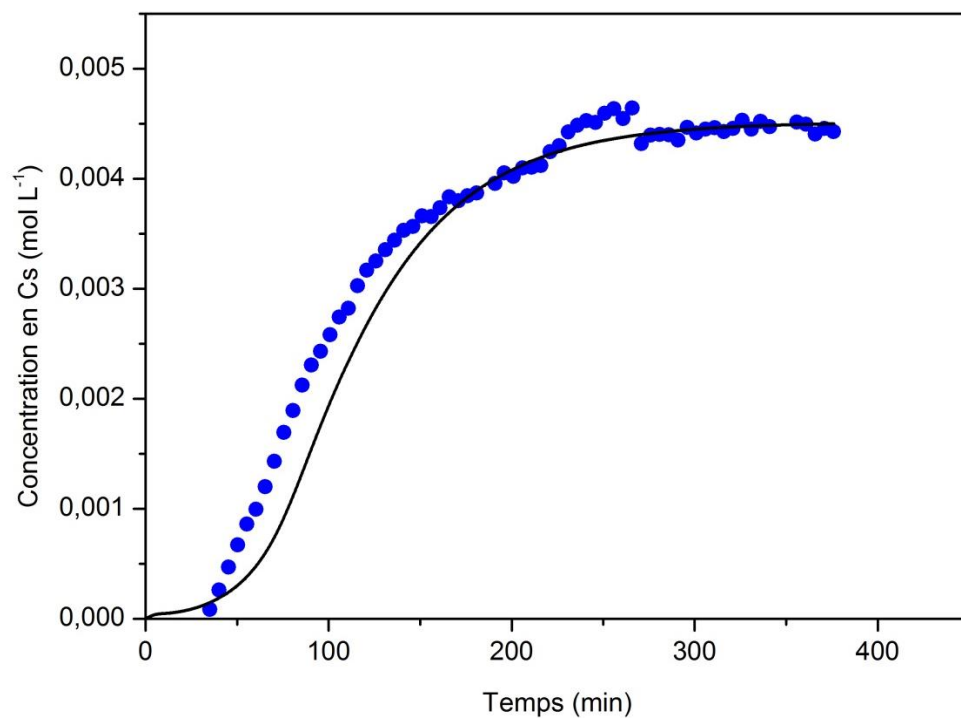


Figure 67 : Courbe de percée du césium (en bleu) obtenue lors de l'expérience Exp3<sub>Biosorb</sub> accompagnée de la simulation obtenue grâce au logiciel OPTIPUR (en noir).



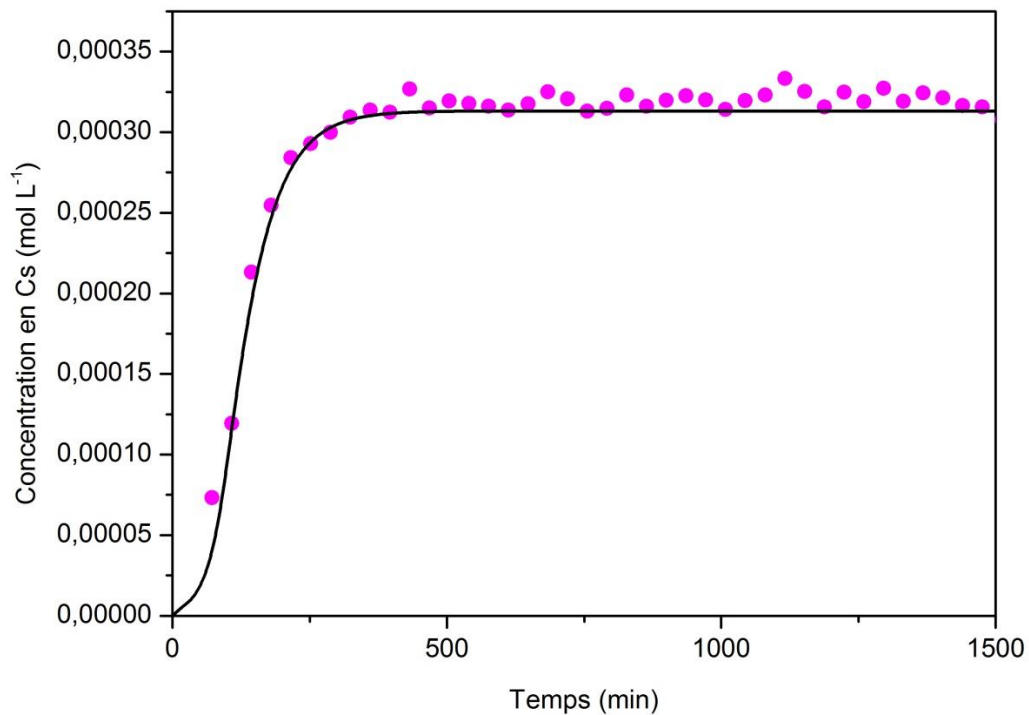


Figure 68 : Courbe de percée du sodium (en rose) obtenue lors de l'expérience Exp5<sub>Biosorb</sub> accompagnée de la simulation obtenue grâce au logiciel OPTIPUR (en noir).

Pour ces trois expériences, la bonne superposition des points expérimentaux sur les courbes de simulation montre que les phénomènes de biosorption du césium et du sodium sont correctement modélisés par le logiciel avec les paramètres définis dans le Tableau 21. Les valeurs prises par ces paramètres permettent d'alimenter la base de données du logiciel et ainsi de contribuer à son utilisation pour la simulation de phénomène de biosorption à plus grande échelle.





## Chapitre 3 : Tests de biosorption de l'arsenic par des écorces brutes et modifiées

### 1. Biosorption de l'arsenic sur les écorces Ecb brute

#### 1.1. Détermination des paramètres utilisés pour la biosorption en bain agité

Afin de pouvoir comparer les capacités d'adsorption des différentes écorces et pour déterminer l'influence des modifications chimiques, les paramètres expérimentaux de la biosorption en baign agités des différentes espèces d'arsenic inorganique ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ ) par les écorces ont été déterminés.

La granulométrie (200  $\mu\text{m}$ ), la concentration en biosorbant (2 g  $\text{L}^{-1}$ ) ainsi que la température (25 °C) ont été choisies pour les mêmes raisons qu'énoncées précédemment pour le césium.

Une étude cinétique a été menée afin de déterminer le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre lors des expériences en baign agités. L'adsorption de l'As(V) et l'As(III) ont été étudiées à pH 4 et pH 10 respectivement compte tenu du caractère ionique majoritaire de l'arsenic à ces deux valeurs de pH.

L'étude cinétique (Figure 69 et Figure 70) a permis de montrer que l'équilibre était atteint au bout de 40 min pour l'As(V) et 60 min pour l'As(III). Cependant, afin de s'assurer que cet équilibre sera atteint quelle que soit la concentration en arsenic utilisée et la valeur de pH choisie, un temps de 2 h sera retenu pour la suite des expériences en baign agités.

L'ensemble des paramètres retenus pour ces expériences sont reportés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Conditions opératoires utilisées lors de l'adsorption des ions césium par les différentes écorces étudiées.

Temps de contact	Granulométrie des écorces	Température	Concentration en biosorbant
2 h	< 200 $\mu\text{m}$	25 °C	2 g $\text{L}^{-1}$





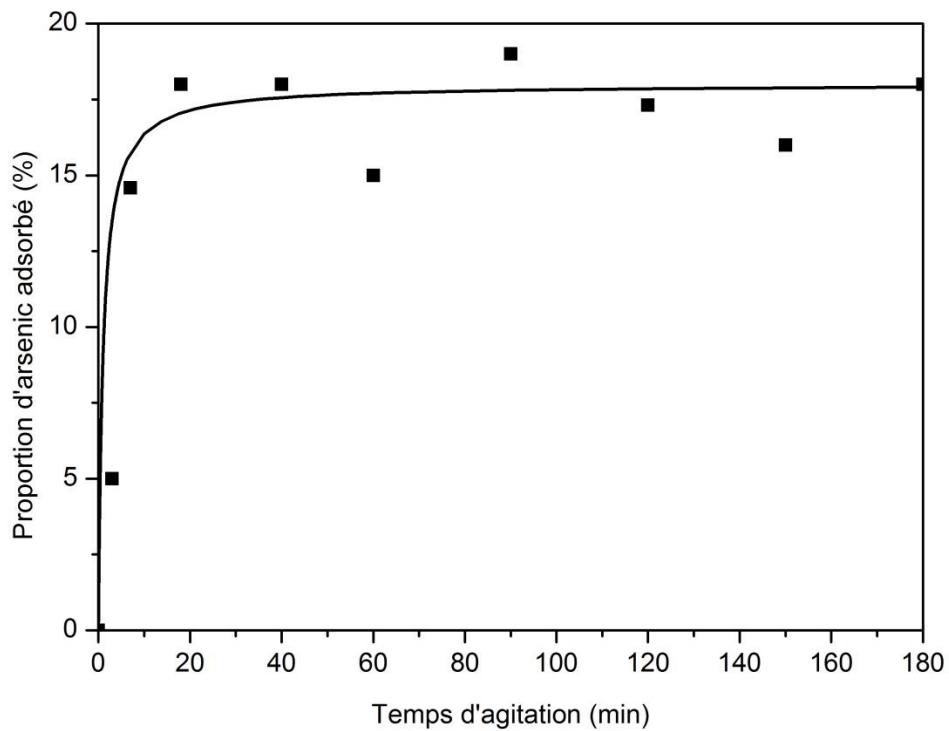


Figure 69 : Étude cinétique de l'adsorption de l'As(V) à pH 4 par les écorces Ecrute. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ; [As(V)]<sub>0</sub> = 700 mg L<sup>-1</sup> .

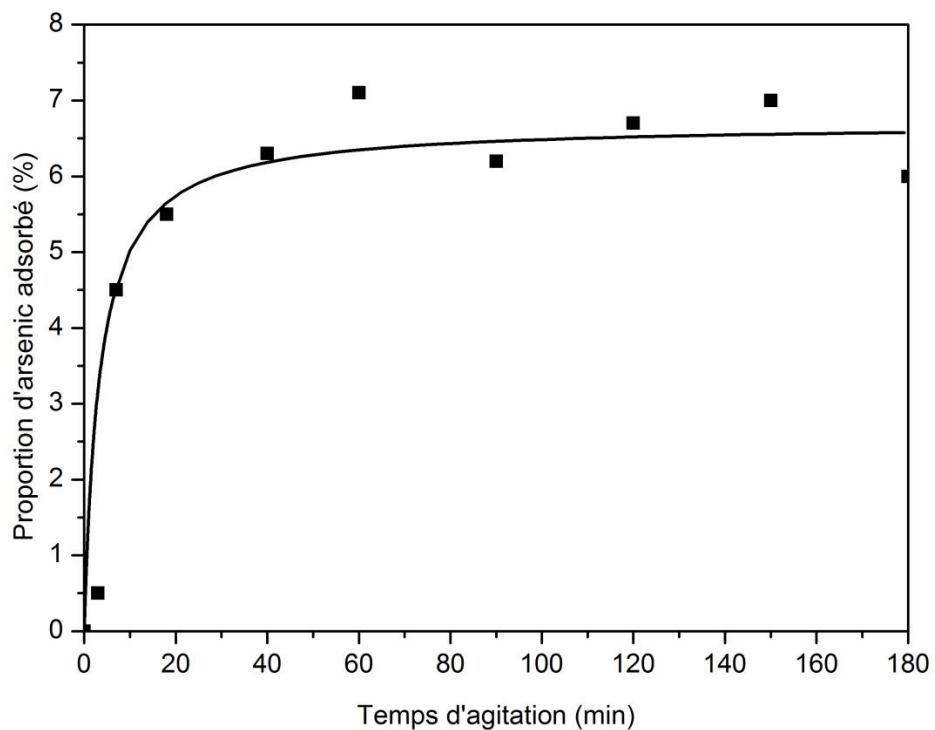


Figure 70 : Étude cinétique de l'adsorption de l'As(III) à pH 10 par les écorces Ecrute. Conditions opératoires : T = 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ; [As(III)]<sub>0</sub> = 700 mg L<sup>-1</sup> .



## 1.2. Capacités maximales d'adsorption et affinités de l'écorce Ecbrute pour l'arsenic en fonction du pH

Après avoir défini les conditions d'adsorption de l'arsenic par les écorces Ecbrute, la capacité d'adsorption de ces dernières a été étudiée en fonction du pH. En pratique, 100 mg d'écorces Ecbrute ont été introduits dans différents béciers contenant des solutions aqueuses d'arséniate de sodium dibasique heptahydraté (As(V)) ou d'arsénite de sodium (As(III)) de concentrations en arsenic comprises entre 0 et 700 mg L<sup>-1</sup>. Le pH des solutions a été ajusté à 4, 10 ou 13 suivant l'état d'ionisation souhaité des espèces arséniées en solution. Après 2 h d'agitation, les écorces ont été séparées par filtration et l'arsenic restant en solution a été dosé par spectrométrie d'absorption atomique. L'adsorption de l'arsenic sur les écorces Ecbrute a ensuite été étudiée selon le modèle de Langmuir. Les valeurs de capacité d'adsorption et d'affinité des écorces Ecbrute sont données dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Capacités d'adsorption maximales et affinités des écorces Ecbrute vis-à-vis de l'arsenic selon le modèle de Langmuir.

Type d'arsenic	pH	Forme majoritaire	q <sub>max</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	b (L mmol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
As(III)	4	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	0,22	0,77	0,97
	10	H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,28	0,55	0,98
	13	HAsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,31	1,55	0,98
As(V)	4	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,60	0,57	0,97
	10	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,38	0,18	0,99
	13	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,45	0,29	0,97

Les valeurs élevées des coefficients de corrélation valident l'utilisation du modèle de Langmuir pour interpréter les isothermes d'adsorption de l'arsenic sur les écorces brutes. La capacité d'adsorption maximale de l'écorce Ecbrute vis-à-vis de l'As(III) augmente de pH 4 à 10 puis se stabilise. Cette variation de l'adsorption de l'As(III) en fonction du pH de la solution a déjà été décrite dans la littérature par Srivastava *et al.* (2013). Les auteurs suggèrent que ce phénomène puisse être lié à la présence de nombreux groupes hydroxyle à la surface des biosorbants qui sont constitués majoritairement de polysaccharides, ce qui



est le cas pour les écorces. Selon un principe électrochimique, les atomes de carbone des saccharides réduisent l'oxygène au contact de l'eau, ce qui entraîne la formation d'ions hydroxyle. Les atomes de carbone perdent ainsi des électrons et acquièrent une charge positive, tandis que la neutralité du système est maintenue par les ions hydroxydes. En présence d'une solution contenant des anions, tels que les ions arsénite, dont l'affinité est plus importante pour le carbone que pour les ions hydroxydes, un mécanisme d'échange d'ions se produit. Ainsi, comme l'As(III) passe d'une forme majoritaire neutre à pH 4, à une espèce majoritaire anionique à pH 10 et 13, sa capacité d'adsorption va augmenter. Il est constaté qu'à pH égale, les écorces brutes possèdent une capacité d'adsorption maximale supérieure vis-à-vis de l'As(V) par rapport à l'As(III). Ce résultat s'explique en partie par le fait que les formes majoritaires de l'As(V) sont anioniques à toutes les valeurs de pH étudiées. La forte diminution du  $q_{\max}$  observée lorsque la valeur du pH passe de 10 à 13 peut être expliquée par une dégradation de l'écorce à pH 13 qui conduit à la disparition, sur la surface de l'écorce, d'une partie des fonctions impliquées dans l'adsorption. Dans le cas de l'As(III), cette diminution n'a pas d'influence sur l'efficacité de l'écorce Ebrute. Malgré la dégradation de l'écorce, il est émis l'hypothèse que le nombre et l'accessibilité des sites d'adsorption de l'écorce sont suffisants pour que la capacité d'adsorption de l'écorce vis-à-vis de cet élément ne soit pas affectée.

## **2. Stratégie de modification des écorces utilisée pour l'adsorption de l'arsenic**

Afin d'améliorer qualitativement et quantitativement la capacité d'adsorption des écorces du sapin de Douglas vis-à-vis de l'arsenic deux modifications de l'Ebrute ont été envisagées (Figure 71).



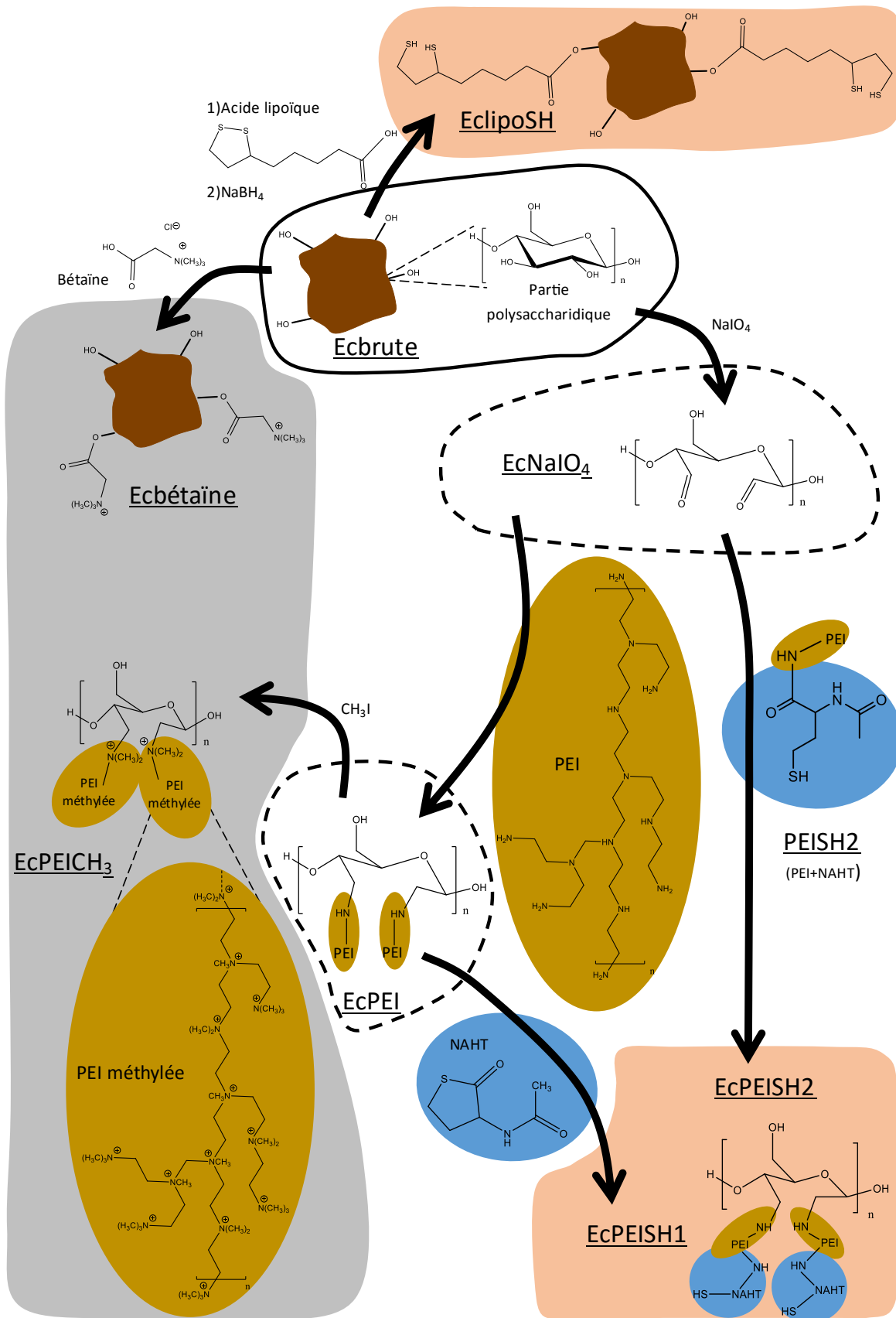


Figure 71 : Stratégie de modifications des écorces pour l'adsorption de l'arsenic. ■ Modifications visant à intégrer des ammoniums quaternaires dans l'écorce. ■ Modifications visant à ajouter des fonctions thiol libre sur l'écorce.



Le premier type de modification consiste à faire apparaître sur la surface de l'écorce des ammoniums quaternaires. En effet, à des valeurs de pH supérieures à 2, l'As(V) est majoritairement sous forme d'anion ( $\text{HAsO}_4^{2-}$  pour les eaux naturelles) et peut, par un mécanisme d'échange d'ions, s'adsorber sur des espèces chargées positivement (Anirudhan *et al.*, 2012 ; Chaudhuri et Mohammed, 2013). Deux biosorbants ont été synthétisés selon cette stratégie. Le premier, l'écorce Ecbétaïne, résulte du greffage de chlorohydrate de bétaïne sur les hydroxyles de l'écorce EcBrute. Le second, l'écorce EcPEICH<sub>3</sub>, est obtenu en deux étapes. Dans un premier temps, les écorces EcPEI sont préparées par greffage de la polyéthylèneimine (PEI) sur les écorces EcNaIO<sub>4</sub> obtenues par oxydation des écorces brutes par le *periodate* de sodium (NaIO<sub>4</sub>). Puis par action d'iodure de potassium, les fonctions amines de la PEI sont perméthylées conduisant à la formation des écorces EcPEICH<sub>3</sub>.

Le second type de modification envisagé est le greffage sur l'écorce de molécules présentant une fonction thiol libre. Les fonctions thiol ont, en effet, été décrites dans la littérature, comme ayant une affinité pour l'As(III), qui peut s'y lier grâce à un mécanisme de complexation (Gupta *et al.*, 2015 ; Igwe *et al.*, 2008 ; Srivastava *et al.*, 2013). Trois biosorbants ont été synthétisés selon cette stratégie. Le premier, l'écorce EclipoSH, a été formé par addition d'acide lipoïque sur les fonctions hydroxyles de l'écorce Ecbrute, puis par ouverture des ponts disulfures par le borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>). Les deux autres produits, EcPEISH1 et EcPEISH2 possèdent la même structure, mais leur voie de synthèse est différente. L'écorce EcPEISH1 est obtenue par greffage de PEI sur l'écorce EcNaIO<sub>4</sub>, puis par addition de N-acétyl-DL-homocystéine thiolactone (NAHT) sur les amines primaires libres du matériau. Le biosorbant EcPEISH2 est préparé à partir du composé PEISH2 qui est issu de l'addition de la NAHT sur les amines primaires de la PEI. Le produit PEISH2 est ensuite fixé sur l'écorce EcNaIO<sub>4</sub> suivant une réaction d'amination réductrice, pour donner l'écorce EcPEISH2. L'utilisation de ces deux voies de synthèses pour la formation d'un même produit a pour but d'identifier la voie la plus efficace pour l'addition de fonction thiol libre sur l'écorce et donc, par conséquent, la biosorption de l'arsenic.



### 3. Oxydation périodique des écorces Ecrute

L'objectif de l'oxydation périodique des écorces est de faire apparaître des fonctions aldéhydes sur la fraction polysaccharidique des écorces et notamment sur la cellulose qui en est le composant majoritaire. Celle-ci provoque l'ouverture des cycles osidiques des polysaccharides en clivant les liaisons C-C des diols vicinaux afin de former des fonctions aldéhydes. Ces fonctions serviront par la suite au greffage, par amination réductrice, de la PEI dont la forte teneur en amines sera utilisée pour la synthèse des écorces EcPEICH<sub>3</sub>, EcPEISH1 et EcPEISH2.

Afin d'obtenir les écorces oxydées, les écorces Ecrute ont été placées dans l'eau en présence de NaIO<sub>4</sub> à 25 °C, pendant 7 jours, dans l'obscurité pour éviter la dégradation du *periodate* (Figure 72). Au début de la réaction, 1 % de propanol a été ajouté au milieu réactionnel afin de piéger les radicaux libres. Après ajout d'éthylène glycol pour éliminer le *periodate* de sodium en excès, les écorces EcNaIO<sub>4</sub> ont été lavées puis séchées. Le faible rendement massique de la réaction (53 %), proche de celui décrit par Astier (2010) sur le même matériau (54 %), peut être expliqué par la dégradation de la structure des écorces au cours de la réaction d'oxydation.

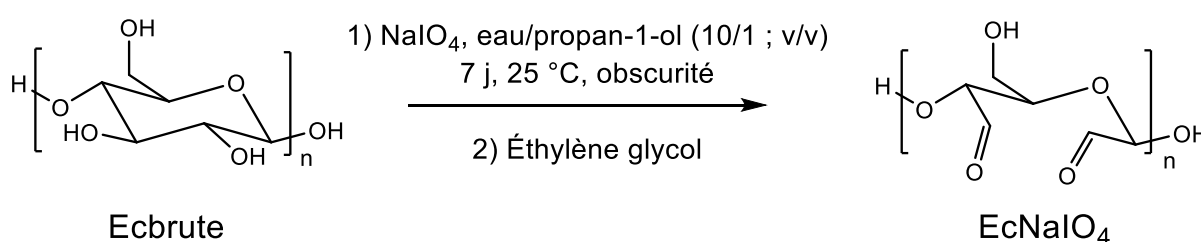


Figure 72 : Schéma général de la formation des écorces EcNaIO<sub>4</sub>.

Afin de caractériser l'effet de l'oxydation sur les écorces un dosage des fonctions aldéhydes ainsi qu'une analyse par spectroscopie infrarouge ont été menés sur les écorces EcNaIO<sub>4</sub>.

#### 3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge de l'écorce EcNaIO<sub>4</sub>

La Figure 73 montre l'évolution du spectre infrarouge de l'écorce après l'oxydation périodique. L'analyse comparative des spectres des écorces brutes avec ceux des écorces dialdéhydes fait apparaître des différences significatives au niveau de la bande d'absorption



située à  $1736\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité de cette bande est plus marquée dans le cas des écorces dialdéhydes et correspond à la bande d'élongation de la liaison C=O des aldéhydes (Spedding, 1960).

Cette observation confirme que la cellulose et les hémicelluloses constitutives des écorces sont capables de réagir avec le *periodate* de sodium pour former des composés dialdéhydriques venant plaider en faveur de la formation de fonctions aldéhyde.

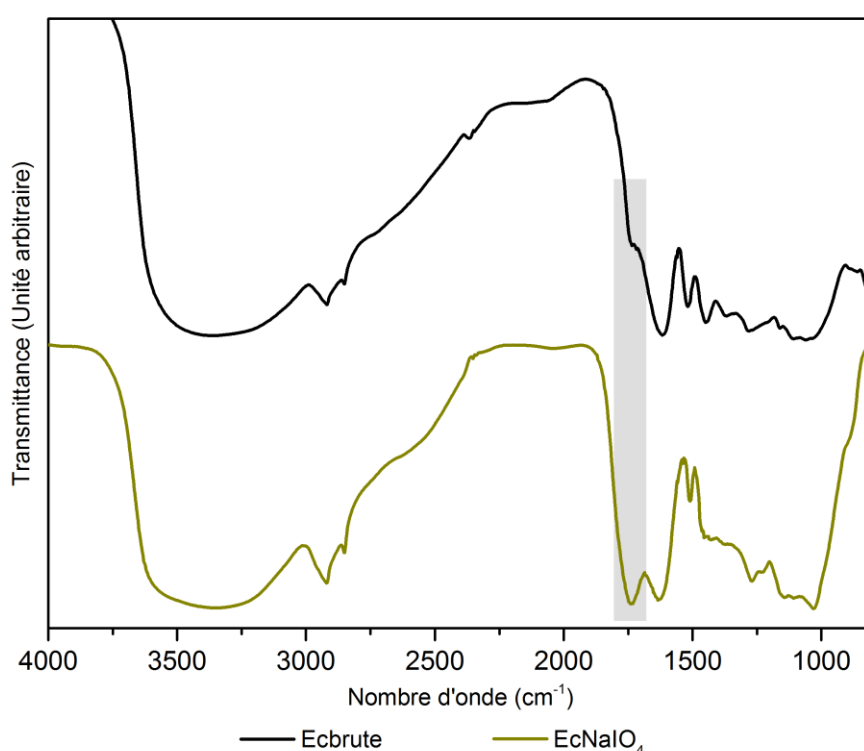


Figure 73 : Spectres infrarouges des écorces Ecbrute et EcNaIO<sub>4</sub>. Le cadre gris indique les bandes caractéristiques des fonctions C=O ( $1736\text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.2. Évaluation du nombre de fonctions aldéhyde formées sur l'écorce EcNaIO<sub>4</sub>

Pour estimer le nombre de fonctions aldéhyde formées lors de l'oxydation de l'écorce Ecbrute par le *periodate* de sodium, un dosage reposant sur une réaction de type Cannizzaro intramoléculaire est utilisé (Pommerening *et al.*, 1992). La réaction met en jeu une dismutation des fonctions aldéhyde par action de la soude, conduisant à l'établissement d'un rapport stœchiométrique entre la concentration d'ions hydroxyle consommés et la concentration initiale des groupes dialdéhyde. Cette réaction conduit, à partir d'un même



groupe dialdéhyde, à la formation d'un carboxylate par oxydation et à un alcool par réduction comme le montre le schéma réactionnel (Figure 74).

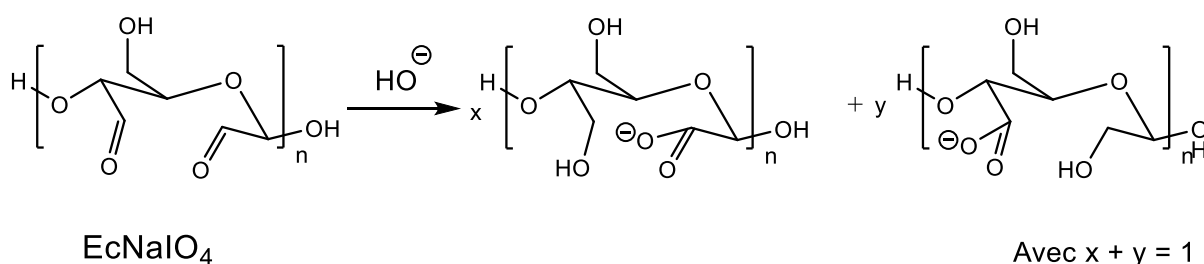


Figure 74 : Réaction ayant lieu au cours du dosage des fonctions aldéhyde d'après Guthrie (1961).

Le dosage ainsi utilisé sur les écorces  $\text{EcNaIO}_4$  permet d'estimer à  $5,6 \text{ mmol g}^{-1}$  la teneur en fonction aldéhyde formée *via* l'oxydation *periodique*. Cette valeur est du même ordre que celle reportée par Astier (2010).

#### 4. Synthèse des écorces EcPEI

Afin d'insérer dans la structure de l'écorce d'une part, des charges positives pour l'adsorption de l'As(V), et, d'autre part, des groupements thiol pour l'adsorption de l'As(III), la préparation d'un produit intermédiaire, les écorces EcPEI, a été envisagée. Celui-ci résulte de l'addition d'une PEI branchée par amination réductrice sur l'écorce oxydée  $\text{EcNaIO}_4$  (Figure 75) selon un protocole décrit par Astier (2010).

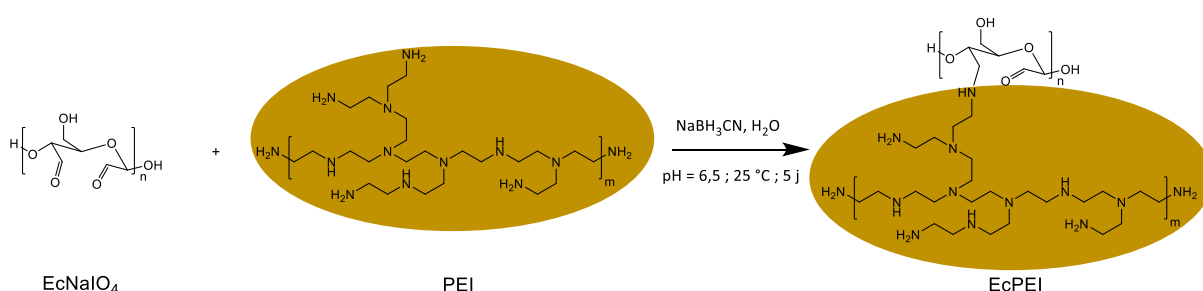


Figure 75 : Amination réductrice de l'écorce  $\text{EcNaIO}_4$ . La totalité ou une partie des fonctions aldéhyde peuvent réagir pendant la réaction.

La réaction d'amination réductrice des écorces oxydées a été effectuée à température ambiante pendant 5 jours en utilisant 1 éq. de PEI, par rapport à la quantité de fonctions aldéhyde présente dans la structure des écorces oxydées, et en présence de 1 éq. de cyanoborohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ) comme agent réducteur. Le pH du milieu





réactionnel est fixé à 6,5 afin de s'assurer de la sélectivité de  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  vis-à-vis des imines. Les écorces EcPEI sont obtenues avec un rendement massique de 66 %.

Les amines primaires et secondaires de la PEI auront pour rôle, une fois méthylées, de permettre l'introduction de charges positives nécessaires à l'adsorption de l'As(V) ou si elles sont utilisées pour le greffage de la N-acétyl-D-L-homocystéine-thiolactone, de faire apparaître des groupements thiols à la surface de l'écorce pour l'adsorption de l'As(III). Les écorces EcPEI ont ensuite été caractérisées par spectroscopie infrarouge ainsi qu'à l'aide de l'analyse élémentaire et d'un dosage des amines primaires.

#### **4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des écorces EcPEI**

Les spectres IR des écorces  $\text{EcNaIO}_4$  et EcPEI présentent des différences notables (Figure 76). La bande centrée à  $3378\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre des écorces  $\text{EcNaIO}_4$  qui correspond à l'élongation des groupements hydroxyle est largement modifiée sur le spectre des écorces EcPEI. Cette modification provient de l'introduction des fonctions amine primaire et secondaire au cours de la réaction. En effet, les bandes caractéristiques de l'élongation des liaisons NH des amines s'étendent sur une plage allant de  $3250\text{ cm}^{-1}$  à  $3450\text{ cm}^{-1}$ . De plus, sur le spectre des écorces EcPEI, la disparition de la bande caractéristique des fonctions C=O et l'apparition d'une bande à  $1599\text{ cm}^{-1}$ , due à la déformation des liaisons NH des amines, indiquent que la réaction d'amination réductrice a permis de greffer la PEI sur l'écorce oxydée.



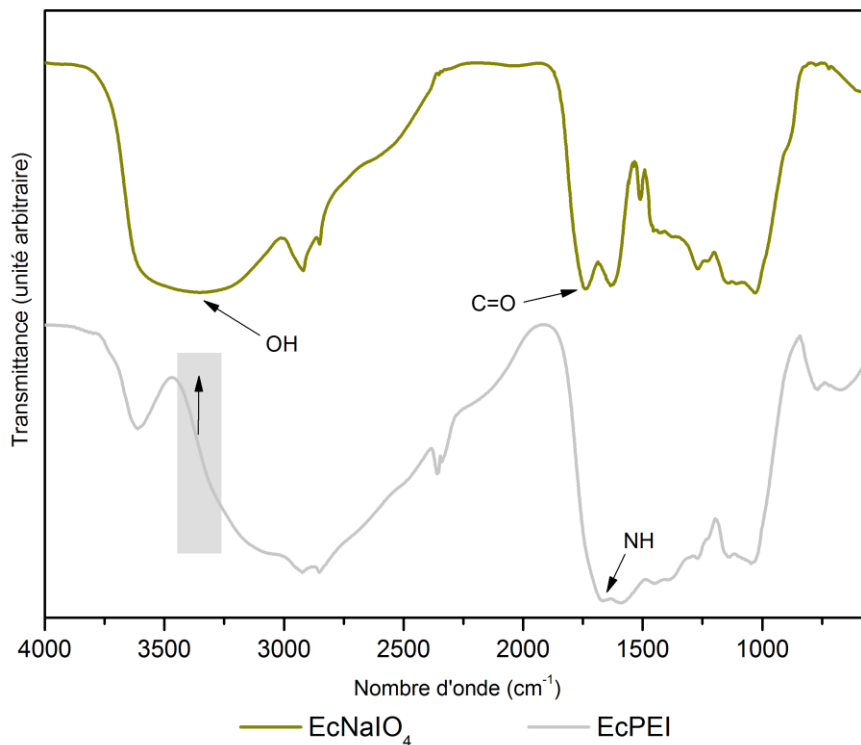


Figure 76 : Spectre infrarouge des écorces EcNaIO<sub>4</sub> et EcPEI.

#### 4.2. Analyse élémentaire des écorces EcPEI

Le résultat obtenu par spectroscopie infrarouge des écorces EcPEI est corroboré par leur analyse élémentaire (0) qui a permis de mettre en évidence l'apparition d'azote dans l'écorce à l'issue de la réaction d'amination réductrice. En effet, l'azote représente 8,79 % de la masse de l'écorce après greffage de la PEI, alors qu'il était inférieur à 0,02 % pour l'écorce EcNaIO<sub>4</sub>.

#### 4.3. Dosage des amines primaires de l'écorce EcPEI

Le dosage des amines primaires de l'écorce EcPEI a été mené selon la méthode décrite par Poli *et al.* (2014). Cette technique s'appuie sur le test de Kaiser qui a été modifié pour être utilisé dans des conditions douces. Cette méthode est basée sur la réaction entre les amines primaires de l'écorce et la ninhydrine qui entraîne la formation d'un chromophore, le pourpre de Ruhemann qui peut être ensuite dosé par spectrométrie UV à 586 nm (Figure 77).



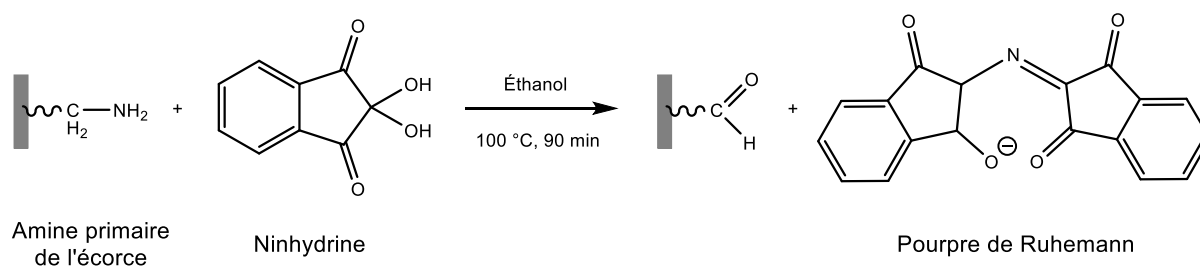


Figure 77 : Schéma réactionnel global du dosage de Kaiser d'après Poli *et al.* (2014).

En utilisant cette méthode, la quantité d'amines primaires a été estimée à 0,54 mmol par gramme d'écorces EcPEI.

## 5. Introduction de charges positives sur l'écorce

### 5.1. Perméthylation des écorces EcPEI

Dans le cas de l'écorce EcPEICH<sub>3</sub>, les fonctions amines de l'écorce EcPEI ont été perméthylées selon le protocole décrit par Anirudhan *et al.* (2012), par un large excès d'iodure de méthyle (CH<sub>3</sub>I) dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF) et en présence de carbonate de potassium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (Figure 78). Après 48 h de réaction à 25° C, la réaction a été effectuée une seconde fois afin de s'assurer d'un taux de méthylation maximal. Les écorces EcPEICH<sub>3</sub> sont obtenues avec un rendement massique de 98 %. La faiblesse du rendement peut être expliquée par une solubilisation partielle des écorces dans le DMF.

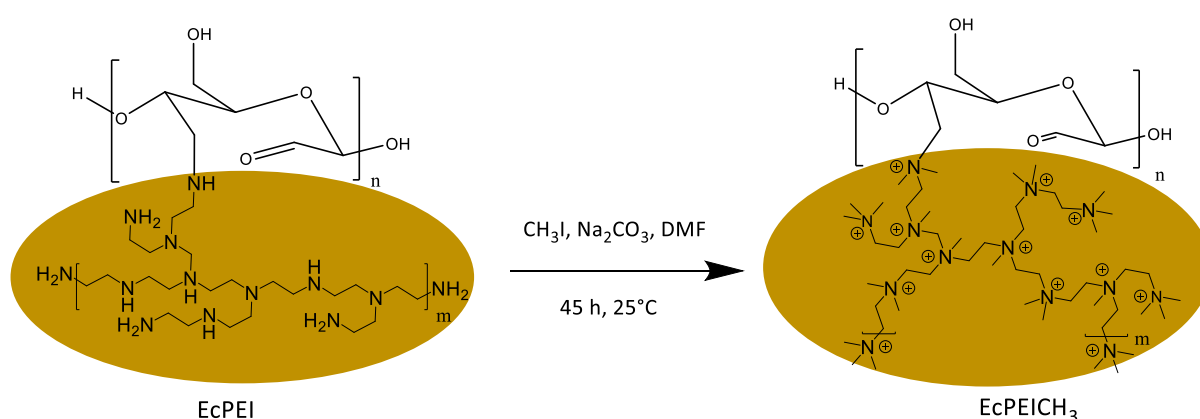


Figure 78 : Schéma réactionnel général de la perméthylation des écorces EcPEI.

#### 5.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des écorces EcPEICH<sub>3</sub>

La Figure 79 montre l'évolution du spectre infrarouge des écorces EcPEI lorsqu'elles sont méthyliées par l'iodure de méthyle pour former les écorces EcPEICH<sub>3</sub>. Sur le spectre de cette



dernière, il est observé une atténuation de la bande à  $1599\text{ cm}^{-1}$  (liaisons N-H) et une augmentation de l'intensité des bandes à  $1508$  (déformation des groupements  $\text{N}^+\text{CH}_3$ ) et  $1492\text{ cm}^{-1}$  (élongation de la liaison C-N dans  $\text{CH}_2\text{-N}^+\text{HR}_2$ ) (Anirudhan *et al.*, 2012 ; Gurgel *et al.*, 2009). Ces observations permettent de confirmer la méthylation des amines primaires et secondaires de l'écorce.

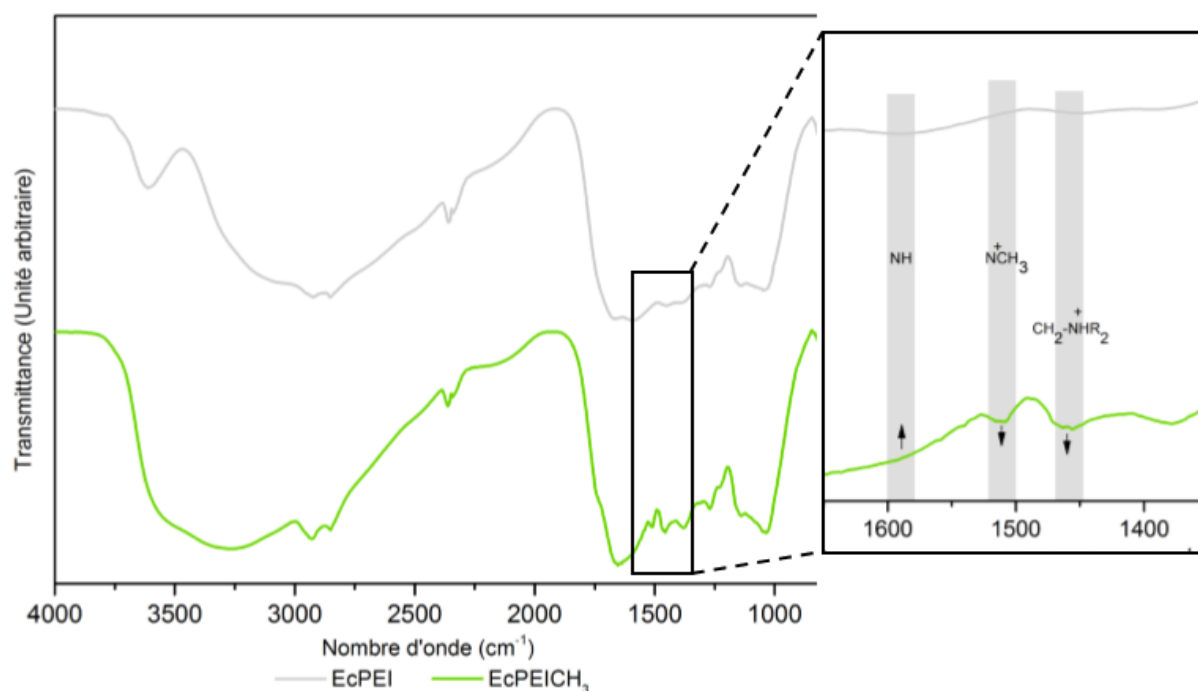


Figure 79 : Spectres infrarouges des écorces EcPEI et EcPEICH<sub>3</sub>

### 5.1.2. Analyse élémentaire des écorces EcPEICH<sub>3</sub>

L'analyse élémentaire de l'écorce après méthylation (0) permet de noter une légère baisse du taux d'azote qui passe de 8,79 % à 6,21 %. Le rapport azote/carbone passe ainsi de 0,18 à 0,14 après méthylation, démontrant l'augmentation de la part du carbone dans la structure globale de l'écorce et confirmant donc la méthylation des fonctions amines.

### 5.1.3. Dosage des amines primaires de l'écorce EcPEICH<sub>3</sub>

Afin de déterminer le nombre d'amines méthylées sur l'écorce un dosage de Kaiser a été mené sur les écorces EcPEICH<sub>3</sub>. Le protocole utilisé est le même que celui employé pour l'analyse des écorces EcPEI. Le résultat obtenu est de  $0,12\text{ mmol g}^{-1}$  pour les écorces EcPEICH<sub>3</sub> contre  $0,54\text{ mmol g}^{-1}$  pour les écorces EcPEI, ce qui permet de conclure



qu'environ 78 % des amines primaires de l'écorce EcPEI ont réagi avec l'iodure de méthyle. Ce résultat suggère également que la méthylation des amines n'est pas totale.

## 5.2. Greffage de la bétaine sur les écorces Ecbrutes

Les écorces Ecbrutes ont été fonctionnalisées avec la bétaine en suivant le protocole décrit par Auzély-Velty et Rinaudo (2003). Dans un premier temps, le chlorhydrate de bétaine est mis en présence de diméthylaminopyridine (DMAP), de diisopropylcarbodiimide (DIC) et de *N*-hydroxysuccinimide (NHS) dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) anhydre, pendant 12 h à 25 °C (Figure 80). Le DIC permet d'activer la fonction acide carboxylique du chlorhydrate de bétaine. L'intermédiaire obtenu est instable. Il réagit avec le NHS pour conduire à la formation d'un ester de *N*-hydroxysuccinimide plus stable auquel est ajoutée l'écorce EcBrute. Le mélange est chauffé à 40 °C pendant 24 h. Lors de cette seconde phase, la bétaine activée se greffe sur l'écorce *via* ses fonctions hydroxyles. Après purification, le matériau Ecbétaine est obtenu avec un rendement massique de 139 %.

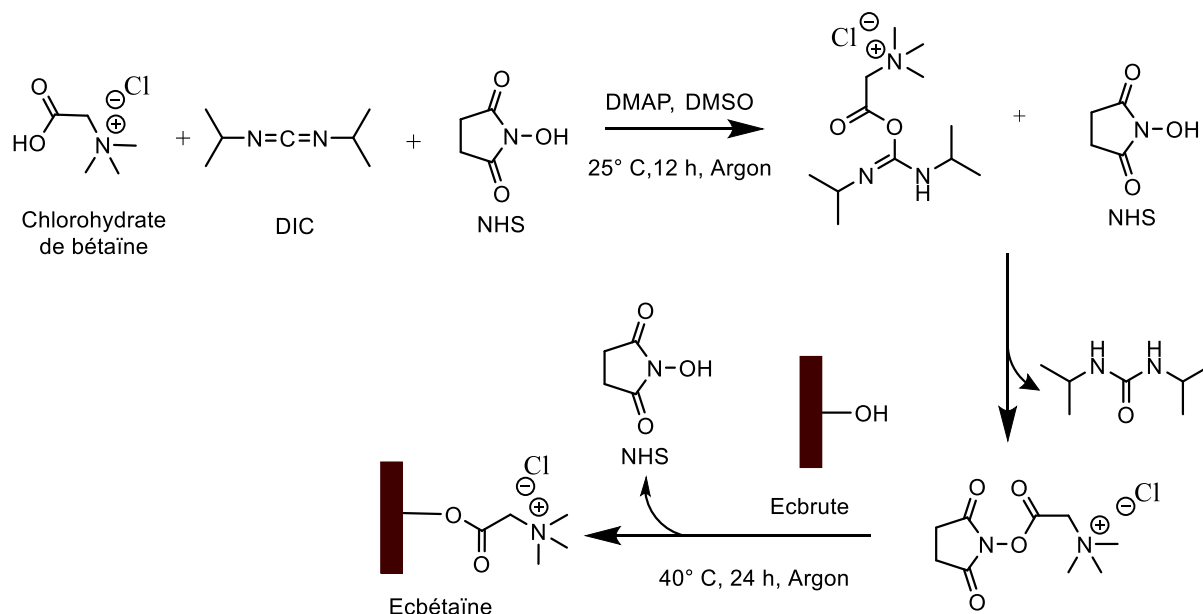


Figure 80 : Schéma réactionnel général de l'addition de la bétaine sur l'écorce Ecbrute.

### a. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des écorces Ecbétaine

L'analyse du spectre infrarouge de l'écorce Ecbétaine (Figure 81) permet de remarquer la présence d'une bande plus intense que pour l'écorce Ecbrute à 1738  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande caractéristique des groupements carbonyle C=O, et donc ici des fonctions ester, indique que



le greffage de la bétaine sur l'écorce Ecrute a bien eu lieu. Ce greffage est par ailleurs confirmé par la diminution de la bande caractéristique des fonctions hydroxyle centrée à  $3314\text{ cm}^{-1}$ .

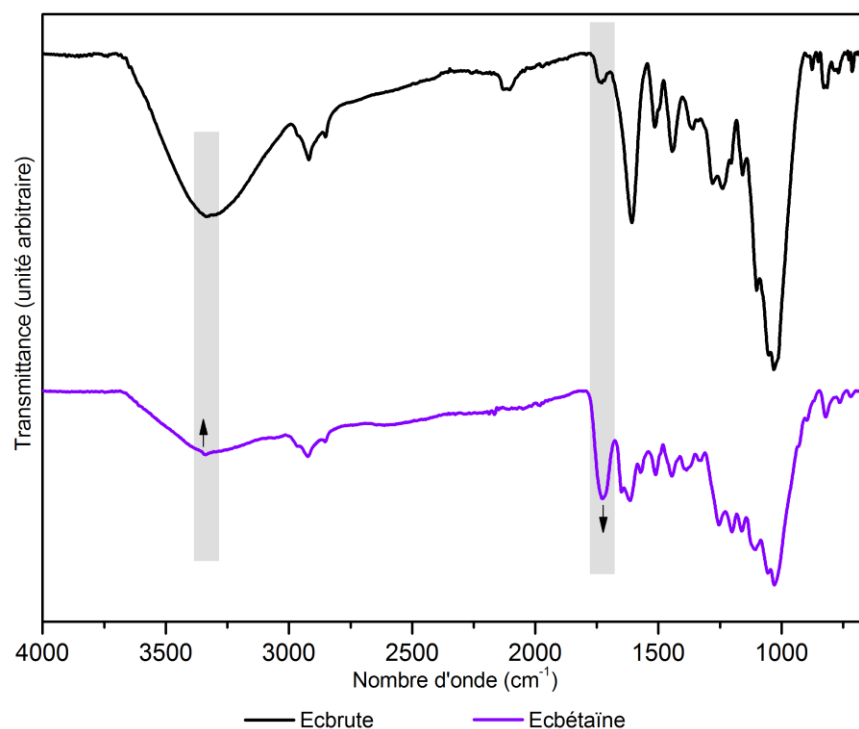


Figure 81 : Spectres infrarouges des écorces Ecrute et Ecbétaine. Les cadres gris mettent en évidence, pour les deux spectres, la bande C=O et la bande OH situées à  $1738\text{ cm}^{-1}$  et à  $3314\text{ cm}^{-1}$  respectivement.

## b. Analyse élémentaire des écorces Ecbétaine

L'analyse élémentaire des écorces Ecbétaine révèle la présence d'azote (2,45 %), alors que l'écorce Ecrute n'en contenait pas, confirmant ainsi le greffage de la bétaine sur l'écorce Ecrute. La concentration en bétaine sur le matériau Ecbétaine est de 1,75 mmol par gramme d'écorce.

## 6. Introduction de fonctions thiol dans l'écorce

### 6.1. Préparation des écorces EcPEISH1 et EcPEISH2

Le greffage de la NAHT sur l'écorce a été envisagé selon deux voies. Chacune de ces méthodes aboutit à la synthèse des écorces EcPEISH1 et EcPEISH2. Ces matériaux



présentent une structure identique. En effet, leur partie polysaccharidique est fonctionnalisée par la PEI sur laquelle a été greffée la NAHT. (Figure 82).

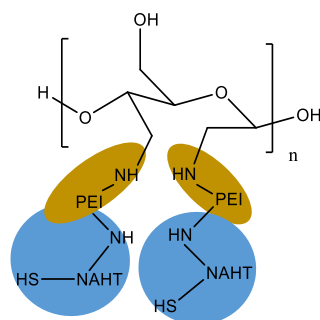


Figure 82 : Schéma du squelette des écorces EcPEISH1 et EcPEISH2.

### 6.1.1. Préparation des écorces EcPEISH1

Les écorces EcPEISH1 ont été préparées en greffant la NAHT sur les amines primaires restantes de l'écorce EcPEI (Figure 83). Ces fonctions s'additionnent sur le carbone de la fonction carbonyle de la thiolactone entraînant l'ouverture du cycle et la formation des fonctions thiols. Cette fonctionnalisation a été effectuée à 40 °C pendant 48 h et en présence de *N,N*-diisopropyléthylamine (DIPEA). Les écorces EcPEISH1 ont été obtenues avec un rendement massique de 92 %.

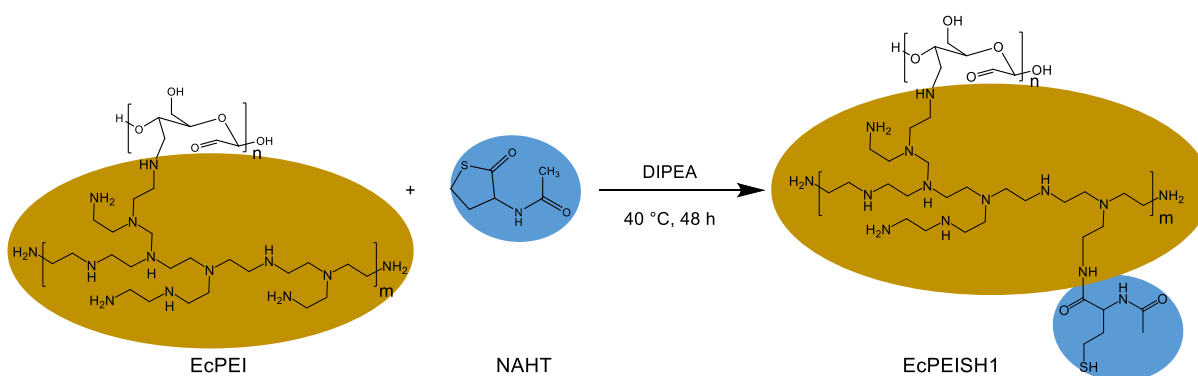


Figure 83 : Schéma réactionnel général de la formation des écorces EcPEISH1. L'addition de la thiolactone peut avoir lieu sur la totalité ou une partie des amines primaires de l'écorce EcPEI.

### 6.1.2. Préparation des écorces EcPEISH2

#### a. Synthèse du composé PEISH2

Lors d'une première étape, la polyéthylèneimine a été mise à réagir en présence de la NAHT dans le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) à 25 °C pendant 15 h (Figure 84). Cette réaction a pour but de substituer une partie des amines primaires de la PEI par ouverture du cycle de la thiolactone.



La réaction est suivie par CCM et arrêtée lorsque la thiolactone n'est plus détectée sous lampe UV. La formation de groupements thiol a été confirmée en révélant la plaque CCM à l'aide de nitrate de cérium et d'ammonium. Le produit PEISH2 a été obtenu avec un rendement quantitatif.

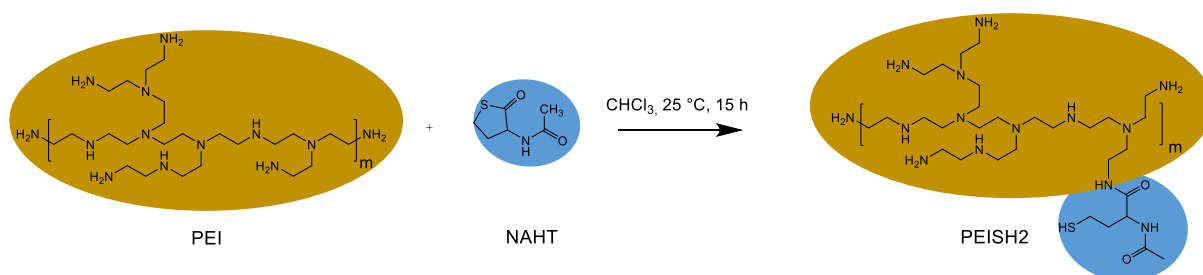


Figure 84 : Schéma réactionnel général de la formation du produit PEISH2. Toutes les fonctions amines primaire de la PEI sont susceptibles de réagir avec la NAHT, mais leur substitution est partielle.

Les spectres infrarouges de la PEI, de la NAHT et du produit PEISH2 ont été enregistrés afin de confirmer le greffage de la thiolactone sur la PEI (Figure 85).

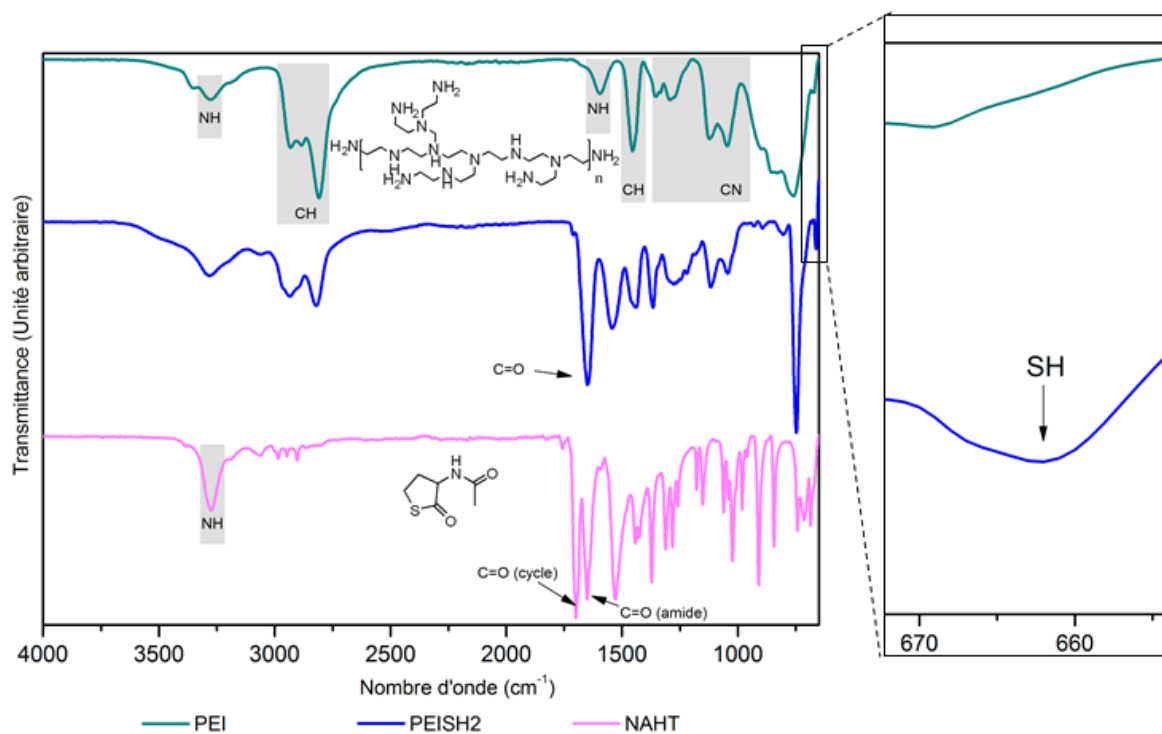


Figure 85 : Spectres infrarouges de la PEI, de la PEISH2 et de la NAHT.

Les pics caractéristiques de la PEI ont été décrits dans la littérature par Wang *et al.* (2012). Ainsi, les bandes situées à 3278 cm<sup>-1</sup> (élongation -N-H), 2930-2808 cm<sup>-1</sup> (élongation -C-H), 1595 (déformation -N-H), 1454 cm<sup>-1</sup> (déformation -C-H) et 1355-1045 cm<sup>-1</sup> (élongation -C-N)





sont observées sur le spectre de la PEI. Sur le spectre de la N-acétyl-DL-homocysteine thiolactone, le pic situé à  $3275\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des liaisons N-H du groupement amide. Les bandes d'élongation observées à  $1652$  et  $1699\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux liaisons C=O des fonctions amide et thiolactone de la NAHT (Ferris *et al.*, 2014). La présence de la bande à  $1648\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de la PEISH2 indique la présence de fonctions amide au sein de la structure de PEISH2. Cette observation confirme que l'addition de la thiolactone sur la PEI a bien eu lieu. De plus, l'apparition d'une bande à  $662\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des fonctions thiol (Chivangkul *et al.*, 2014), sur le spectre de la PEISH2 amène à la même conclusion.

L'analyse élémentaire du produit PEISH2 (0) indique une teneur en soufre de 5,27 % soit une concentration en NAHT de 1,64 mmol par gramme de produit PEISH2. Le test de Kaiser réalisé sur la PEI ayant révélé une concentration en amines primaires de 7,43 mmol par gramme de PEI le taux de substitution des fonctions amines primaires de la PEI est de 22,1 %.

### b. Préparation de l'écorce EcPEISH2

Suite à la synthèse de PEISH2, ce composé a été fixé sur l'écorce EcNaIO<sub>4</sub> en effectuant une réaction d'amination réductrice (Figure 86) dans les mêmes conditions que celles employées pour réaliser la préparation des écorces EcPEI. Les écorces EcPEISH2 sont obtenues avec un rendement massique de 97 %.

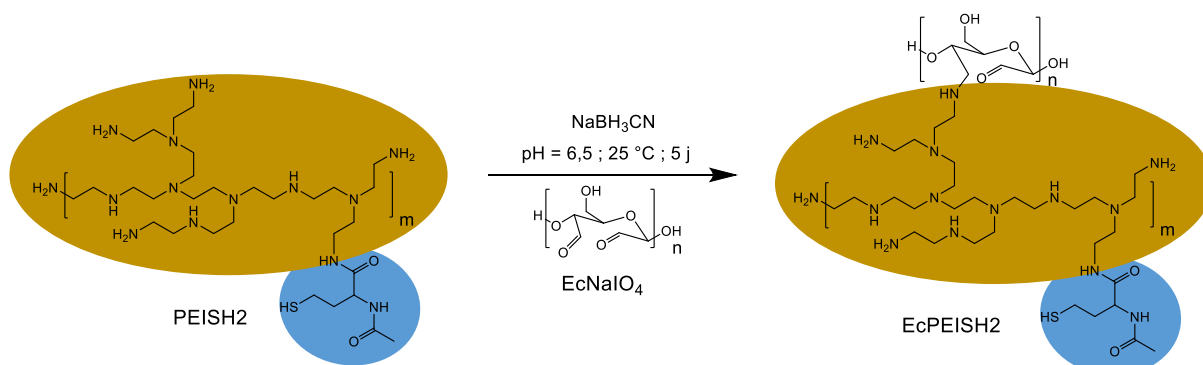


Figure 86 : Schéma réactionnel général de la formation des écorces EcPEISH2. La totalité ou une partie des fonctions aldéhyde peuvent réagir pendant la réaction.



### 6.1.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge du produit PEISH2 et des écorces EcPEISH1 et EcPEISH2

Sur les spectres infrarouges des écorces EcNaIO<sub>4</sub> et EcPEISH2 plusieurs différences sont observées (Figure 87). La bande d'élongation des liaisons OH centrée à 3343 cm<sup>-1</sup> sur le spectre du matériau EcNaIO<sub>4</sub>, est modifiée sur celui de l'écorce EcPEISH2. Cette modification peut être due à la présence des liaisons NH des fonctions amine et amide au sein du composé greffé. La présence de ces groupements est confirmée par les changements visibles au niveau de la bande située à 1616 cm<sup>-1</sup> sur l'écorce EcNaIO<sub>4</sub>. En effet, après le greffage du composé EcPEISH2, cette bande est moins large et une deuxième bande apparaît à 1564 cm<sup>-1</sup>. Ces transformations peuvent être respectivement attribuées au groupement carbonyle des fonctions amide (élongation -C=O) et à la liaison NH des fonctions amine et amide (déformation -N-H) présentes dans le matériau final. De plus, il est constaté, après le greffage de PEISH2, une diminution importante de la bande d'élongation des liaisons C=O des aldéhydes à 1738 cm<sup>-1</sup>.

En comparant les spectres des écorces EcPEI et EcPEISH1, il est remarqué sur le spectre du matériau EcPEISH1 la présence d'un épaulement au niveau de la bande située à 1616 cm<sup>-1</sup>. À l'image des écorces EcPEISH2, ce changement résulte de l'introduction de liaisons C=O et NH lors du greffage de la thiolactone sur l'écorce EcPEI.

L'ensemble de ces observations tend à démontrer que la *N*-acétyl-DL-homocysteine thiolactone et le composé PEISH2 sont respectivement greffés sur les écorces EcPEI et EcNaIO<sub>4</sub>.



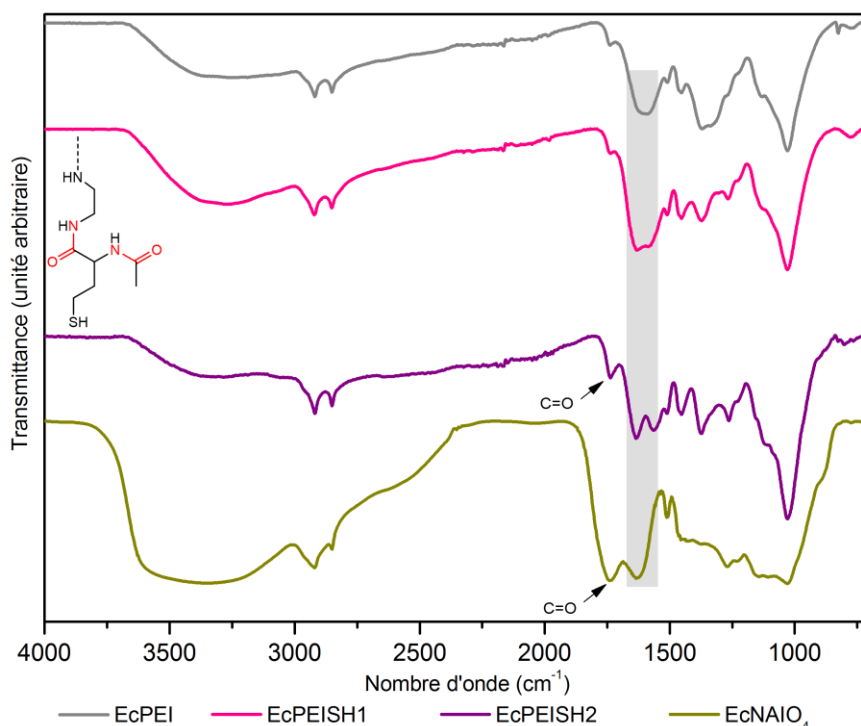


Figure 87 : Spectres infrarouges des écorces EcPEI, EcPEISH1, EcPEISH2 et EcNAIO<sub>4</sub>. Le cadre gris met en évidence la bande située à 1616 cm<sup>-1</sup>.

#### 6.1.4. Analyses élémentaires des écorces EcPEISH1 et EcPEISH2

Les analyses élémentaires des écorces EcPEISH1 et EcPEISH2 (0) permettent de confirmer la présence de soufre sur ces matériaux (respectivement 0,51 % et 0,25 %). Ainsi, la concentration en NAHT sur ces deux écorces est respectivement de 0,159 mmol g<sup>-1</sup> et de 0,078 mmol g<sup>-1</sup>.

#### 6.2. Préparation des écorces EclipoSH

L'écorce Ecbrute est fonctionnalisée par l'acide lipoïque *via* une réaction d'estérification de ses groupements hydroxyle (Hussain *et al.*, 2004). Le *N,N'*-carbonyldiimidazole (CDI) est utilisé comme agent de couplage. Initialement mis à réagir avec l'acide lipoïque dans le DMSO à 25 °C pendant 12 h, il conduit à son activation sous la forme d'un groupement acyle activé par un groupement imidazole. Puis la réaction de l'intermédiaire activé avec les fonctions alcool de l'écorce brute entraîne le greffage de l'acide lipoïque par l'intermédiaire



d'une liaison ester. Cette seconde étape est effectuée à 80 °C pendant 48 h. Les écorces EclipSH non réduites ont été obtenues avec un rendement massique de 122 %.

La réduction des ponts disulfures de l'écorce est ensuite provoquée par l'utilisation du borohydrure de sodium dans de l'eau dégazée, sous atmosphère d'argon, à 25 °C pendant 1 h (Figure 88 ; Bienvenu *et al.*, 2010). Cette dernière étape est répétée deux fois afin de s'assurer de la réduction d'un nombre maximal de ponts disulfures. Après la synthèse, le matériau obtenu est lavé avec une solution d'acide acétique pour éviter la réformation des ponts disulfures. Les écorces EclipoSH sont préparées avec un rendement massique de 98 %.

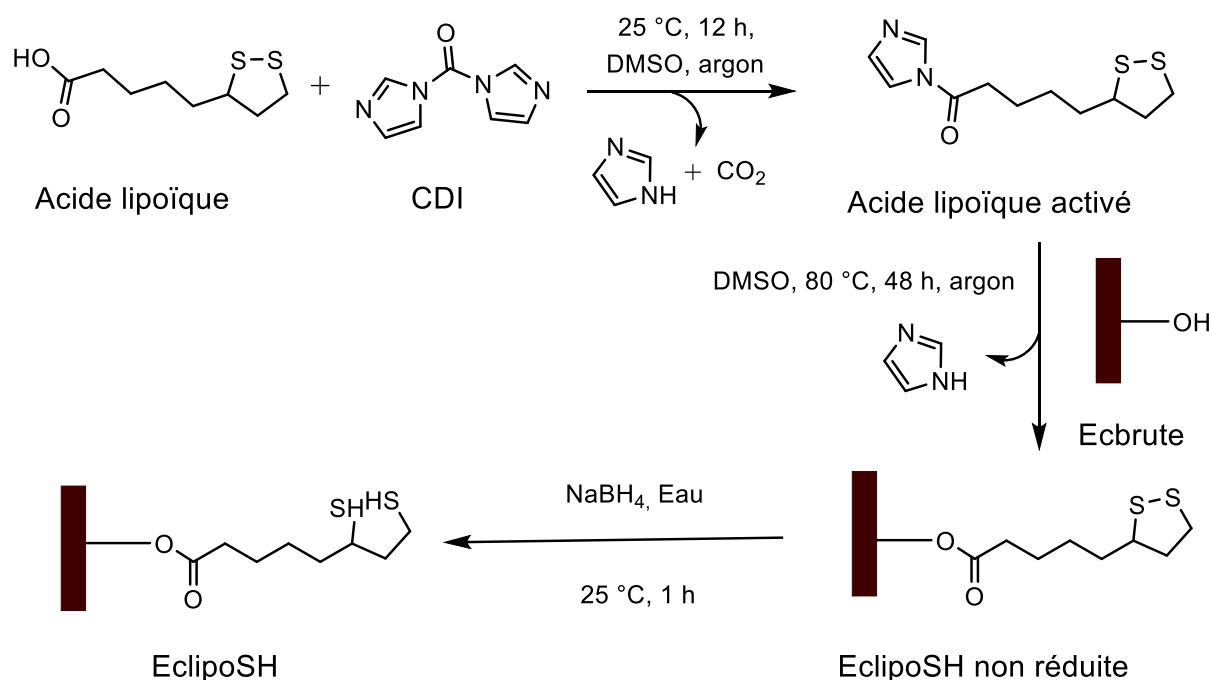


Figure 88 : Schéma général de synthèse des écorces EclipoSH.

L'avantage de l'utilisation du CDI pour l'estérification est en plus de sa disponibilité commerciale, de limiter la production de coproduits. De surcroît, les sous-produits générés lors du couplage sont non toxiques et réutilisables (Hussain *et al.*, 2004 ; Verma *et al.*, 2012).

### 6.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge des écorces EclipoSH

L'analyse du spectre infrarouge (Figure 89) des écorces modifiées par l'acide lipoïque permet d'observer une augmentation de la bande située à 1738 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de



l'élongation des liaisons C=O. Cette augmentation due à la formation de fonctions ester permet de confirmer la fixation de l'acide lipoïque sur les écorces.

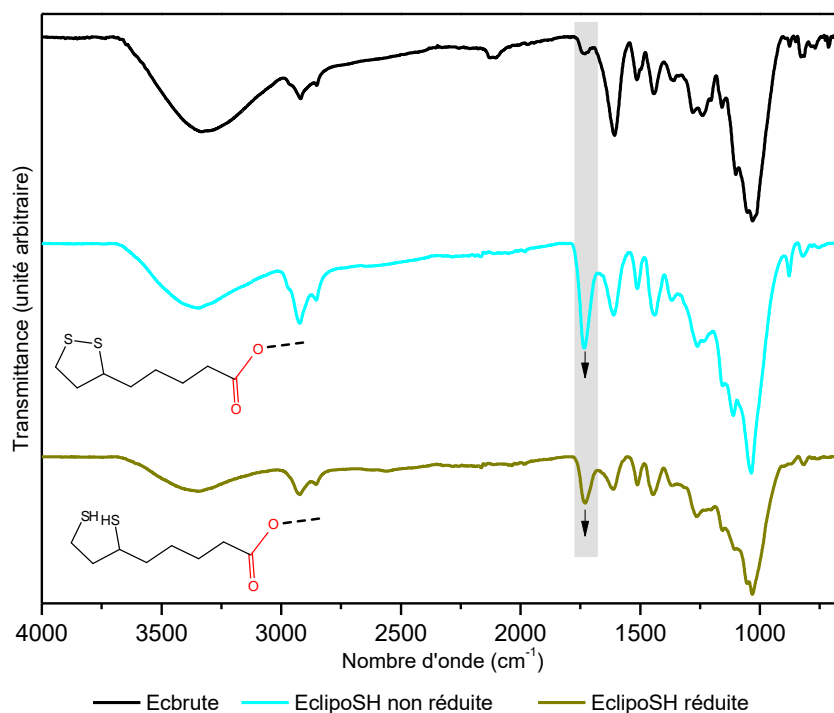


Figure 89 : Spectres infrarouges des écorces Ecb brute et EclipoSH avant et après réduction par  $\text{NaBH}_4$ . Le cadre gris met en évidence la bande située à  $1738 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'élongation des liaisons C=O.

### 6.2.2. Analyse élémentaire des écorces EclipoSH

L'analyse élémentaire des écorces EclipoSH (0) indique, pour ces écorces, une teneur en soufre de 11,02 % avant réduction et de 7,56 % après réduction. Ce résultat permet de confirmer le greffage de l'acide lipoïque puisque l'analyse des écorces Ecb brute a montré l'absence de soufre dans sa composition. Elle montre également que l'utilisation du borohydrure de sodium, comme agent réducteur, implique une perte de près de 32 % de la quantité de soufre. En effet, le rapport de la proportion d'atomes de soufre sur celle des atomes de carbone passe de 0,22 pour les écorces non réduites à 0,15 pour celles ayant subies l'étape de réduction par  $\text{NaBH}_4$ . La concentration en acides lipoïques greffés sur les écorces passe ainsi de  $1,72 \text{ mmol g}^{-1}$  à  $1,18 \text{ mmol g}^{-1}$ . Cette diminution peut être attribuée à la dégradation d'une partie des fonctions ester contenu dans le matériau lors de la réduction des ponts disulfures.



### 6.3. Dosage des groupements thiol des écorces

Afin de comparer l'efficacité des trois méthodes, un dosage des fonctions thiols a été effectué sur les écorces EcPEISH1, EcPEISH2 et EclipoSH en utilisant le protocole décrit par Yang *et al.*, (2014) adapté pour les écorces. Le réactif d'Ellman ou acide 5,5'-dithiobis-(2-nitrobenzoïque) (DTNB) est réduit par les groupements –SH de l'échantillon à doser pour donner une mole d'acide 2-nitro-5-mercaptobenzoïque par mole de –SH réduite (Sedlak et Lindsay, 1968).

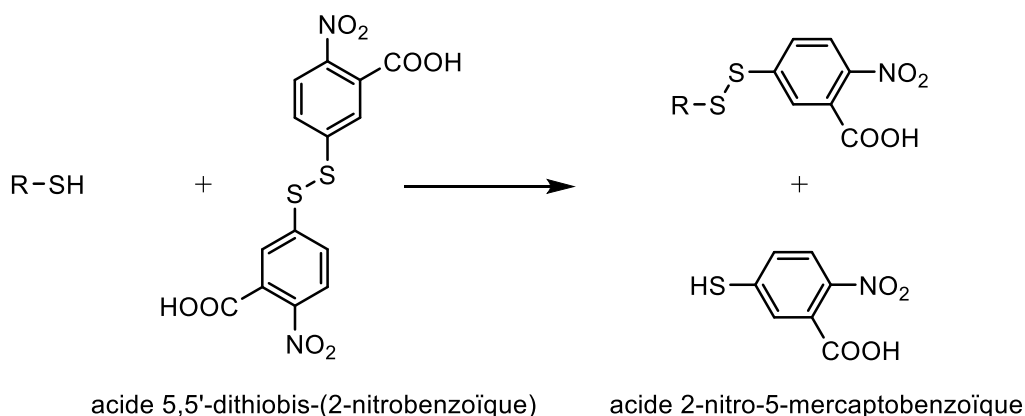


Figure 90 : Réaction de l'acide 5,5'-dithiobis-(2-nitrobenzoïque) avec les groupements thiol.

L'acide 2-nitro-mercaptobenzoïque à pH = 7,7 a une couleur jaune intense en solution et peut être utilisé pour mesurer la concentration de groupement SH par lecture d'absorbance à 412 nm. De manière à déterminer la concentration en thiols des écorces préparées, une courbe d'étalonnage a été établie en utilisant la cystéine comme molécule modèle. L'allure linéaire de la courbe et la valeur du coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,997$ ) montre la proportionnalité qui existe entre la concentration en cystéine, et donc en fonctions thiol, et l'absorbance de la solution. Le coefficient d'extinction déterminé est égal à celui décrit dans la littérature (Yang *et al.*, 2014).



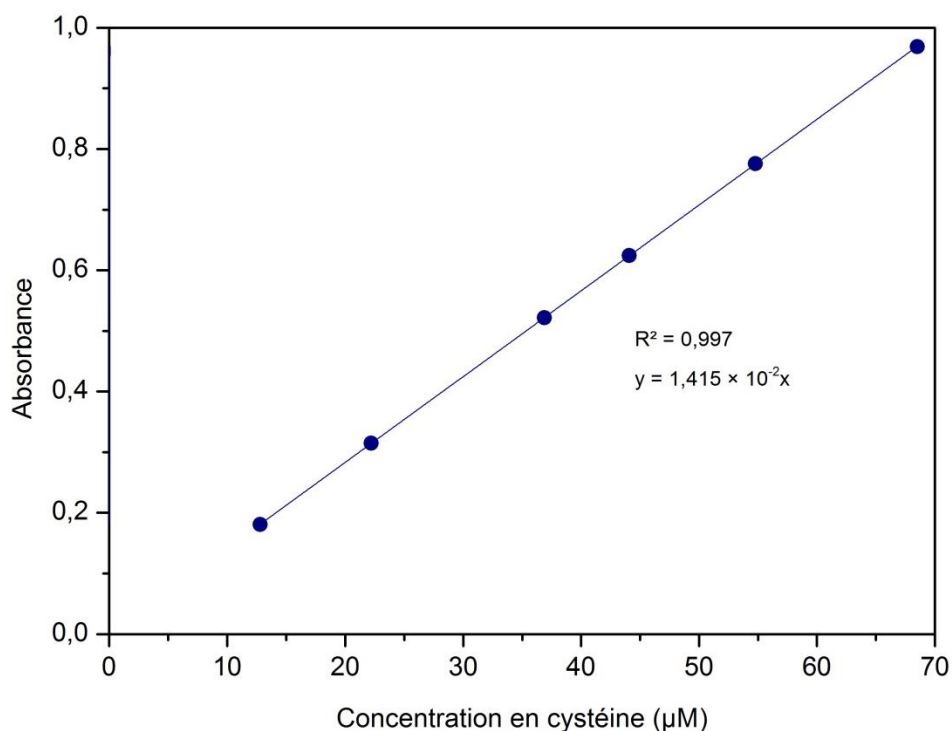


Figure 91 : Régression linéaire de l'étalonnage obtenu lors du dosage des groupements thiol de la cystéine par le DTNB.

Le dosage des fonctions thiol des écorces (Tableau 24) indique, qu'après modification, les écorces fonctionnalisées contiennent des fonctions SH libres. Même si l'analyse élémentaire a montré que les écorces EcPEISH1 contiennent plus de soufre que les écorces EcPEISH2, ces dernières possèdent environ dix fois plus de fonctions thiol libre. L'hypothèse retenue est qu'il y a la formation d'un nombre important de ponts disulfures dans le matériau EcPEISH1. Confirmant les résultats obtenus par analyse élémentaire (0), la modification présentant le meilleur résultat est celle mettant en jeu l'acide lipoïque, puisqu'elle permet une introduction de fonctions thiol libres sur l'écorce de plus de deux fois supérieures à la meilleure voie de synthèse utilisant la NAHT.

Tableau 24 : Teneur en fonction thiol des écorces EcPEISH1, EcPEISH2 et EclipoSH.

Écorce	Teneur en fonction thiol ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
EcPEISH1	$12,70 \pm 1,65$
EcPEISH2	$200,57 \pm 13,81$
EclipoSH	$456,80 \pm 32,61$



## 7. Test des écorces modifiées pour la biosorption de l'arsenic

Après avoir préparé et caractérisé les écorces destinées à la biosorption de l'arsenic (Ecbétaïne, EcPEICH<sub>3</sub>, EcPEISH<sub>1</sub>, EcPEISH<sub>2</sub>, et EclipoSH), leur capacité d'adsorption vis-à-vis de l'arsenic a été étudiée. Comme pour les tests menés précédemment, 100 mg d'écorce ont été immergés dans des solutions d'arsenic de concentrations comprises entre 0 et 700 mg L<sup>-1</sup>. Avant agitation, le pH de cette solution a été fixé avec une solution aqueuse d'acide nitrique ou de soude selon le cas. Après 2 h d'agitation, les solutions ont été filtrées puis analysées par spectrométrie d'absorption atomique afin de doser l'arsenic restant en solution.

### 7.1. Test des écorces EcPEICH<sub>3</sub> et Ecbétaïne

Les écorces modifiées dans le but de faire apparaître des charges positives à leur surface ont été utilisées pour l'adsorption de l'As(V) dans une solution dont le pH a été préalablement fixé à 7. Cette valeur a été choisie car rencontrée dans les eaux de surface et parce que, dans ce cas, les espèces d'As(V) majoritaires rencontrées en solution sont les formes mono et bichargées (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> et HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) impliquant alors une biosorption majoritairement due à un mécanisme d'échange d'ions. L'efficacité de ces écorces a été comparée à celle des écorces Ecbrute, EcPEI et EcNaIO<sub>4</sub>.

Les valeurs de capacités d'adsorption maximales et d'affinité des écorces obtenues avec l'utilisation du modèle de Langmuir sont reportées dans le Tableau 25 et les isothermes d'adsorption correspondantes sont tracées sur la Figure 92.

Tableau 25 : Capacités d'adsorption maximales et affinités des écorces Ecbrute, EcNaIO<sub>4</sub>, EcPEI, Ecbétaïne et EcPEICH<sub>3</sub> vis-à-vis de l'As(V) selon le modèle de Langmuir.

Écorce	q <sub>max</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	b (L mmol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ecbrute	0,66	0,14	0,98
EcNaIO <sub>4</sub>	0,23	0,86	0,99
EcPEI	0,61	1,06	0,95
Ecbétaïne	0,63	0,38	0,99
EcPEICH <sub>3</sub>	0,34	1,00	0,97





L'oxydation *periodique* de l'écorce a pour effet de diviser la capacité d'adsorption maximale de l'écorce par un facteur proche de 3. Cette diminution peut être expliquée par la dégradation de plusieurs fonctions chimiques impliquées dans la biosorption de l'arsenic sous l'action du periodate du sodium sur l'écorce brute. Comme le montre le rendement massique de la réaction (53 %), la structure de l'écorce est très altérée au cours de l'oxydation. Le greffage de la PEI sur les écorces oxydées permet d'augmenter la capacité d'adsorption et d'obtenir une valeur légèrement supérieure à celle observée pour les écorces brutes. Ce résultat démontre que les fonctions amines ont une affinité particulière vis-à-vis de l'As(V). Après méthylation des fonctions amines de l'écorce EcPEI (EcPEICH<sub>3</sub>), une diminution de la capacité d'adsorption de l'écorce est à nouveau observée. Celle-ci n'était pas attendue. L'hypothèse émise est que ce résultat pourrait être dû, comme l'a confirmé l'analyse élémentaire de l'écorce EcPEICH<sub>3</sub>, à la méthylation partielle des fonctions amines de l'écorce. Ceci a pour effet d'empêcher la formation de fonctions ammonium et donc de charges positives à la surface de l'écorce, mais également de rendre peut-être l'approche de l'As(V) vers les fonctions amine plus difficile. En effet, comme une partie des atomes d'hydrogène de ces fonctions sont remplacés par des groupements méthyle plus volumineux, elles sont plus encombrées et donc moins disponibles. L'introduction de groupements ammonium quaternaire ne permet pas d'augmenter la capacité maximale d'adsorption de l'écorce vis-à-vis de l'As(V). En effet, malgré une augmentation de l'affinité de l'écorce après le greffage de la bétaine, la valeur de  $q_{max}$  qui lui est associée ne varie pas significativement par rapport à celle de l'écorce Ecbrute. Pour s'adsorber sur les fonctions ammonium quaternaire de l'écorce Ecbétaine, les ions arséniate doivent s'échanger avec les contre-ions de ces fonctions, les ions chlorure. Cette étude tend à indiquer que cet échange n'est pas optimal, et donc, que dans les conditions utilisées, les fonctions ammonium ont plus d'affinité pour les ions chlorure. L'écorce Ecbrute reste donc, dans ces conditions



expérimentales (pH, température, etc.), le meilleur candidat pour la biosorption de l'As(V).

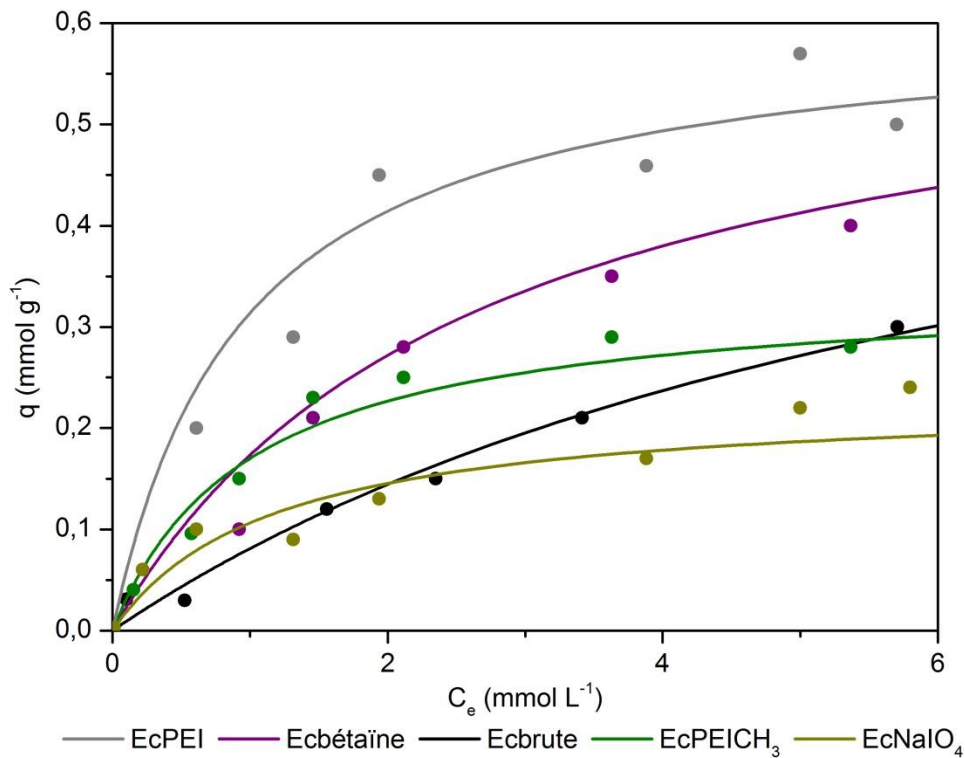


Figure 92 : Isothermes d'adsorption de l'As(V) par les écorces Ecrute, Ecbétaïne et EcPEICH<sub>3</sub>. Conditions opératoires : T= 25 °C ; 100 mg d'écorce ; V = 50 mL ; pH = 7 ; temps de contact = 2 h ; [As(V)] = 0-700 mg L<sup>-1</sup>.

## 7.2. Test des écorces EcPEISH1, EcPEISH2 et EclipoSH

Les écorces dont la modification a pour but d'introduire des fonctions thiol libres à leur surface ont été utilisées pour l'adsorption de l'As(III) dans une solution dont le pH a été préalablement fixé à 5. Cette valeur a été choisie car rencontrée dans les eaux de surface et permettant de s'assurer qu'une large majorité des espèces arséniées en solution sont sous forme neutre (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>). En effet, sous cette forme, l'arsenic ne peut interagir avec le biosorbant que par des mécanismes de complexation comme décrits dans la littérature avec par exemple les fonctions thiol libres de la matière organique (Catrouillet *et al.*, 2015 ; Hoffmann *et al.*, 2012).



Les valeurs de capacités d'adsorption maximales et d'affinité des écorces obtenues avec l'utilisation du modèle de Langmuir sont reportées dans le Tableau 26 et les isothermes d'adsorption correspondantes sont tracées sur la Figure 93.

Tableau 26 : Capacités d'adsorption maximales et affinités des écorces Ecbrute, EcPEISH1, EcPEISH2 et EclipoSH vis-à-vis de l'As(III) selon le modèle de Langmuir.

Écorce	$q_{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	b (L mmol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Ecbrute	0,12	4,70	0,97
EcPEISH1	0,30	1,11	0,98
EcPEISH2	0,44	0,60	0,97
EclipoSH	0,85	0,77	0,98

Les résultats obtenus permettent de noter une nette amélioration de la capacité d'adsorption de l'As(III) suite à l'introduction de fonction thiol, et ce pour les trois types d'écorces modifiées. Cette augmentation, corrélée avec l'augmentation du nombre de fonctions thiol à la surface de l'écorce, atteint son maximum avec l'écorce EclipoSH dont la teneur en thiols libres est la plus grande. L'affinité est cependant très altérée, comme en témoigne la diminution des valeurs prises par la variable b, ce qui indique que l'adsorption pour de faibles concentrations en As (III) devra plutôt être mise en œuvre avec l'écorce Ecbrute. À l'inverse, pour de fortes concentrations, c'est-à-dire lorsque l'adsorption est favorisée et qu'une forte quantité d'arsenic est à adsorber, l'utilisation de l'écorce EclipoSH peut s'avérer intéressante, car elle nécessite moins d'écorce pour une grande quantité d'arsenic éliminé.

Enfin, des coefficients de corrélation supérieurs à 0,95 soulignent, en les validant, la bonne répétabilité des résultats expérimentaux.



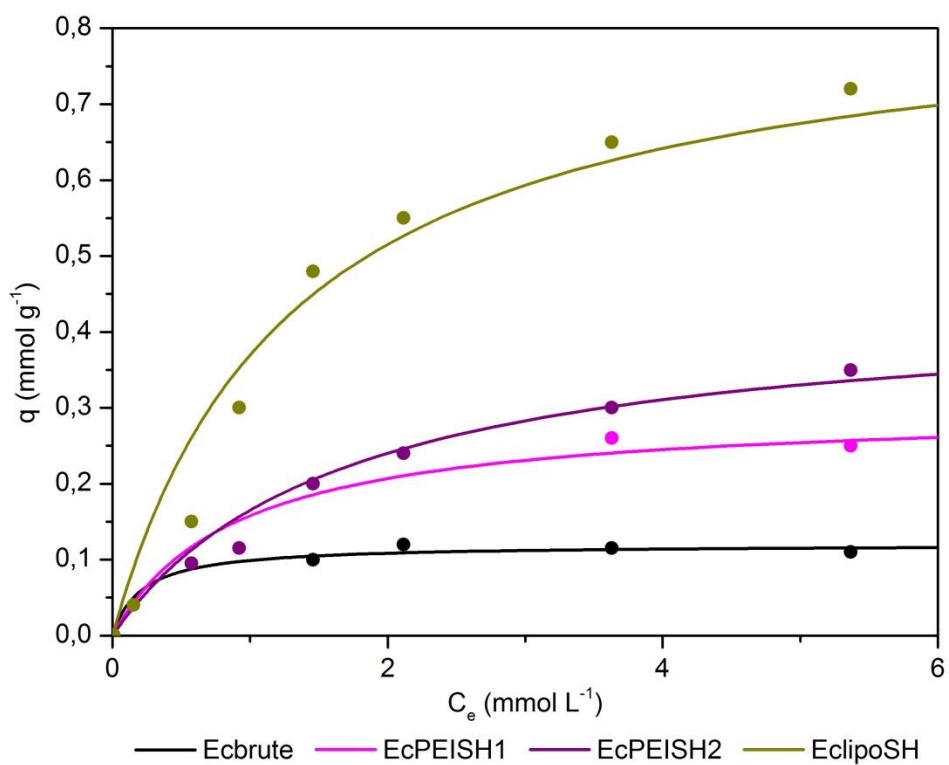


Figure 93 : Isothermes d'adsorption de l'As(III) par les écorces Ecrute, EcPEISH1, EcPEISH2 et EclipoSH. Conditions opératoires :  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; 100 mg d'écorce ;  $V = 50\text{ mL}$  ;  $\text{pH} = 5$  ; temps de contact = 2 h ;  $[\text{As(III)}] = 0\text{-}700\text{ mg L}^{-1}$  .





# Partie III : Conclusion et perspectives

---





Étudiée à la fois sous les aspects biologique et chimique, l'utilisation du sapin de Douglas pour la dépollution en ET des eaux et des sols a fait, au LCSN, l'objet de nombreux travaux antérieurs à celui-ci (Astier, 2010 ; Bonet, 2016 ; Jauberty, 2011 ; Martin-Dupont, 2003). Les capacités de biosorption de l'écorce de Douglas ont ainsi été étudiées pour une large variété d'ET tels que le cuivre, le plomb, le cadmium, l'uranium et le radium. L'objectif de ce travail de thèse a été, dans un premier temps, d'élargir les connaissances disponibles sur la biosorption des ET par les écorces en y intégrant les résultats obtenus lors de l'étude de deux nouveaux éléments : l'arsenic et le césium. À cette occasion, l'écorce a fait l'objet de modifications chimiques spécifiques à chacun de ces deux éléments de façon à augmenter sa capacité d'adsorption et/ou l'affinité. Enfin, dans le cas du césium, et dans la perspective de l'industrialisation du procédé, les résultats issus d'expérimentations en flux continu ont permis d'enrichir les bases de données du logiciel de simulation OPTIPUR, nous permettant d'optimiser le fonctionnement du dispositif chromatographique.

Le bilan et les perspectives de ce travail sont présentés selon deux volets portant chacun sur les travaux d'un des éléments considérés.

#### ❖ Adsorption du césium

À l'image des autres cations métalliques préalablement étudiés au LCSN, les écorces de sapin de Douglas possèdent une importante capacité à adsorber les ions césium en bains agités. En effet, l'application du modèle de Langmuir a montré que la capacité d'adsorption maximale des ions césium par les écorces brutes est de  $0,21 \text{ mmol g}^{-1}$ . Cette valeur est environ deux fois supérieure à celle du plomb ( $0,12 \text{ mmol g}^{-1}$ ), du cadmium ( $0,10 \text{ mmol g}^{-1}$ ), de l'uranium ( $0,13 \text{ mmol g}^{-1}$ ) et du radium ( $0,10 \text{ mmol g}^{-1}$ ). L'affinité du biosorbant pour cet élément est également importante puisqu'elle est aussi supérieure à celles déterminées pour les autres ET étudiés. Le césium est donc un élément s'adsorbant en quantité importante sur l'écorce de sapin de Douglas et ce, même lorsqu'il est peu concentré en solution.

Ce résultat encourageant a justifié d'une part, l'utilisation de ce biosorbant pour la dépollution des eaux contaminées et a motivé, d'autre part, le développement de plusieurs stratégies de





modifications chimiques dans la perspective d'améliorer les performances (capacité d'adsorption et affinité).

Dans un premier temps, l'écorce a été oxydée afin de faire apparaître des fonctions acide carboxylique qui pourraient interagir avec les ions césium suivant un mécanisme d'échange d'ions. L'oxydation par le réactif TEMPO a permis de multiplier par un facteur proche de 5 la capacité d'adsorption des écorces. Parallèlement à cette oxydation, les écorces ont été imprégnées par l'hexacyanoferrate de nickel qui est un solide cristallin possédant la propriété de piéger sélectivement les ions césium. Cette imprégnation a entraîné une augmentation de la capacité d'adsorption des écorces par un facteur proche de 2,5.

Ces deux modifications étant de nature différente, il a été envisagé de les combiner. L'oxydation de l'écorce suivie de son imprégnation par l'hexacyanoferrate(III) de nickel(II) a ainsi permis de multiplier par un facteur de près de 7,5 sa capacité d'adsorption pour le césium tout en n'affectant que très légèrement son affinité. Ces nouvelles propriétés de biosorption se sont révélées stables sur une large gamme de pH et le nouveau matériau n'a pas démontré de rejets toxiques au-delà des normes réglementaires.

Parallèlement à cette recherche d'amélioration de la capacité d'adsorption de l'écorce, des expériences plus appliquées, visant à explorer la possibilité de transposer la technique à l'échelle industrielle ont été menées. L'écorce brute a ainsi été utilisée sur un flux continu de solution contaminée en césium et les interactions liées à la présence d'un ion compétiteur, le sodium, ont été étudiées. Celles-ci ont permis de mettre en évidence que l'écorce de sapin de Douglas a une affinité supérieure pour les ions césium que pour les ions sodium, attestant ainsi que la présence de ces derniers, notamment en condition naturelle, ne représente pas un frein à l'utilisation de l'écorce de sapin de Douglas pour l'adsorption du césium. Enfin, avec pour objectif de simuler des expériences à plus grande échelle, les résultats collectés lors de ces expériences en flux continu ont été intégrés à la base de données du logiciel OPTIPUR.



Sur le plan des perspectives à donner à ce travail à propos du césium, deux voies sont à explorer. La première est celle du contrôle de l'adsorption du césium sur les écorces en solution proche des conditions naturelles, c'est-à-dire en solution contenant un ou plusieurs ions majeurs (potassium, calcium, magnésium, etc.) habituellement rencontrés *in situ*. Les conséquences de la présence de la matière organique doivent également être vérifiées afin de justifier ou non d'un besoin de prétraitement de l'eau avant l'étape de biosorption. Le deuxième axe de travail à envisager est celui de la mise en application de l'écorce EcNIHCF/TEMPO en condition de flux continu. Plus performante que l'écorce Ecbrute en bain agité, ce gain doit être également vérifié en colonne à partir de solutions reconstituées, tout comme d'eaux naturelles.

#### ❖ Adsorption de l'arsenic

Les précédentes études du laboratoire sur l'utilisation du sapin de Douglas comme biosorbant des ET n'avaient, jusqu'alors, jamais été menés avec un élément chargé négativement en solution. Dans ce contexte, la biosorption de l'arsenic par les écorces représentait donc un nouveau défi.

L'étude en bain agité menée sur l'As(III) et l'As(V) a montré que les écorces brutes possèdent une plus grande capacité d'absorption vis-à-vis de l'As(V) que de l'As(III). De plus, lors de l'augmentation de la valeur de pH de la solution - et donc de la charge négative moyenne portée par les espèces arséniées dissoutes - la capacité d'adsorption de l'écorce brute augmente avant de se stabiliser pour l'As (III), et croît avant de diminuer fortement pour l'As(V). Cette diminution est due à une forte dégradation du biosorbant à des pH fortement basiques. Cette variation du comportement de l'arsenic en fonction du pH utilisé suppose que l'arsenic s'adsorbe sur l'écorce brute suivant un mécanisme d'échange d'ions.

Malgré des résultats encourageant du point de vue de la capacité d'adsorption des écorces, l'affinité de celles-ci pour l'arsenic est restée faible et ce, quelles que soient les valeurs de pH de la solution, démontrant ainsi, entre cations et anions, une réelle différence de comportement vis-à-vis du biosorbant.



Afin d'augmenter la capacité d'absorption et l'affinité des écorces aux pH rencontrés dans les eaux naturelles, différentes modifications chimiques ont été envisagées. Pour la biosorption de l'As(V), des groupements ammonium ont été introduits dans la structure du biosorbant. Pour ce faire, la polyéthylèneimine a été fixée suivant une réaction d'amination réductrice sur les écorces dialdéhydes issues de l'oxydation périodique de l'écorce brute. Puis les amines restantes de la PEI ont été méthylées. En parallèle, le chlorohydrate de bétaïne a été greffé sur les écorces brutes par une réaction d'estérification. De façon à faire apparaître des fonctions thiol sur l'écorce pour l'adsorption de l'As(III), la *N*-acétyl-DL-homocystéine thiolactone a été ouverte par les amines primaires restantes de l'écorce fonctionnalisée par la PEI, et le produit, issu du couplage de la thiolactone sur la PEI, a été greffé sur l'écorce dialdéhyde suivant une réaction d'amination réductrice. De plus, les écorces brutes ont été fonctionnalisées *via* une réaction d'estérification par l'acide lipoïque et les ponts disulfures de cet acide ont été ouverts. La structure des différents matériaux préparés a été confirmée par spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire ainsi que par le dosage des fonctions amine primaire et thiol par spectroscopie UV-visible. Aucune des modifications n'a permis d'augmenter significativement la capacité d'adsorption des écorces pour l'As(V). À l'inverse, l'ensemble des méthodes utilisées pour introduire des fonctions thiol ont montré des résultats intéressants. En effet, elles ont toutes permis d'augmenter la capacité d'adsorption des écorces vis-à-vis de l'As(III). Le meilleur résultat a été obtenu avec l'acide lipoïque. Malgré une faible affinité, le biosorbant obtenu présente des propriétés de sorption 7 fois supérieures à celles des écorces brutes.

Plusieurs voies peuvent être explorées pour l'amélioration de la biosorption des écorces vis-à-vis de l'arsenic. Dans un premier temps, la stratégie utilisée dans ce travail consistait à oxyder les écorces avant le greffage de la PEI. Cependant, comme il a été montré, l'oxydation a pour effet de dégrader la capacité d'adsorption des écorces pour l'As(V). Le greffage de la PEI sur l'écorce Ecb brute, sans oxydation préalable, pourrait éviter ce phénomène et permettre de conserver les sites d'adsorption originaux de l'écorce vis-à-vis



de l'As(V). Dans un second temps, la méthylation des groupements amine primaire de l'écorce EcPEI pourrait être améliorée. En effet, les paramètres réactionnels utilisés ici ne semblent pas permettre une méthylation complète et donc l'apparition de charges positives sur l'écorce. Il pourrait être également intéressant de tester les écorces thiolées pour la biosorption de l'As(V). En effet, comme il a été expliqué dans l'état de l'art, certains auteurs ont démontré que les fonctions thiol peuvent complexer l'As(V). Enfin, l'impact du pH sur l'adsorption de l'arsenic tout comme l'utilisation des écorces modifiées en flux continu devront être étudiés afin d'optimiser le procédé.

Pour conclure, cette conjugaison d'approches industrielles et académiques inhérentes au cadre de la thèse, a permis de préciser nos connaissances en matière de modélisation du phénomène de biosorption tout comme de modification chimique d'une agro-ressource forestière dans la perspective d'en améliorer les propriétés biosorbantes en ET. Obtenus dans le cadre du Laboratoire Commun de Recherche sur la Résorption des Radionucléides (LC3R) entre la société Pe@rl et le LCSN, les résultats issus de ce travail de Thèse renforcent la dynamique de *Recherche et Développement* du Laboratoire lui permettant de s'inscrire pleinement dans une démarche d'innovation. Outre qu'un tel cadre partenarial est propice au transfert des résultats dans la perspective de leur exploitation économique par l'entreprise, il permet d'envisager l'exploration de nouvelles voies de valorisation du procédé de biosorption guidée par les usages et le marché - c'est notamment le cas pour les polluants organiques tels que les produits phytosanitaires très largement déversés dans l'environnement.





## **Partie IV : Matériels et méthodes**

---





## 1. Matériels

### 1.1. Les écorces

Le lot d'écorces utilisées pour ce travail a été fourni par l'entreprise Pe@rl. Il s'agit d'écorce de Douglas (*Pseudotsuga menziesii*). Cette essence a été sélectionnée à cause de son importante exploitation en région Limousin.

À leur arrivée au laboratoire, les écorces broyées et séchées par Pe@rl sont tamisées afin de ne récupérer que les particules inférieures à 200 µm. Cette granulométrie sera utilisée pour l'ensemble des adsorptions en bain agité ainsi qu'une partie des expériences en colonne.

Le produit Biosorb, fourni par la société Pe@rl, est fabriqué à partir d'écorces de pin maritime piégées dans des fibres de lin non tissées.

### 1.2. Réactifs et solvants

Réactif	Pureté	Fournisseur
Acétone	99,8 %	Carlos Erba
Acétylène	alphagaz	Air Liquide
Acide 5,5'-dithiobis-2-nitrobenzoïque	98 %	Sigma
Acide acétique	99 %	Alfa Aesar
Acide chlorhydrique	36 %	Alfa Aesar
Acide nitrique	68 % Normapur	VWR
Acide (DL)- $\alpha$ -lipoïque	99 %	TCI
Acide sulfurique	96 %	Carlos Erba
Argon	alphagaz	Air Liquide
Arsénate de sodium heptahydraté	> 98 %	Fisher
Arsénite de sodium	> 98 %	Fisher
Borohydrure de sodium	99 %	Sigma-Aldrich
Bromure de sodium	99 %	Sigma-Aldrich
Bromure de potassium	99 %	Sigma-Aldrich
Butan-1-ol	99 %	Alfa Aesar
Carbonate de sodium	99,5 %	Sigma-Aldrich
1,1'-Carbonyldiimidazole	97 %	TCI
Chloroforme	99 %	Carlo Erba
Chlorhydrate de bétaine	99 %	Acros
Chlorure de nickel hexahydraté	98 %	Sigma-Aldrich
Cyanoborohydrure de sodium	95 %	Sigma-Aldrich
5-(4-Diméthylaminobenzylidène)rhodanine	99 %	Acros





<b>4-Diméthylaminopyridine</b>	99 %	Acros
<b>N,N-Diméthylformamide</b>	99 %	Acros
<b>Diméthylsulfoxyde anhydre</b>	Extra pure	Acros
<b>Eau oxygénée</b>	30 %	Fisher
<b>Eau ultra pure</b>	18 MΩ.cm	Milli-Q plus
<b>Étalon arsenic 1000 mg L<sup>-1</sup></b>	99,999 %	VWR
<b>Étalon césium 1000 mg L<sup>-1</sup></b>	99,999 %	VWR
<b>Étalon fer 1000 mg L<sup>-1</sup></b>	99,999 %	Perkin Elmer
<b>Étalon nickel 1000 mg L<sup>-1</sup></b>	99,999 %	Perkin Elmer
<b>Éthanol</b>	96 %	VWR
<b>Éther diéthylique</b>	98 %	Alfa Aesar
<b>Éthylène glycol</b>	99 %	Alfa Aesar
<b>Hexacyanoferrate (III) de potassium trihydraté</b>	98 %	Alfa Aesar
<b>Hexylamine</b>	99 %	Sigma-Aldrich
<b>Hydroxyde de sodium</b>	98,5 %	Acros
<b>Iodométhane</b>	99 %	Sigma-Aldrich
<b>L-Cystéine</b>	97 %	Sigma-Aldrich
<b>N-Acétyle-DL-homocysteine thiolactone</b>	99 %	Sigma-Aldrich
<b>N-Hydroxysuccinimide</b>	98 %	Acros
<b>Ninhydrine</b>	98 %	Prolabo
<b>Nitrate d'ammonium</b>	95 %	Alfa Aesar
<b>Nitrate d'ammonium et de cérium (IV)</b>	98,5 %	Alfa Aesar
<b>Nitrate d'argent</b>	99 %	Sigma
<b>Nitrate de césium</b>	99,8 %	Alfa Aesar
<b>Nitrate de sodium</b>	99,8 %	Alfa Aesar
<b>N,N'-Diisopropylcarbodiimide</b>	99 %	Acros
<b>N,N'-Diisopropyléthylamine</b>	99 %	Sigma-Aldrich
<b>Oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine</b>	99 %	Sigma-Aldrich
<b>Palladium 10 g L<sup>-1</sup> (modificateur de matrice)</b>	TraceCERT®	Fluka
<b>Periodate de sodium</b>	98 %	Alfa Aesar
<b>Phosphate de potassium dibasique</b>	99 %	Sigma-Aldrich
<b>Phosphate de potassium monobasique</b>	99 %	Sigma-Aldrich
<b>Polyéthylèneimine 600</b>	99 %	Alfa Aesar
<b>Propan-1-ol</b>	99 %	Alfa Aesar
<b>Sulfate de fer(II) heptahydraté</b>	99 %	Sigma-Aldrich
<b>Sulfate de magnésium</b>	97 %	Sigma-Aldrich

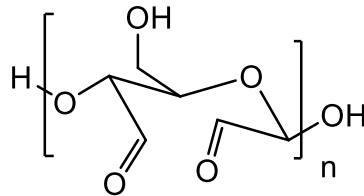
## 2. Modifications chimique des écorces

L'ensemble des étapes de lyophilisation ont été réalisées, après congélation des matériaux, en utilisant un lyophilisateur Lyovac GTE-E (GEA Lyophil GmbH).



## 2.1. Modifications pour la biosorption de l'arsenic

### 2.1.1. Préparation des écorces $\text{EcNaIO}_4$

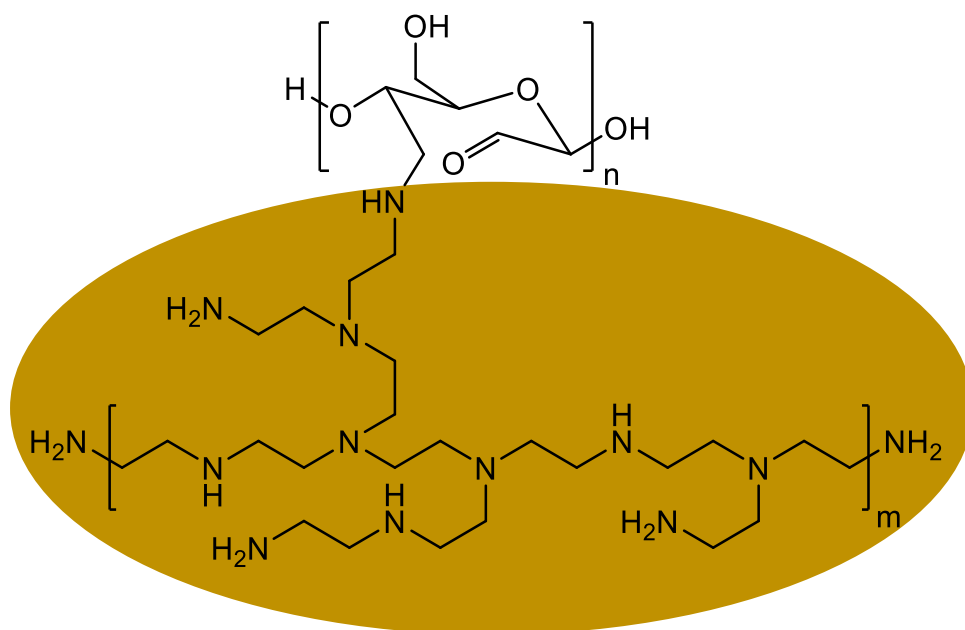


$\text{EcNaIO}_4$

L'oxydation des écorces par le *periodate* de sodium a été effectuée selon le protocole décrit par (Astier, 2010). Dans un erlenmeyer de 5 L, 100,74 g de *periodate* de sodium (0,47 mol) sont dissous dans 3 L d'eau ultra-pure. À cette solution sont additionnés 36 g d'écorces de Douglas et 300 mL de propan-1-ol sont ajoutés afin de piéger les radicaux libres. Le milieu réactionnel est maintenu à l'obscurité pour limiter la dégradation du *periodate*, sous agitation magnétique, pendant 7 jours à température ambiante. La réaction est arrêtée par ajout de 300 mL d'éthylène glycol. Les écorces oxydées sont ensuite filtrées, lavées avec de l'eau ultra-pure jusqu'à neutralisation du pH et lyophilisées. Les écorces  $\text{EcNaIO}_4$  sont obtenues avec un rendement massique de 50 %.



### 2.1.2. Préparation des écorces EcPEI

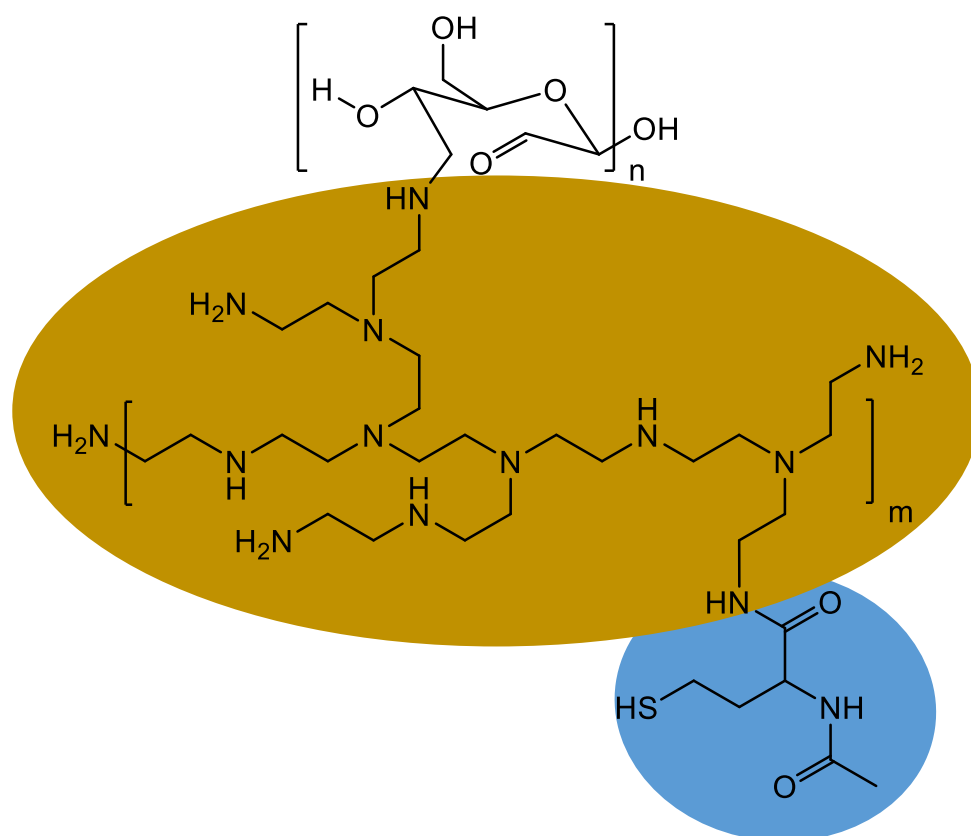


**EcPEI**

La préparation des écorces EcPEI est effectuée selon le protocole décrit par (Astier, 2010). Dans un erlenmeyer de 5 L, 4,50 g d'écorce EcNaIO<sub>4</sub>, possédant 9 mmol g<sup>-1</sup> de fonction aldéhyde (40,50 mmol de CHO, 1 éq.), sont mis en suspension dans 2 L d'une solution aqueuse contenant 24,30 g de polyéthylèneimine-600 branchée (40,50 mmol, 1 éq.) et 2,55 g de cyanoborohydrure de sodium (40,58 mmol, 1 éq.). Le pH de la solution est fixé à 6,5 par ajout d'une solution aqueuse d'acide nitrique à 3% en masse afin de s'assurer de la sélectivité de l'ion cyanohydroborate vis-à-vis des imines. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à 25 °C pendant 5 jours. Les écorces sont filtrées, rincées abondamment avec de l'eau ultra-pure jusqu'à pH de l'eau et lyophilisées. Les écorces EcPEI sont obtenues avec un rendement massique de 66 %.



### 2.1.3. Préparation des écorces EcPEISH1



#### EcPEISH1

Dans 200 mL d'éthanol, 4 g d'EcPEI, possédant  $0,54 \text{ mmol g}^{-1}$  de  $\text{NH}_2$  libre (2,16 mmol de  $\text{NH}_2$ , 1 éq.), sont mis à agiter en présence de 103 mg de *N,N*-diisopropyléthylamine (0,80 mmol, 0,4 éq.) et de 1 g de *N*-acétyl-DL-homocystéine thiolactone (6,28 mmol, 3 éq.). La réaction est maintenue à 40 °C pendant 48 h sous agitation magnétique. Le milieu réactionnel est filtré sur un verre fritté de porosité 3, les écorces sont rincées abondamment à l'eau ultra-pure et lyophilisées. Les écorces EcPEISH1 sont obtenues avec un rendement massique de 92 %.

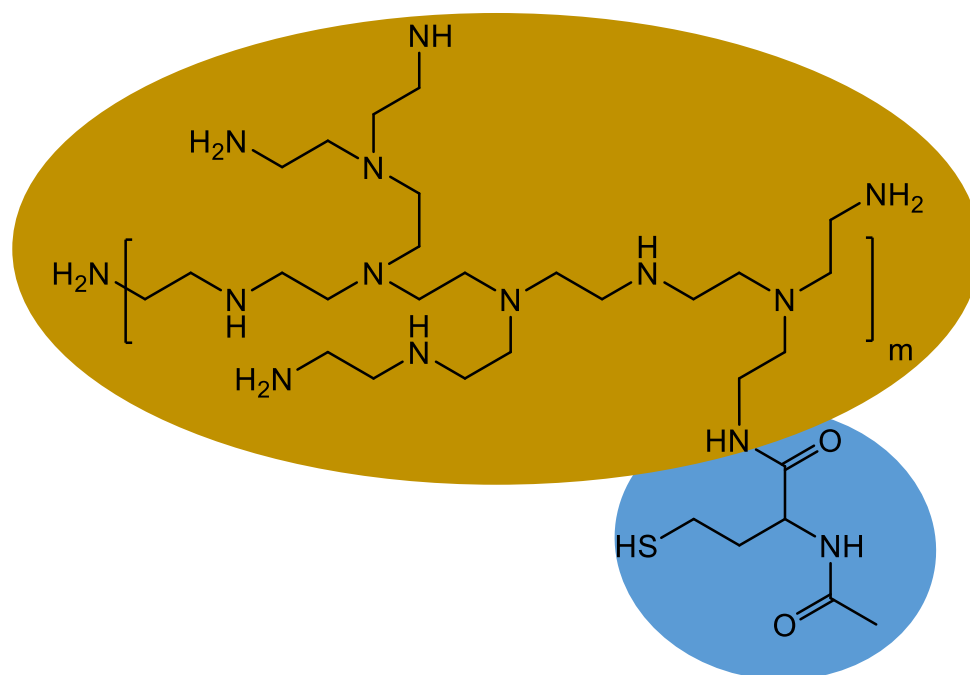




pendant 10 min sous atmosphère d'argon à 25 °C puis 5,58 g de borohydrure de sodium sont ajoutés par petites quantités (dégagement de H<sub>2</sub>). La réaction est maintenue pendant 1 h à 25 °C et le produit de la réaction est filtré sur verre fritté (porosité 3). Les écorces récupérées sont réduites une seconde fois suivant le même protocole. À la fin de la réaction, les écorces ont été filtrées sur verre fritté (porosité 3) et lavé à l'eau jusqu'à neutralisation, puis lavé deux fois avec une solution aqueuse d'acide acétique à 0,1 M et une dernière fois avec de l'eau ultrapure à nouveau jusqu'à ce que le pH du filtrat atteigne le pH de l'eau. Les écorces EcLipoSH sont obtenues avec un rendement massique de 98 %.

## 2.1.5. Préparation des écorces EcPEISH2

### a. Préparation du produit PEISH2



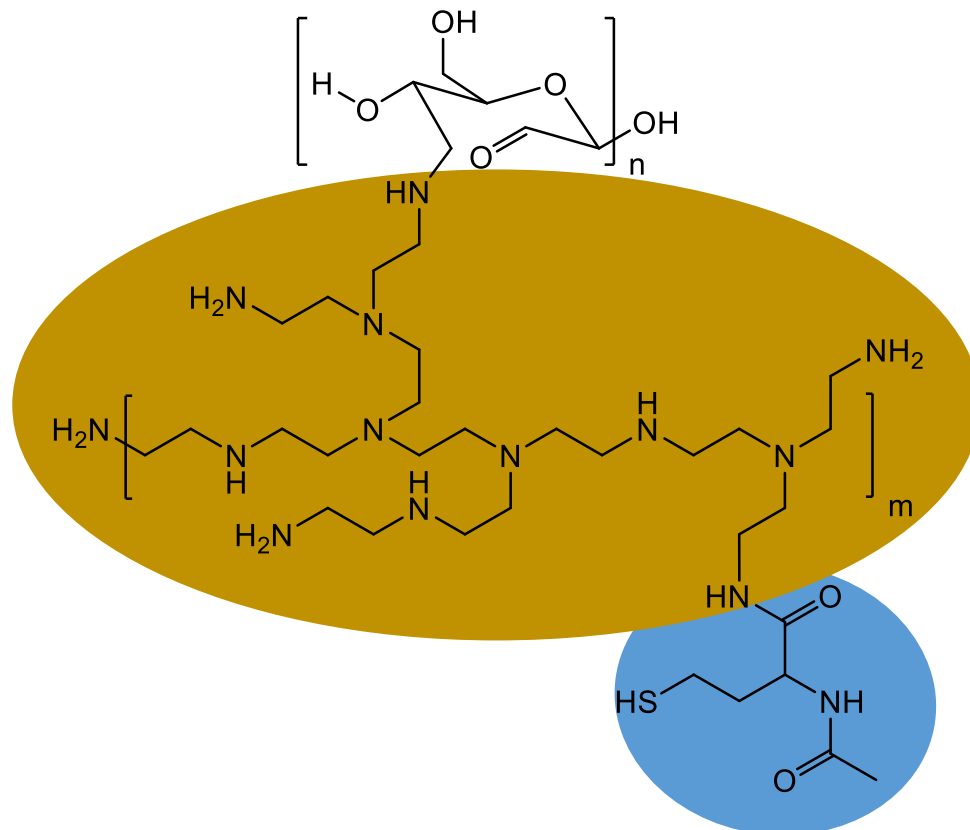
**PEISH2**

Dans un erlenmeyer de 2 L, 20 g de polyéthylèneimine 600 branchée possédant 7,43 mmol d'amines par gramme (148,60 mmol de NH<sub>2</sub> ; 2 éq.), 12,40 g de *N*-acétyl-DL-homocystéine thiolactone (77,89 mmol ; 1 éq.) sont solubilisés dans 1,8 L de chloroforme. Le mélange est maintenu sous agitation à 25 °C et la réaction est suivie par CCM en utilisant comme éluant un mélange CHCl<sub>3</sub>/EtOH (50/50, v/v). Après 15 h de réaction, le mélange obtenu est séché



sur sulfate de magnésium et le solvant est évaporé sous vide. Le produit de couplage PEISH2 est obtenu avec un rendement quantitatif.

### b. Greffage de PEISH2 sur l'écorce NaIO<sub>4</sub>

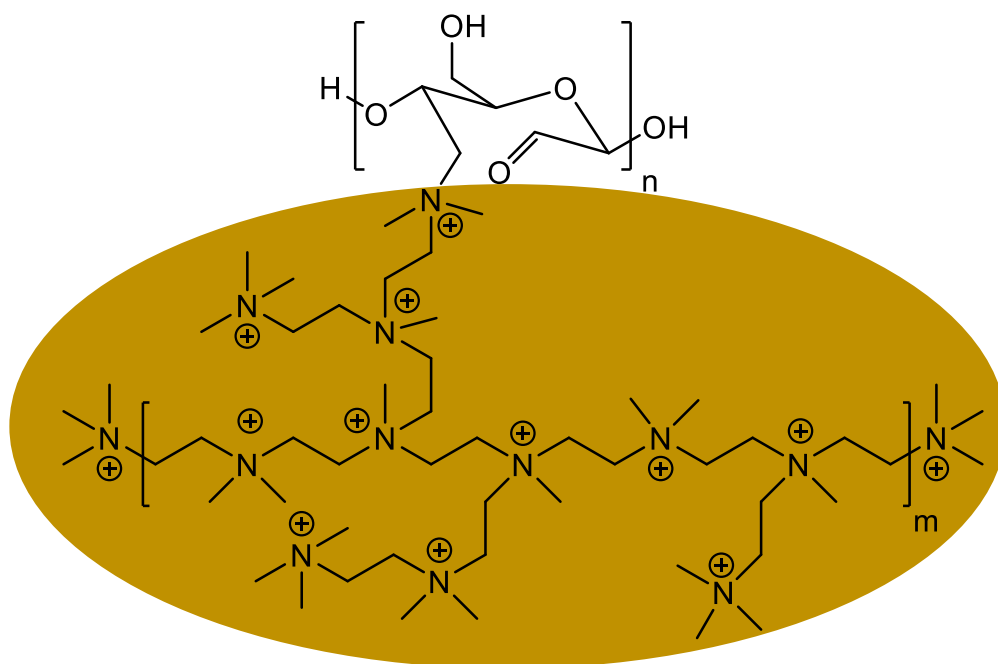


### EcPEISH2

Le greffage du produit PEISH2 sur les écorces EcNaIO<sub>4</sub> est réalisé par amination réductrice suivant le protocole décrit précédemment pour la préparation des écorces EcPEI. Ainsi, 6 g d'écorce dialdéhydes, possédant 5,6 mmol g<sup>-1</sup> de fonctions aldéhydes (33,6 mmol, 1 éq.), sont mises en suspension dans 2,6 L d'une solution aqueuse contenant 30 g du produit PEISH2 et 2,11 g de cyanoborohydrure de sodium (33,57 mmol). Le pH de la solution est fixé à 6,5 par ajout d'une solution aqueuse d'acide nitrique à 3 % en masse. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à 25 °C pendant 5 jours. Le produit final est filtré, rincé à l'eau jusqu'à pH de l'eau et lyophilisé. Les écorces EcPEISH2 sont obtenues avec un rendement massique de 97 %.



### 2.1.6. Préparation des écorces EcPEICH<sub>3</sub>



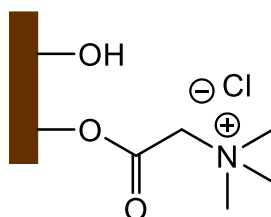
**EcPEICH<sub>3</sub>**

La méthylation des écorces EcPEI est effectuée en adaptant le protocole décrit par (Anirudhan *et al.*, 2012). Dans un ballon de 150 ml surmonté d'un réfrigérant à boules, 3 g d'écorces EcPEI, 23 mL d'iodométhane (0,37 mol) et 3,89 g de carbonate de sodium (0,037 mol) sont additionnés à 60 mL de *N,N*-diméthylformamide. Le mélange réactionnel est agité mécaniquement pendant 48 h à 25 °C. Les écorces méthylées obtenues sont filtrées et lavées successivement par du *N,N*-diméthylformamide, de l'éther diéthylique et de l'eau ultra-pure jusqu'à neutralisation du pH. La réaction de méthylation est réalisée une seconde fois sur les écorces récupérées afin d'assurer un taux de méthylation suffisant. Enfin, les écorces sont lyophilisées. Les écorces EcPEICH<sub>3</sub> sont obtenues avec un rendement massique de 98 %.





### 2.1.7. Préparation des écorces Ecbétaïne



**Ecbétaïne**

La fonctionnalisation des écorces par la bétaine a été réalisée en adaptant le protocole décrit par (Auzély-Velty et Rinaudo, 2003). Dans un bicol de 100 mL et sous atmosphère d'argon, 1,89 g de chlorhydrate de bétaine (12,24 mmol, 1 éq.), 60 mL de diméthylsulfoxyde anhydre, 7,66 mL de *N,N'*-diisopropylcarbodiimide (48,92 mmol, 4 éq.), 1,50 g de 4-diméthylaminopyridine (12,28 mmol, 1 éq.) et 5,63 g de *N*-hydroxysuccinimide (48,92 mmol, 4 éq.) sont introduits successivement. Le mélange réactionnel est agité magnétiquement pendant 12 h à 25 °C. Ensuite, 5 g d'écorce brute sont additionnés au mélange et la suspension est chauffée sous agitation magnétique à 40°C pendant 24 h sous atmosphère inerte. À la fin de la réaction, les écorces sont filtrées sur verre fritté (porosité 3), lavées à l'eau puis à l'éthanol et séchées au lyophilisateur. Les écorces Ecbétaïne sont obtenues avec un rendement massique de 139 %.

## 2.2. Modifications pour la biosorption du césium

### 2.2.1. Préparation des écorces Ech<sup>+</sup>

Dans un ballon de 1 L surmonté d'un réfrigérant à boules, 50 g d'écorces brutes de sapin de Douglas sont mis en suspension dans 500 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,1 M. La suspension est maintenue à 50°C sous agitation magnétique pendant 2 h. Elle est ensuite filtrée sur verre fritté (porosité 3) puis les écorces sont rincées à l'eau ultrapure jusqu'à ce que le pH du filtrat atteigne le pH de l'eau. Les écorces Ech<sup>+</sup> ainsi obtenues sont lyophilisées. Le rendement massique de la réaction est de 96 %.



### **2.2.2. Préparation des écorces EcNiHCF**

L'imprégnation des écorces par l'hexacyanoferrate (III) de nickel a été effectuée selon le protocole décrit par (Parab et Sudersanan, 2010). Dans un premier temps, 20 g d'écorce EcH<sup>+</sup> sont mis en suspension dans une solution aqueuse de chlorure de nickel hexahydraté à 0,5 M et agités mécaniquement (200 tr min<sup>-1</sup>) pendant 6 h à 25 °C. La suspension est filtrée sur verre fritté (porosité 3) et lavée à l'eau ultrapure pour ôter l'excès de chlorure de nickel. Puis, dans un second temps, la poudre d'écorce ainsi chargée en nickel est remise en solution dans 50 mL d'une solution aqueuse d'hexacyanoferrate (III) de potassium trihydraté à 0,5 M. La suspension obtenue est agitée mécaniquement pendant 18 h à 25 °C. Les écorces sont à nouveau filtrées et lavées pour ôter l'excès d'hexacyanoferrate de potassium. L'enchaînement de ces deux étapes est répété cinq fois afin de s'assurer de l'incorporation du cristal d'hexacyanoferrate de nickel (NiHCF). L'écorce EcNiHCF est lyophilisée. Le rendement massique de l'imprégnation est de 105 %.

### **2.2.3. Préparation des écorces EcFenton**

L'oxydation des écorces suivant le procédé de Fenton a été effectuée selon le protocole décrit par (Astier, 2010). Dans un erlenmeyer de 2 L, 10 g d'écorces brutes sont mis en suspension dans 1 L d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 50 mM et sulfate de fer (II) heptahydraté à 0,5 mM. Après avoir ajusté le pH à 3 à l'aide d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,01 M, la suspension est maintenue à 25 °C sous agitation magnétique pendant 105 min. Les écorces sont récupérées par filtration sur verre fritté (porosité 3), rincées par 1 L d'eau ultra-pure puis mises en suspension dans 250 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,1 M. Le mélange est maintenu à température ambiante sous agitation magnétique pendant 1 h. La suspension est alors filtrée sur verre fritté (porosité 3) puis les écorces sont rincées par de l'eau ultra-pure jusqu'à ce que le pH du filtrat atteigne la valeur du pH de l'eau. Enfin, les écorces oxydées sont lyophilisées. Les écorces EcFenton sont obtenues avec un rendement massique de 66 %.



#### **2.2.4. Préparation des écorces EcTEMPO**

La préparation des écorces EcTEMPO a été effectuée selon le protocole décrit par (Astier, 2010). Dans un erlenmeyer de 2,5 L, 18 g d'écorce brute sont suspendus dans 1,8 L d'une solution aqueuse contenant 222 mg d'oxyde de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (1,42 mmol), 2,25 g de bromure de sodium (21,87 mmol) et 3,24 g d'hypochlorite de sodium (43,56 mmol). Le mélange est placé sous agitation à température ambiante pendant 4 jours tout en maintenant le pH du milieu réactionnel à 10 par l'ajout d'une solution aqueuse de soude à 0,5 M. Le pH est ensuite neutralisé par addition d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M. Les écorces sont ensuite filtrées sur verre fritté (porosité 3) rincées avec 2 L d'eau ultra-pure et lyophilisées. Les écorces EcTEMPO sont obtenues avec un rendement massique de 61 %.

#### **2.2.5. Préparation des écorces EcNiHCF/TEMPO**

Les écorces EcTEMPO (20 g) sont imprégnées selon le même protocole décrit précédemment pour la préparation des écorces EcNiHCF. À la fin du cinquième cycle d'imprégnation les écorces EcNiHCF/TEMPO sont mises en suspension dans 1 L d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,1 M de façon à désorber les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  qui auraient pu se fixer lors de l'imprégnation. Les écorces sont ensuite filtrées et lavées sur verre fritté (porosité 3) jusqu'à ce que le pH du filtrat atteigne le pH de l'eau. Enfin, elles sont lyophilisées. Le rendement massique de l'imprégnation est de 112 %.

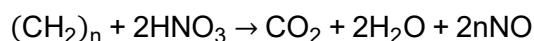
### **3. Méthodes analytiques**

#### **3.1. Minéralisation des écorces pour le dosage du nickel et du fer**

Afin de doser la quantité de nickel et de fer contenue dans les écorces imprégnées par l'hexacyanoferrate (III) de potassium, les écorces ont été minéralisées. Pour ce faire, 50 mg d'échantillon à analyser sont placés dans un tube Pyrex de 30 mL. Ensuite, 2 mL d'acide nitrique à 68 % en masse sont ajoutés à l'échantillon avant la fermeture hermétique du tube par un bouchon à vis équipé d'un joint en PTFE. L'ensemble est placé pendant 5 h à 25 °C



puis 48 h à 80 °C. L'acide a pour action d'oxyder la matière organique selon la réaction suivante :



Le tube est ouvert délicatement pour permettre le dégazage dû à la formation de dioxyde de carbone et de monoxyde d'azote, puis 2 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % en masse sont ajoutés à la solution afin d'oxyder à nouveau la matière organique résiduelle. L'ensemble est laissé à réagir 24 h sous hotte sans fermeture des tubes (risque d'explosion). Chaque échantillon est filtré sur un filtre seringue en PTFE (porosité 0,45 µm) afin d'éviter l'adsorption des métaux sur le filtre. Le filtrat est dilué dans de l'eau ultra pure (volume total 10 mL) avant d'être analysé en spectrométrie d'absorption atomique.

### **3.2. Minéralisation du Biosorb**

Les disques de Biosorb chargés en éléments métalliques sont pesés et chaque disque est introduit dans un tube en Pyrex. Ensuite, 5 mL d'acide nitrique à 68 % en masse sont ajoutés. Les tubes sont fermés hermétiquement à l'aide de bouchons munis d'une membrane en PTFE, laissés à température ambiante pendant cinq heures, puis placés à l'étuve à 80°C, pendant une nuit. Les tubes sont ouverts et refroidis sous la hotte aspirante. Puis, 4 mL d'eau oxygénée à 30 % sont ajoutés dans chacun des tubes. L'ensemble est laissé à réagir 24 h. Chaque échantillon est filtré sur un filtre seringue en PTFE (porosité 0,45 µm) afin d'éviter l'adsorption des métaux sur le filtre. Chaque échantillon est dilué dans de l'eau ultra-pure, de façon à avoir un volume d'échantillon égal à 25 mL, avant d'être analysé en spectrométrie d'absorption atomique. Lors de cette analyse, deux contrôles ont été effectués. Ils consistent à analyser en AAS le minéralisat issu de la minéralisation d'un disque de biosorbant non chargé en césium et les réactifs de la minéralisation seuls. Ces contrôles ont pour objet de vérifier les interférences, que pourraient produire les solvants ou les disques de Biosorb sur le dosage des éléments.



### 3.3. Dosage des ions en solution par spectrométrie d'absorption atomique

Les concentrations des ions en solution sont déterminées par dosage au spectrophotomètre d'absorption avec four (HGA 900, Perkin-Elmer) équipé d'un passeur automatique (AS 800, Perkin Elmer). Le nickel, le sodium et le fer ont été analysés en mode flamme, tandis que le césium et l'arsenic ont été analysés en mode four. Un modificateur (palladium  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) est utilisé pour le dosage de l'arsenic. La lampe utilisée pour le dosage du fer et du nickel est du type « hollow cathode », alors que celles utilisées pour le dosage du césium et de l'arsenic sont du type « electrodeless discharge ». Ce dernier type permet d'obtenir une intensité lumineuse plus forte nécessaire au dosage du césium et de l'arsenic pour des concentrations de l'ordre du microgramme par litre.

Les longueurs d'onde ainsi que les paliers de montées et de descentes en températures du four sont ceux qui sont recommandés par le fabricant pour chacun des éléments. Les concentrations utilisées pour l'élaboration des gammes d'étalonnage sont celles pour lesquelles il a été observé une relation linéaire avec l'absorbance (Tableau 27).

Les gammes de calibration sont faites à partir de solutions commerciales étalons dont la concentration en élément à doser est certifiée à  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

Tableau 27 : Paramètres utilisés pour le dosage des ions métalliques par spectrométrie d'absorption atomique avec four.

Élément dosé	Bornes de la gamme d'étalonnage ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Longueur d'onde utilisée (nm)
Césium	10-35	852,12
Arsenic	10-50	193,70
Nickel	5-50	232,00
Fer	15-40	248,33
Sodium	0,25-8	589,00

### 3.4. Dosage des cyanures en solution

Afin de vérifier le relargage en ions cyanure lors de l'utilisation de l'écorce EcNiHCF/TEMPO, 100 mg d'écorce EcNiHCF/TEMPO ont été mis à agiter à pH 5,6 pendant 2 h dans 50 mL d'une solution dont la concentration initiale en césium est de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . La solution a été



ensuite filtrée puis, afin d'être conservée, a été basifiée avec une solution aqueuse de soude à 0,1 M afin de limiter les pertes de cyanure par formation de cyanure d'hydrogène volatil. L'expérience a été répétée trois fois. Ensuite, la concentration en ions cyanure dans les trois échantillons d'eaux est déterminée selon un protocole standardisé (American Public Health Association *et al.*, 1999).

Ainsi, 20 mL d'échantillon récupéré sont ajoutés à 0,5 mL d'une solution aqueuse de rhodamine à 0,2 M (indicateur coloré). La solution obtenue est titrée à l'aide d'une burette graduée par une solution aqueuse de nitrate d'argent à  $3,85 \times 10^{-4}$  M. L'équivalence est repérée lors de l'apparition d'un précipité de couleur saumon dans la solution titrée. Chaque échantillon est dosé trois fois. Une droite de calibration est tracée grâce au titrage d'échantillons de concentrations en cyanure comprises entre 0,1 et 10 mg L<sup>-1</sup>.

### **3.5. Dosage des thiols sur les écorces**

Le réactif d'Ellman, l'acide 5,5'-dithio-bis-2-nitrobenzoïque (DTNB) a été utilisé pour quantifier la quantité de groupements thiol greffés sur les écorces (Ellman, 1959 ; Yang *et al.*, 2014). Dans un tube, 20 mg d'écorces fonctionnalisées sont mis en suspension dans 5 mL d'une solution tampon phosphate à 0,5 M et à pH 8. Ensuite, 40 µL d'une solution de DTNB à 0,0125 M dans le tampon phosphate sont ajoutés. Les tubes Eppendorf sont fermés et agités au vortex jusqu'à mise en suspension complète des échantillons. Puis les tubes sont mis à agiter sur un agitateur rotatif à tubes (VWR) pendant 5 min avant d'être centrifugés 7 minutes avec une accélération de 8000 g. L'absorbance du surnageant est lue à 412 nm à l'aide d'un spectromètre UV-visible double faisceau AnalytikJena (specord 210). Pour chaque type d'écorce analysée, le dosage a été répété 3 fois.

La courbe de calibration est tracée en utilisant une gamme de solutions de L-cystéine de concentrations comprises entre 10 µmol L<sup>-1</sup> et 60 µmol L<sup>-1</sup>.

La quantité de fonctions thiol a été déterminée par la relation suivante :



$$C = \frac{A \times D}{\epsilon \times l} \quad (7)$$

avec :

- $C$  la concentration en fonction thiol ( $\text{mol L}^{-1}$ ) ;
- $A$  l'absorbance mesurée à 412 nm ;
- $V$  le volume d'échantillon à doser ( $100 \times 10^{-6}$  L) ;
- $l$  la longueur de la cuve (1 cm) ;
- $\epsilon$  le coefficient d'extinction ( $14150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) déterminé à l'aide de la droite d'étalonnage réalisée avec la L-cystéine ;
- $D$  un coefficient de dilution qui est le volume du mélange DTNB/solution tampon dans lequel est suspendu l'écorce (5,04 mL) divisé par le volume de la suspension d'écorce (5 mL).

### 3.6. Méthode de Kaiser pour le dosage des amines primaires de l'écorce

Le dosage des fonctions amine primaire libres sur les écorce est effectué selon le test de Kaiser modifié et décrit par (Poli *et al.*, 2014). Dans un tube en verre pyrex, 9 mg d'écorce sont ajoutés à 5 mL d'éthanol et à 1 mL d'une solution de ninhydrine à 12 mM dans l'éthanol conservée à l'obscurité. Le tube est fermé avec un bouchon à vis équipé d'un joint en PTFE puis le bouchon est scellé avec du parafilm afin de s'assurer de l'herméticité de l'ensemble. Le tube est placé à 100 °C pendant 90 min sous agitation magnétique. Une fois sorti du bain d'huile, l'absorbance du surnageant à l'intérieur du tube est immédiatement mesurée à 586 nm à l'aide d'un spectromètre double faisceau AnalytikJena (specord 210). Parallèlement, une courbe de calibration a été établie en utilisant plusieurs solutions d'hexylamine de concentration différentes comprises entre  $6,76 \cdot 10^{-7}$  et  $8,45 \cdot 10^{-4}$  M.

La quantité de fonction amine a été déterminée par la relation suivante :

$$T_{NH_2} = \frac{A \times V}{\epsilon \times l \times m} \quad (8)$$



avec :

- $T_{NH_2}$  la teneur en fonctions amines libres de l'écorce ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) ;
- $A$  l'absorbance mesurée ;
- $V$  le volume de solution total (mL) ;
- $l$  la longueur de la cuve (1 cm) ;
- $m$  la masse d'échantillon utilisé (g) ;
- $\epsilon$  le coefficient d'extinction ( $693,20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) déterminé à l'aide d'une droite d'étalonnage.

### 3.7. Dosage de la teneur en acide sur les écorces brutes et oxydées

L'acidité des écorces brutes, EcTEMPO et EcFenton a été dosée par dosage conductimétrique suivant une méthode décrite dans la littérature (da Silva Perez *et al.*, 2003 ; Zhou *et al.*, 2015). L'écorce à doser (100 mg) est mise à agiter pendant 10 min dans 20 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,01 M. Puis, la solution est titrée à l'aide d'une burette graduée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,01 M. La courbe conductimétrique obtenue présente une diminution, une stabilisation puis une augmentation de la conductivité de la solution titrée.

La teneur en acide faible de l'écorce est donnée par la formule suivante :

$$T_{acides} = \frac{C \times (V_2 - V_1)}{m} \quad (6)$$

avec :

- $T_{acides}$  la teneur en acide de l'écorce dosée ( $\text{mol g}^{-1}$ )
- $V_1$  et  $V_2$  les volumes de NaOH (L) comme indiqués sur la Figure 94 ;
- $m$  la masse d'écorce dosée (g) ;
- $C$  la concentration en NaOH de la solution titrante ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ).





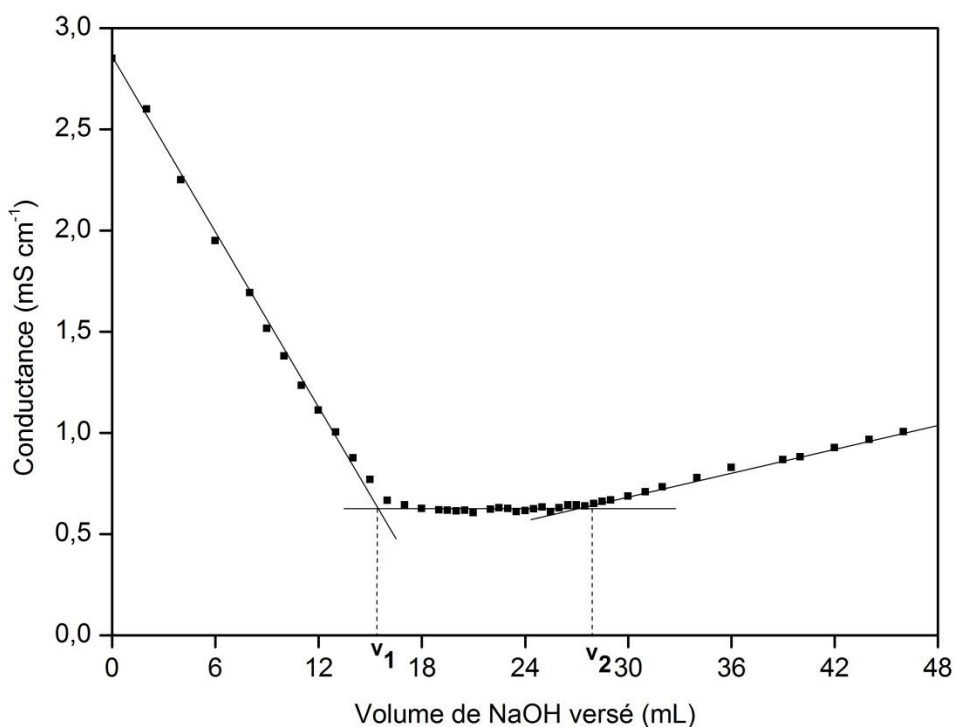


Figure 94 : Courbe de titration par conductimétrie de l'écorce Ebrute.

### 3.8. Dosage des fonctions aldéhyde

Le dosage des fonctions aldéhydes des écorces oxydées par le *periodate* de sodium a été mené suivant le protocole décrit par (Pommerening *et al.*, 1992). Dans 20 mL d'une solution aqueuse de soude à 0,1 M, 100 mg d'écorces fonctionnalisées sont mis en suspension sous agitation magnétique à 70 °C pendant 15 minutes. Après 2 minutes de refroidissement dans l'eau froide, l'excès de soude est dosé par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,05 M, ce qui permet de déduire la quantité de soude consommée au cours de la réaction de Cannizzaro. Afin de mesurer l'acidité pouvant être naturellement générée par les écorces lors de la réaction de Cannizzaro, une expérience témoin est réalisée avec les écorces non oxydées. La quantité des fonctions aldéhyde [CHO] formées sur les écorces après oxydation périodique peut alors être déterminée par la relation suivante :

$$n_{CHO} = \frac{2 \times (V_0 - V_1) \times 0,05}{0,1} = (V_0 - V_1) \quad (9)$$

avec :



- $n_{CHO}$  le nombre de moles de fonctions aldéhyde formées par gramme d'écorce-dialdéhyde ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) ;
- $V_1$  le volume d'acide chlorhydrique (mL) versé pour neutraliser l'excès de soude (sur les écorces dialdéhydes) ;
- $V_0$  le volume d'acide chlorhydrique (mL) versé pour neutraliser l'excès de soude (sur les écorces brutes).

### 3.9. Chromatographie sur couche mince : suivi de la thiolation de la PEI libre

Des plaques de silice Kieselgel 60F<sub>254</sub> de 0,2 mm d'épaisseur (Merck) ont été employées pour la chromatographie sur couche mince.

La révélation des plaques se fait :

- Par observation sous une lampe UV pour les produits aromatiques.
- Par immersion dans une solution de ninhydrine à  $3 \text{ g L}^{-1}$  dans un mélange buan-1-ol/acide acétique (97/3, v/v) suivie d'un chauffage à  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . La présence de fonctions amine primaire est confirmée par l'apparition d'un spot violet.
- Par immersion dans une solution de nitrate d'ammonium et de cérium (IV) à 0,73 M dans une solution aqueuse d'acide nitrique à 0,5 M. Avant utilisation, un volume de cette solution est dilué dans trois volumes d'eau. La présence de fonctions thiol est confirmée par l'apparition d'un spot blanc sur un fond jaune.

### 3.10. Cristallographie par diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées au service commun de Caractérisation des Matériaux du Limousin (CARMALIM) du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (SPCTS – UMR CNRS 7315 – Université de Limoges). Les diffractogrammes de rayons X des écorces brutes, TEMPO, NiHCF et NiHCF/TEMPO sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 en incidence rasante. L'angle d'incidence est fixé à un degré par rapport au plan de la couche



d'échantillon posée sur le support. La longueur d'onde de la radiation est celle de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda=1,541 \text{ \AA}$ ).

Les diagrammes présentés ont été collectés sur un intervalle angulaire compris entre 10 et 60° et avec un temps d'acquisition de 30 s par point. Le pas choisi est de 0,03°.

### **3.11. Analyse spectrale des écorces par spectrométrie infrarouge**

Les spectres IR des différentes écorces ont été obtenus à l'aide de pastilles contenant 5 mg d'écorce broyée dans 175 mg de bromure de potassium. Le spectromètre utilisé est un spectrum 1000 (Perkin Elmer) à transformée de Fourier sur une gamme de nombres d'onde comprises entre 650 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.12. Microscopie électronique à balayage**

Les analyses par microscopie électronique à balayage ont été effectuées au service commun CARMALIM du SPCTS. Les clichés de microscopie électronique présentés ont été obtenus avec un microscope JEOLXL30 (Philips). Avant observation les échantillons d'écorce brute, TEMPO, NiHCF et NiHCF/TEMPO ont été recouverts de platine. Les images ont été observées avec une tension d'accélération de 5 Kv et un agrandissement allant de 500 à 10 000 fois. Les images résultant des électrons secondaires (contraste topographique) ont été complétées par l'utilisation des électrons rétrodiffusés (contraste chimique) pour localiser les cristaux de NiHCF à la surface des écorces qui en ont été imprégnées.

### **3.13. Analyse de la surface spécifique selon la théorie BET**

Les analyses de surface BET ont été réalisées à la plateforme CARMALIM du SPCTS. La théorie BET, du nom de ses fondateurs Brunauer, Emmett et Teller, est une théorie physique expliquant l'adsorption physique des molécules gazeuses sur la surface d'un solide. La physisorption est sensiblement indépendante du matériau, dans le sens où les molécules de diazote, à faible température, tendent à former une couche qui est indépendante de la taille de la molécule de  $\text{N}_2$  (0,16  $\text{nm}^2$ ) et de la nature du matériau. Les molécules de gaz s'assemblent indépendamment de la structure atomique du substrat. L'aire est déterminée à



partir du volume de la monocouche ( $V_m$ ), qui peut être déterminé à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine de la représentation graphique de l'équation  $(P/V)(1-P)=f(P/P_0)$  (Brunauer *et al.*, 1938).

Les écorces Ecbrute, EcTEMPO, EcNiHCF/TEMPO et EcNiHCF ont été dégazées pendant 10 h à 40 °C, puis leur surface a été mesurée grâce à un analyseur de surface ASAP 2020 Micrometrics. La surface BET a été déterminée en utilisant la méthode BET dans un intervalle de  $P/P_0$  compris entre 0,05 et 0,3.

### **3.14. Analyses élémentaires**

Les analyses élémentaires des écorces et produits ont été effectuées au pôle analyse & caractérisation de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP - UMR CNRS 7285 - Université de Poitiers - CNRS) sur un analyseur élémentaire Thermoquest NA2100 Protein.

## **4. Biosorption du césium et de l'arsenic sur les différents biosorbants**

### **4.1. Études cinétiques de l'adsorption du césium et l'arsenic sur les écorces brutes**

Afin de déterminer, lors de l'adsorption, le temps au bout duquel l'équilibre est atteint, une étude cinétique a été effectuée sur les écorces brutes. Ainsi, dans 10 béchers identiques, 50 mg d'écorces brutes sont mis en contact avec 50 mL d'une solution de concentration  $C_0$  en césium ou en arsenic égale à 200 mg L<sup>-1</sup>. Le pH de la solution est ajusté à pH 5,6 pour le césium ou 7 pour l'arsenic à l'aide respectivement d'une solution aqueuse d'acide nitrique et de soude à 0,1 M. Les béchers sont placés sous agitation magnétique à 25 °C, à 990 tours par minute, pendant un temps compris entre 2 et 180 minutes suivant les béchers.

Lorsque le temps d'agitation d'un bécher est écoulé, les écorces sont filtrées sur verre fritté de porosité 3. Les filtrats sont récupérés puis analysés par spectrométrie d'absorption atomique avec four.



#### 4.2. Études cinétiques sur le Biosorb

Avant de réaliser l'expérience, le biosorbant a été immergé dans de l'eau ultrapure de façon à ce que la totalité des espaces entre les fibres de lin et particules d'écorces (pores) soit remplie d'eau lorsque le produit rentre en contact avec la solution de césium.

Pour cette expérience, huit béchers identiques ont été utilisés, et dans chacun d'eux, deux disques de biosorbant ont été mis en contact avec une solution de césium de concentration  $C_0$  égale à  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , préparée avec du nitrate de césium. Le volume de solution de césium est ajusté en fonction de la masse de biosorbant insérée dans chaque bécher avec un rapport de 100 mL de solution pour 2 g de biosorbant selon l'équation suivante :

$$V = \frac{m \times 100}{2} \quad (10)$$

avec :

- $V$  le volume de la solution césium (mL) ;
- $m$  la masse de biosorbant introduit (g).

De façon aléatoire, des temps de mise en contact du césium avec le Biosorb, compris entre 5 et 150 min, sont affectés à chacun des béchers. Ensuite, les béchers sont placés sous agitation à 350 rpm, à température ambiante, et, lorsque le temps affecté à un bécher est écoulé, l'agitation est interrompue et son contenu est filtré sur verre fritté de porosité 3. Les filtrats sont récupérés puis analysés par spectrométrie d'absorption atomique avec four.

#### 4.3. Étude du pH sur la biosorption du césium par les écorces NiHCF/TEMPO

Dans 8 béchers identiques, 100 mg d'écorce ont été mis en suspension dans une solution de césium à  $200 \text{ mg L}^{-1}$  dont le pH a été fixé à 4, 6, 8 ou 10 (2 béchers par valeur de pH) par ajout d'une solution aqueuse de soude ou d'acide nitrique à 0,1 M. Le contenu des béchers est agité pendant 2 h à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , filtré sur verre fritté (porosité 3) et les filtrats sont analysés par spectrométrie d'absorption atomique.



#### 4.4. Isotherme d'adsorption des différents biosorbants

Afin d'établir les isothermes d'adsorption du césium et de l'arsenic pour chaque type d'écorces, la technique du bain agité a été utilisée. Dans 15 béchers identiques 100 mg d'écorce brute ou modifiée ont été mis en contact avec 50 mL d'une solution à différentes concentrations en arsenic ou en césium comprise entre 0 et 700 mg L<sup>-1</sup>. Les sels utilisés pour la préparation de ces solutions sont l'arséniate de sodium dibasique heptahydraté pour l'arsenic (V), l'arsénite de sodium pour l'arsenic (III) et le nitrate de césium pour le césium. Le pH des solutions est ajusté à la valeur souhaitée par ajout d'une solution aqueuse d'acide nitrique ou de soude à 0,1 M. Les béchers sont placés sous agitation magnétique à 990 tr min<sup>-1</sup>, à 25°C, pendant deux heures. Ensuite, le contenu de chaque bécher est filtré sur un verre fritté de porosité 3. Les filtrats sont récupérés puis analysés par spectrométrie d'absorption atomique en mode four.

L'isotherme d'adsorption sur le Biosorb est réalisée en introduisant 200 mg de biosorbant dans chaque bécher et en suivant le même protocole.

Les capacités de rétention à l'équilibre des biosorbants vis-à-vis du césium et de l'arsenic sont déterminées par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (11)$$

avec :

- $q$  la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg d'ions fixés par g de biosorbant) ;
- $C_0$  la concentration initiale en arsenic ou césium (mmol L<sup>-1</sup>)
- $C_e$  la concentration à l'équilibre en arsenic ou césium (mmol L<sup>-1</sup>)
- $V$  le volume de solution mis à agiter (L)
- $m$  la masse d'écorce utilisée (g)



## **4.5. Biosorption du césium et du sodium sur les écorce en colonne**

### **4.5.1. Biosorption du césium sur les écorces Ecb brute**

Une solution de concentration en césium égale à  $700 \text{ mg L}^{-1}$  est préparée à partir de nitrate de césium. Une fois son pH ajusté à 5,6, cette solution est passée au travers d'une colonne (diamètre interne = 0,8 cm, hauteur = 34 cm) remplie de 200 mg ou de 400 mg d'écorces brutes issues du sapin de Douglas de granulométrie inférieure à  $200 \mu\text{m}$ . Le débit est fixé à  $0,13 \text{ mL min}^{-1}$  à l'aide d'une pompe péristaltique. La solution en sortie de colonne est récoltée de façon régulière grâce à un collecteur automatique.

### **4.5.2. Biosorption du césium et de l'arsenic sur le Biosorb**

Une solution de concentration en césium égale à 50, 350 ou  $700 \text{ mg L}^{-1}$  est préparée à partir de nitrate de césium. Une fois son pH ajusté à 5,6, cette solution est passée au travers d'une colonne (diamètre interne = 3,25 cm, hauteur = 27,5 cm) remplie d'un empilement de disques de biosorbant de masse proche et supérieure à 5 g. Avant de réaliser l'expérience, les disques de biosorbant sont immergés dans de l'eau ultra-pure, de façon à ce que la totalité des espaces entre les fibres de lin et particules d'écorces (pores) soit remplie d'eau lorsque le produit rentre en contact avec la solution de césium. Le débit est fixé à  $1 \text{ mL min}^{-1}$  à l'aide d'une pompe péristaltique. La solution en sortie de colonne est récoltée de façon régulière par un collecteur automatique.

### **4.5.3. Adsorption du sodium sur le Biosorb**

Une solution dont la concentration molaire en sodium est de  $3,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  est préparée à partir de nitrate de sodium. Une fois son pH ajusté à 5,6, cette solution est passée au travers d'une colonne (diamètre interne = 3,25 cm, hauteur = 27,5 cm) remplie d'un empilement de disques de biosorbant de masse proche et supérieure à 5 g. Les disques de biosorbant sont préalablement immergés dans de l'eau ultrapure. Le débit est fixé à  $1 \text{ mL min}^{-1}$  à l'aide d'une pompe péristaltique. La solution en sortie de colonne est récoltée de façon régulière par un collecteur automatique.



#### **4.5.4. Adsorption d'un mélange de césium et de sodium sur le Biosorb**

Une solution contenant du césium et du sodium, et dont la concentration molaire de chaque élément est égale à  $3,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , a été préparée à partir de deux sels, le nitrate de césium et le nitrate de sodium. Une fois son pH ajusté à 5,6, cette solution est passée au travers d'une colonne (diamètre interne = 3,25 cm, hauteur = 27,5 cm) remplie d'un empilement de disques de biosorbant de masse proche et supérieure à 5 g. Les disques de biosorbant sont préalablement immergés dans de l'eau ultrapure. Le débit est fixé à  $1 \text{ mL min}^{-1}$  à l'aide d'une pompe péristaltique. La solution en sortie de colonne est récoltée de façon régulière par un collecteur automatique.

#### **5. Simulations de l'adsorption en colonne**

L'adsorption en colonne a été simulée à l'aide du logiciel OPTIPUR (OPTImisation de la PURification des Réseaux) fruit d'un co-développement entre EDF et l'École des Mines de Paris. Le but de cet outil est de simuler le fonctionnement des circuits d'épuration des centrales nucléaires. OPTIPUR puise les données concernant les éléments en solution (sorbants/éléments sorbés) dans CHESS logiciel de spéciation chimique.







# Références bibliographiques

---





- Abernathy, C.O., Liu, Y.-P., Longfellow, D., Aposhian, H.V., Beck, B., Fowler, B., Goyer, R., Menzer, R., Rossman, T., Thompson, C. *Arsenic: health effects, mechanisms of actions, and research issues*. Environmental health perspectives, 1999, vol. 107, 593–597.
- Agapkina, G.I., Tikhomirov, F.A., Shcheglov, A.I., Kracke, W., Bunzl, K. *Association of Chernobyl-derived  $^{239} + ^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  with organic matter in the soil solution*. Journal of Environmental Radioactivity, 1995, vol. 29, 257–269.
- Agence Internationale de l'Energie Atomique. *The International Nuclear and Radiological Event Scale - User's Manual 2008 Edition (Revised)*, 2012.
- Agreste. *Mémento de la forêt et du bois - Limousin*. 2015a.
- Agreste. *Production de sciages, bois sous rails et merrains en France métropolitaine de 2002 à 2014*. 2015b.
- Al-Asheh, S., Banat, F., Al-Rousan, D. *Adsorption of copper, zinc and nickel ions from single and binary metal ion mixtures on to chicken feathers*. Adsorption Science & Technology, 2002, vol. 20, 849–864.
- Al-Gheethi, A.A.S., Lalung, J., Ali Noman, E., Bala, J.D., Norli, I. *Removal of heavy metals and antibiotics from treated sewage effluent by bacteria*. Clean Technologies and Environmental Policy, 2015, vol. 17, 2101–2123.
- Allain, P. *Les médicaments*, 3e édition. ed 2000,. CdM Editions, Bouchemaine (France).
- Al-Mamun, M., Poostforush, M., Mukul, S.A., Subhan, M.A. *Isotherm and Kinetics of As (III) Uptake from Aqueous Solution by Cinnamomum zeylanicum*. Research Journal of Chemical Sciences, 2013, vol. 3, 34–41.
- Alzurria, D., Quetel, J., Dupuy, L. *Les produits connexes de la 1er et 2e transformation pour la filière bois énergie des Alpes-Maritimes 2005*,. Conseil général des Alpes-Maritimes.
- Amaral, C.D.B., Nóbrega, J.A., Nogueira, A.R.A. *Sample preparation for arsenic speciation in terrestrial plants—A review*. Talanta, 2013, vol. 115, 291–299.
- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. *Standard methods for the examination of water and wastewater - 4500-CN D*. 1999.
- Amirnia, S., Ray, M.B., Margaritis, A. *Heavy metals removal from aqueous solutions using Saccharomyces cerevisiae in a novel continuous bioreactor–biosorption system*. Chemical Engineering Journal, 2015, vol. 264, 863–872.
- Anastopoulos, I., Kyzas, G.Z. *Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae*. Journal of Molecular Liquids, 2015, vol. 209, 77–86.
- Anezaki, K., Nukatsuka, I., Ohzeki, K. *Determination of Arsenic(III) and Total Arsenic(III,V) in Water Samples by Resin Suspension Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*. Analytical Sciences, 1999, vol. 15, 829–834.
- Anirudhan, T.S., Nima, J., Sandeep, S., Ratheesh, V.R.N. *Development of an amino functionalized glycidylmethacrylate-grafted-titanium dioxide densified cellulose for the adsorptive removal of arsenic (V) from aqueous solutions*. Chemical Engineering Journal, 2012, vol. 209, 362–371.
- Anirudhan, T.S., Unnithan, M.R. *Arsenic(V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery*. Chemosphere, 2007, vol. 66, 60–66.



- Astier, C. *Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique.* 2010. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (France).
- Astier, C., Chaleix, V., Faugeron, C., Ropartz, D., Gloaguen, V., Krausz, P. *Grafting of aminated oligogalacturonans onto Douglas fir barks. A new route for the enhancement of their lead (II) binding capacities.* *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 182, 279–285.
- Auzély-Velty, R., Rinaudo, M. *Synthesis of starch derivatives with labile cationic groups.* *International Journal of Biological Macromolecules*, 2003, vol. 31, 123–129.
- Bachet, M., Jauberty, L., De Windt, L., Tevissen, E., de Dieuleveult, C., Schneider, H. *Comparison of Mass Transfer Coefficient Approach and Nernst–Planck Formulation in the Reactive Transport Modeling of Co, Ni, and Ag Removal by Mixed-Bed Ion-Exchange Resins.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, vol. 53, 11096–11106.
- Badot, P.-M., Crini, G. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique.* 2007. Presses Universitaires de Franche-Comté.
- Badr, N., Al-Qahtani, K.M. *Treatment of wastewater containing arsenic using Rhazya stricta as a new adsorbent.* *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, vol. 185, 9669–9681.
- Baes, A.U., Okuda, T., Nishijima, W., Shoto, E., Okada, M. *Adsorption and ion exchange of some groundwater anion contaminants in an amine modified coconut coir.* *Water Science and Technology*, 1997, vol. 35, 89–95.
- Bahar, M.M., Megharaj, M., Naidu, R. *Bioremediation of Arsenic-Contaminated Water: Recent Advances and Future Prospects.* *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, vol. 224, 1–20.
- Baig, J.A., Kazi, T.G., Elci, L. *Biosorption Characteristics of Indigenous Plant Material for Trivalent Arsenic Removal from Groundwater: Equilibrium and Kinetic Studies.* *Separation Science and Technology*, 2012, vol. 47, 1044–1054.
- Baig, J.A., Kazi, T.G., Shah, A.Q., Kandhro, G.A., Afridi, H.I., Khan, S., Kolachi, N.F. *Biosorption studies on powder of stem of Acacia nilotica: Removal of arsenic from surface water.* *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 178, 941–948.
- Baize, D. *Éléments traces dans les sols. Fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles: définitions et utilités.* *Le Courrier de l'environnement de l'INRA*, 2009, vol. 57, 63–72.
- Balarama Krishna, M., Rao, S., Arunachalam, J., Murali, M., Kumar, S., Manchanda, V.. *Removal of <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr from actual low level radioactive waste solutions using moss as a phyto-sorbent.* *Separation and Purification Technology*, 2004, vol. 38, 149–161.
- Bandazhevskaya, G.S., Nesterenko, V.B., Babenko, V.I., Babenko, I.V., Yerkovich, T.V., Bandazhevsky, Y.I. *Relationship between Caesium (<sup>137</sup>Cs) load, cardiovascular symptoms, and source of food in "Chernobyl" children-preliminary observations after intake of oral apple pectin.* *Swiss medical weekly*, 2004, vol. 134, 725–729.
- Barta, K., Matson, T.D., Fettig, M.L., Scott, S.L., Iretskii, A.V., Ford, P.C. *Catalytic disassembly of an organosolv lignin via hydrogen transfer from supercritical methanol.* *Green Chemistry*, 2010, vol. 12, 1640.



- Basu, A., Saha, D., Saha, R., Ghosh, T., Saha, B. *A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water*. Research on Chemical Intermediates, 2013, vol. 40, 447–485.
- Bellamy, L.J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. 1954. Methuen.
- Bienvenu, C., Greiner, J., Vierling, P., Giorgio, C.D. *Convenient supported recyclable material based on dihydrolipoyl-residue for the reduction of disulfide derivatives*. Tetrahedron Letters, 2010, vol. 51, 3309–3311.
- Bisson, M., La Rocca, B., Houeix, N., Andres, S. *Arsenic et ses dérivés inorganiques - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*. 2010. INERIS.
- Bisson, M., Bureau, J., Denys, S., Lefevre, J.P., Tack, K. *Cyanures et dérivés - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques* 2011. INERIS.
- Bonet, A. *Réponses de plusieurs espèces de mélèzes et du sapin de Douglas aux éléments traces métalliques*. 2016. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (France).
- Borghesi, F., Migani, F., Andreotti, A., Baccetti, N., Bianchi, N., Birke, M., Dinelli, E. *Metals and trace elements in feathers: A geochemical approach to avoid misinterpretation of analytical responses*. Science of The Total Environment, 2016, vol. 544, 476–494.
- Bossy, A. *Origines de l'arsenic dans les eaux, sols et sédiments du district aurifère de St-Yrieix-la-Perche (Limousin, France) : contribution du lessivage des phases porteuses d'arsenic*. 2010. Thèse de l'Université de Limoges (France).
- Brennan, R., McBean, E. *A performance assessment of arsenic-iron removal plants in the Manikganj District of Bangladesh*. Journal of Water and Health, 2011, vol. 9, 317–329.
- Brown, K.G., Ross, G.L. *Arsenic, Drinking Water, and Health: A Position Paper of the American Council on Science and Health*. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2002, vol. 36, 162–174.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*. Journal of the American Chemical society, 1940, vol. 62, 1723–1732.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938, vol. 60, 309–319.
- Can, C., Jianlong, W. *Removal of heavy metal ions by waste biomass of Saccharomyces cerevisiae*. Journal of Environmental Engineering, 2010, vol. 136, 95–102.
- Catrouillet, C., Davranche, M., Dia, A., Bouhnik-Le Coz, M., Pédrot, M., Marsac, R., Gruau, G. *Thiol groups controls on arsenite binding by organic matter: New experimental and modeling evidence*. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, vol. 460, 310–320.
- Chakraborti, D., Rahman, M.M., Mukherjee, A., Alauddin, M., Hassan, M., Dutta, R.N., Pati, S., Mukherjee, S.C., Roy, S., Quamruzzman, Q., Rahman, M., Morshed, S., Islam, T., Sorif, S., Selim, M., Islam, M.R., Hossain, M.M. *Groundwater arsenic contamination in Bangladesh—21 Years of research*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2015, vol. 31, 237–248.
- Chakraborti, D., Rahman, M.M., Paul, K., Chowdhury, U.K., Sengupta, M.K., Lodh, D., Chanda, C.R., Saha, K.C., Mukherjee, S.C. *Arsenic calamity in the Indian subcontinent: what lessons have been learned?* Talanta, 2002, vol. 58, 3–22.



- Chaudhuri, M., Mohammed, M.A. *Arsenic (III) Immobilization on Rice Husk*. Journal of Science and Technology, 2013, vol. 4, 47–54.
- Chivangkul, T., Pengprecha, S., Padungros, P., Siraleartmukul, K., Prasongsuk, S., Muangsin, N. *Enhanced water-solubility and mucoadhesion of N,N,N-trimethyl-N-gluconate-N-homocysteine thiolactone chitosan*. Carbohydrate Polymers, 2014, vol. 108, 224–231.
- Choppin, G.R., Khankhasayev, M.K. *Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management*. 1999. Springer Netherlands.
- Christobel, J., Lipton, A.P. *Evaluation of macroalgal biomass for removal of heavy metal Arsenic (As) from aqueous solution*. International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management, 2015, vol. 4, 94–104.
- Colle, C., Adam, C., Garnier-Laplace, J., Roussel-Debet, S. *Fiche radionucléide - Césium 137 et environnement*. 2005. IRSN.
- Combo, A.M.M., Aguedo, M., Paquot, M. *Les oligosaccharides pectiques : production et applications possibles*. Biotchnologie, agronomie, société et environnement, 2010, vol. 15, 153–164.
- Couture, R.-M., Gobeil, C., Tessier, A. *Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, vol. 74, 1238–1255.
- Cox, D.P., Alexander, M. *Production of trimethylarsine gas from various arsenic compounds by three sewage fungi*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1973, vol. 9, 84–88.
- Csuros, M., Csuros, C. *Environmental Sampling and Analysis for Metals*. 2002. CRC Press.
- Dahiya, S., Tripathi, R.M., Hegde, A.G. *Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass*. Journal of Hazardous Materials, 2008, vol. 150, 376–386.
- Dashtinejad, M., Samadfam, M., Fasihi, J., Fumeshkenar, F.G., Sepehrian, H. *Synthesis, Characterization, and Cesium Sorption Performance of Potassium Nickel Hexacyanoferrate-Loaded Granular Activated Carbon*. Particulate Science and Technology, 2014, vol. 32, 348–354.
- da Silva Perez, D., Montanari, S., Vignon, M.R. *TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III*. Biomacromolecules, 2003, vol. 4, 1417–1425.
- Das, J., Sarkar, P., Panda, J., Pal, P. *Low-cost field test kits for arsenic detection in water*. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2014, vol. 49, 108–115.
- Das, S., Jean, J.-S., Chou, M.-L., Rathod, J., Liu, C.-C. *Arsenite-oxidizing bacteria exhibiting plant growth promoting traits isolated from the rhizosphere of Oryza sativa L.: Implications for mitigation of arsenic contamination in paddies*. Journal of Hazardous Materials, 2016, vol. 302, 10–18.
- de Dardel, F. *Échange d'ions - Principe de base*. 1998. Editions Techniques Ingénieur.
- Deng, H., Li, Y., Huang, Y., Ma, X., Wu, L., Cheng, T. *An efficient composite ion exchanger of silica matrix impregnated with ammonium molybdophosphate for cesium uptake from aqueous solution*. Chemical Engineering Journal, 2016, vol. 286, 25–35.
- Dersee, T., Pflugbeil, S. *Les normes relatives à la contamination radioactive des denrées alimentaires en Europe et au Japon: un nombre calculé de morts par irradiation*; 2011. Foodwatch.



- Ding, D., Lei, Z., Yang, Y., Feng, C., Zhang, Z. *Selective removal of cesium from aqueous solutions with nickel (II) hexacyanoferrate (III) functionalized agricultural residue-walnut shell*. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, vol. 270, 187–195.
- Ding, D., Zhao, Y., Yang, S., Shi, W., Zhang, Z., Lei, Z., Yang, Y. *Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue – Walnut shell: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies*. *Water Research*, 2013, vol. 47, 2563–2571.
- Ding, S., Yang, Y., Huang, H., Liu, H., Hou, L. *Effects of feed solution chemistry on low pressure reverse osmosis filtration of cesium and strontium*. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, vol. 294, 27–34.
- dos Santos, W.N.L., Cavalcante, D.D., Macedo, S.M., Nogueira, J.S., da Silva, E.G.P. *Slurry Sampling and HG AFS for the Determination of Total Arsenic in Rice Samples*. *Food Analytical Methods*, 2013, vol. 6, 1128–1132.
- Dupont, L., Jolly, G., Aplincourt, M. *Arsenic adsorption on lignocellulosic substrate loaded with ferric ion*. *Environmental Chemistry Letters*, 2007, vol. 5, 125–129.
- Ebrahimi, R., Maleki, A., Shahmoradi, B., Daraei, H., Mahvi, A.H., Barati, A.H., Eslami, A. *Elimination of arsenic contamination from water using chemically modified wheat straw*. *Desalination and Water Treatment*, 2013, vol. 51, 2306–2316.
- Elizalde-González, M.P., Mattusch, J., Wennrich, R. *Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon methyl orange and arsenic*. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, 5134–5139.
- Ellman, G.L. *Tissue sulfhydryl groups*. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 1959, vol. 82, 70–77.
- Feng, T., Lin, H., Guo, Q., Feng, Y. *Influence of an arsenate-reducing and polycyclic aromatic hydrocarbons-degrading Pseudomonas isolate on growth and arsenic accumulation in Pteris vittata L. and removal of phenanthrene*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, vol. 94, 12–18.
- Ferris, C., Casas, M., Lucero, M.J., de Paz, M.V., Jiménez-Castellanos, M.R. *Synthesis and characterization of a novel chitosan-N-acetyl-homocysteine thiolactone polymer using MES buffer*. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 111, 125–132.
- Festucci-Buselli, R.A., Otoni, W.C., Joshi, C.P. *Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants*. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 2007, vol. 19, 1–13.
- Fillol, C., Dor, F., Clozel, B., Gorla, S., Seta, N. *Does arsenic in soil contribute to arsenic urinary concentrations in a French population living in a naturally arsenic contaminated area?* *Science of The Total Environment*, 2010, vol. 408, 6011–6016.
- Fiset, J.F., Blais, J.F., Ben Cheikh, R., Tyagi, R.D. *Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois*. *Revue des sciences de l'eau*, 2000, vol. 13, 325.
- Flanagan, S.V., Johnston, R.B., Zheng, Y. *Arsenic in tube well water in Bangladesh: health and economic impacts and implications for arsenic mitigation*. *Bulletin of the World Health Organization*, 2012, vol. 90, 839–846.
- Fomina, M., Gadd, G.M. *Biosorption: current perspectives on concept, definition and application*. *Bioresource Technology*, 2014, vol. 160, 3–14.
- Forsberg, G., O'Laughlin, J.W., Megargle, R.G., Koirtiyhann, S.R. *Determination of arsenic by anodic stripping voltammetry and differential pulse anodic stripping voltammetry*. *Analytical Chemistry*, 1975, vol. 47, 1586–1592.





- Francesconi, K.A., Kuehnelt, D. *Determination of arsenic species: a critical review of methods and applications, 2000-2003*. The Analyst, 2004, vol. 129, 373–395.
- Freudenberg, K. *Biosynthesis and constitution of lignin*. Nature, 1959, vol. 183, 1152–1155.
- Fuentes, P.J.N. *Adhésifs naturels à base de tanin, tanin/lignine et tanin/gluten pour la fabrication de panneaux de bois*. 2011. Thèse de l'Université de Nancy (France).
- Gadd, G.M. *Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2009, vol. 84, 13–28.
- Gärfvert, T., Ellmark, C., Holm, E. *Removal of radionuclides at a waterworks*. Journal of Environmental Radioactivity, 2002, vol. 63, 105–115.
- Gang, D.R., Costa, M.A., Fujita, M., Dinkova-Kostova, A.T., Wang, H.-B., Burlat, V., Martin, W., Sarkanen, S., Davin, L.B., Lewis, N.G. *Regiochemical control of monolignol radical coupling: A new paradigm for lignin and lignan biosynthesis*. Chemistry & Biology, 1999, vol. 6, 143–151.
- Garelick, H., Jones, H. *Mitigating Arsenic Pollution: Bridging the Gap Between Knowledge and Practice* 2008, vol. 30, 7–12.
- George, C.M., Zheng, Y., Graziano, J.H., Rasul, S.B., Hossain, Z., Mey, J.L., van Geen, A. *Evaluation of an Arsenic Test Kit for Rapid Well Screening in Bangladesh*. Environmental Science & Technology, 2012, vol. 46, 11213–11219.
- Ghimire, K. *Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste*. Water Research, 2003, vol. 37, 4945–4953.
- Giles, D.E., Mohapatra, M., Issa, T.B., Anand, S., Singh, P. *Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water*. Journal of Environmental Management, 2011, vol. 92, 3011–3022.
- Gilson, M.K. *Theory of electrostatic interactions in macromolecules*. Current Opinion in Structural Biology, 1995, vol. 5, 216–223.
- Gipeblor, Critt bois. *Approche de la valorisation actuelle des produits connexes de la filière bois forêt en Lorraine - Situation actuelle et perspectives*. 2007. ADEME.
- Gomez-Camirero, A., Ng, J.C., Howe, P., Hughes, M., Kenyon, E., Lewis, D.R., Moore, M., Aitio, A., Becking, G. *Arsenic and arsenic compounds*. 2001. World Health Organization.
- Goossens, R., Delville, A., Genot, J., Halleux, R., Masschelein, W.J. *Removal of the typical isotopes of the chernobyl fall-out by conventional water treatment*. Water Research, 1989, vol. 23, 693–697.
- Gorny, J., Billon, G., Lesven, L., Dumoulin, D., Madé, B., Noiriél, C. *Arsenic behavior in river sediments under redox gradient: A review*. Science of The Total Environment, 2015, vol. 505, 423–434.
- Guan, X., Du, J., Meng, X., Sun, Y., Sun, B., Hu, Q. *Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2012, vol. 215-216, 1–16.
- Gupta, A., Vidyarthi, S.R., Sankararamkrishnan, N. *Concurrent removal of As(III) and As(V) using green low cost functionalized biosorbent – Saccharum officinarum bagasse*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, vol. 3, 113–121.
- Gurgel, L.V.A., Perin de Melo, J.C., de Lena, J.C., Gil, L.F. *Adsorption of chromium (VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups*. Bioresource Technology, 2009, vol. 100, 3214–3220.



- Gurung, M., Adhikari, B.B., Alam, S., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., Harada, H. *Adsorptive removal of Cs(I) from aqueous solution using polyphenols enriched biomass-based adsorbents*. Chemical Engineering Journal, 2013, vol. 231, 113–120.
- Guthrie, R.D. *The “dialdehydes” from the periodate oxidation of carbohydrates*. Advances in Carbohydrate Chemistry, 1961, vol. 16, 105–158.
- Haas, P.A. *A Review of Information on Ferrocyanide Solids for Removal of Cesium from Solutions*. Separation Science and Technology, 1993, vol. 28, 2479–2506.
- Hajj, H.E., Dassouki, Z., Berthier, C., Raffoux, E., Ades, L., Legrand, O., Hleihel, R., Sahin, U., Tawil, N., Salameh, A., Zibara, K., Darwiche, N., Mohty, M., Dombret, H., Fenaux, P., De Thé, H., Bazarbachi, A. *Retinoic acid and arsenic trioxide trigger degradation of mutated NPM1, resulting in apoptosis of AML cells*. Blood, 2015, vol. 125, 3447–3454.
- Hanbali, M., Holail, H., Hammud, H. *Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies*. Green Chemistry Letters and Reviews, 2014, vol. 7, 342–358.
- Harrington, K.J., Higgins, H.G., Michell, A.J. *Infrared Spectra of Eucalyptus regnans F. Muell. and Pinus radiata D. Don*. Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 1964, vol. 18, 108–113.
- Hasan, S.H., Ranjan, D., Talat, M. *“Rice Polish” for the Removal of Arsenic from Aqueous Solution: Optimization of Process Variables*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, vol. 48, 4194–4201.
- Hettick, B.E., Cañas-Carrell, J.E., French, A.D., Klein, D.M. *Arsenic: A Review of the Element’s Toxicity, Plant Interactions, and Potential Methods of Remediation*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, vol. 63, 7097–7107.
- Hill, P., Schlager, M., Vogel, V., Hille, R., Nesterenko, A.V., Nesterenko, V.B. *Studies on the current 137Cs body burden of children in Belarus--Can the dose be further reduced?* Radiation Protection Dosimetry, 2006, vol. 125, 523–526.
- Hoffmann, M., Mikutta, C., Kretzschmar, R. *Bisulfide Reaction with Natural Organic Matter Enhances Arsenite Sorption: Insights from X-ray Absorption Spectroscopy*. Environmental Science & Technology, 2012, vol. 46, 11788–11797.
- Hu, S., Lu, J., Jing, C. *A novel colorimetric method for field arsenic speciation analysis*. Journal of Environmental Sciences, 2012, vol. 24, 1341–1346.
- Hussain, M.A., Liebert, T., Heinze, T. *Acylation of Cellulose with N,N'-Carbonyldiimidazole-Activated Acids in the Novel Solvent Dimethyl Sulfoxide/Tetrabutylammonium Fluoride*. Macromolecular Rapid Communications, 2004, vol. 25, 916–920.
- Igwe, J.C., Abia, A.A., Ibeh, C.A. *Adsorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Hg, As and Pb ions on unmodified and thiolated coconut fiber*. International Journal of Environmental Science & Technology, 2008, vol. 5, 83–92.
- Intsel Chimos. *Radiogardase® 0,5 g gélules - Résumé des caractéristiques du produit*. 2009.
- IRSN. *Bilan des conséquences de l'accident de Fukushima sur l'environnement au Japon, un après l'accident*. 2012.
- Isobe, N., Chen, X., Kim, U.-J., Kimura, S., Wada, M., Saito, T., Isogai, A. *TEMPO-oxidized cellulose hydrogel as a high-capacity and reusable heavy metal ion adsorbent*. Journal of Hazardous Materials, 2013, vol. 260, 195–201.
- Jackson, C.L., Dreaden, T.M., Theobald, L.K., Tran, N.M., Beal, T.L., Eid, M., Gao, M.Y., Shirley, R.B., Stoffel, M.T., Kumar, M.V., Mohnen, D. *Pectin induces apoptosis in*



- human prostate cancer cells: correlation of apoptotic function with pectin structure.* Glycobiology, 2007, vol. 17, 805–819.
- Jalali-Rad, R., Ghafourian, H., Asef, Y., Dalir, S.T., Sahafipour, M.H., Gharanjik, B.M. *Biosorption of cesium by native and chemically modified biomass of marine algae: introduce the new biosorbents for biotechnology applications.* Journal of Hazardous Materials, 2004, vol. 116, 125–134.
- Jauberty, L. *Adsorption des radionucléides en solution par les écorces forestières – Obtention et mise en œuvre d'un agro-matériau sur un ancien site minier uranifère* 2011. Thèse de l'Université de Limoges (France).
- Jinhua Tang, G.X. *Review on biosorption of heavy metals by activated sludge.* International Conference on Multimedia Technology, 2011, 4550–4553.
- Jin, W., Toutianoush, A., Pyrasch, M., Schnepf, J., Gottschalk, H., Rammensee, W., Tieke, B. *Self-assembled films of Prussian blue and analogues: structure and morphology, elemental composition, film growth, and nanosieving of ions.* The Journal of Physical Chemistry B, 2003, vol. 107, 12062–12070.
- Kabata-Pendias, A. *Trace elements in soils and plants.* 4th ed, 2011. CRC Press.
- Kamala, C.T., Chu, K.H., Chary, N.S., Pandey, P.K., Ramesh, S.L., Sastry, A.R.K., Sekhar, K.C. *Removal of arsenic(III) from aqueous solutions using fresh and immobilized plant biomass.* Water Research, 2005, vol. 39, 2815–2826.
- Kamsonlian, S., Balomajumder, C., Chand, S. *Studies on surface characterisation and isotherm modelling: Biosorption of arsenic(III) onto low cost biosorbent derived from orange peel.* Journal of Scientific & Industrial Research, 2012a, vol. 71, 810–816.
- Kamsonlian, S., Chandrajit, B., Chand, S. *A potential of biosorbent derived from banana peel for removal of As (III) from contaminated water.* International Journal of Chemical Sciences and Application, 2012b, vol. 3, 269–275.
- Kamsonlian, S., Suresh, S., Majumder, C.B., Chand, S. *Biosorption of Arsenic from Contaminated Water onto Solid Psidium guajava Leaf Surface: Equilibrium, Kinetics, Thermodynamics, and Desorption Study.* Bioremediation Journal, 2012c, vol. 16, 97–112.
- Kamsonlian, S., Suresh, S., Ramanaiah, V., Majumder, C.B., Chand, S., Kumar, A. *Biosorptive behaviour of mango leaf powder and rice husk for arsenic(III) from aqueous solutions.* International Journal of Environmental Science and Technology, 2012d, vol. 9, 565–578.
- Karamanis, D., Assimakopoulos, P.A. *Efficiency of aluminum-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions.* Water Research, 2007, vol. 41, 1897–1906.
- Karim, K., Gupta, S.K. *Biosorption of nitrophenols on anaerobic granular sludge.* Environmental Technology, 2002, vol. 23, 1379–1384.
- Kawatake, K., Shigemoto, N. *Preparation of potassium iron(III) hexacyanoferrate(II) supported on activated carbon and Cs uptake performance of the adsorbent.* Journal of Nuclear Science and Technology, 2012, vol. 49, 1048–1056.
- Keränen, A., Leiviskä, T., Gao, B.-Y., Hormi, O., Tanskanen, J. *Preparation of novel anion exchangers from pine sawdust and bark, spruce bark, birch bark and peat for the removal of nitrate.* Chemical Engineering Science, 2013, vol. 98, 59–68.
- Kertesz, V., Dunn, N.M., Van Berkel, G.J. *Electrochemistry–electrospray-mass spectrometry study of cesium uptake in nickel hexacyanoferrate films.* Electrochimica acta, 2002, vol. 47, 1035–1042.



- Khaskheli, M.I., Memon, S.Q., Siyal, A.N., Khuhawar, M.Y. *Use of orange peel waste for Arsenic remediation of drinking water*. *Waste and Biomass Valorization*, 2011, vol. 2, 423–433.
- Kinniburgh, D.G., Kosmus, W. *Arsenic contamination in groundwater: some analytical considerations*. *Talanta*, 2002, vol. 58, 165–180.
- Kosaka, K., Asami, M., Kobashigawa, N., Ohkubo, K., Terada, H., Kishida, N., Akiba, M. *Removal of radioactive iodine and cesium in water purification processes after an explosion at a nuclear power plant due to the Great East Japan Earthquake*. *Water Research*, 2012, vol. 46, 4397–4404.
- Kotrba, P., Mackova, M., Macek, T. *Microbial Biosorption of Metals*. 2011. Springer Netherlands.
- Kroon-Batenburg, L.M.J., Bouma, B., Kroon, J. *Stability of cellulose structures studied by MD simulations. Could mercerized cellulose II be parallel?* *Macromolecules*, 1996, vol. 29, 5695–5699.
- Kumar, A., Negi, Y.S., Choudhary, V., Bhardwaj, N.K. *Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste*. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2014, vol. 2, 1–8.
- Kumari, P., Sharma, P., Srivastava, S., Srivastava, M.M. *Biosorption studies on shelled Moringa oleifera Lamarck seed powder: Removal and recovery of arsenic from aqueous system*. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, vol. 78, 131–139.
- Lalhmunsiam, Lalhriatpuia, C., Tiwari, D., Lee, S.-M. *Immobilized nickel hexacyanoferrate on activated carbons for efficient attenuation of radio toxic Cs(I) from aqueous solutions*. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 321, 275–282.
- Latifi, A.M., Nabavi, S.M., Mirzaei, M., Tavalaei, M., Ghafurian, H., Hellio, C., Nabavi, S.F. *Bioremediation of toxic metals mercury and cesium using three types of biosorbent: bacterial exopolymer, gall nut, and oak fruit particles*. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2012, vol. 94, 1670–1677.
- Lattefer, A.P. *Nuclear Waste Research: Siting, Technology and Treatment*. 2008. Nova Publishers.
- Latva, S., Hurta, M., Peräniemi, S., Ahlgrén, M. *Separation of arsenic species in aqueous solutions and optimization of determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry*. *Analytica Chimica Acta*, 2000, vol. 418, 11–17.
- Lechtman, H. *Arsenic Bronze: Dirty Copper or Chosen Alloy? A View from the Americas*. *Journal of Field Archaeology*, 1996, vol. 23, 477–514.
- Lee, C.K., Low, K.S., Liew, S.C., Choo, C.S. *Removal of Arsenic(V) from Aqueous Solution by Quaternized Rice Husk*. *Environmental Technology*, 1999, vol. 20, 971–978.
- Le Gall, B., Taran, F., Renault, D., Wilk, J.-C., Ansoborlo, E. *Comparison of Prussian blue and apple-pectin efficacy on <sup>137</sup>Cs decorporation in rats*. *Biochimie*, 2006, vol. 88, 1837–1841.
- Lekounougou, S.-T. *Evaluation et compréhension des mécanismes fongiques impliqués dans la dégradation du bois*. 2008. Thèse de doctorat de l'Université de Nancy (France).
- Lenoble, V. *Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants*. 2003. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (France).



- Li, C., Zhao, X., Wang, A., Huber, G.W., Zhang, T. *Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels*. Chemical Reviews, 2015, vol. 115, 11559–11624.
- Liu, X., Chen, G.-R., Lee, D.-J., Kawamoto, T., Tanaka, H., Chen, M.-L., Luo, Y.-K. *Adsorption removal of cesium from drinking waters: A mini review on use of biosorbents and other adsorbents*. Bioresource Technology, 2014, vol. 160, 142–149.
- Lollar, B.S. *Environmental Geochemistry*. 2005. Elsevier.
- López-Leal, M.A., Cortés-Martínez, R., Alfaro-Cuevas-Villanueva, R., Martínez-Flores, H.E., Cortés-Penagos, C.D.J. *Arsenate biosorption by iron-modified pine sawdust in batch systems: kinetics and equilibrium studies*. BioResources, 2012, vol. 7, 1389–1404.
- Mabrouk, A. *Caractérisation des résines échangeuses d'ions d'intérêt pour les réacteur à eau sous pression. Application et validation d'un modèle dédié*. 2012,. Ecole nationale supérieure des mines de Paris.
- Mahendra, C., Satya Sai, P.M., Anand Babu, C. *Current–voltage characteristics in a hybrid electro dialysis–ion exchange system for the recovery of cesium ions from ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile*. Desalination, 2014, vol. 353, 8–14.
- Makowski, O., Kowalewska, B., Szymanska, D., Stroka, J., Miecznikowski, K., Palys, B., Malik, M.A., Kulesza, P.J. *Controlled fabrication of multilayered 4-(pyrrole-1-yl) benzoate supported poly(3,4-ethylenedioxythiophene) linked hybrid films of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate*. Electrochimica Acta, 2007, vol. 53, 1235–1243.
- Makrlík, E., Toman, P., Vaňura, P., Moyer, B.A. *Interaction of the cesium cation with calix[4]arene-bis(t-octylbenzo-18-crown-6): Extraction and DFT study*. Journal of Molecular Structure, 2013, vol. 1033, 14–18.
- Marín-Rangel, V.M., Cortés-Martínez, R., Cuevas Villanueva, R.A., Garnica-Romo, M.G., Martínez-Flores, H.E. *As (V) Biosorption in an Aqueous Solution Using Chemically Treated Lemon (Citrus aurantifolia Swingle) Residues*. Journal of Food Science, 2012, vol. 77, t10–t14.
- Martin-Dupont, F. *Valorisation chimique d'un co-produit de la filière bois*. 2003. Thèse de doctorat de l'Université Technologique de Compiègne (France).
- Martin-Dupont, F., Gloaguen, V., Granet, R., Guilloton, M., Krausz, P. *Chemical modifications of Douglas fir bark, a lignocellulosic by-product - Enhancement of their lead(II) binding capacities*. Separation Science and Technology, 2004, vol. 39, 1595–1610.
- Masoud Riazi, A.R.K. *Batch and continuous fixed-bed column biosorption of thorium(IV) from aqueous solutions: Equilibrium and dynamic modeling*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, vol. 301, 493–503.
- Matouq, M., Jildeh, N., Qtaishat, M., Hindiyeh, M., Al Syouf, M.Q. *The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, vol. 3, 775–784.
- Matschullat, J. *Arsenic in the geosphere—a review*. Science of the Total Environment, 2000, vol. 249, 297–312.
- Meharg, A.A., Naylor, J., Macnair, M.R. *Phosphorus Nutrition of Arsenate-Tolerant and Nontolerant Phenotypes of Velvetgrass*. Journal of Environment Quality, 1994, vol. 23, 234–238.
- Mendham, J. *Analyse chimique quantitative de Vogel*. 2005. De Boeck Supérieur.
- Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A. *State of the Art for the Biosorption Process—a Review*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2013, vol. 170, 1389–1416.



- Michel, R., Daraoui, A., Gorny, M., Jakob, D., Sachse, R., Romantschuk, L.D., Alfimov, V., Synal, H.-A. *Retrospective dosimetry of Iodine-131 exposures using Iodine-129 and Caesium-137 inventories in soils – A critical evaluation of the consequences of the Chernobyl accident in parts of Northern Ukraine*. Journal of Environmental Radioactivity, 2015, vol. 150, 20–35.
- Mishra, S.P., Prasad, S.K., Dubey, R.S., Mishra, M., Tiwari, D., Lee, S.-M. *Biosorptive behaviour of rice hulls for Cs-134 from aqueous solutions: A radiotracer study*. Applied Radiation and Isotopes, 2007a, vol. 65, 280–286.
- Mishra, S.P., Tiwari, D., Prasad, S.K., Dubey, R.S., Mishra, M. *Biosorptive behavior of mango (*Mangifera indica*) and neem (*Azadirachta indica*) barks for <sup>134</sup>Cs from aqueous solutions: A radiotracer study*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007b, vol. 272, 371–379.
- Mishra, V., Tadepalli, S. *Biosorption of Toxic Heavy Metals on Sawdust*. CLEAN – Soil, Air, Water, 2015, vol. 43, 360–367.
- Mokhtari, B., Pourabdollah, K., Dalali, N. *Analytical applications of calixarenes from 2005 up-to-date*. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2011, vol. 69, 1–55.
- Mollet, J.C. *La paroi primaire végétale*. 2006. Habilitation à diriger des recherches de l'Université d'Artois (France).
- Mondal, P., Bhowmick, S., Chatterjee, D., Figoli, A., Van der Bruggen, B. *Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions*. Chemosphere, 2013, vol. 92, 157–170.
- Montanari, U. *Synthesis of lignin star model compounds and their dehydrogenation polymer growth study*. 2015. Helsinki University (Finlande).
- Montazeri, M., Eckelman, M.J. *Life Cycle Assessment of Catechols from Lignin Depolymerization*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, vol. 4, 708–718.
- Moon, K., Guallar, E., Navas-Acien, A. *Arsenic Exposure and Cardiovascular Disease: An Updated Systematic Review*. Current Atherosclerosis Reports, 2012, vol. 14, 542–555.
- Murugan, M., Subramanian, E. *An efficient and reversible removal of arsenic (III) from aqueous solution by the biosorbent Cupressus Female Cone*. Indian Journal of Chemical Technology, 2004, vol. 11, 304–308.
- Myers, D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. 1991. Wiley.
- Nabors, M.W. *Biologie végétale: structures, fonctionnement, écologie et biotechnologies*. 2008. Pearson Education.
- Nations Unies. *Liste récapitulative des produits dont la consommation ou la vente ont été interdites ou rigoureusement réglementées, ou qui ont été retirés du marché ou n'ont pas été approuvés par les gouvernements: produits chimiques*. 2006. United Nations Publications.
- Neyens, E., Baeyens, J. *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials, 2003, vol. 98, 33–50.
- Ngueho Yemele, M.C. *Développement de panneaux de particules à base d'écorce d'épinette noire et de peuplier faux-tremble*. 2008. Thèse de doctorat de l'Université Laval (Québec).
- Nilchi, A., Saberi, R., Moradi, M., Azizpour, H., Zarghami, R. *Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate–PAN composite ion exchanger from aqueous solution*. Chemical Engineering Journal, 2011, vol. 172, 572–580.



- Ofomaja, A.E., Pholosi, A., Naidoo, E.B. *Application of raw and modified pine biomass material for cesium removal from aqueous solution*. Ecological Engineering, 2015, vol. 82, 258–266.
- Omar, H.A., Abd El-Baset Attia, L. *Kinetic and equilibrium studies of cesium-137 adsorption on olive waste from aqueous solutions*. Radiochemistry, 2013, vol. 55, 497–504.
- OMS. *Guidelines for drinking-water quality*. 2011a. World Health Organization.
- OMS. *L'arsenic dans l'eau de boisson. Aide-mémoire OMS n° 210*. Bulletin de l'Organisation mondiale de la Santé, 2011b, vol. 78.
- Oremland, R.S., Stolz, J.F. *The Ecology of Arsenic*. Science, 2003, vol. 300, 939–944.
- Pallier, V. *Elimination de l'arsenic par coagulation floculation et électrocoagulation d'eaux faiblement minéralisées* 2008. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (France).
- Pandey, K.K., Theagarajan, K.S. *Analysis of wood surfaces and ground wood by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic (PAS) Fourier transform infrared spectroscopic techniques*. Holz als Roh-und Werkstoff, 1997, vol. 55, 383–390.
- Pandey, P.K., Choubey, S., Verma, Y., Pandey, M., Chandrashekhar, K. *Biosorptive removal of arsenic from drinking water*. Bioresource Technology, 2009, vol. 100, 634–637.
- Pan, Y., Tian, S., Li, X., Sun, Y., Li, Y., Wentworth, G.R., Wang, Y. *Trace elements in particulate matter from metropolitan regions of Northern China: Sources, concentrations and size distributions*. Science of The Total Environment, 2015, vol. 537, 9–22.
- Parab, H., Sudersanan, M. *Engineering a lignocellulosic biosorbent – Coir pith for removal of cesium from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies*. Water Research, 2010, vol. 44, 854–860.
- Parris, G.E. *Covalent binding of aromatic amines to humates. 1. Reactions with carbonyls and quinones*. Environmental Science & Technology, 1980, vol. 14, 1099–1106.
- Pehlivan, E., Tran, H.T., Ouédraogo, W.K.I., Schmidt, C., Zachmann, D., Bahadir, M. *Sugarcane bagasse treated with hydrous ferric oxide as a potential adsorbent for the removal of As(V) from aqueous solutions*. Food Chemistry, 2013, vol. 138, 133–138.
- Poli, E., Chaleix, V., Damia, C., Hjezi, Z., Champion, E., Sol, V. *Efficient quantification of primary amine functions grafted onto apatite ceramics by using two UV-Vis spectrophotometric methods*. Anal. Methods, 2014, vol. 6, 9622–9627.
- Pommerening, K., Rein, H., Bertram, D., Müller, R. *Estimation of dialdehyde groups in 2, 3-dialdehyde bead-cellulose*. Carbohydrate research, 1992, vol. 233, 219–223.
- Poupin, P. *Arsenic Assay Using Elisa*. 2013. Brevet US2013337464.
- Pyrasch, M., Toutianoush, A., Jin, W., Schnepf, J., Tieke, B. *Self-assembled Films of Prussian Blue and Analogues: Optical and Electrochemical Properties and Application as Ion-Sieving Membranes*. Chemistry of Materials, 2003, vol. 15, 245–254.
- Rahaman, M.S., Basu, A., Islam, M.R. *The removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions by waste materials*. Bioresource Technology, 2008, vol. 99, 2815–2823.
- Rahim, M., Mas Haris, M.R.H. *Application of biopolymer composites in arsenic removal from aqueous medium: A review*. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 2015, vol. 8, 255–263.
- Rahmani, A.R., Samadi, M.T., Kamangar, F. *Arsenic (III) biosorption from aqueous solution using holly, willow and poplar sawdust: Kinetics and equilibrium studies*. Fresenius Environmental Bulletin, 2011, vol. 20, 720–726.



- Raj, K.R., Kardam, A., Srivastava, S. *Development of polyethylenimine modified Zea mays as a high capacity biosorbent for the removal of As (III) and As (V) from aqueous system*. International Journal of Mineral Processing, 2013a, vol. 122, 66–70.
- Raj, K.R., Kardam, A., Srivastava, S. *PEI modified Leucaena leucocephala seed powder, a potential biosorbent for the decontamination of arsenic species from water bodies: bioremediation*. Applied Water Science, 2013b, vol. 3, 327–333.
- Ranjan, D., Talat, M., Hasan, S.H. *Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue "rice polish."* Journal of Hazardous Materials, 2009, vol. 166, 1050–1059.
- Ratnaïke, R.N. *Acute and chronic arsenic toxicity*. Postgraduate medical journal, 2003, vol. 79, 391–396.
- Rausch de Traubenberg, C., Galsomiès, L., Martinet, Y. *Pollution atmosphérique par les métaux en France*. 2013.ADEME-EDP sciences.
- Raut, D.R., Mohapatra, P.K., Choudhary, M.K., Nayak, S.K. *Evaluation of two calix-crown-6 ligands for the recovery of radio cesium from nuclear waste solutions: Solvent extraction and liquid membrane studies*. Journal of Membrane Science, 2013, vol. 429, 197–205.
- Raven, P.H., Evert, R.F., Eichhorn, S.E. *Biologie végétale*. 2000. De Boeck Supérieur.
- Ravenscroft, P., Brammer, H., Richards, K. *Arsenic in Asia*, in: Arsenic Pollution. 2009, 318–386. Wiley-Blackwell.
- Reddy, D.H.K., Seshaiha, K., Reddy, A.V.R., Rao, M.M., Wang, M.C. *Biosorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions by Moringa oleifera bark: Equilibrium and kinetic studies*. Journal of Hazardous Materials, 2010, vol. 174, 831–838.
- Riazi, M., Ali Reza, K., Ali Moosavian, M. *Batch and continuous fixed-bed column biosorption of thorium(IV) from aqueous solutions: Equilibrium and dynamic modeling*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, vol. 301, 493–503.
- Riviera Zambrano, J.F. *Développement d'un procédé d'élimination de l'Arsenic en milieu aqueux, associant électrocatalyse et filtration*. 2006. Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble.
- Robalds, A., Naja, G.M., Klavins, M. *Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption*. Journal of Hazardous Materials, 2015, vol. 304, 553–556.
- Robeau, D., Daburon, F., Métivier, H. *Le césium de l'environnement à l'Homme*. 2000. IPSN collection-EDP Sciences.
- Rossi, V., Van Sebille, E., Sen Gupta, A., Garçon, V., England, M.H. *Multi-decadal projections of surface and interior pathways of the Fukushima Cesium-137 radioactive plume*. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2013, vol. 80, 37–46.
- Russell, B.C., Croudace, I.W., Warwick, P.E. *Determination of <sup>135</sup>Cs and <sup>137</sup>Cs in environmental samples: A review*. Analytica Chimica Acta, 2015, vol. 890, 7–20.
- Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., Isogai, A. *Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions*. Biomacromolecules, 2009, vol. 10, 1992–1996.
- Samanta, G., Sharma, R., Roychowdhury, T., Chakraborti, D. *Arsenic and other elements in hair, nails, and skin-scales of arsenic victims in West Bengal, India*. Science of The Total Environment, 2004, vol. 326, 33–47.





- Sánchez, J., Rivas, B.L., Özgöz, S., Ötles, S., Kabay, N., Bryjak, M. *Ultrafiltration assisted by water-soluble poly(diallyl dimethyl ammonium chloride) for As(V) removal*. Polymer Bulletin, 2015, vol. 73, 241–254.
- Sánchez-Rodas, D., Corns, W.T., Chen, B., Stockwell, P.B. *Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, vol. 25, 933–946.
- Saqib, A.N.S., Waseem, A., Khan, A.F., Mahmood, Q., Khan, A., Habib, A., Khan, A.R. *Arsenic bioremediation by low cost materials derived from Blue Pine (Pinus wallichiana) and Walnut (Juglans regia)*. Ecological Engineering, 2013, vol. 51, 88–94.
- Sarkar, A.R., Rahman, O.T. *In-situ removal of arsenic-experiences of DPHE-DANIDA pilot project*, in: Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water, 2001, pp. 201–206.
- Sasaki, H., Shirato, S., Tahara, T., Sato, K., Takenaka, H. *Accumulation of Radioactive Cesium Released from Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant in Terrestrial Cyanobacteria Nostoc commune*. Microbes and Environments, 2013, vol. 28, 466–469.
- Šćiban, M., Radetić, B., Kevrešan, Ž., Klašnja, M. *Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust*. Bioresource Technology, 2007, vol. 98, 402–409.
- Sedlak, J., Lindsay, R.H. *Estimation of total, protein-bound, and nonprotein sulfhydryl groups in tissue with Ellman's reagent*. Analytical Biochemistry, 1968, vol. 25, 192–205.
- Şen, A., Pereira, H., Olivella, M.A., Villaescusa, I. *Heavy metals removal in aqueous environments using bark as a biosorbent*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, vol. 12, 391–404.
- Shafique, U., Ijaz, A., Salman, M., Zaman, W. uz, Jamil, N., Rehman, R., Javaid, A. *Removal of arsenic from water using pine leaves*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, vol. 43, 256–263.
- Sharma, A.K., Tjell, J.C., Sloth, J.J., Holm, P.E. *Review of arsenic contamination, exposure through water and food and low cost mitigation options for rural areas*. Applied Geochemistry, 2014, vol. 41, 11–33.
- Sheha, R.R. *Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, vol. 388, 21–30.
- Shinde, N.R., Bankar, A.V., Kumar, A.R., Zinjarde, S.S. *Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions by biosorption onto two strains of Yarrowia lipolytica*. Journal of Environmental Management, 2012, vol. 102, 115–124.
- Shin, E.W., Karthikeyan, K.G., Tshabalala, M.A. *Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood*. Bioresource Technology, 2007, vol. 98, 588–594.
- Shiozaki, K., Shigemoto, N. *Comparative study of Cs-uptake performance by potassium iron(III) hexacyanoferrate(II) supported on wood chips and activated carbon*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2013, vol. 46, 601–608.
- Sigrist, M., Albertengo, A., Beldoménico, H., Tudino, M. *Determination of As(III) and total inorganic As in water samples using an on-line solid phase extraction and flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry*. Journal of Hazardous Materials, 2011, vol. 188, 311–318.



- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P., Prasad, S.M. *Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, vol. 112, 247–270.
- Sjöström, E. *Chapter 3 - Wood polysaccharides*, in: Wood Chemistry (Second Edition). 1993, 51–70. Academic Press.
- Spedding, H. *Infrared spectra of periodate-oxidised cellulose*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1960, 3147–3152.
- Srivastava, S., Agrawal, S.B., Mondal, M.K. *Biosorption isotherms and kinetics on removal of Cr(VI) using native and chemically modified Lagerstroemia speciosa bark*. Ecological Engineering, 2015, vol. 85, 56–66.
- Srivastava, S., Goyal, P. *Novel Biomaterials*. Environmental Science and Engineering, 2010. Springer.
- Srivastava, S., Raj, K.R., Kardam, A. *Efficient arsenic depollution in water using modified maize powder*. Environmental Chemistry Letters, 2013, vol. 11, 47–53.
- Straub, C.P. *Limitations of water treatment methods for removing radioactive contaminants*. Public health reports, 1955, vol. 70, 897–904.
- Sun, C., Zhang, F., Cao, J. *A “build-bottle-around-ship” method to encapsulate ammonium molybdophosphate in zeolite Y. An efficient adsorbent for cesium*. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, vol. 455, 39–45.
- Tajernia, H., Ebadi, T., Nasernejad, B., Ghafari, M. *Arsenic Removal from Water by Sugarcane Bagasse: An Application of Response Surface Methodology (RSM)*. Water, Air, & Soil Pollution, 2014, vol. 225:2028, 1–22.
- TEPCO. *Analysis result of the accumulated water in Unit 1 PCV at Fukushima Daiichi Nuclear Power Station*. 2012.
- Testud, F. *Pathologie toxique en milieu de travail*, 2e édition. 1997. ESKA.
- Thammawong, C., Opaprakasit, P., Tangboriboonrat, P., Sreearunothai, P. *Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment*. Journal of Nanoparticle Research, 2013, vol. 15:1689, 1–10.
- Tran, V.S., Ngo, H.H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., Zhang, X. *Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water*. Bioresource Technology, 2015, vol. 182, 353–363.
- Tsang, S., Phu, F., Baum, M.M., Poskrebyshev, G.A. *Determination of phosphate/arsenate by a modified molybdenum blue method and reduction of arsenate by S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>*. Talanta, 2007, vol. 71, 1560–1568.
- Ungureanu, G., Santos, S., Boaventura, R., Botelho, C. *Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption*. Journal of Environmental Management, 2015, vol. 151, 326–342.
- UNSCEAR. *Sources, effects and risks of ionizing radiation: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation : UNSCEAR 2013 report to the General Assembly with scientific annexes*. 2013.
- Urik, M., Littera, P., Kolen, M., others. *Removal of arsenic (V) from aqueous solutions using chemically modified sawdust of spruce (Picea abies): Kinetics and isotherm studies*. International Journal of Environmental Science & Technology, 2009, vol. 6, 451–456.
- US EPA. *Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems*. 2003.



- US EPA. *Arsenic occurrence in public drinking water supplies. Rapport n°EPA-815-R-00-023.* 2000.
- US EPA. *Drinking Water Contaminants - Table of regulated drinking water contaminants.*
- Václavíková, M., Vitale, K., Gallios, G.P. *Water treatment technologies for the removal of high-toxicity pollutants.* 2010. Springer.
- Vandegans, J., de Kersabiec, A.-M., Hoenig, M. *Spectrométrie d'absorption atomique.* 1997. Techniques de l'ingénieur.
- van der Lee, J., de Windt, L. *CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. User's Manual LHM/RD/02/13.* 2002.
- Vashnia, S., Tavakoli, H., Cheraghali, R., Sepehrian, H. *Zinc hexacyanoferrate loaded mesoporous MCM-41 as a new adsorbent for cesium: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies.* *Desalination and Water Treatment*, 2015, vol. 55, 1220–1228.
- Vazquez, G., Freire, S., Gonzalez, J., Antorrena, G. *Characterization of Pinus pinaster bark and its alkaline extracts by diffuse reflectance Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy.* *European Journal of Wood and Wood Products*, 2000, vol. 58, 57–61.
- Vega, L., Styblo, M., Patterson, R., Cullen, W., Wang, C., Germolec, D. *Differential Effects of Trivalent and Pentavalent Arsenicals on Cell Proliferation and Cytokine Secretion in Normal Human Epidermal Keratinocytes.* *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2001, vol. 172, 225–232.
- Verma, S.K., Ghorpade, R., Pratap, A., Kaushik, M.P. *Solvent free, N,N'-carbonyldiimidazole (CDI) mediated amidation.* *Tetrahedron Letters*, 2012, vol. 53, 2373–2376.
- Vijayaraghavan, K., Balasubramanian, R. *Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions.* *Journal of Environmental Management*, 2015, vol. 160, 283–296.
- Voet, D., Voet, J.G. *Biochimie.* 2005. De Boeck Supérieur.
- Wang, D., Wen, F., Xu, C., Tang, Y., Luo, X. *The uptake of Cs and Sr from soil to radish (Raphanus sativus L.)- potential for phytoextraction and remediation of contaminated soils.* *Journal of Environmental Radioactivity*, 2012, vol. 110, 78–83.
- Wang, F., Liu, P., Nie, T., Wei, H., Cui, Z. *Characterization of a Polyamine Microsphere and Its Adsorption for Protein.* *International Journal of Molecular Sciences*, 2012, vol. 14, 17–29.
- Wang, J., Chen, C. *Chitosan-based biosorbents: modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides.* *Bioresource Technology*, 2014, vol. 160, 129–141.
- Wang, Y., Reardon, E.J. *A siderite/limestone reactor to remove arsenic and cadmium from wastewaters.* *Applied Geochemistry*, 2001, vol. 16, 1241–1249.
- Willats, W.G.T., McCartney, L., Mackie, W., Knox, J.P. *Pectin: cell biology and prospects for functional analysis.* *Plant Molecular Biology*, 2001, vol. 47, 9–27.
- Windt, L.D., Lagneau, V., Corvisier, J. *Séminaire CHESS de modélisation géochimique appliquée aux problèmes d'environnement (Rapport).* 2011.
- Wu, J., Rosen, B.P. *The ArsR protein is a trans-acting regulatory protein.* *Molecular Microbiology*, 1991, vol. 5, 1331–1336.



- Xia, L., Xu, X., Zhu, W., Huang, Q., Chen, W. *A Comparative Study on the Biosorption of Cd<sup>2+</sup> onto Paecilomyces lilacinus XLA and Mucoromycote sp. XLC*. International Journal of Molecular Sciences, 2015, vol. 16, 15670–15687.
- Yamada, S., Kuwabara, K., Koumoto, K. *Characterization of Prussian Blue analogue: nanocrystalline nickel-iron cyanide*. Materials Science and Engineering: B, 1997, vol. 49, 89–94.
- Yamamura, S., Bartram, J., Csanady, M., Gorchev, H.G., Redekopp, A. *Drinking water guidelines and standards. Arsenic, water, and health: the state of the art*. 2003. World Health Organization.
- Yang, R., Aubrecht, K.B., Ma, H., Wang, R., Grubbs, R.B., Hsiao, B.S., Chu, B. *Thiol-modified cellulose nanofibrous composite membranes for chromium (VI) and lead (II) adsorption*. Polymer, 2014, vol. 55, 1167–1176.
- Yang, S., Wu, Y., Aierken, A., Zhang, M., Fang, P., Fan, Y., Ming, Z. *Mono/competitive adsorption of Arsenic(III) and Nickel(II) using modified green tea waste*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, vol. 60, 213–221.
- Yavuz, E., Tokaloğlu, Ş., Şahan, S. *FAAS Determination of Ag(I) in Water, Anode Slime, Rock and Cream Samples by Solid Phase Extraction Method based on Sepabeads SP207/5-(p-Dimethylaminobenzylidene) Rhodanine Combination*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2013, vol. 24, 736–742.
- Zeng, J., Yoo, C.G., Wang, F., Pan, X., Vermerris, W., Tong, Z. *Biomimetic Fenton-Catalyzed Lignin Depolymerization to High-Value Aromatics and Dicarboxylic Acids*. ChemSusChem, 2015, vol. 8, 861–871.
- Zhang, J., Yang, K., Wang, H., Lv, B., Ma, F. *Biosorption of copper and nickel ions using Pseudomonas sp. in single and binary metal systems*. Desalination and Water Treatment, 2016, vol. 57, 2799–2808.
- Zhou, J., Butchosa, N., Jayawardena, H.S.N., Park, J., Zhou, Q., Yan, M., Ramström, O. *Synthesis of Multifunctional Cellulose Nanocrystals for Lectin Recognition and Bacterial Imaging*. Biomacromolecules, 2015, vol. 16, 1426–1432.





# Annexe

---





## Annexe 1. Analyses élémentaires des écorces et produits synthétisés

Produit analysé	Azote	Carbone	Hydrogène	Soufre
<b>Ecbrute</b>	0,00	48,91	5,26	0,00
<b>EcNaIO<sub>4</sub></b>	<0,02	45,71	4,99	0,00
<b>PEI</b>	34,24	51,54	11,60	0,00
<b>EcPEI</b>	8,79	50,42	6,42	0,00
<b>EcPEISH1</b>	8,03	46,90	6,08	0,51
<b>PEISH2</b>	16,97	40,05	6,85	5,27
<b>EcPEISH2</b>	4,09	44,87	5,69	0,25
<b>EcPEICH<sub>3</sub></b>	6,21	45,70	6,42	0,20
<b>EclipoSH non réduite</b>	<0,01	50,60	5,79	11,02
<b>EclipoSH réduite</b>	0,33	50,39	5,83	7,56
<b>Ecbétaïne</b>	2,45	48,04	5,72	0,00









## Résumé

Ce travail s'inscrit dans la continuité des études menées au Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles sur la bioremédiation des éléments-traces, et vise à utiliser les écorces de sapin de Douglas pour éliminer l'arsenic et le césium des eaux. Des tests effectués en bain agité ont permis d'établir des isothermes d'adsorption. Leur traduction par le modèle mathématique de Langmuir a démontré que les écorces brutes possèdent de bonnes propriétés intrinsèques pour la biosorption des éléments étudiés. Afin d'augmenter ces propriétés pour le césium, l'écorce a été oxydée pour faire apparaître des fonctions acide carboxylique et/ou imprégnée par l'hexacyanoferrate de nickel. Pour améliorer la biosorption de l'As(V), des fonctions ammonium ont été intégrées à la structure de l'écorce grâce au greffage de la bétaine et de polyéthylèneimine méthylée. En parallèle, des fonctions thiol ont été introduites *via* la fixation de l'acide lipoïque et de la *N*-acétylhomocystéine thiolactone, pour accroître l'adsorption de l'As(III). Les modifications entreprises pour la biosorption du césium et de l'As(III) permettent de conserver l'affinité des écorces pour ces éléments tout en augmentant significativement leur capacité d'adsorption. Enfin, les propriétés de biosorption du césium par Biosorb, un biosorbant à base d'écorce développé et commercialisé par la société Pe@rl, ont été confirmées, y compris en colonne à lit fixe. Les données recueillies lors de ces expériences sont cohérentes avec celles issues du logiciel de simulation OPTIPUR, ce qui permet d'envisager l'industrialisation du procédé.

**Mots-clés :** biosorption, césium, arsenic, écorces de sapin de Douglas, modifications chimiques

## Abstract

This work follows several studies conducted in the "Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles" about bioremediation of trace elements, and aims to use Douglas fir bark to remove arsenic and cesium from water. Tests carried out in batch allowed the establishment of adsorption isotherms. Their interpretation following Langmuir adsorption model showed that crude Douglas fir bark has good intrinsic properties for biosorption of studied elements. In order to improve these properties for cesium sorption, bark was oxidised to form carboxylic acid functional groups and/or impregnated with nickel hexacyanoferrate. So as to increase As(V) biosorption, ammonium functional groups were incorporated in the bark structure by grafting of betaine and methylated polyethyleneimine. In parallel, thiol functional groups were introduced through the fixation of lipoic acid and *N*-acetylhomocysteine thiolactone, in order to enhance As(III) sorption. Chemical modifications carried out for cesium and As(III) biosorption led to keep the bark affinity for these elements while increasing significantly their adsorption capacity. Finally, the biosorption properties of cesium onto Biosorb, a bark-based biosorbant developed and marketed by Pe@rl society, were confirmed, including in fixed-bed column. Data collected during these experiments are consistent with those from OPTIPUR simulation software, making possible the process industrialisation.

**Keywords :** biosorption, cesium, arsenic, Douglas fir bark, chemical modifications