

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE D'ALGER



*Ecole Doctorale : Ingénierie et Environnement*  
*Option : Biotechnologie de l'Environnement*  
*Laboratoire : Biotechnologie Environnementale & Génie des Procédés*

## MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par madame

**Meriem MEZAGUER épouse LEKOUAGHET**

En vue de l'obtention du diplôme de Magister

Thème

**Séparation d'un lixiviat uranifère sur une  
biomasse de type: *Pleurotus mutilus***

Soutenu devant le jury le : 05 Mai 2010

Président : Pr. N. MAMERI (Professeur, ENSP)  
Rapporteur : Pr. H. LOUNICI (Professeur, ENSP)  
Co-rapporteur : Dr N.H. BENHABILES-KAMEL (Maître de Recherche, CRNA)  
Examinateur : Dr. A.H. MELLAH (Directeur de Recherche, CRNA)  
Examinatrice : Dr. L. DJABRI-ADOUR (Maître de Conférence, USTO)  
Examinateur : Dr H.GRIB (Maître de Conférence, ENSP)

2009-2010

**Je dédie ce travail à:**

- **A mon cher époux, qui m'a partagé tous les moments de joie et également les moments difficiles, pour son soutien indéfectible et ses encouragements;**
- **A mes petits anges,**
- **A mes chers parents; ainsi que toute ma famille.**

*«Nous n'héritons pas de la terre de nos parents, nous l'empruntons à nos enfants»*

*[Antoine de Saint-Exupéry]*

*Ce travail a été réalisé au sein du Département des Techniques Spectroscopiques d'Analyses de la Division des Techniques Nucléaire du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).*

*En tout premier lieu, Je tiens remercier vivement Mme N.H.Benhables-Kamel, Maître de Recherche au CRNA, pour m'avoir permis de mener à bien mes recherches, pour sa constante disponibilité, pour l'aide inestimable qu'elle m'a apporté à toutes les étapes de la réalisation de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je remercie tout aussi fortement, Pr H.Lounici, Directeur du laboratoire des Biotechnologies à l'ENSP, d'avoir accepté de diriger ce travail en ne ménageant ni son temps ni sa patience pour me faire bénéficier de son expérience et de sa compétence. Je le remercie surtout pour la confiance qu'il m'a témoignée.*

*Je remercie également Mr le professeur N.Mameri, chercheur au laboratoire des Biotechnologies à l'ENSP, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de e jury de ma soutenance.*

*Mes vifs remerciements vont aussi à Mr A.Mellah, Directeur de Recherche au CRNA, Mme L.Djabri- Addour de l'UMMTO, Mr M. H.Grib de l'ENSP d'avoir pris de leurs temps pour faire partie des membres du jury.*

*Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Mr Z.Kamel, pour l'aide précieuse qu'il m'a prodigué sans lui ce travail n'aurait jamais vu le jour.*

*Je n'oublierais jamais de remercier Mr B.Abed de SAIDAL de Médéa et à Mr S.Chegrouche du Centre de Recherche Nucléaire de Draria pour les immenses services qu'ils m'ont rendus.*

*Une thèse, c'est bien sûr une aventure scientifique, mais c'est aussi une aventure humaine. A ce sujet, je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées, pour leur contribution à la réalisation de ce travail, et pour l'intérêt qu'ils lui ont accordé.*

*En particulier je remercie Mr I.Toumert, Mr D.Sahel, Mme S.Belhous, Mme A.Tassist, Mr S.Rekab et Mme N.Houcini, Mme M.Arabi, Mr D.Tahtat, Mme S.Benamer Mme A.Nacer-Kodja, Mr A.Bedreddine et Mr R.Toukal.*

*Je remercie sincèrement mes collègues, pour l'aide, le soutien ainsi que le réconfort dont ils ont fait preuve, particulièrement, Mme Z.Mokrani, Mme F.Z.Bouزيد, Mr D.Imatoukene, Melle D.Mebhah, Mr M.Ait ziane, Mr F.Bouchneb, Mme S.Mihoubi, Melle F.Dari, Mr M.Arib, Melle F.Remil, Melle N.Berca, Mr A.Zahri, Mr S.Telmoun, Mr R.Slimani, Melle A.Dib, Mr A.Bouaoua, Mr K.Rekkiz, Mr A.Aouachria. Je tiens à remercier Mme K.Oualouche, Mme L.Aberkane, Mme M.Dziril, Mme H.Hamai, en leurs tête Mr M.Mahlous et Mme A.Djefel.*

*Je remercie également mes camarades de promotion S.Benamer, N.Kherbani, L.Ait-Said, S.Had-Rabia, N.Mesbahi, A.Yala, K.Benaouamer et J.Benatmane, je leurs souhaite une très bonne continuation. Que Dieu éclaire nos chemins.*

*Enfin, que tous les enseignants qui ont assuré la formation de l'année théorique « Mr A.Bali, Mr N.Mameri, Mme N.Abdi, Mr A.Ait yahiaten, Mr N.Dechmi, Mr E.Benyoucef, Mr H.Grib, Mr Derouiche et Mme L.Djabri », qu'ils trouvent ici l'expression de mon éternelle reconnaissance.*

ملخص

النفايات السائلة المشعة الناتجة عن الصناعة النووية تشكل مشكلة بالنسبة للبيئة لئى يجب أن تكون مطهرة من النظائر المشعة ومحتواها من المعادن قبل أن تطرح في الطبيعة. إن النفايات العضوية الناتجة عن صناعة الأدوية مثل نوع من الفطريات "بلوروتوس متيلوس" الذي يستعمل لإنتاج مضاد حيوي يعد كميزات جيدة.

بعد تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية و التشكلية للكثلة أجريت تجارب الإمتزاز على سائل يحتوي على اليورانيوم والتي أوضحت أن نسبة الأقصى لليورانيوم هي 636.9 ملغ/غ. و هذه النتائج حصل عليها بدرجة حموضة المحلول 5, وحجم الحبيبات من الكثلة الحيوية من 250-315 ميكرومتر. سرعة التحريك 315 دورة في الثانية. الحيوية الكثلة الحيوية

تطبيق هذه الضاهره على السائل المشع اظهرت إمتزاز أكثر من 99% من بين 500 ملغ/ل من اليورانيوم. هذا الإمتزاز يرافقه الإمتزاز الجزئي لبعض العناصر الواردة في المادة المترشحة مثل النحاس و البوتاسيوم و إخراج عناصر من الكثلة الحيوية الصديوم, الألمنيوم, السيليكات و الفوسفات. بذلك يمكننا ان نستنتج ان "بلوروتوس متيلوس" قد تكون جيدة لتنقية السوائل التي تحتوي على اليورانيوم و غيرها من المعادن السامة

الكلمات الأساسية: الإمتزاز. بلوروتوس متيلوس. اليورانيوم.

Résumé

Les effluents liquides radioactifs issus de l'industrie nucléaire posent un problème pour l'environnement, ils doivent donc être purifiés de leurs radioisotopes et des métaux qu'ils contiennent avant d'être rejetés dans la nature.

Les biosorbants organiques, issues de déchets des industries, telle que l'industrie pharmaceutique ont de bonnes capacités d'adsorption des métaux. C'est le cas de certains champignons, comme *Pleurotus mutilus*, qui est en fin de cycle de production des antibiotiques.

Après la caractérisation physico-chimique et structurale de ce champignon, les essais d'adsorption de l'uranium, à partir d'une solution aqueuse, sont réalisés en réacteur agité. L'optimisation des conditions expérimentales a montré que le taux maximal d'adsorption de l'uranium est de 636.9 mg d'U/g de biomasse. Cette valeur est obtenue pour un pH de la solution de 5, une granulométrie de la biomasse de 250-315 µm, une vitesse d'agitation de 315 tr/min et une température de 25°C.

Les essais de fixation de l'uranium à partir d'un lixiviat uranifère réel ont montré une adsorption d'uranium quasi-totale (soit plus de 99% des 500 mg/l présents dans le lixiviat) sur cette biomasse. Cette adsorption est accompagnée d'une adsorption partielle de quelques éléments présents dans le lixiviat (cuivre, potassium et soufre), et par un relargage d'éléments présents dans la structure de la biomasse, tels que, le sodium, l'aluminium, la silice et le phosphore.

*Pleurotus mutilus* peut être un bon biosorbant pour la purification des rejets liquides contenant de l'uranium et autres métaux toxiques.

Mots clés: Biosorption. Uranium. *Pleurotus mutillus*,

Abstract:

The liquid radioactive wastes, resulting from the nuclear industry, are dangerous for the environment. Both the radioisotopes and metals they contain must be removed from these effluents before releasing them in the environment.

The organic biosorbents occurring in industrial wastes, as pharmaceutical industry wastes, have good abilities for the adsorption of metals. Therefore, they should be used as substrate for the purification of industrial leachates. This study focuses on the purification of a uranium leachate on a waste industrial biomass, *Pleurotus mutilus*, which is a fungus, recovered in the back-end cycle of the antibiotics fabrication chain.

After the physico-chemical characterization of the studied fungus, the adsorption tests of uranium were carried out in a batch mode, from an aqueous solution, in a stirred reactor. The optimization of the experimental conditions showed that the uranium maximum adsorption rate is 636.9 mg of U/g of biomass. This value is obtained for a pH of the mixture of 5, a biomass particle size of 250-315 microns, a stirring speed of 315 rpm, and a temperature of 25°C.

The uranium uptake tests were done from a uranium leachate. They show that more than 99 % of the total uranium of the leachate is adsorbed on the biomass (about 500 mg/l). This adsorption is accompanied on one hand, by a partial adsorption of other cations elements of the leachate (copper, potassium and suffer), and on the other hand, by the release of structural elements of the biomass, such as: sodium, aluminum, silica and phosphorus.

*Pleurotus mutilus* appears to be a good biosorbant, for the purification of liquid wastes, containing uranium and other toxic metals.

Key word: Biosorption. *Pleurotus mutilus*. Uranium.

|  | <i>Page</i> |
|--|-------------|
| 1. INTRODUCTION .....  | 1           |
| 2. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....                                   | 3           |
| 2. 1. Les biosorbants.....   | 3           |
| 2. 1. 1. Définition et intérêt.....                                | 3           |
| 2. 1. 2. Les différents types de biosorbants .....                 | 3           |
| 2. 1. 2. 1. Les sous-produits marins.....                          | 3           |
| 2. 1. 2. 2. Les déchets industriels et agricoles.....              | 4           |
| 2. 1. 2. 3. Les Lichens .....                                      | 4           |
| 2. 1. 2. 4. Les bactéries .....                                    | 4           |
| 2. 1. 2. 5. Les levures.....                                       | 5           |
| 2. 1. 2. 6. Les champignons .....                                  | 5           |
| 2. 1. 2. 6. 1. Généralités.....                                    | 5           |
| 2. 1. 2. 6. 2. Les différentes classes de champignons.....         | 5           |
| a. Les zygomycètes.....  | 5           |
| b. Les ascomycètes.....  | 6           |
| c. Les basidiomycètes .....  | 6           |
| 2. 1. 2. 6. 3. Structure cellulaire.....                           | 6           |
| a. La paroi .....  | 6           |
| b. La membrane cytoplasmique .....                                 | 7           |
| c. Le cytoplasme.....  | 8           |
| 2. 2. La biosorption des métaux sur les champignons .....          | 8           |
| 2. 2. 1. Le genre Penicillium .....                                | 8           |
| 2. 2. 2. Le genre Aspergillus.....                                 | 8           |
| 2. 2. 3. Le genre Pleurotus .....                                  | 9           |
| 2. 2. 4. Autres genres de champignons.....                         | 9           |
| 2. 3. L'adsorption solide/liquide.....                             | 10          |
| 2. 3. 1. Définitions .....   | 10          |
| 2. 3. 2. Les différents types d'adsorption.....                    | 11          |
| 2. 3. 2. 1. La physisorption.....                                  | 11          |
| 2. 3. 2. 2. La chimisorption.....                                  | 11          |
| 2. 3. 3. La théorie de l'équilibre d'adsorption.....               | 11          |
| 2. 3. 3. 1. La théorie de la couche monomoléculaire.....           | 13          |
| a. Le modèle de Langmuir .....                                     | 13          |
| b. Le modèle de Freundlich .....                                   | 15          |
| 2. 3. 3. 2. La théorie de la couche multi moléculaire.....         | 15          |
| 2. 3. 3. 3. La théorie de la condensation pelliculaire.....        | 16          |
| 2. 3. 4. La cinétique d'adsorption.....                            | 16          |
| 2.3.4.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....             | 17          |
| a. Modèle pseudo-ordre 1.....                                      | 17          |
| b. Modèle pseudo-ordre 2.....                                      | 17          |
| c. Modèle de diffusion intraparticulaire.....                      | 18          |
| 2. 4. Les rejets industriels liquides.....                         | 18          |
| 2. 4. 1. Les industries générant des déchets de métaux lourds..... | 18          |
| 2. 4. 2. Les métaux lourds .....                                   | 19          |

|  |    |
|--|----|
| 2. 4. 2. 1. Les métaux lourds toxiques.....  | 19 |
| 2. 4. 2. 2. Les métaux radiotoxiques. Cas de l'uranium.....  | 20 |
| a. L'uranium .....   | 20 |
| b. Propriétés physico-chimiques et nucléaires de l'uranium   | 21 |
| c. Effet de l'uranium sur la santé .....   | 24 |
| 2. 4. 3. Technique de séparation et récupération des métaux lourds ....  | 26 |
| 2. 4. 3. 1. Les méthodes chimiques.....  | 26 |
| a. Traitement par neutralisation.....  | 26 |
| b. Traitement par précipitation.....   | 26 |
| c. Traitement par oxydoréduction .....   | 27 |
| 2. 4. 3. 2. Les méthodes électrochimiques.....   | 27 |
| a. L'électrolyse .....   | 27 |
| b. L'électrodialyse .....  | 27 |
| c. L'électrocoagulation-floculation.....   | 27 |
| 2. 4. 3. 3. Les techniques membranaires .....  | 27 |
| a. Traitement par osmose inverse .....   | 27 |
| b. La nanofiltration .....   | 27 |
| 2. 4. 3. 4. Les traitements physicochimiques.....  | 28 |
| a. Traitement par résine échangeuse d'ions.....  | 28 |
| b. Traitement par adsorption sur substrats minéraux.....   | 28 |
| 2. 4. 3. 5. Les traitements Biologiques.....   | 29 |
| a. La biosorption .....  | 29 |
| b. La précipitation par les microorganismes.....   | 29 |
| c. La réduction par les microorganismes.....   | 29 |
| d. L'oxydation par les microorganismes.....  | 32 |
| 2. 5. Les méthodes de caractérisation physico-chimiques d'une biomasse.....                                    | 32 |
| 2. 5. 1. La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier .....  | 33 |
| 2. 5. 2. Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse<br>par dispersion d'énergie des rayons X..... | 33 |
| 2. 5. 3. Analyse par Spectrométrie de fluorescence des rayons X.....   | 34 |
| 2.5.4. La méthode "BET" : Brunauer, Emmett et Teller.....  | 34 |
| 3. PARTIE EXPERIMENTALE.....   | 36 |
| 3.1. Prétraitement et caractérisation de la biomasse.....  | 36 |
| 3.1.1. Prétraitement de la biomasse .....  | 37 |
| 3.1.2. Caractérisation de la biomasse .....  | 39 |
| 3. 1. 2. 1. Caractéristique physico-chimique.....  | 39 |
| a. Le taux d'humidité.....   | 40 |
| b. La densité réelle .....   | 40 |
| c. pH du biosorbant.....   | 41 |
| d. Détermination du taux de matière organique et minéral<br>contenus dans la biomasse.....                     | 42 |
| 3.1. 2. 2. Caractérisation microstructurale .....  | 41 |
| a. Analyse par spectroscopie infrarouge.....   | 43 |
| b. Analyse par microscope électronique à balayage... ..  | 44 |

---

|   |    |
|---|----|
| c. Analyse par fluorescence des rayons X.....   | 48 |
| d. Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T.....  | 49 |
| 3. 2. Optimisation des conditions de biosorption.....   | 50 |
| 3.2.1. Préparation de la solution d'uranium.....  | 50 |
| 3.2.2. Essais de biosorption.....   | 50 |
| 3. 2. 2. 1. Influence du pH sur la biosorption de l'uranium .....   | 51 |
| 3. 2. 2. 2. Influence de la granulométrie sur la biosorption<br>de l'uranium.....                                     | 54 |
| 3. 2. 2. 3. Influence de la vitesse d'agitation du milieu sur la<br>biosorption de l'uranium.....                     | 56 |
| 3. 2. 2. 4. Influence de la température du milieu sur la biosorption.....   | 58 |
| 3. 2. 2. 5. Influence de la teneur initiale en uranium sur la biosorption.....  | 60 |
| 3. 3. Modélisation de l'adsorption de l'uranium sur <i>P. mutilus</i> .....   | 63 |
| 3.3. 1. Modèle de Langmuir.....   | 64 |
| 3.3. 2. Modèle de Freundlich. ....  | 65 |
| 3.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'uranium sur <i>P. mutilus</i> .....                               | 67 |
| 3. 4. 1. Modèle de pseudo-ordre 0.....  | 68 |
| 3. 4. 2. Modèles de pseudo-ordre 1 et 2.....  | 69 |
| 3.5. Liaisons impliquées dans la biosorption de l'uranium sur <i>P. mutilus</i> .....                                 | 71 |
| 3.6. Application : Purification d'un lixiviat d'uranifère par biosorption de<br>l'uranium sur <i>P. mutilus</i> ..... | 75 |
| 3.6. 1. Caractérisation chimique du lixiviat uranifère.....   | 75 |
| 3. 6.2. Biosorption de l'uranium d'un lixiviat uranifère sur <i>P. mutilus</i> .....                                  | 75 |
| 4 .CONCLUSION.....  | 81 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....  | 84 |

**Liste des figures**

|  | <b>Page</b> |
|--|-------------|
| <b>Fig. 2.1 :</b> Coupe transversal du bout d'une cellule de champignon [40].....  | 7           |
| <b>Fig. 2.2 :</b> Les différents types d'isothermes d'adsorption .....   | 13          |
| <b>Fig. 2.3 :</b> Isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich [75].....   | 16          |
| <b>Fig. 2.4 :</b> Potentiels d'oxydoréduction de l'uranium dissous dans HClO <sub>4</sub> 1M à température ambiante.....   | 22          |
| <b>Fig. 2.5 :</b> Diagramme de spéciation de l'uranium à 100 nM dans l'eau pure en fonction du pH [91].....  | 23          |
| <b>Fig. 2.6 :</b> Diagramme de spéciation de l'uranium à 1mM dans l'eau pure en fonction du pH [91].....   | 24          |
| <b>Fig.3.1 :</b> Photographie du champignon <i>Pleurotus mutilus</i> .....   | 36          |
| <b>Fig. 3.2 :</b> Aspect général la biomasse <i>Pleurotus mutilus</i> .....  | 36          |
| <b>Fig. 3.3 :</b> Aspect de la biomasse après lavage.....  | 37          |
| <b>Fig. 3.4 :</b> Aspect de la biomasse après séchage.....   | 38          |
| <b>Fig. 3.5 :</b> Aspect de la biomasse a différente granulométrie.....  | 39          |
| <b>Fig. 3.6 :</b> Distribution granulométrique de la biomasse après broyage.....   | 39          |
| <b>Fig. 3.7 :</b> Evolution du pH de la biomasse en fonction du temps.....   | 42          |
| <b>Fig. 3.8 :</b> Spectre FTIR de la biomasse après prétraitement.....   | 45          |
| <b>Fig. 3.9 :</b> Micrographie MEB <i>Pleurotus mutilus</i> a différent grossissements (A: Gx46, B:Gx500, C: Gx1000 et D:Gx2000).....  | 47          |
| <b>Fig. 3.10 :</b> Micrographie MEB et spectre d'EDX de <i>Pleurotus mutilus</i> .....   | 47          |
| <b>Fig. 3.11 :</b> Evolution du taux d'adsorption de l'uranium sur <i>Pleurotus mutilus</i> en fonction du temps et du pH de l'adsorbat.....   | 52          |
| <b>Fig. 3.12 :</b> Evolution du taux d'adsorption de l'uranium sur <i>Pleurotus mutilus</i> en fonction du temps et de la granulométrie de la biomasse.....                          | 55          |
| <b>Fig. 3.13 :</b> Evolution du taux d'adsorption de l'uranium sur <i>Pleurotus mutilus</i> en fonction du temps et de la vitesse d'agitation du milieu.....                         | 57          |
| <b>Fig. 3.14 :</b> Evolution du taux d'adsorption de l'uranium sur <i>Pleurotus mutilus</i> en fonction du temps et de la température du milieu.....                                 | 59          |
| <b>Fig. 3.15 :</b> Evolution du taux d'adsorption de l'uranium sur <i>Pleurotus mutilus</i> en fonction du temps et de la concentration de la solution uranifère.....                | 62          |
| <b>Fig. 3.16 :</b> Pourcentage d'adsorption de l'uranium en fonction de la concentration initiale en uranium du biosorbat.....   | 62          |
| <b>Fig. 3.17 :</b> Evolution du taux d'adsorption d'uranium sur <i>Pleurotus mutilus</i> en fonction de la concentration résiduelle de l'uranium dans la solution à l'équilibre..... | 63          |
| <b>Fig. 3.18 :</b> Transformation linéaire de Langmuir pour la biosorption de l'uranium sur <i>Pleurotus mutilus</i> .....   | 64          |
| <b>Fig. 3.19 :</b> Facteur de séparation de l'adsorption de l'uranium sur <i>Pleurotus mutilus</i> .....   | 65          |
| <b>Fig. 3.20 :</b> Transformation linéaire de Freundlich pour la biosorption de l'uranium sur <i>Pleurotus mutilus</i> .....   | 66          |
| <b>Fig. 3.21 :</b> Cinétique d'adsorption de l'uranium sur <i>Pleurotus mutilus</i> , établie selon le modèle de pseudo-ordre 0.....   | 69          |
| <b>Fig. 3.22 :</b> Cinétiques d'adsorption de l'uranium sur <i>Pleurotus mutilus</i> , établie selon le modèle de pseudo-ordre 1.....  | 70          |
| <b>Fig. 3.23 :</b> Cinétique d'adsorption de l'uranium sur <i>Pleurotus mutilus</i> , établie selon le modèle de pseudo-ordre 2.....   | 70          |

---

|   |    |
|---|----|
| <b>Fig. 3.24 :</b> Micrographie MEB et spectre d'EDX de <i>Pleurotus mutilus</i> après adsorption de l'uranium.....   | 71 |
| <b>Fig. 3.25 :</b> Spectre FTIR de la biomasse brute (en haut) et de la biomasse après biosorption de l'uranium (en bas) dans la région de 2000-400 $\text{cm}^1$ .....                                       | 73 |
| <b>Fig. 3.26 :</b> Spectre FTIR de la biomasse brute (en haut) et de la biomasse après biosorption de l'uranium (en bas) dans la région (2000-4000 $\text{cm}^-1$ ).....                                      | 73 |
| <b>Fig. 3.27 :</b> Effet du pH sur les groupements fonctionnels de la biomasse [80].....  | 74 |
| <b>Fig. 3.28 :</b> Evolution du taux d'adsorption de l'uranium du lixiviat a pH=1, sur <i>Pleurotus mutilus</i> en fonction du temps.....   | 77 |
| <b>Fig. 3.29 :</b> Evolution du taux d'adsorption de l'uranium du lixiviat a pH=2 sur <i>Pleurotus mutilus</i> en fonction du temps.....  | 78 |
| <b>Fig. 3.30 :</b> Evolution du pourcentage d'adsorption de l'uranium du lixiviat (pH=2) sur <i>Pleurotus mutilus</i> en fonction du temps.....   | 79 |
| <b>Fig. 3.31 :</b> Histogramme représentant les différences de concentration élémentaire de la solution du lixiviat avant et après adsorption (a gauche: avant biosorption, a droite: après biosorption)..... | 80 |

Liste des tableaux

|  | <b>Page</b> |
|--|-------------|
| <b>Tableau 2.1 :</b> <i>Périodes radioactives, activités spécifiques et abondance naturelle des principaux isotopes de l'uranium.....</i>                      | 22          |
| <b>Tableau 2.2 :</b> <i>Résumé des travaux de la littérature relatifs à la biosorption de l'uranium sur différents biosorbants.....</i>                        | 30          |
| <b>Tableau 2.3 :</b> <i>Résultats du taux d'adsorption de l'uranium par différents micro organismes, rapportés par T. Takehiko [161,162].....</i>              | 31          |
| <b>Tableau 3.1 :</b> <i>Densité réel de la biomasse pour chaque fraction granulométrique.....</i>  | 41          |
| <b>Tableau 3.2 :</b> <i>Les liaisons et groupements chimiques de la paroi de Pleurotus mutilus analysée par FTIR.....</i>                                      | 46          |
| <b>Tableau 3.3 :</b> <i>Analyse par EDX de la surface de la biomasse Pleurotus mutilus.....</i>  | 48          |
| <b>Tableau 3.4 :</b> <i>Composition élémentaire de la biomasse (en pourcentage) analysée par WD-XRF.....</i>   | 49          |
| <b>Tableau 3.5 :</b> <i>Surface spécifique de la biomasse en fonction de la granulométrie.....</i>   | 50          |
| <b>Tableau 3.6 :</b> <i>Conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'influence du pH sur la biosorption de l'uranium.....</i>                         | 51          |
| <b>Tableau 3.7 :</b> <i>Conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'influence de la granulométrie sur la biosorption de l'uranium.....</i>           | 54          |
| <b>Tableau 3.8 :</b> <i>Conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'influence de l'agitation sur la biosorption de l'uranium.....</i>                | 56          |
| <b>Tableau 3.9 :</b> <i>Conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'influence de la température sur la biosorption de l'uranium.....</i>             | 58          |
| <b>Tableau 3.10:</b> <i>Conditions expérimentales pour l'étude de l'influence de la concentration initiale en uranium sur la biosorption de l'uranium.....</i> | 61          |
| <b>Tableau 3.11 :</b> <i>Conditions expérimentales pour l'étude de la modélisation de la cinétique d'adsorption.....</i>                                       | 68          |
| <b>Tableau 3.12 :</b> <i>Composition élémentaire du lixiviat brute (pH=1) et du lixiviat a pH=2 analysé par WD-XRF.....</i>                                    | 76          |
| <b>Tableau 3.13 :</b> <i>Conditions expérimentales pour l'étude de la biosorption de l'uranium du lixiviat uranifère sur Pleurotus mutilus.....</i>            | 76          |

# **1. INTRODUCTION**

L'étude de la biosorption d'éléments toxiques, issus des déchets nucléaires liquides, revêt une attention considérable ces dernières années.

L'uranium est un métal lourd, issu de ces déchets. Il est assez répandu dans la nature: à l'exception des zones d'activités minières, il est présent dans l'écorce terrestre à des teneurs moyennes de  $2,5 \text{ mg.kg}^{-1}$  [1]. Il présente une grave menace en raison de sa toxicité élevée, de sa radioactivité et de sa longue période radioactive. Il n'a aucune fonction métabolique connue chez les animaux, et on le considère comme non nécessaire et toxique [2].

En cas de contamination il est très toxique et constitue une menace réelle et effective pour l'environnement aussi bien à la surface de la terre que dans ses profondeurs. Dans les lixiviats de l'industrie nucléaire, l'uranium est considéré comme un *déchet à éliminer* et est toujours soumis à des contrôles sévères de sûreté nucléaire. A cet effet, il existe de nombreuses méthodes permettant la séparation et la récupération de l'uranium. On peut citer: l'échange ionique, l'osmose inverse ou encore la biosorption sur substrats biologiques.

Dans la littérature, on dénombre une multitude de microorganismes capables de fixer l'uranium, par des mécanismes de biosorption. La méthode de biosorption pour la récupération des métaux stratégiques et précieux offre l'avantage d'être économiquement rentable comparée aux méthodes conventionnelles. Elle a prouvé son efficacité même pour de très fortes concentrations en éléments polluants.

Les biosorbants utilisés sont pour la plupart des déchets de microorganismes mais également des déchets végétaux.

Les champignons sont de très bons biosorbants de métaux lourds. Parmi ceux-ci on peut citer les *Streptomyces*, connus pour la fixation du zinc et du cadmium, les *Aspergillus* connus pour la fixation du plomb, les *Rhizopus* et les *Penicillium* également connus pour leur haute capacité de biosorption [3].

Les champignons sont largement utilisés dans différents produits alimentaires, ainsi que dans l'industrie pharmaceutique. Ils forment généralement des déchets de fin de cycle, et constituent une matière première pour la biosorption à faible prix de revient [4].

Le *pleurotus mutilus* en est un exemple très illustratif. Il est issu de l'industrie pharmaceutique algérienne (SAIDAL).

Peu de travaux faisant l'objet de l'étude de la biosorption de métaux sur le *Pleurotus mutilus* sont connus. Exception faite de l'adsorption du cuivre, du nickel, du cadmium, et des cyanides ferreux [5-7].

Dans ce travail, nous nous intéressons à la biosorption de l'uranium issu d'un lixiviat uranifère sur cette espèce de champignon.

Après une brève introduction, nous présentons dans la première partie une étude bibliographique exhaustive. Dans la deuxième partie, nous décrivons:

- la préparation et les caractéristiques complètes de notre biomasse.
- une optimisation des conditions de biosorption (pH, granulométrie, température, vitesse d'agitation et concentration en uranium). Cette étape se fait avec une solution synthétique d'uranium.
- Une étude de la modélisation de l'isotherme et de la cinétique d'adsorption
- Détermination du mécanisme responsable de cette biosorption.
- Une étude de biosorption d'un lixiviat uranifère sur *Pleurotus mutilus*.

Enfin une conclusion sur l'étude menée.

## **2.PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

## 2.1. LES BIOSORBANTS

### 2.1.1. Définition et intérêt:

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

Les biosorbants, peuvent être des déchets de microorganismes comme les bactéries mortes ou vivantes, les algues, les levures, les champignons, les lichens, et certains déchets des industries pétrolière et biologique; ou des déchets végétaux tels que les déchets agricoles, les écorces de pin et de hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco, de coton, les noyaux de tamarin, le sagou, les cosses de riz, etc. [8-12].

De par leur grande disponibilité et le faible coût lié à leur acquisition, certains adsorbants, comme les polymères provenant de l'industrie pétrolière, sont appelés «sorbants bon marché» ou «low cost sorbents». En effet, un sorbant est taxé de «bon marché » s'il est abondant [13].

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

### 2. 1. 2. Les différents types de biosorbants

#### 2. 1. 2. 1. *Les sous-produits marins*

Dans cette catégorie de biosorbants, on peut citer les algues marines et les coquilles de crabes.<

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

Les algues sont des êtres vivants capables de photosynthèse, et dont le cycle de vie se déroule généralement en milieu aquatique. On distingue les algues rouges, vertes ou brunes. Ces dernières se trouvent être d'excellents biosorbants [14]. En effet, elles contiennent une substance «l'alginate», qui est présente sous forme de gel dans leurs parois cellulaires. Aussi, leur structure macroscopique offre une base pour la production de particules biosorbantes[15].

Toutefois, il convient de noter que les algues ne sont pas considérées comme des déchets. En réalité, elles sont la seule source de production d'agar-agar, d'alginate et de carragheen.

Par conséquent, une attention particulière doit être donnée à la sélection des algues pour un processus de biosorption.

Un autre matériau aquatique ayant montré de bonnes capacités de biosorption est la coquille de crabe, qui est considérée comme déchet. Des travaux récents ont montré que les coquilles de crabes ont d'excellentes capacités d'adsorption de l'arsenic, le chrome, le cuivre, le cobalt et le nickel [16].

#### **2. 1. 2. 2. Les déchets industriels et agricoles**

Parmi les déchets industriels et agricoles ayant fait l'objet d'investigations importantes, on peut citer les boues activées, les déchets de riz, les coquilles d'œufs, et la mousse de tourbe [17-20].

#### **2. 1. 2. 3. Les Lichens**

Les lichens sont des organismes composés résultant d'une symbiose entre un champignon hétérotrophe (représentant 90 % de la masse), appelé mycobionate, et des cellules microscopiques possédant de la chlorophylle (algue verte ou cyanobactérie autotrophe), nommées phycobionte ou photobionte.

Les lichens ont une bonne capacité de fixation des métaux. Les travaux de A. Sari *et al.* (2007) ont rapporté que l'espèce *Cladonia furcata* peut fixer le plomb et le nickel, avec des capacités d'adsorption respectifs de 12.3 et 7.9 mg/g [21].

Une étude sur la fixation du cuivre sur *Cladonia rangiformis* rapporte une capacité d'adsorption de 7.69 mg/g [22].

D'autre part, des résultats ont été publiés sur la fixation de l'uranium sur l'espèce *Trapelia involuta* [23].

#### **2.1. 2 .4. Les bactéries**

Les bactéries (Bacteria) sont des organismes vivants unicellulaires procaryotes, c'est-à-dire caractérisés par une absence de noyau et d'organites. Ce sont les microorganismes les plus abondants de la nature, et ils constituent une fraction importante de la biomasse de la vie terrestre (environ  $10^{18}$  g) [24].

Au début des années 1980, des travaux de recherche ont rapporté la grande capacité des bactéries à accumuler des éléments métalliques [25].

Parmi les genres de bactéries qui ont montré une bonne capacité de biosorption, on peut citer les genres *Bacillus* et *Pseudomonas* [26-28].

### **2. 1. 2. 5. Les levures**

Les levures sont des microorganismes eucaryotes, appartenant au règne de champignons. Ce sont des champignons microscopiques aptes à provoquer la fermentation des matières organiques animales ou végétales.

La littérature abonde de travaux étudiant la biosorption d'une large gamme de métaux sur différentes levures. L'adsorption de l'argent, l'or, le cadmium, le cobalt, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb, l'uranium, le thorium et le zinc, a été étudiée sur des levures du genre *Saccharomyces*, *Candida*, *Kluyveromyces*, et *Pichia*. Cependant le genre *saccharomyces* reste le plus employé. Les travaux de W. Jianlong *et al.* (2006) [29], et de V.S. Podgorskii *et al.* (2004) [30] présentent les *Saccharomyces cerevisiae* comme un excellent biosorbant.

### **2. 1. 2. 6. Les champignons**

#### **2. 1. 2. 6. 1. Généralités**

Les champignons, sont des organismes eucaryotes, unicellulaires ou pluricellulaires, appartenant au règne végétal, mais qui s'en distinguent par leur mode de nutrition non photosynthétique. Ils sont chimio-hétérotrophes, aérobies ou anaérobies facultatifs.

Ils constituent un groupe de thallophytes, c'est-à-dire qu'ils ne possèdent ni feuilles, ni tiges, ni racines. Leur appareil végétatif ou thalle, est constitué de cellules allongées qui peuvent être cloisonnées et compartimentées entre elles. Elles sont alors appelées hyphes. Chaque compartiment est une cellule à un ou plusieurs noyaux. Lorsqu'il n'y a pas de cloison les séparant les unes des autres, on parle alors de siphon ou hyphes non cloisonnés. Les hyphes s'associent pour former un réseau de filaments appelé mycélium. Il existe deux catégories d'hyphes : les hyphes végétatifs et les hyphes reproducteurs [31].

Du fait de leur mode de vie, des enzymes et autres substances qu'ils excrètent, les champignons ont de multiples utilisations, en agroalimentaire, en industrie et en médecine.

Certains champignons sont des déchets des industries biologiques, telle que l'industrie pharmaceutique ou agro-alimentaire. Ils peuvent donc être valorisés comme biosorbants à bas prix de revient. C'est le cas des *Streptomyces*, des *Aspergillus*, des *Rhizopus*, et des *Penicillium* [3, 32-38].

#### **2. 1. 2. 6. 2. Les différentes classes de champignons**

La classification actuelle des champignons distingue trois embranchements, qui sont les zygomycètes, les ascomycètes et les basidiomycètes [31].

**a. Les zygomycètes :** ce sont des espèces à spores non flagellées dont les cellules ne sont pas séparées par des cloisons. Ils sont souvent des parasites de plantes ou d'animaux. La

plupart vivent en milieu terrestre ou sur des matières végétales ou animales en décomposition. Ils peuvent s'associer aux racines des végétaux pour former des mycorhizes. Le nom de cet embranchement vient des zygosporanges, des structures résistantes qui se forment durant la reproduction sexuée, comme les moisissures.

**b. Les ascomycètes :** il existe plus de 60,000 espèces d'ascomycètes. Leur taille et leur complexité sont très variables, depuis la levure ou la tavelure des feuilles jusqu'aux truffes. Plus de la moitié des espèces d'ascomycètes s'associent aux algues par symbiose pour former des lichens, ou aux racines des végétaux pour former les mycorhizes. Ils comprennent aussi les agents pathogènes les plus dévastateurs pour les plantes, comme les truffes, les morilles, l'ergot de seigle, les levures, et les tavelures.

**c. Les basidiomycètes:** constituent une vaste classe comprenant environ 25,000 espèces. Les basidiomycètes sont couramment appelés «champignons à chapeau». En effet, ils sont caractérisés par des spores formées à l'extrémité de cellules spécialisées, «les basides » sur des carospores, «les chapeaux».

Dans cette étude, nous nous intéressons à la biosorption de l'uranium sur le *Pleurotus mutillus*, un champignon du genre *Pleurotus*. Le genre *Pleurotus* appartient à l'embranchement des Basidiomycota, de la classe des basidiomycètes et fait partie de l'ordre des Agaricales, et à la famille des *Tricholomataceae* [39].

### **2. 1. 2. 6. 3. Structure cellulaire**

La structure cellulaire d'un champignon est caractérisée par la paroi, la membrane cytoplasmique et le cytoplasme [40]. Une coupe transversale du bout d'une cellule de champignon est donnée par la figure 2.1. Elle montre la structure générale de la paroi ainsi que quelques caractéristiques de la cellule.

#### **a. La paroi**

La paroi des champignons est rigide, elle confère à la cellule sa forme. La composition chimique de la paroi des cellules des champignons est différente par rapport à celle de la paroi des cellules procaryotes. Elle est composée principalement de 80 à 90 % de polysaccharides, avec des protéines, des lipides, des polyphosphates, et des ions inorganiques, qui constituent la matrice de la paroi.

Le constituant majeur de la paroi des champignons est la chitine, qui est un polysaccharide, de structure linéaire. C'est un polymère de N-acétyl-glucosamine (N-acétyl+D-glucose+2 acides aminés, reliés entre eux par une liaison du type  $\beta$ -1,4).

On le retrouve chez certains animaux, particulièrement les crustacées, les mollusques et les insectes. Il est le composé majeur des squelettes extérieurs. Il est également présent dans certains champignons, comme *Pleurotus mutilus*.

La chitine possède une structure cristalline constituée de nombreuses fibres organisées, qui confèrent à la cellule du champignon la rigidité et la résistance de sa paroi.

L'étude de l'ultra structure de la paroi des cellules de champignon montre qu'elle est constituée de deux couches : une couche externe et une couche interne.

La couche externe est fine, constituée d'un mélange de glucides (glucose, mannose, ou galactose). La couche interne est épaisse, de nature polysaccharidique, composée de fibres de chitine, ou de cellulose avec de la chitine, réarrangées en chaînes parallèles [40].

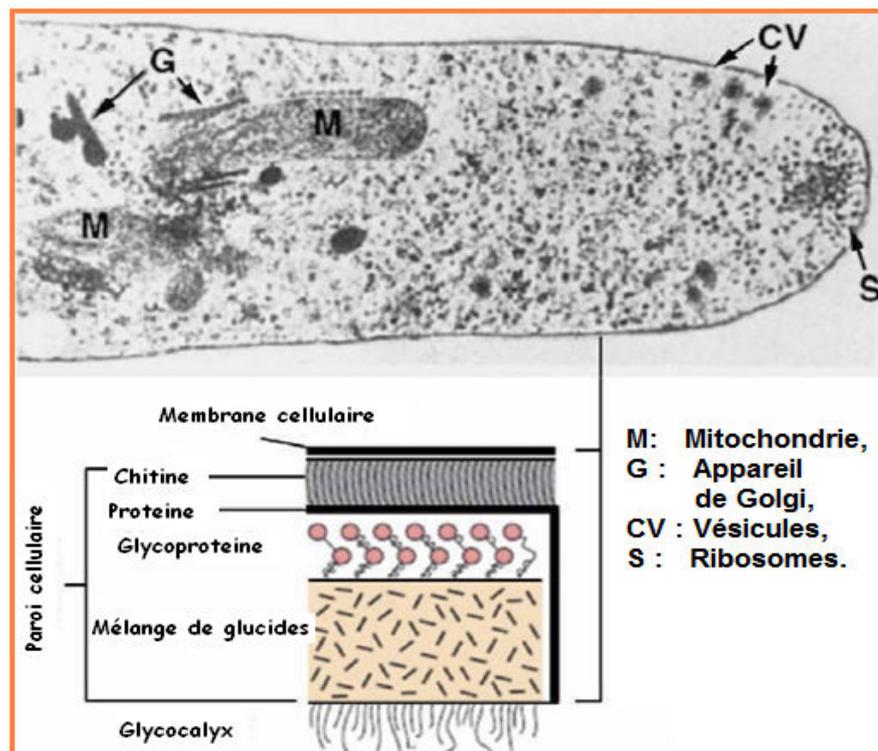


Fig.2 .1: Coupe transversale du bout d'une cellule de champignon [40]

### b. La membrane cytoplasmique

La membrane des cellules eucaryotes est un double feuillet composé de lipides et de protéines. Les lipides sont des phospholipides et des stérols, ils constituent environ 40 % du contenu de la membrane. Quant aux protéines, elles constituent les 60% restants.

Les lipides sont réarrangés en bicouche lipidique, dont la partie polaire est orienté vers l'extérieur, et la partie apolaire vers l'intérieur. On retrouve également différentes protéines, soit au travers de la bicouche lipidique, soit de part et d'autre de celle-ci.

**c. Le cytoplasme**

Le cytoplasme des cellules de champignon contient des organites, caractéristiques des organismes eucaryotes, du noyau, des mitochondries, des ribosomes et un vaste réticulum endoplasmique. Il comprend également des vacuoles de stockage de glycogène, de lipides et de volutin.

## **2. 2. LA BIOSORPTION DES METAUX SUR LES CHAMPIGNONS**

La biosorption des métaux sur les champignons a fait l'objet de nombreux travaux. La plupart des genres et espèces de champignons considérés comme déchets potentiels de l'industrie, ont été testés vis-à-vis de différents métaux.

Les paragraphes qui vont suivre sont une synthèse des travaux les plus importants portant sur la biosorption des métaux par différents genres de champignons.

### **2. 2. 1. Le genre *Penicillium***

Les *penicilliums* peuvent fixer une grande variété de métaux lourds à partir de solutions aqueuses. Des travaux de la littérature rapportent la fixation du cuivre, de l'or, du zinc, du cadmium, du manganèse, et du thorium [41]. Il semble aussi que ce genre de champignon présente une très bonne adsorption de l'uranium et du plomb [42].

Des travaux réalisés sur différentes espèces de pénicillium ont montré que *Penicillium spinulosum*, *Penicillium oxalicum*, *Penicillium austurianum*, *Penicillium verrucosum*, *Penicillium purpurogenum*, *Penicillium canescens*, *Penicillium griseofulvum*, *Penicillium austurianum* et *Penicillium chrysogenum*, sont capables d'adsorber divers métaux [43]. Par exemple l'espèce *Penicillium chrysogenum* peut extraire l'or à partir d'une solution de cyanure. Et *Penicillium spinulosum* est capable de fixer le cuivre, l'or, le zinc, le cadmium, et le manganèse [44]. Cette espèce montre une adsorption préférentielle pour les métaux. On peut classer les métaux étudiés, par ordre décroissant du taux d'adsorption, comme suit :  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$  [45]. Pour le *Penicillium canescens*, on peut classer les métaux par ordre décroissant du taux d'adsorption comme suit :  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Hg^{2+} > As^{3+}$ , et ce aussi bien dans les conditions de compétitivité à l'adsorption ou non.

### **2. 2. 2. Le genre *Aspergillus***

La plupart des travaux de biosorption réalisés sur le genre *Aspergillus* ont été réalisés sur l'espèce *Aspergillus Niger*.

Les travaux de K.A. Natarajan *et al.* (1999) ont montré qu'*Aspergillus niger* a une grande affinité pour la fixation du  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et du  $\text{Ni}^{2+}$ , dans des systèmes séparés. Tandis que dans la solution complexe, cette affinité est constatée uniquement pour le Cu et le Zn [46].

K.Z. Filipovic *et al.* (2000) ont montré que la capacité d'adsorption d'*Aspergillus niger* vis-à-vis de divers ions métalliques peut être classée par ordre décroissant comme suit:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Cr}^{4+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{6+}$  [47].

J.M. Modak *et al.* (1996) ont étudié l'adsorption du zinc en présence du cuivre et vice-versa, sur *Aspergillus niger*, et ont trouvé que la capacité d'adsorption diminue significativement. Cette diminution dépend de la concentration des deux métaux dans la solution. Cependant, l'effet du cuivre sur la capacité d'adsorption du zinc est plus important que celui du zinc sur le cuivre [48].

### 2. 2. 3. Le genre *Pleurotus*

Dans la littérature plusieurs auteurs ont étudié l'adsorption de différents métaux sur le genre *Pleurotus*.

Les travaux de M.Y. Arica *et al.* (2003) ont montré que *Pleurotus sajur-caju* peut fixer le magnésium (II) avec un maximum d'adsorption de 138.89 mg/g sur des cellules vivantes, alors que les cellules mortes présentent une adsorption meilleure, qui est de 172.41 mg/g [49].

D'autres travaux rapportent que *Pleurotus ostreatus*, immobilisé dans un gel d'alginate de calcium présente un maximum d'adsorption de 121.21 mg/g pour le Pb(II) [50].

M. Teresinha Veit *et al.* (2005) ont travaillé sur la fixation du cuivre (II) sur *Pleurotus pulmonarius*. Ils rapportent que ce dernier présente un maximum d'adsorption de 6.20mg/g [51].

D'autre part, Y. Bal *et al.* (2006) ont expérimenté la biosorption du cuivre (II) sur le *Pleurotus mutilus*. Ils rapportent que la capacité de rétention du cuivre (II) est de 23.42 et 30 mg/g, pour une biomasse brute et traitée par NaOH à 5 %, respectivement [5].

Les travaux réalisés par A. Chergui *et al.* (2009) sur *Pleurotus mutillus* ont montré que ce dernier est capable de fixer des ions complexes de cyanides ferreux (III), avec une capacité d'adsorption de 620 mg/g [7].

R. Vimala *et al.* (2009) ont étudié la biosorption du plomb et du cadmium sur *Pleurotus platypus*. Ils rapportent une capacité d'adsorption du plomb et de cadmium de 27.10 mg/g et 34.96 mg/g, respectivement [52].

### 2. 2. 4. Autres genres de champignons

A. Kapoor *et al.* (1997a) ont étudié le comportement de différents champignons vivants: *Mucor roxii*, *Rhizopus arrhizus*, *Trichoderma sp.* et *Fusarium sp.*, vis-à-vis de la

fixation de l'or, l'argent, le plomb, le cuivre, le cadmium, le zinc, le thorium, l'uranium, le strontium, le césium, et le lanthane [32].

R. Day *et al.* (2001) ont utilisé des cellules vivantes de *Phanerochaete chrysosporium* pour la fixation du plomb et du cuivre [53].

D'autres expériences de biosorption du zinc sur différentes fractions cellulaires de *Rhizopus arrhizus* ont montré que le zinc est principalement lié à la paroi cellulaire au niveau de la chitine et du chitosane avec une capacité d'adsorption de 312  $\mu\text{mol/g}$ . Ce même champignon adsorbe le thorium [54], le plomb [55], le cadmium, le nickel, et le chrome [56].

J.M. Brady *et al.* (1995) ont étudié la biosorption de *Rhizopus arrhizus* lyophilisé vis-à-vis des ions métalliques du  $\text{Sr}^{2+}$ , du  $\text{Mn}^{2+}$ , du  $\text{Zn}^{+2}$ , du  $\text{Cd}^{+2}$ , du  $\text{Cu}^{+2}$  et du  $\text{Pb}^{+2}$ , à partir de solutions aqueuses [57].

L'adsorption de différents métaux sur *Rhizopus nigricans* a montré une capacité maximale d'adsorption des différents métaux, se situant dans la gamme de 160 à 460  $\mu\text{mol/g}$  [58].

Les travaux de G. Bayramoglu *et al.* (2002) ont trouvé que la capacité de biosorption de *Lentinus sajou-caju*, vivant et mort, vis-à-vis du cadmium (II) est de  $104.8 \pm 2.7 \text{ mg/l}$  et  $123.5 \pm 4.3 \text{ mg/g}$ , respectivement [59].

Enfin Guibal *et al.* (1992) rapportent que *Mucor miehei* est capable de fixer l'uranium à partir d'une solution aqueuse [8].

## 2. 3. L'ADSORPTION SOLIDE /LIQUIDE

### 2. 3. 1. Définitions

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles: (liquide/solide) ou (gaz/solide) [60].

C'est le phénomène par lequel des solides ou des solutions retiennent à leur surface des atomes, des molécules ou des ions, qui sont en phase gazeuse ou liquide.

La surface de la phase qui attire les constituants de la phase fluide ou gazeuse est appelée *adsorbant*, les molécules ainsi adsorbées constituent *l'adsorbat*.

La biosorption engendre les mêmes phénomènes que ceux mis en jeu lors de l'adsorption. La différence réside dans l'adsorbant, appelé biosorbant, qui est de nature biologique.

### **2. 3. 2. Les différents types d'adsorption**

Le phénomène d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant peut être décrit en trois étapes [61].

La première étape consiste en un transfert de matière du liquide vers la couche limite. La deuxième étape est le transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe de l'adsorbant. Et enfin la troisième étape où il y a diffusion des molécules à travers les macropores.

Les différents types d'adsorption sont :

#### **2. 3. 2. 1. La physisorption**

C'est un phénomène non spécifique qui fait intervenir des liaisons de type Van Der Waals, basées sur des interactions dipolaires [62].

Ces interactions sont faibles mais interviennent à de longues distances. L'énergie libérée lorsqu'une molécule est adsorbée est du même ordre de grandeur que l'enthalpie de condensation. Les valeurs de l'enthalpie d'adsorption est inférieure à 20 kJ/mol. C'est le cas de l'adsorption de H<sub>2</sub> sur une variété de matériaux.

La nature chimique d'une molécule adsorbée n'est pas modifiée. La cinétique de physisorption est rapide et la désorption est par conséquent facile. Au cours de ce processus, la couche à l'interface est de type multicouche, et la température est relativement basse par rapport à la température d'ébullition de l'adsorbat [63].

#### **2. 3. 2. 2. La chimisorption**

C'est une adsorption spécifique qui fait intervenir des liaisons chimiques, (généralement covalentes), des molécules ou les atomes. Ces liaisons tendent à se loger dans des sites pour lesquels le nombre de coordination avec le substrat est maximum. L'enthalpie de chimisorption est plus grande que celle de physisorption, elle est supérieure à 100 kJ/mol.

Contrairement à la physisorption, la cinétique de l'adsorption chimique est lente et la désorption est difficile. A l'interface des phases mises en jeu, il y a formation d'une monocouche adsorbée [64].

### **2. 3. 3. La théorie de l'équilibre d'adsorption**

L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbât, au terme d'un temps de contact.

Le phénomène d'adsorption est un processus non stationnaire qui s'arrête au moment où s'établit un équilibre thermodynamique entre l'adsorbat et l'absorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature des deux phases, la pression partielle (ou concentration) de

l'adsorbat et la température [61]. Ainsi, à l'équilibre on peut définir la capacité d'adsorption qui est la quantité de biosorbat que le biosorbant peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées, c'est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de biosorbat adsorbés par gramme (g) de biosorbant et elle s'écrit comme suit :

$$Q = (C_0 - C) * \frac{V}{M} \quad (2.1)$$

- Où :
- $C_0$ : est la concentration initiale du biosorbat (mg/l).
  - $C$ : est la concentration du biosorbat à l'équilibre (mg/l).
  - $V$ : est le volume de la solution (l).
  - $M$ : est la quantité de biomasse utilisée (g).

La classification des isothermes d'adsorption est donnée par Brunauer, Emmett et Teller, elle est également dite « BET », en référence aux initiales de ces auteurs. Elle comprend cinq types d'isothermes (voir figure 2.2).

- ❖ **Les isothermes de type I** sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents. Les isothermes d'adsorption en monocouches sont généralement obtenues dans le cas où l'adsorption ne dépasse pas une couche d'adsorbat sur la surface d'adsorbant.
- ❖ **Les isothermes de type II et III** sont observées avec les adsorbants ayant une distribution large des tailles de pores avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire (saturation).
- ❖ **Les isothermes de type IV** peuvent résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.
- ❖ **Les isothermes de type V** traduisent l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. L'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.

Les données expérimentales obtenues sont corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques, et des facilités de traitement

numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des procédés d'adsorption.

Il existe trois théories qui sont : la théorie de la couche monomoléculaire, la théorie de la couche multi moléculaire et la théorie de la condensation pelliculaire.

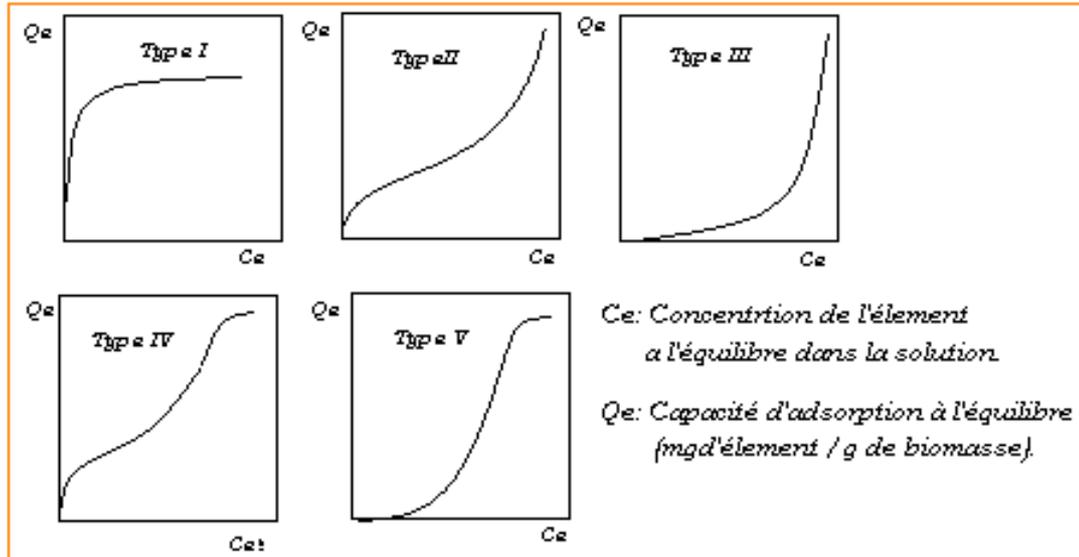


Fig. 2.2: Les différents types d'isothermes d'adsorption

### 2. 3. 3. 1. La théorie de la couche monomoléculaire

Cette théorie considère que la substance adsorbée (adsorbat) forme une couche monomoléculaire à la surface de l'adsorbant.

Ainsi, suite à leur attraction réciproque, les molécules de l'adsorbat entrant en contact avec la surface du solide y sont retenues. Les molécules en collision avec une molécule déjà adsorbée rebondissent immédiatement dans la phase liquide.

Plusieurs modèles d'isotherme d'adsorptions permettant de reproduire les équilibres d'adsorption des métaux, sont répertoriés dans la littérature [65-69]. Les modèles développés par Langmuir (1918) [70] et par Freundlich (1906) [71] demeurent néanmoins les plus utilisés.

#### a. Le modèle de Langmuir

Ce modèle traite l'adsorption comme une réaction stoechiométrique 1:1 par laquelle une espèce unique vient occuper les sites d'adsorption (S) d'un adsorbant unique, à une température fixe :  $S+M \leftrightarrow SM$

Le modèle considère par ailleurs que l'adsorbant comprend un nombre fini de sites et possède la même affinité vis-à-vis de toutes les molécules de l'espèce métallique considérée.

Cependant, ce modèle d'isotherme selon Langmuir est soumis à deux restrictions :

- l'adsorption doit être en monocouche.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites doit être identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins. Ceci implique une surface homogène, ainsi que l'absence d'interactions entre particules adsorbées.

La description mathématique des réactions d'adsorption à l'interface eau/particule selon Langmuir repose sur la combinaison de la loi d'action de masse à l'équilibre et de la loi de conservation de la matière. Cette combinaison conduit à l'équation classique non linéaire de l'isotherme de Langmuir, donnée comme suit :

$$Q_e = Q_{max} * \frac{b_L * C_e}{1 + b_L * C_e} \quad (2.2)$$

Où: - $Q_{max}$ : est la capacité maximale d'adsorption (mg/g);

-  $Q_e$ : est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g);

-  $b_L$ : est une constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant (l/mg).

Elle indique également l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant ;

-  $C_e$ : est la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

Différents modes de linéarisation de l'équation de Langmuir ont été proposés pour faciliter l'estimation des paramètres  $Q_{max}$  et  $b_L$  [72]. Celui formulé par Langmuir lui-même a été souvent utilisé. Il consiste à tracer  $(C_e/Q_{max})=f(C_e)$  en rapport avec la transformation linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} * C_e + \frac{1}{b_L * Q_{max}} \quad (2.3)$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente  $1/(Q_{max})$ , et d'ordonnée à l'origine  $1/(Q_{max} * b_L)$ . Elle permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre: la capacité maximale d'adsorption ( $Q_{max}$ ) et la constante d'équilibre ( $b_L$ ).

La particularité essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être expliquée par une constante adimensionnelle dite facteur de séparation ou constante d'équilibre notée  $R_L$  et définie comme suit [73] :

$$R_L = \frac{1}{1 + b_L * C_0} \quad (2.4)$$

Cette constante détermine la nature de l'adsorption suivant les cas :

- $R_L > 1$ , l'isotherme est *non favorable*;
- $R_L = 1$ , l'isotherme est *linéaire*;
- $0 < R_L < 1$ , l'isotherme est *favorable* ;
- $R_L < 0$ , l'isotherme est *irréversible*.

L'allure générale de l'isotherme de Langmuir sous sa forme non linéaire est représentée par la figure 4. Ce type de tracé est obtenu en portant les données ( $Q_e$ ,  $C_e$ ) selon des coordonnées logarithmiques. Les données expérimentales sont obtenues à partir de la

réalisation des expériences de sorption, qui consistent à procéder à des ajouts croissants de métal à des suspensions à l'équilibre (de pH et de force ionique constants), et à déterminer la partition de l'espèce métallique adsorbée après un temps de contact donné [74].

Par ailleurs, compte tenu de la complexité physique et chimique de la surface des solides et à fortiori de celle des particules naturelles, il est difficile d'envisager un seul type de site d'adsorption. Il apparaît alors plus judicieux de recourir à l'approche de l'adsorption en "multi-sites" de Langmuir ou au modèle de Freundlich [76].

### ***b. Le modèle de Freundlich***

Ce modèle traite le solide comme une surface hétérogène dont les sites présentent un continuum d'énergie d'adsorption, et consiste en un ajustement de l'isotherme à l'aide d'une loi de puissance. L'isotherme de Freundlich est définie par l'équation générale suivante:

$$Q_e = b_F * C_e^{1/a} \quad (2.5)$$

Où : -  $Q_e$  : est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

-  $C_e$  : est la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

-  $b_F$  et  $1/a$  : sont des paramètres empiriques obtenus après linéarisation de l'équation de Freundlich.

$b_F$  représente la constante d'affinité du soluté pour les sites d'adsorption. Le paramètre  $a$  est une grandeur positive variant avec le degré d'hétérogénéité de la surface. Elle peut être inférieure, égale ou supérieure à 1 selon les couples adsorbant/soluté considérés.

Pour  $a = 1$ , l'équation du modèle de Freundlich est similaire à la portion linéaire du modèle de Langmuir.

Ce modèle n'est pas une isotherme linéaire pour de faibles concentrations de l'espèce adsorbée (voir figure 2.3), et n'atteint pas un maximum défini pour de fortes concentrations [77].

### ***2. 3. 3. 2. La théorie de la couche multi moléculaire***

C'est la théorie proposée par Langmuir et Brunauer. Dans cette théorie, il est admis le dépôt successif de plusieurs niveaux de molécules qui forment une couche multimoléculaire. Cela s'explique par les attractions entre les molécules adsorbées, ainsi que par l'attraction exercée par la surface du solide au delà de la première couche, donc la formation d'une couche multimoléculaire. L'adsorption en plusieurs couches est traitée comme une condensation liquide-vapeur.

Le modèle le plus utilisé en pratique pour la description de ce type d'adsorption est le modèle de B.E.T (Brunauer-Emmett-Teller) [61].

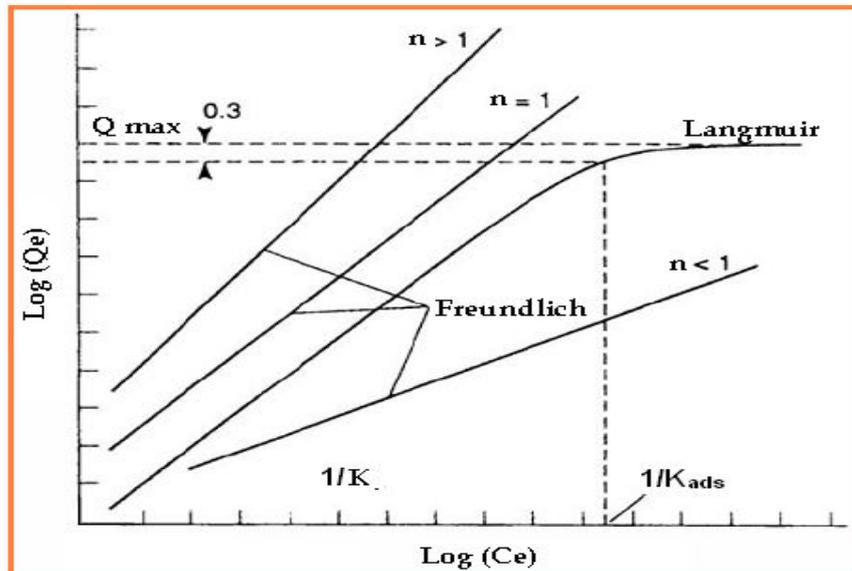


Fig.2.3: Isotherme d'adsorption de Langmuir et de Freundlich [75]

### 2. 3. 3. 3. La théorie de la condensation pelliculaire

Cette théorie considère que l'adsorption résulte de la condensation des vapeurs d'une substance adsorbée, suite à la diminution de la pression de saturation dans les pores et les capillaires du solide. Lorsque les adsorbants contiennent des pores de très faible diamètre (de l'ordre de quelques nanomètres ou quelques dizaines de nanomètre), il peut se superposer à l'adsorption proprement dite, un phénomène de condensation capillaire de l'adsorbat.

Elle se traduit par des portions d'isothermes, où les pressions d'équilibre apparent sont supérieures (inférieures dans le cas de la désorption).

### 2. 3. 4. La cinétique d'adsorption

On considère d'habitude l'adsorption comme un processus qui atteint un équilibre presque instantanément, cette hypothèse se révélant satisfaisante pour de nombreux systèmes expérimentaux.

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant, conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

### 2.3.4.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

Trois étapes limitantes sont généralement considérées:

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant.
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs.
- la réaction d'adsorption elle-même.

Trois modèles sont généralement utilisés pour approcher les données expérimentales: pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2 et la diffusion intraparticulaire.

#### a. Modèle pseudo-ordre 1

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo-ordre 1 a été proposé par Lagergren en 1898 [78]. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite avec l'équation suivante :

$$\frac{dQ(t)}{dt} = k_1(Q_{eq} - Q(t)) \quad (2.6)$$

- Où : -  $Q(t)$  est la quantité de soluté adsorbé au temps  $t$  (mg/g),  
 -  $Q_{eq}$  la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g)  
 - et  $k_1$  une constante cinétique ( $\text{min}^{-1}$ ).

Après intégration, on obtient l'équation qui suit :

$$\ln(Q_{eq} - Q(t)) = \ln(Q_{eq} - Q_0) - k_1 t \quad (2.7)$$

- Où : -  $Q_0$  est la quantité initiale de soluté (mg/g).

#### b. Modèle pseudo-ordre 2

Développé par Y.S. Ho et G. McKay [78] pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, selon l'équation suivante:

$$\frac{dQ(t)}{dt} = k_2(Q_{eq} - Q(t))^2 \quad (2.8)$$

- Où: -  $Q(t)$  est la quantité de soluté adsorbé au temps  $t$  (mg/g);  
 -  $Q_{eq}$  la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g);  
 - et  $k_2$  une constante cinétique (g/mg.min).

Après intégration, on obtient l'équation suivante:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_a^2} + \frac{t}{Q_a} = \frac{t}{Q_a} + \frac{1}{k_2} \quad (2.9)$$

### c. Modèle de diffusion intra particulaire

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Allen *et al.*, (1989) ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction de la racine carrée de (t) comme le montre l'équation suivante[79]:

$$Q(t) = k * dt^{1/2} \quad (2.10)$$

Où : -  $k_d$  est la constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

## 2. 4. LES REJETS INDUSTRIELS LIQUIDES

### 2. 4. 1. Les industries générant des déchets de métaux lourds

Les industries générant des déchets de métaux lourds sont les industries qui utilisent le cadmium, le plomb, le mercure, l'arsenic, le chrome ainsi que les industries particulières comme l'industrie nucléaire, mais également certains laboratoires d'analyse ou de recherche scientifique. Ces métaux ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courantes et sur l'homme.

L'Algérie est aujourd'hui confrontée à de sérieux problèmes de pollution industrielle. Le parc industriel national est ancien, et fréquemment polluant. En outre le processus d'industrialisation s'est effectué dans des conditions ne tenant pas compte des impératifs écologiques [80].

On estime que les entreprises industrielles génèrent annuellement plus de 220 millions de m<sup>3</sup> d'eaux usées, en majorité déversée dans les enceintes portuaires. Les capacités d'épuration de ces effluents représentent environ 20 millions de m<sup>3</sup>/an. Les industries générant cette pollution sont nombreuses, on peut citer principalement l'unité d'électrolyse de Ghazaouet, l'industrie papetière de Mostaghanem et de Baba Ali, les tanneries de Djelfa et de Jijel, l'industrie du textile de Draa Ben Khadda, la sidérurgie d'Annaba, etc. [80].

A côté de cette pollution par les métaux, il y a une autre pollution qui s'est imposée mondialement ces dernières décennies, et qui est la pollution par les radionucléides. Malgré que ces déchets soient beaucoup plus contrôlés que les autres, le problème de leur traitement et de leur stockage reste toujours posé [81].

La plus grande partie des déchets radioactifs dans le monde provient de l'industrie électronucléaire, qui utilise et génère des matières radioactives dans les différentes étapes du cycle du combustible nucléaire.

Les déchets radioactifs proviennent également de la médecine nucléaire, des industries non nucléaires (extraction des terres rares par exemple), ou encore de l'utilisation par le passé d'éléments radioactifs (paratonnerres à américium, etc.).

En plus de ces déchets, l'extraction de l'uranium des mines génèrent beaucoup de déchet soit sous forme solide (stériles) ou sous formes liquide (effluent uranifère).

Ces effluents doivent être purifiés des radio-isotopes et métaux lourds qu'elles contiennent. Des solutions technologiques sont à l'étude dans de nombreux laboratoires de recherche à travers le monde.

#### **2. 4. 2. Les métaux lourds**

Selon l'intérêt qui leur est porté et l'impact de leur dissémination dans l'environnement, la question du classement des métaux lourds peut être abordée de différentes manières.

Selon C.S. Lobban *et al.* (1997), il existe une seconde classification, selon laquelle les métaux lourds sont divisés en quatre grandes catégories: les métaux lourds toxiques (Hg, Pb, Cd, etc.), les métaux stratégiques (Mn, Ge, In, Ir, etc.), les métaux précieux (Au, Pt, Rb, etc.), et les radionucléides (Sr, Ce, Ra, U, Th, etc.) [82].

D'autre part des auteurs ont rapporté que les métaux lourds peuvent être classés en fonction de leur densité, de leur masse volumique, de leur masse atomique, ou leur numéro atomique [83].

Mais, pour la plupart des domaines de la technologie, c'est la classification chimique classique qui est la plus utilisée. On entend par métal lourd tout métal de la classification périodique ayant une masse atomique au moins égale à celle du plus léger métal, pris parmi les éléments de transition.

De cette classification, on distingue les métaux lourds toxiques et les métaux lourds radio-toxiques. Ces derniers ont la particularité d'être radioactifs.

##### **2. 4. 2. 1. Les métaux lourds toxiques**

En général, les métaux lourds toxiques sont présents dans l'environnement sous forme de traces. C'est le cas du mercure, du plomb, du cadmium, du cuivre, de l'arsenic, du nickel, du zinc, du cobalt et du manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La toxicité du mercure est, par exemple, connue depuis l'antiquité. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent les systèmes nerveux et hormonal, le sang ou la moëlle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes [84].

#### **2.4. 2. 2. Les métaux radiotoxiques. Cas de l'uranium**

Les radionucléides sont des nucléides radioactifs capables de se transformer spontanément en un autre nucléide, avec éventuellement émission de particules chargées, rayons X ou de rayons gamma [85].

Les radionucléides présents dans l'atmosphère retombent sur les sols à la faveur des précipitations. Certains peuvent se concentrer le long de la chaîne alimentaire.

Parmi les radionucléides couramment rencontrés, on peut citer : l'uranium, le thorium, le radium, le césium, etc. L'uranium vient en tête de liste car il est considéré comme le radionucléide le plus lourd, présent sur terre à l'état naturel. L'uranium a 92 protons ( $Z=92$ ). Au-delà de ce nombre de protons, les atomes sont généralement très instables, et ne peuvent exister que pendant des temps très courts.

La plus grande partie des déchets radionucléides proviennent des industries électronucléaires, qui utilisent et génèrent des matières radioactives dans les différentes étapes du cycle du combustible nucléaire. A coté de ces déchets d'uranium issus de différentes industries, il y a les déchets issus de l'exploitation des mines d'uranium.

Dans la plupart des cas pour l'extraction de l'uranium, le minerai dit riche est concassé, broyé, puis traité à l'acide sulfurique, dans la plupart des cas, en vue de solubiliser préférentiellement l'uranium. La solution uranifère qui en résulte, qui contient généralement quelques centaines de mg d'uranium par litre, est ensuite concentrée à une teneur en uranium de l'ordre de 70 % et conduit à ce que l'on appelle le «yellow cake».

L'uranium non extrait (quelques %) et la totalité des descendants de sa chaîne de désintégration radioactive, se retrouvent dans les résidus solides de cette solubilisation du minerai, et dans ceux du traitement des effluents liquides, stockés sur place. Ils représentent les premiers déchets nucléaires du cycle du combustible.

On peut citer également le cas de minerais, dits pauvres, qui contiennent entre 0,02 et 0,1 % en uranium, qui sont directement lixiviés en tas par l'acide sulfurique qui se charge en uranium. Le minerai, après lixiviation, constitue le déchet appelé « résidu de lixiviation ».

##### ***a. L'uranium***

L'uranium, est un élément radioactif naturel, qui tire son nom de la planète Uranus. Il fut découvert en Allemagne par Martin Heinrich Klaproth en 1789. Cet élément, assez

répandu, est notamment présent dans 5 % des minéraux connus. Il représente quelques parties par million de la composition de la croûte terrestre [86].

L'uranium est utilisé depuis longtemps par l'homme. Cependant, c'est surtout depuis la découverte de la radioactivité à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, puis après la maîtrise par l'homme des réactions nucléaires, au cours de la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, que l'uranium est devenu un élément stratégique, tant du point de vue économique, politique, qu'écologique.

### ***b. Propriétés physico-chimiques et nucléaires de l'uranium***

#### **● *L'uranium élémentaire***

La structure électronique de l'uranium ( $[\text{Rn}] 5f^3 6d^1 7s^2$ ), de numéro atomique (92), met en évidence six électrons capables de participer à des liaisons chimiques. En plus du degré d'oxydation 0 correspondant à l'uranium métallique, seuls les degrés d'oxydation de +III à +VI sont connus [87].

#### **● *Propriétés physiques***

L'uranium est un métal gris blanc, malléable et ductile, de densité 18,7 ; et dont le point de fusion est de 1130 °C. Il est fortement électropositif, et donc très réactif à l'oxygène. Sous forme de fines particules, l'uranium est pyrophorique à température ambiante. Lorsqu'il brûle, il donne formation à des oxydes mixtes  $\text{U}_x \text{O}_y$ .

#### **● *Propriétés nucléaires***

L'uranium est un radioélément qui possède trois principaux isotopes naturels ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ ), qui se désintègrent principalement en émettant des particules alpha [88].

Il possède également plusieurs isotopes artificiels. Le tableau 2.1 nous indique les périodes, les activités spécifiques et l'abondance naturelle des principaux isotopes de l'uranium, tel qu'utilisé ou étudié par l'homme.

D'autre part, l'uranium-235 et 238 se désintègrent en donnant naissance à plusieurs éléments comme le thorium, le radium, le radon, etc. En fin de chaîne, on a le plomb. Il faut noter que l'uranium 235 est le seul nucléide naturel qui soit fissile.

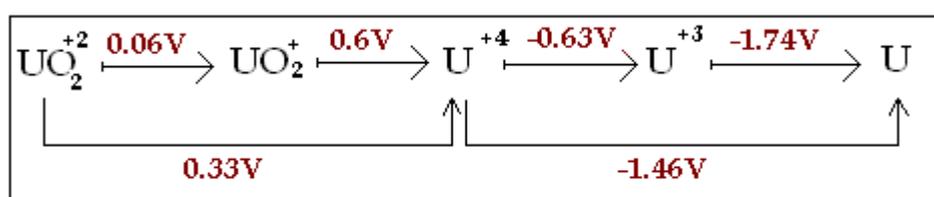
**Tableau 2.1 : Périodes radioactives, activités spécifiques et abondance naturelle des principaux isotopes de l'uranium [87].**

| Isotope          | Période radioactive (ans) | Activité (Bq/g)      | Abondance naturelle (%) |
|------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------|
| $^{232}\text{U}$ | 68,9                      | $8,27 \cdot 10^{11}$ | 0                       |
| $^{233}\text{U}$ | $1,9 \cdot 10^5$          | $3,56 \cdot 10^8$    | 0                       |
| $^{234}\text{U}$ | $2,45 \cdot 10^5$         | $2,3 \cdot 10^8$     | 0,005                   |
| $^{235}\text{U}$ | $7,04 \cdot 10^8$         | $8,0 \cdot 10^4$     | 0,720                   |
| $^{236}\text{U}$ | $2,34 \cdot 10^7$         | $2,4 \cdot 10^6$     | 0                       |
| $^{238}\text{U}$ | $4,47 \cdot 10^9$         | $1,24 \cdot 10^4$    | 99,275                  |

### o Chimie de l'uranium en solution

La chimie de l'uranium en solution est complexe du fait de nombreuses propriétés de réaction du radionucléide et de l'hydrolyse de ses ions, qui conduit à la formation d'espèces polynucléaires [89].

Ces différentes propriétés sont principalement régies par le pH et le potentiel d'oxydoréduction du milieu. Ces potentiels d'oxydoréduction dans une mole de  $\text{HClO}_4$ , qui est un solvant neutre, sont présentés à la figure 2.4.



**Fig.2.4: Potentiels d'oxydoréduction de l'uranium dissous dans  $\text{HClO}_4$  1M à température ambiante.**

L'uranium peut exister en solution aqueuse sous quatre états d'oxydation différents: de la valence (III) à la valence (VI) [89].

**L'uranium III :** existe en solution en milieu acide sous forme de cation  $\text{U}^{3+}$  à un potentiel rédox de -630 mV. L'ion  $\text{U}^{3+}$  est un puissant agent réducteur. Il est obtenu par réduction de l'uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ . Les solutions d' $\text{U}^{3+}$  sont instables car elles sont rapidement oxydées par l'eau au degré d'oxydation +IV. En milieu alcalin,  $\text{U}^{3+}$  est hydrolysé en  $\text{UOH}^{2+}$  et on observe une précipitation de  $\text{U}(\text{OH})_3$ .

**L'uranium IV** : existe en milieu très acide sous forme de cation  $U^{4+}$ . En présence de dioxygène,  $U^{4+}$  est oxydé au degré d'oxydation +VI. L'hydrolyse de  $U^{4+}$  a lieu à dès pH inférieur ou égal à 1. Le produit d'hydrolyse le plus simple est  $UOH^{3+}$ . Des espèces polynucléaires se forment aux pH plus élevés.

**L'uranium V** n'existe pas sous forme  $U^{5+}$ . La forme principale de l'uranium à cet état d'oxydation est  $UO_2^+$  qui est extrêmement sensible à la dismutation en U(IV) + U(VI). Le temps de demi-vie d' $UO_2^+$  est d'environ trente minutes dans du diméthylsulfoxyde (DMSO), qui pourtant le stabilise. L'impossibilité d'obtenir des solutions stables d'U(V) rend la connaissance de la chimie de cet état d'oxydation difficile.

**L'uranium VI** n'existe pas en solution sous la forme  $U^{6+}$  mais sous forme d'oxocation uranyle  $UO_2^{2+}$  quel que soit le pH. Le degré d'oxydation VI est le plus étudié et le mieux connu car il est le plus stable. L'hydrolyse de U(VI) donne des espèces mononucléaires comme  $UO_2OH^+$  ou polynucléaires comme  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ .

Dans l'eau pure, l'uranium est sous forme  $UO_2^{2+}$  à pH acide en faibles concentrations ( $\leq 100$  nM). Lorsque le pH augmente, des formes hydroxylées apparaissent:  $UO_2OH^+$ ,  $(UO_2)_2(OH)_2^{+2}$ ,  $(UO_2)_3(OH)_5^+$  et  $UO_2(OH)_4^{2-}$  comme le montre la figure 2.5. Cette spéciation théorique est obtenue grâce au logiciel JCHESS [90] et la base de données BASSIST [91].

A plus fortes concentrations, des précipités d'hydroxyle d'uranium, ou schoepite, se forment dans une gamme de pH s'étendant selon la concentration en uranium. Cette gamme est comprise entre pH 6,5 et 7,5 à 200 nM d'uranium, et entre pH 4 et 11,5 pour 1mM d'uranium, comme présenté à la figure 2.6.

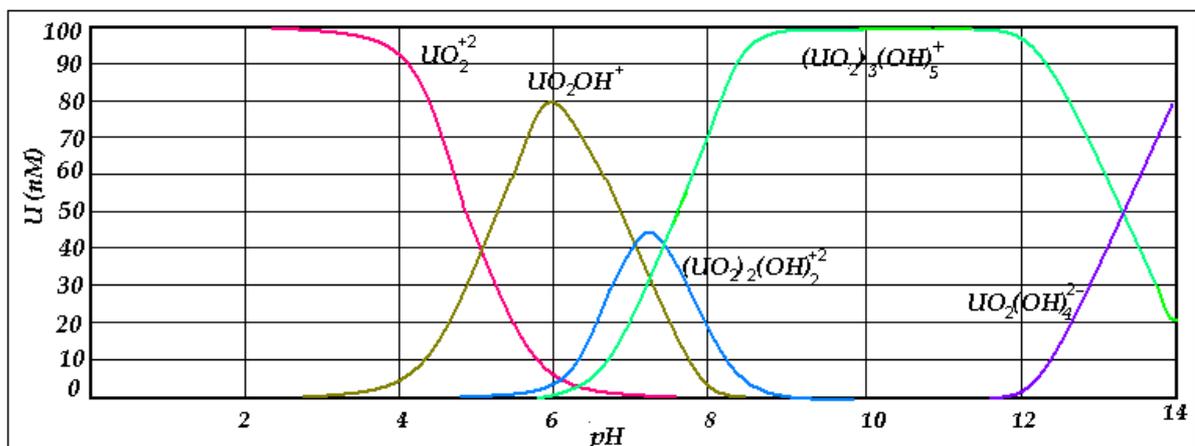


Figure 2.5: Diagramme de spéciation de l'uranium à 100 nM dans l'eau pure en fonction du pH [91].

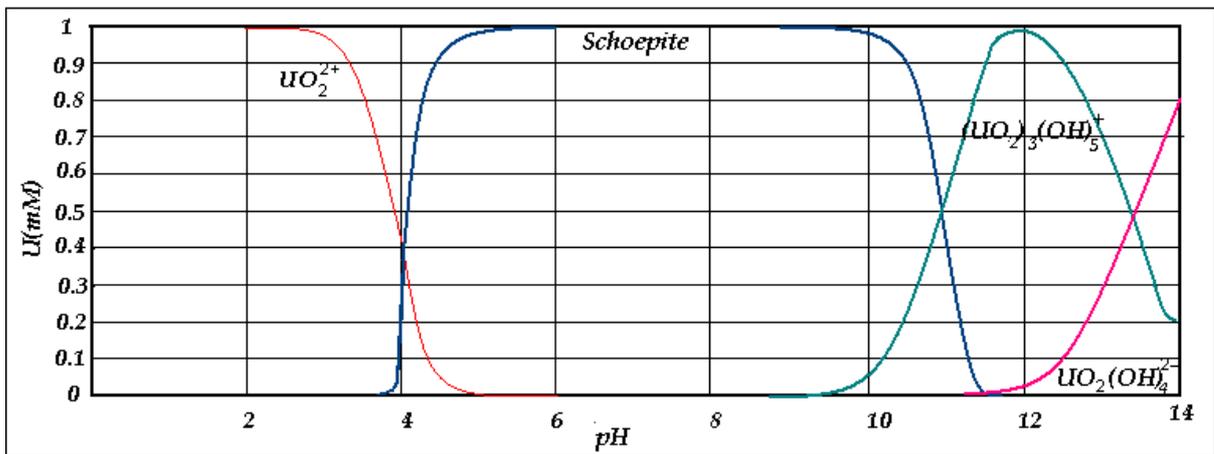


Fig.2.6: Diagramme de spéciation de l'uranium à 1mM dans l'eau pure en fonction du pH [91].

### c. Effet de l'uranium sur la santé

L'organisme humain d'un adulte contient en moyenne 90 µg d'uranium provenant de l'absorption naturelle d'aliments, d'air et d'eau. On en trouve environ 66 % dans le squelette, 16 % dans le foie, 8 % dans les reins et 10 % dans les autres tissus [86].

#### ❖ Radiotoxicité et chimiotoxicité de l'uranium

La toxicité chimique de l'uranium est plus importante que sa toxicité radiologique. La radiotoxicité de l'uranium naturel est due aux radiations ionisantes issues de la décroissance physique des isotopes de l'uranium, ainsi que de leurs descendants. Un des paramètres permettant d'estimer l'importance de la radiotoxicité d'une source radioactive est son activité spécifique. Or, la radioactivité spécifique de l'uranium naturel est faible. Il est donc généralement considéré qu'en présence de cet uranium naturel, l'effet des radiations ionisantes est négligeable par rapport à l'effet chimique. Cependant, comme l'élément est capable de remplacer durablement le calcium dans les structures osseuses, il peut apparaître des dommages sur le long terme à ce niveau.

Le squelette représente l'organe de fixation à long terme de l'uranium. Il remplace le calcium dans les cristaux d'hydroxyapatite. Sa fixation représente 20 à 30% de l'activité présente dans le plasma [92].

En effet, l'uranium fixé sur l'os ne sera pas éliminé par l'organisme. Il provoquerait l'apparition d'ostéosarcomes. L'uranium appauvri a montré un pouvoir transformant sur une lignée d'ostéoblastes humains [92].

La radiotoxicité pulmonaire de l'uranium est négligeable et n'apparaît que lorsque l'organisme est soumis à une exposition importante et longue de particules d'uranium.

Le tissu rénal est considéré comme peu radiosensible. L'uranium est éliminé assez rapidement [92]. Cependant l'excrétion dépend en partie du pH de l'urine tubulaire [2].

À un pH basique, la plus grande partie du complexe uranyle est stable et est excrétée dans l'urine. Lorsque le pH est acide, le complexe se dissocie partiellement et l'ion uranyle peut alors réagir avec les protéines des cellules de la paroi du tubule rénal. L'excrétion d'uranyle s'en trouve réduite, et le lien protéique peut nuire à la fonction tubulaire par l'atteinte au niveau histologique et cellulaire [92].

En général, la demi-vie biologique de l'uranium dans les conditions de son absorption quotidienne normale devrait durer de 180 à 360 jours [2].

D'autre part il est suggéré que l'uranium, après une intoxication aiguë, induit un stress oxydant et de l'apoptose et également de la nécrose aux fortes concentrations avec d'importants dommages de l'ADN. Au contraire, lorsque les cellules sont exposées à de l'uranium de manière chronique à plus faible concentration, il semble que les dommages à l'ADN diminuent avec le temps. La cellule deviendrait plus résistante à l'uranium. Celui-ci serait génotoxique et induirait des transformations cellulaires [93].

#### ❖ **Facteurs influençant la toxicité**

La toxicité de l'uranium est influencée par différents facteurs qui déterminent sa dangerosité et ses cibles.

La voie d'entrée du contaminant fait varier son devenir dans l'organisme. Le passage de l'uranium dans le sang est beaucoup plus efficace par les voies respiratoires ou les blessures que par le tractus digestif [94].

Sa solubilité détermine de plus sa distribution dans les tissus. Un composé très soluble sera dispersé facilement dans l'organisme alors qu'un composé peu soluble restera au site d'incorporation et sera éliminé plus facilement. La solubilité conditionne ainsi la toxicité de l'uranium ; les formes solubles induisant plutôt une toxicité systémique et les formes insolubles favorisant une toxicité localisée au niveau du lieu de dépôt [92]. Ainsi la spéciation de l'uranium est un facteur essentiel pour sa distribution dans l'organisme mais également pour sa toxicité pour les cellules [95].

Quelles que soient les voies d'entrées, l'uranium pénètre dans la circulation sanguine et se complexe aux ligands du plasma que sont les carbonates, les acides organiques ou les protéines comme la transferrine [95]. La disparition de l'uranium du compartiment sanguin provient de sa filtration au niveau des glomérules rénaux et de sa fixation osseuse.

### 2. 4. 3. Technique de séparation et récupération des métaux lourds

La qualité des eaux rejetées dans la nature suscite aujourd'hui une grande inquiétude vis-à-vis des métaux lourds. Pour cela, de nombreuses recherches ont été menées pour trouver des méthodes efficaces permettant d'éliminer les métaux lourds des eaux résiduares.

#### 2. 4. 3. 1. Les méthodes chimiques

##### a. Traitement par neutralisation

Il est basé sur la neutralisation de l'eau (aux environs du pH=7.5 à 8.5). Il ne présente donc pas de danger dans les processus biologique. Il provoque la précipitation des métaux lourds, sous forme d'hydroxydes très peu solubles.

Afin de traiter les effluents des mines d'uranium, des études ont été réalisées en Australie pour un traitement à la chaux ou à la dolomite chauffée [97]. De plus, une modification du procédé permet de densifier les boues de décantation. Ce procédé montre une bonne rétention des polluants, dont les radionucléides.

##### b. Traitement par précipitation

Il est basé sur l'utilisation d'agents précipitants, de manière à ce que le produit obtenu présente une solubilité faible, et puisse être séparé sous forme de précipité [98]. Plusieurs agents de précipitation ont été étudiés dans le cas des effluents radiotoxique, parmi lesquels on peut citer :

- **L'hydroxyde de magnésium**

En Ukraine, un procédé simple et fiable a été développé pour purifier les effluents miniers [99]. Cette technologie est basée sur la co-précipitation de l'uranium, les radioéléments naturels, le béryllium et les métaux lourds par de l'hydroxyde de magnésium et du carbonate de calcium. Les sédiments formés peuvent alors servir de minerai secondaire pour extraire l'uranium.

- **L'hydroxyde de manganèse**

La précipitation par l'hydroxyde de manganèse pour le traitement des effluents miniers a été étudiée en Chine à l'échelle laboratoire; les effluents uranifères contenant déjà la quantité de manganèse adéquate pour le traitement [100].

- **Le phosphate**

Une étude canadienne a montré que l'ajout de phosphate à un effluent uranifère, associé à du carbonate de calcium, induisait la formation d'apatite qui a une grande capacité de rétention de l'uranium et de ses descendants [101].

**c. Traitement par oxydoréduction**

C'est une opération par laquelle on ajoute à l'eau contenant une substance à caractère oxydant ou réducteur une quantité suffisante, soit d'un réducteur ou d'un oxydant, de manière à réaliser un échange d'ions complet entre les deux constituants, ce qui provoque le passage du métal sous la forme ionique [98].

**2. 4. 3. 2. Les méthodes électrochimiques**

**a. L'électrolyse**

Elle consiste à soumettre un liquide riche en ions à un champ électrique grâce à deux électrodes entre lesquelles on applique une différence de potentiel continue. Les cations se déplacent vers la cathode tandis que les anions se dirigent vers l'anode [102].

**b. L'électrodialyse**

Permet d'extraire les ions contenus dans une solution par migration, sous l'influence d'un champ électrique à travers deux membranes l'une négative, perméable uniquement aux cations, et l'autre positive, perméable uniquement aux anions [103].

**c. L'électrocoagulation-floculation**

Dans ce cas, l'action du champ électrique a pour effet de mettre en mouvement les particules colloïdales chargées. Contrairement au cas de l'agitation mécanique, ce sont les particules les plus petites et les plus chargées qui sont mises en mouvement [104].

**2. 4. 3. 3. Les techniques membranaires**

**a. Traitement par osmose inverse**

Cette méthode consiste à appliquer à une solution concentrée une pression mécanique supérieure à sa pression osmotique, afin d'inverser le sens normale du flux de circulation des particules à travers la membrane semi-perméable. Ainsi, de l'eau pure va passer vers le compartiment de la solution la moins concentrée, permettant ainsi aux métaux de rester dans le compartiment de la solution, le plus concentré [103].

L'osmose inverse est la technique la plus communément utilisée pour traiter les eaux souterraines contaminées suite au lessivage in-situ du minerai d'uranium [105].

Au Canada, depuis 1996, une installation d'osmose inverse permet de traiter des effluents miniers de Key Lake [106]. Initialement prévue pour traiter le nickel, elle permet également de réduire les concentrations des radionucléides à plus de 95 %.

### ***b. La nanofiltration***

La nanofiltration est une technique de séparation par membrane se situant entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse.

En Australie, la nanofiltration des effluents miniers a été étudiée à l'échelle laboratoire [107]. Différents types de membranes ont été testés. Celles-ci permettent de retenir la majorité de l'uranium.

### **2. 4. 3. 4. Les traitements physicochimiques**

#### ***a. Traitement par résine échangeuse d'ions***

Il est basé sur l'emploi de résines granulaire insolubles, présentant des radicaux susceptible d'échange leurs ions  $H^+$  ou  $OH^-$  contre les ions du même signe contenus dans l'eau à traiter.

Les radicaux libres sont soit à fonction acide R-H (échangeuse de cations) soit à fonctions basique R-OH (échangeuse d'anions),

La technique des résines échangeuses d'ions est utilisée avec succès en Chine dans l'industrie de l'uranium depuis la fin des années 1970 afin de récupérer l'uranium des eaux de mines [109]. Différents paramètres ont été étudiés pour la récupération de l'uranium, en employant différentes résines. Un site minier en Chine utilise ce type de traitement d'effluents de mines d'uranium [110].

En Allemagne, les eaux du bassin d'Helmsdorf sont traitées dans un premier temps par des résines échangeuses d'ions afin de récupérer l'uranium qu'elles contiennent [108]. Les résines sont régénérées en utilisant la technique de la nanofiltration.

En Argentine, afin de traiter des effluents liquides qui ont été accumulés dans un bassin, les résines échangeuses d'ions ont été envisagées [111]. Elles permettent de réduire les quantités de contaminant, en particulier les radionucléides.

Cependant, cette méthode génère une quantité importante de solutions de régénération (25 % du volume traité pour les cationiques et 50 % pour les cationiques- anioniques) qu'il faut ensuite traiter.

Les résines échangeuses d'ions semblent être utilisées uniquement dans les cas de valorisation de l'uranium. Pour le traitement des effluents, la régénération des résines semble être problématique.

#### ***b. Traitement par adsorption sur substrats minéraux***

Il est basé sur la propriété que possèdent certains matériaux à fixer sur leur surface des molécules extraites, à partir d'une phase liquide ou gazeuse, dans laquelle ils sont immergés.

Au Kazakhstan, la capacité de sorption de roches a été étudiée en vue de dépolluer les eaux souterraines. Deux types de roches ont été étudiées : un sable non-oxydé et des zéolites. Ces produits peuvent être utilisés pour dépolluer des eaux souterraines contenant des grandes concentrations de radionucléides. Les zéolites se sont avérées dix fois plus efficaces que le sable [112].

Les études de sorption ont été réalisées à partir de deux sables (gris et jaune) provenant du minerai d'uranium. Le minerai d'uranium a de grandes propriétés de sorption du fait de la présence de minéraux adsorbants.

#### **2. 4. 3. 5. Les traitements biologiques**

##### ***a. La biosorption***

Elle est basée sur la propriété que possèdent certains biomatériaux à adsorber des ions métalliques et des radionucléides à leur surface. La fixation de ces ions aux groupements fonctionnels des constituants de la paroi cellulaire aboutit à la formation de complexes organométriques insolubles [34].

Beaucoup de travaux ont porté sur la biosorption de l'uranium par différents microorganismes, bactéries, champignons, levures, algues et lichens. Les quantités maximales d'uranium adsorbé sur les différents microorganismes sont données au tableau 2.2.

Le tableau 2.3 présente les résultats des travaux de T. Takehiko (2004a, 2004b) sur l'adsorption de l'uranium par plusieurs types de microorganismes [125,126].

##### ***a. La précipitation par les microorganismes***

Les micro-organismes sont capables de précipiter les métaux et les radionucléides par alcalinisation de la surface de la cellule [127].

Des travaux de la littérature rapportent que les bactéries précipitent les autunites, un complexe de phosphate et d'uranium  $[\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_{2.10}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ , à des valeurs de pH comprise entre 4.5 et 7 [128].

##### ***a. La réduction par les microorganismes***

L'étude de la réduction de l'uranium soluble U(VI) vers l'uranium insoluble U(IV) a été étudiée pour prévoir la migration de cet élément toxique dans les eaux souterraines [129]. Le principe de cette technique consiste en l'injection d'une solution physiologique dans le sous sol, donatrice d'électrons comme: l'acétate, le lactate ou l'éthanol, pour stimuler la réduction de l'uranium par la population de bactéries souterraines [130].

Les bactéries réductrices d'U (VI) ont été extraites pour la première fois à partir du pétrole brut. Il s'agit de: *Micrococcus lactilyticu*, espèce reclassée comme *Veillonella alcalescens* [131].

De nos jours, plus de 25 espèces sont connues pour être capables de réduire l'uranium, parmi lesquelles on peut citer: *Desulfovibrio sp.*, *Geobacter sp.*, *Shewanella sp.*, *myxobacteria*; et les bactéries fermentatives du genre *Clostridium* [132].

**Tableau 2.2: Résumé des travaux de la littérature relatifs à la biosorption de l'uranium sur différents biosorbants.**

| Espèces biosorbantes                | Capacité d'adsorption (mg/g) | Références bibliographiques |
|-------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| <b>Bactéries :</b>                  |                              |                             |
| - <i>Arthrobacter nicotianae</i>    | 68.8                         | [26]                        |
| - <i>Bacillus licheniformis</i>     | 45.9                         | [26]                        |
| - <i>Bacillus megaterium</i>        | 37.8                         | [26]                        |
| - <i>Bacillus subtilis</i>          | 52.4                         | [26]                        |
| - <i>Corynebacterium equi</i>       | 21.4                         | [26]                        |
| - <i>Corynebacterium glutamicum</i> | 5.9                          | [26]                        |
| - <i>Micrococcus luteus</i>         | 38.8                         | [26]                        |
| - <i>Nocardia erythropolis</i>      | 51.2                         | [26]                        |
| - <i>Zoogloea ramigera</i>          | 49.7                         | [26]                        |
| - <i>Pseudomonas sp. (morte)</i>    | 541                          | [113]                       |
| - <i>Pseudomonas sp. (vivante)</i>  | 410                          | [113]                       |
| <b>Levures :</b>                    |                              |                             |
| - <i>Saccharomyces cerivisea</i>    | 180                          | [114]                       |
| - <i>Saccharomyces cerivisea</i>    | 150                          | [115]                       |
| - <i>Saccharomyces cerivisea</i>    | 571                          | [116]                       |
| - <i>Saccharomyces cerivisea</i>    | 138                          | [42]                        |
| <b>Champignons :</b>                |                              |                             |
| - <i>Penicillium chrysogenum</i>    | 70                           | [44]                        |
| - <i>Penicillium janthinellum</i>   | 52.7                         | [44]                        |
| - <i>Penicillium sp.</i>            | 1.4                          | [44]                        |
| - <i>Penicillium sp.</i>            | 165                          | [44]                        |
| - <i>Aspergillus flavus</i>         | 40                           | [117]                       |
| - <i>Aspergillus fumigatus</i>      | 423                          | [118]                       |
| - <i>Talaromyces sp.</i>            | 323                          | [119]                       |
| - <i>Rhizopus arrhizus</i>          | 42.3                         | [120]                       |
| - <i>Penicillium sp.</i>            | 20.3                         | [119]                       |
| <b>Algues :</b>                     |                              |                             |
| - <i>Sargassum sp.</i>              | 560                          | [11]                        |
| - <i>Chlorella regularis</i>        | 15.6                         | [121]                       |
| - <i>Chlorella sp.</i>              | 28.5                         | [122]                       |
| - <i>Sargassum sp.</i>              | 524                          | [123]                       |
| <b>Les lichens :</b>                |                              |                             |
| - <i>Peltigera sp.</i>              | 42                           | [124]                       |
| - <i>Cladonia sp.</i>               | 29                           | [124]                       |
| - <i>Umbilicaria sp.</i>            | 10                           | [124]                       |

**Tableau 2.3: Résultats du taux d'adsorption de l'uranium par différents micro-organismes, rapportés par T. Takehiko [125,126].**

| Les microorganismes                     | Capacité d'adsorption<br>Q <sub>max</sub> (mg/g) |
|---|--|
| <b>Les champignons</b>                  |  |
| - <i>Aspergillus niger</i>              | 10.71  |
| - <i>Giberella fujikuroi</i>            | 7.14   |
| - <i>Mucor hiemalis</i>                 | 27.37  |
| - <i>Neurospora sitophira</i>           | 18.80  |
| - <i>Penicillium chrysogenum</i>        | 9.52   |
| - <i>Penicillium lilacinum</i>          | 13.09  |
| - <i>Penicillium notatum</i>            | 14.51  |
| - <i>Rhizopus arrhizus</i>              | 15.23  |
| - <i>Rhizopus oryzae</i>                | 14.75  |
| - <i>Trichoderma viride</i>             | 8.09   |
| <b>Les bactéries Gram positif</b>       |  |
| - <i>Arthrobacter nicotianae</i>        | 68.79  |
| - <i>Bacillus licheniformis</i>         | 45.94  |
| - <i>Bacillus megaterium</i>            | 37.84  |
| - <i>Bacillus subtilis</i>              | 52.36  |
| - <i>Micrococcus luteus</i>             | 38.79  |
| - <i>Rhodococcus erythropolis</i>       | 51.17  |
| <b>Les bactéries Gram négatif:</b>      |  |
| - <i>Escherichia coli</i>               | 17.61  |
| - <i>Pseudomonas aeruginosa</i>         | 31.65  |
| - <i>Pseudomonas fluorescens</i>        | 21.18  |
| - <i>Pseudomonas saccharophilia</i>     | 12.61  |
| - <i>Pseudomonas stutzeri</i>           | 39.03  |
| - <i>Starkeya novela</i>                | 11.66  |
| <b>Bactéries genre actinomycètes:</b>   |  |
| - <i>Streptomyces albogriseolus</i>     | 46.89  |
| - <i>Streptomyces albus</i>             | 67.12  |
| - <i>Streptomyces flavoviridis</i>      | 61.64  |
| - <i>Streptomyces fradiae</i>           | 38.79  |
| - <i>Streptomyces griseoflavus</i>      | 40.22  |
| - <i>Streptomyces levoris</i>           | 70.93  |
| - <i>Streptomyces olivaceus</i>         | 52.36  |
| - <i>Streptomyces scabies</i>           | 42.13  |
| - <i>Streptomyces viridochromogenes</i> | 56.65  |
| <b>Les levures :</b>                    |  |
| - <i>Candida utilis</i>                 | 5.47   |
| - <i>Cryptococcus laurentii</i>         | 15.47  |
| - <i>Debaryomyces hansenii</i>          | 21.42  |
| - <i>Endomycopsis fibligera</i>         | 7.14   |
| - <i>Hansenula anomala</i>              | 1.66   |
| - <i>Saccharomyces serevisiae</i>       | 11.66  |

### **b. L'oxydation par les microorganismes**

De nombreuses études ont mis en évidence la sensibilité de l'uranium (IV) à l'oxydation chimique par l'O<sub>2</sub>, les hydroxydes de Fe (III), et les nitrites [133,134].

La sensibilité de l'uranium (IV) à l'oxydation microbienne associée à O<sub>2</sub>, et aux nitrates a également été étudiée dans la respiration [135].

A. Dispirito *et al.* (1982) ont reporté pour la première fois que des bactéries aérobies *Acidithiobacillus ferroxidans* pouvaient oxyder l'uranium (IV) dans des conditions de pH acides [136].

D'autre part, les bactéries chimiolithoautotrophes, anaérobies et nitrate dépendantes, de type *Thiobacillus denitrificans*, ont été abondamment utilisés dans les fosses de mines d'uranium [135].

Enfin, d'autres études ont suggéré que la présence de substances humiques et de microorganismes générateurs de bicarbonates, stimule l'oxydation de l'uranium par la formation de complexes U(VI) hautement stables [137].

## 2. 5. LES METHODES DE CARACTERISATION D'UNE BIOMASSE

De nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisées pour l'étude de la biosorption des métaux, en particulier pour la détermination des sites actifs de la biomasse impliqués.

Ce sont les techniques simples comme le titrage potentiométrique, ou plus sophistiquées comme les techniques d'analyse spectroscopique. Ces dernières sont, par exemple, la spectroscopie de photoélectron de rayon X (XPS), La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) [105,138].

La connaissance de la composition chimique de la paroi cellulaire des biosorbants, ainsi que l'utilisation d'une variété de techniques d'analyse peuvent contribuer à élucider les mécanismes de liaison du métal au substrat. Ce type d'information est important, pour déterminer le modèle mathématique du phénomène de sorption, qui sera éventuellement utilisé pour des simulations de processus de sorption.

L'utilisation d'une seule technique risque de ne pas donner suffisamment d'information pour la caractérisation des phénomènes mis en jeu, et donc une gamme de techniques peut être utilisée pour caractériser les interactions métal-biomasse.

Toutefois, il est important de réaliser que toutes ces techniques d'analyse perfectionnées peuvent coûter très cher, et le type d'informations récoltées peut ne pas être toujours utile pour comprendre et évaluer le phénomène.

Dans ce chapitre nous allons donner un aperçu sur les techniques utilisées dans ce travail.

### 2. 5. 1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique basée sur la mesure des énergies de vibration des liaisons moléculaires, dans le domaine des longueurs d'onde de l'infra-rouge [139].

Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux, quel que soit l'état physique du système étudié.

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge :  $\lambda = 0,8 \text{ à } 2,5 \text{ }\mu\text{m}$  (ou  $\nu = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$ ).
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2,5 \text{ à } 25 \text{ }\mu\text{m}$  (ou  $\nu = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$ ).
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \text{ }\mu\text{m}$  (ou  $\nu = 10 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$ ).

Cette technique est utile pour déterminer les groupements fonctionnels présents dans une substance.

### 2.5.2. Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [140].

Le principe de la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface d'un échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux.

En combinaison, l'analyse MEB à celle de l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX), le MEB peut apporter une précieuse contribution dans la détermination de la répartition des différents éléments chimiques à la surface de l'échantillon [141].

L'EDX donne des informations sur la caractérisation chimique élémentaire de la biomasse. Son principe est que les rayons X émis par l'échantillon suite aux excitations des atomes par le faisceau d'électrons sont mesurés. Après qu'un atome de l'échantillon ait été ionisé par un électron du faisceau incident, l'atome retourne dans son état fondamental en émettant un rayonnement X. Les énergies des rayons X étant caractéristiques de l'atome émetteur, il est alors possible d'identifier les espèces atomiques présentes dans l'échantillon, et de mesurer les rapports atomiques.

### **2.5.3. Analyse par Spectrométrie de fluorescence des rayons X**

La spectrométrie de fluorescence des rayons X à dispersion de longueurs d'ondes (WD-XRF) est une technique d'analyse multi-élémentaire non destructive qui permet de déterminer avec précision la composition chimique globale d'un échantillon solide. Son domaine d'investigation, s'étend du bore (N=5) à l'uranium (N=92), à des concentrations atteignant quelques µg/g. Elle présente les avantages de la simplicité de la préparation des échantillons, et la rapidité des analyses, ainsi, que la bonne reproductibilité [142].

Elle est basée sur le principe suivant: l'échantillon à analyser est bombardé par un faisceau de rayons X (primaires) qui excite chaque atome des différents constituants, ce qui se traduit par un arrachement d'électrons au cœur des atomes (près du noyau). L'atome se retrouve donc ionisé. Un électron d'une couche périphérique va venir combler la place de l'électron éjecté. Cet électron (électron secondaire) va perdre de l'énergie, qui va être émise sous la forme de photon (rayons X), ayant une énergie qui leur est propre, et donc caractéristique. C'est cet effet photoélectrique, qui conduit au phénomène de "fluorescence".

### **2.5.4. La méthode Brunauer, Emmett et Teller "BET"**

C'est une technique mise au point par Brunauer, Emmett et Teller en 1938 [61] est utilisée pour évaluer la surface spécifique d'un constituant. Elle reflète la morphologie et donc la complexité de la surface [143].

Cette méthode consiste à déterminer la surface spécifique d'une poudre par adsorption physique d'un gaz (adsorbat) sur la surface du solide [144], à basse température. Le gaz adsorbant peut être l'azote ou le krypton, introduit avec un gaz vecteur (l'hélium).

Aussi, elle repose sur les trois hypothèses suivantes [145]:

- l'adsorption se réalise en couches multiples,
- la chaleur moyenne d'adsorption de la première couche fixée est différente de celle des couches supérieures,

- la chaleur moyenne d'adsorption de la seconde couche, et des couches supérieures, correspond à la chaleur de condensation des gaz.

L'équation du Brunauer, Emmett et Teller (BET) est la suivante:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{N_{ads} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{N_m \cdot C} + \frac{C-1}{N_m \cdot C \cdot \frac{P}{P_0}} \quad (2.11)$$

$N_m$  : nombre de molécules nécessaires pour couvrir la surface d'une monocouche;

$c$  : terme énergétique décrivant l'interaction adsorbant-adsorbé (solide-gaz);

$P$  : pression partielle de l'adsorbé (atm);

$P_0$  : pression de vapeur saturante à la température de l'essai (atm).

La surface spécifique est calculée selon l'équation suivante:

$$S = \frac{V_m \cdot N \cdot a}{m \cdot 22,4} \quad (2.12)$$

$N$  : Nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ );

$a$  : Section effective d'une molécule du gaz de mesure ( $\text{m}^2$ ) ( $0,162 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$  pour l'azote et  $0,195 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$  pour le krypton);

$m$  : Masse de la prise d'essai (g);

$22,4$  : Volume occupé par le gaz de mesure dans les conditions normales de température et de pression (l).

### **3. PARTIE EXPERIMENTALE**

### 3.1. PRETRAITEMENT ET CARACTERISATION DE LA BIOMASSE

La biomasse utilisée dans la présente étude est un champignon: *Pleurotus mutilus*, provenant du complexe d'antibiotiques SAIDAL de Médéa (figure 3.1). Cette biomasse est utilisée pour la fabrication en bouillon fermenté d'un antibiotique à usage vétérinaire nommé «Pleuromutiline».



*Fig.3.1: Photographie du champignon Pleurotus mutilus*

Après extraction de l'antibiotique la biomasse est filtrée sur de la Décalite elle est normalement incinéré. Cette biomasse se présente sous forme de petits blocs stratifiés, tendres, très humides, de couleur beige et d'odeur caractéristique de la fermentation (odeur qui se rapproche de celle de la levure de bière) (voir figure 3.2).



*Fig.3.2: Aspect générale la biomasse Pleurotus mutilus.*

### 3.1.1. Prétraitement de la biomasse

La préparation de la biomasse est une étape importante qui précède les tests de biosorption:

#### a. Lavage et séchage

La biomasse brute est lavée trois fois à l'eau du robinet puis à l'eau ultra pure. Ce lavage a pour but de débarrasser le matériau de toutes les impuretés et des inhibiteurs éventuels, générés par le processus de fermentation et d'extraction d'antibiotiques. En particulier, les ions et autres molécules pouvant interférer dans le phénomène de biosorption.

Une fois la phase de lavage achevée; la biomasse est égouttée à travers un tissu poreux, en appliquant une pression manuelle. La figure 3.3 représente l'aspect de la biomasse après les différents lavages cités.

Il existe de nombreuses techniques de séchage de biomasses: le séchage à l'air ambiant [146], le séchage à air chaud [147], le séchage sous-vide [148], et le séchage par lyophilisation [149].



***Fig.3.3: Aspect de la biomasse après lavage.***

Dans notre travail, nous avons utilisé un séchage à air chaud, en étuve. La biomasse est d'abord séchée à l'air libre sur un plateau puis dans une étuve (Prolabo) à 30°C pendant 48h, suivi d'un deuxième séchage à 65°C pendant 48 h. Ce dernier séchage est effectué, selon le protocole proposé par C. Jaeyoung *et al.* (2009) [148]. Cette température ne modifie pas la structure de la biomasse.

La figure 3.4 représente la biomasse séchée; qui se présente sous forme de grains marron clairs, à l'aspect poreux.

### **b - Broyage et tamisage**

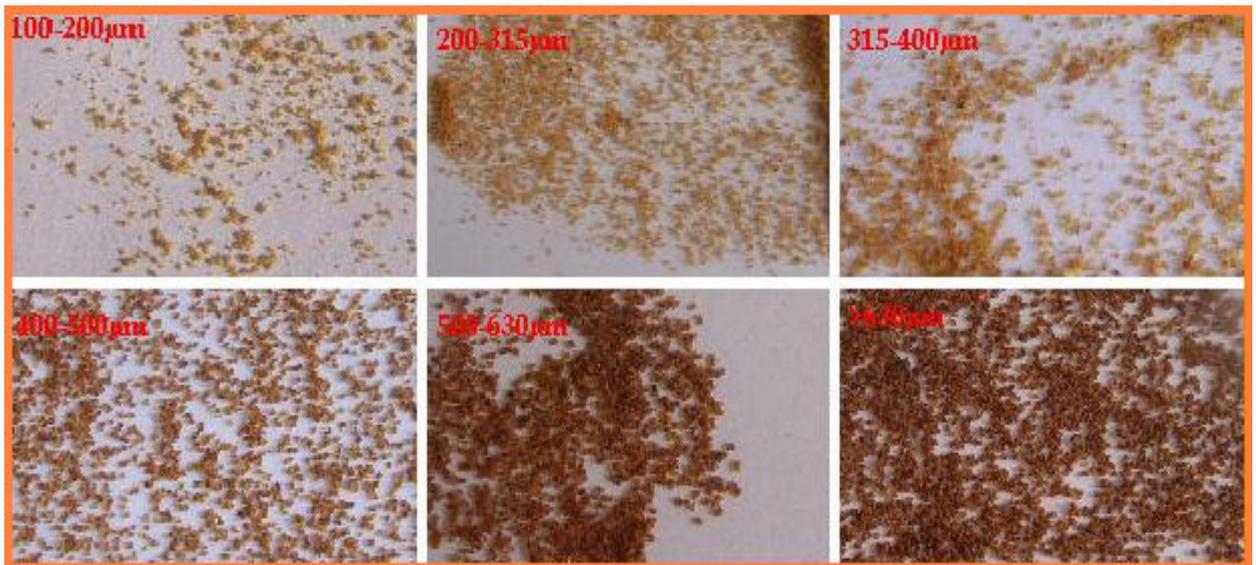
Après le séchage viens l'étape de la granulométrie. Ce traitement de la biomasse permet de travailler sur une structure homogène dont la constitution ne varie pas d'un échantillon à un autre.



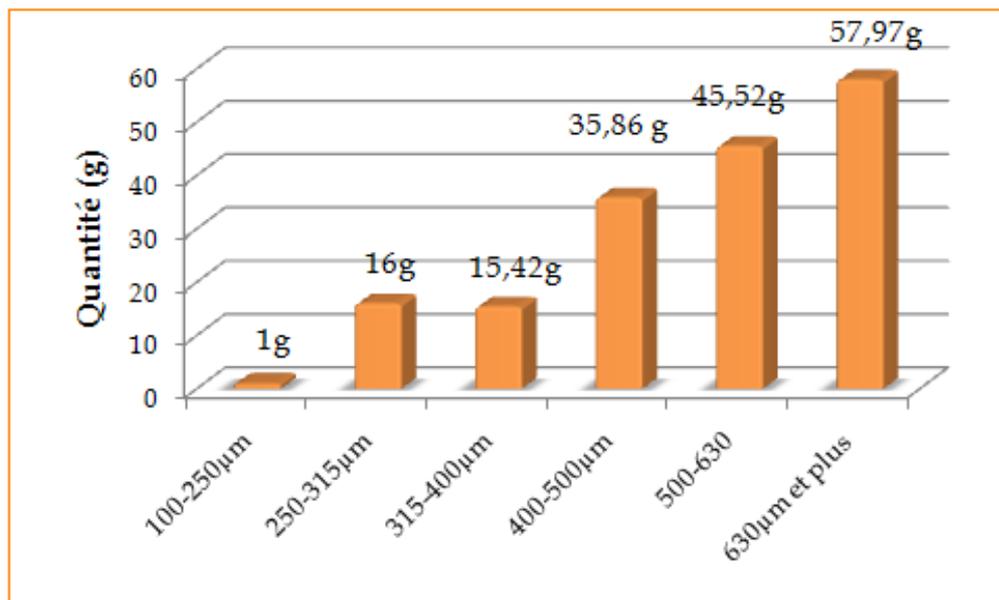
*Fig.3.4: Aspect de la biomasse après séchage.*

La biomasse subit d'abord un broyage mécanique dans un mortier en agate (Retsch) puis un tamisage dans une tamiseuse de marque Controlab D 403. Les fractions granulométriques obtenues sont: [100-200  $\mu\text{m}$ ], [200-250  $\mu\text{m}$ ], [250-315  $\mu\text{m}$ ], [315-400  $\mu\text{m}$ ], [400-500  $\mu\text{m}$ ], [500-630  $\mu\text{m}$ ] et [ $>$  630  $\mu\text{m}$ ] (figure 3.5).

La figure 3.6 montre la distribution granulométrique de la biomasse tamisée (171.87g). Les différentes fractions granulométriques sont conservées dans des flacons fermés à l'abri de l'humidité.



*Fig.3.5: Aspect de la biomasse a différente granulométrie.*



*Fig.3.6: Distribution granulométrique de la biomasse après broyage.*

### 3.1.2. Caractérisation de la biomasse

#### 3. 1. 2. 1. Caractéristique physico-chimique

Les caractéristiques physico-chimiques du biosorbant mesurées sont le taux d'humidité, la densité, le pH, et le taux de matière organique et minérale.

### a. Le taux d'humidité

#### ✓ Mode opératoire

C'est le rapport du poids de l'eau contenue dans un matériau au poids du solide humide. Il est exprimé en pourcentage. Le biosorbant de masse  $M_0$  est mis à sécher dans l'étuve à une température de  $110^\circ\text{C}$ , jusqu'à atteindre une masse constante  $M_1$ .

Le taux d'humidité (H), exprimé en pourcentage, est calculé par la relation suivante:

$$H = 100 * (M_0 - M_1) / M_0 \quad (3.1)$$

Où :

$M_0$ : est la masse du biosorbant avant séchage (g).

$M_1$ : est la masse du biosorbant après séchage (g).

#### ✓ Résultats et discussion

Le taux d'humidité de la biomasse, calculé à l'aide de la formule (3.1) ci-dessus est de 2.4%. Ce résultat montre que la biomasse étudiée n'est pas hygroscopique.

### b. La densité réelle

#### ✓ Mode opératoire

La densité réelle de la biomasse est mesurée par pycnométrie. Du fait qu'il n'entraîne pas le gonflement de la biomasse, l'éthanol est choisi comme liquide mouillant.

Pour mesurer la densité réelle, on introduit une quantité donnée de biomasse dans un pycnomètre de volume (V) égal à 10 ml. Le pycnomètre est pesé vide ( $m_0$ ) puis avec la biomasse ( $m_1$ ).

On introduit dans le pycnomètre, contenant la biomasse, une quantité d'éthanol (Normapur, Prolabo) de densité  $\rho_{\text{éthanol}} = 0,81 \text{ g/ml}$ , jusqu'au trait de jauge (10 ml).

Si ( $m_2$ ) est la masse du pycnomètre contenant la biomasse imprégnée dans l'alcool, alors la densité réelle de la biomasse, exprimée en  $\text{g/cm}^3$ , est donnée par la formule suivante:

$$\rho_{\text{réelle}} = (m_1 - m_0) / (10 - \alpha) \quad (3.2)$$

Avec :

$$\alpha = (m_2 - m_1) / \rho_{\text{éthanol}} \quad (3.3)$$

### ✓ Résultats et discussion

La densité réelle de la biomasse est mesurée pour chaque fraction granulométrique de la biomasse. Les résultats obtenus sont donnés par le tableau 3.1. Ils montrent que la densité réelle est plus grande pour les grains de plus faible diamètre.

**Tableau 3.1: Densité réelle de la biomasse pour chaque fraction granulométrique.**

| Fraction granulométrique $\mu\text{m}$    | 100-200 | 200-250 | 250-315 | 315-400 | 400-500 | 500-630 | $\geq 630$ |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------|
| Densité réelle ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 1.32    | 1.32    | 1.30    | 1.28    | 1.27    | 1.25    | 1.22       |

### c. pH du biosorbant

#### ✓ Mode opératoire

Pour mesurer le pH de la biomasse, nous avons appliqué la méthode normalisée NFT 90008, utilisée pour la mesure du pH des sols. Cette méthode est appliquée par plusieurs auteurs pour les boues et les biomasses [80].

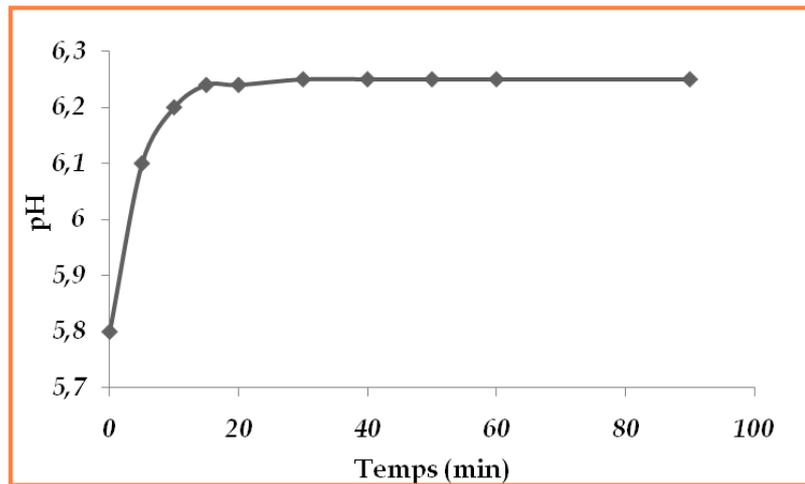
La biomasse est mise en suspension dans de l'eau distillée, à raison de 2 g/l. Elle est agitée à une vitesse moyenne de 250 trs/min, pendant 90 minutes. Le pH de cette suspension est mesuré à l'aide d'un pH-mètre, de marque Orion Reseach- modèle 301 a des intervalles de temps connus.

#### ✓ Résultats et discussion

L'évolution du pH du biosorbant en fonction du temps est représentée par la figure 3.7. La valeur initiale mesurée est de 5.8. Cette valeur augmente et se stabilise au bout de 30 min à 6.25, ce qui indique un caractère légèrement acide.

Les travaux de M. Behloul (2008) [150] sur la caractérisation de *Pleurotus mutilus* indique que cette dernière avait un pH de 6.1, valeur très proche de nos résultats.

Par contre, les travaux de W. Boulaïche (2008) [6], ont montré que cette même biomasse présentait un pH de 8.



*Fig.3.7: Evolution du pH de la biomasse en fonction du temps.*

**d. Détermination du taux de matière organique et minérale contenues dans la biomasse**

✓ **Mode opératoire**

Afin de définir la composition du biosorbant, nous avons déterminé la proportion que représentent la matière organique et la matière minérale, contenues dans celui-ci, en suivant le protocole présenté ci-dessous:

Une quantité de biomasse connue ( $M_0$ ) est séchée dans un creuset en porcelaine, dans l'étuve à  $110^\circ\text{C}$ , jusqu'à obtention d'une masse ( $M_1$ ) constante. La masse  $M_1$  subit une calcination à  $600^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, dans un four de marque Heraeus. Le résidu obtenu est pesé. Il représente la quantité de matière minérale (MM) contenue dans l'échantillon.

A partir de la masse initiale de l'échantillon ( $M_1$ ) et de celle de la matière minérale (MM), on déduit la quantité de matière organique contenue dans l'échantillon ( $M_0$ ). Elle est donnée par la relation suivante :

$$M_0 = M_1 - MM \quad (3.4)$$

✓ **Résultats et discussion**

La détermination de la matière organique et minérale de la biomasse a montré que cette dernière est composée essentiellement de matière organique, soit 95.8 %. Le reste de la biomasse est constitué de matière minérale, soit 4.2 %.

**3. 1. 2. 2. Caractérisation microstructurale**

Afin de connaître la microstructure du biosorbant, la composition élémentaire ainsi que le mécanisme de biosorption et les types de liaisons impliquées dans ce mécanisme, plusieurs

techniques analytiques sont utilisées, à savoir, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage, l'analyse par fluorescence des rayons X et la mesure de la surface spécifique par la méthode BET.

**a. Analyse par spectroscopie infrarouge**

✓ **Mode opératoire**

La méthode d'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet de mettre en évidence les groupements chimiques du biosorbant. Elle consiste à préparer des pastilles de l'échantillon à analyser, par compression du biomatériau avec du bromure de potassium KBr (Merck) comme support.

On broie ainsi 300 mg de KBr pur avec 1 mg de biosorbant parfaitement sec. Une pastille transparente est ainsi obtenue, elle est fixée délicatement sur un support, qui est placé sur le trajet du faisceau infrarouge. Les spectres FTIR de la biomasse sont enregistrés entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse a été réalisée au Département de Technologie de l'Irradiation du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger avec un équipement de marque Nicolet-380, muni du logiciel OMNIC version 7.3 [151].

✓ **Résultats et discussion**

Le spectre FTIR de la biomasse *Pleurotus mutilus* utilisée, est représenté par la figure 3.8. L'analyse des bandes d'absorption montre que la biomasse présente les fonctions chimiques regroupées dans le tableau 3.2.

La paroi des champignons est constituée principalement de 80 à 90 % de polysaccharides, avec des protéines, des lipides, des polyphosphates, et des ions inorganiques, qui constituent la matrice de la paroi. Le constituant majeur de la paroi des champignons est la chitine, qui est un polysaccharide de structure linéaire. C'est un polymère de N-acétyl-glucosamine (N-acétyl+D-glucose + 2 acides aminés, reliés entre eux par une liaison du type  $\beta(1,4)$ ). En plus de la chitine, la paroi de ce champignon contient du glucose, du mannose et du galactose [40]. Tous ces constituants de la paroi des champignons sont à l'origine des groupements fonctionnels représentés dans le tableau 3.2 et qui sont susceptibles d'interagir avec le milieu extérieur.

Les travaux A.Y. Dursun *et al.* (2003) ont montré que les parois des cellules du champignon *Rhizopus arrhizuscontien* contiennent une très grande quantité de chitine, responsable de l'adsorption des métaux lourds [152].

Ces résultats montrent qu'ils sont conformes à la composition chimique du champignon du genre *Pleurotus*, donnée par la littérature [5,7,50].

**b. Analyse par microscope électronique à balayage**

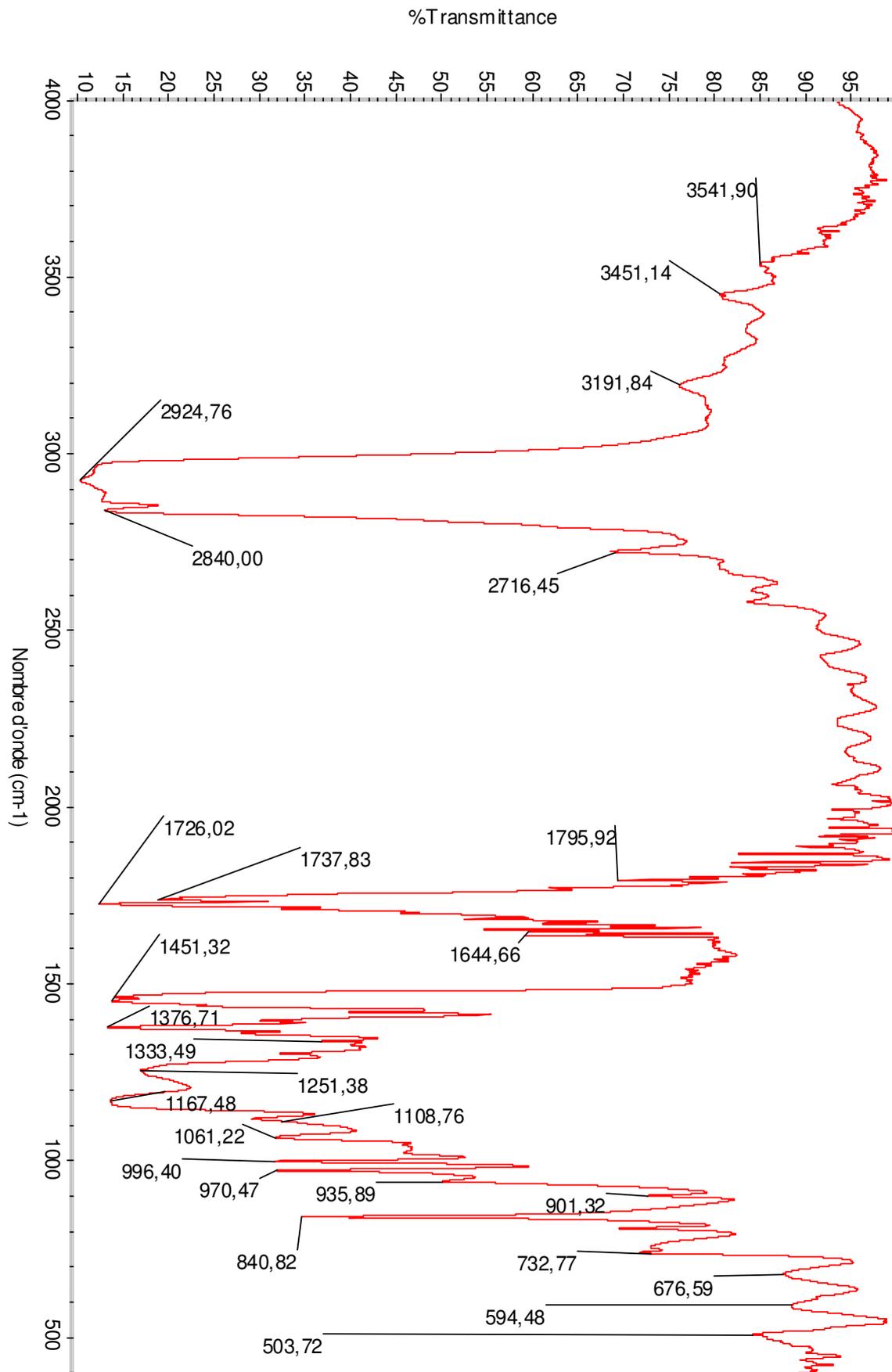
✓ **Mode opératoire**

L'examen des échantillons de biomasse est réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage au Département de Spectrométrie du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger. L'équipement utilisé est un microscope électronique de marque Philips ESEM XL 30 FEG.

✓ **Résultats et discussion**

L'observation de la biomasse au microscope électronique à balayage a permis d'obtenir les micrographies à différents grossissements (figure 3.9). Elle montre que ce biosorbant a une surface rugueuse et poreuse. Cette propriété de la surface est considérée comme un facteur favorisant l'augmentation de la surface totale. En outre, les micropores sur la biomasse fongique pourraient réduire la résistance à la diffusion et faciliter le transfert de masse en raison de leur grande surface interne.

D'autre part, le spectre EDX obtenu (superposé à la micrographie de la figure 3.10), permet de confirmer la composition élémentaire de la biomasse. L'analyse EDX a donné la composition chimique en surface de la biomasse. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.3. Ils montrent que la biomasse est constituée en majorité de carbone (65.84 %). Elle contient également une quantité importante d'oxygène (19.31 %), d'azote (14.04 %) et d'autres constituants minéraux.

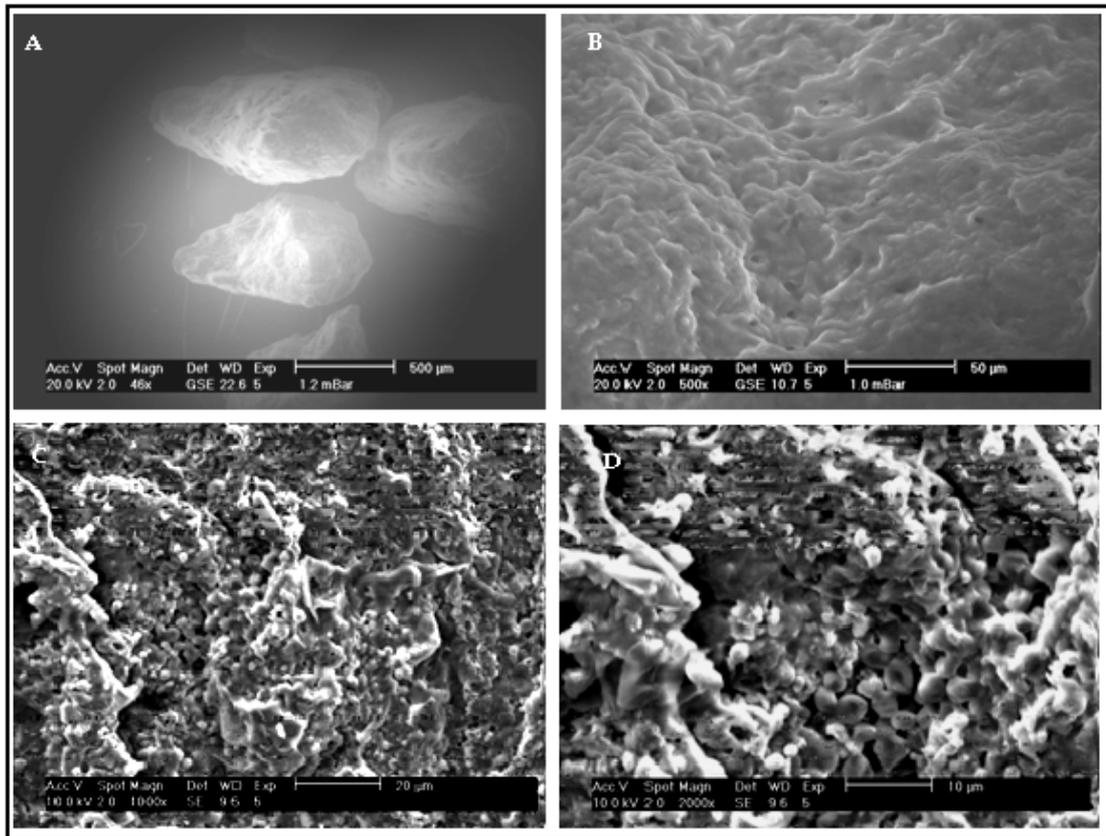


*Fig.3.8: Spectre FTIR de la biomasse brute.*

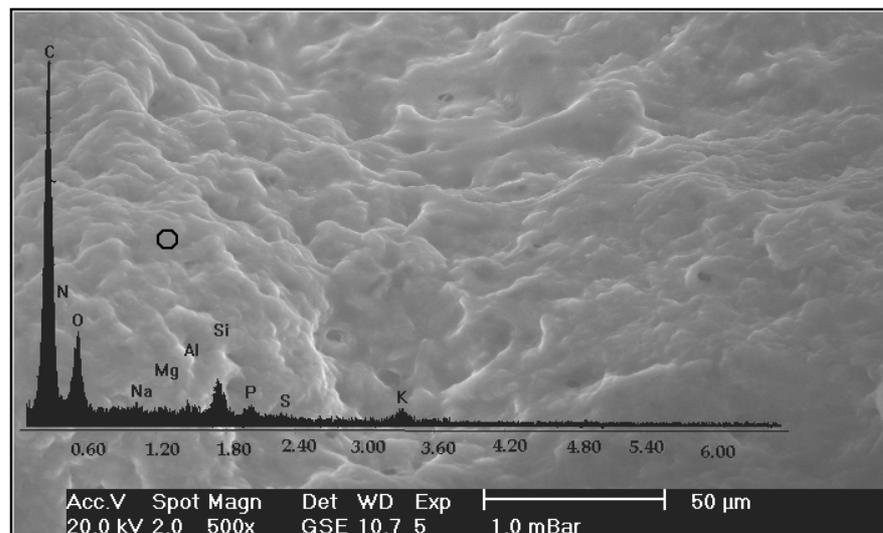
**Tableau 3.2: Les liaisons et groupements chimiques de la paroi de *Pleurotus mutilus* analysée par FTIR**

| Nombre d'onde mesuré sur le spectre de la biomasse (cm <sup>-1</sup> ) | Domaine de localisation de la fonction/groupement (cm <sup>-1</sup> ) | Liaisons chimiques             | Groupements chimiques  | Localisation possible dans la biomasse (paroi)   |
|--|---|--------------------------------|--|--|
| 3541.90  | [3700-3500] <sup>VA</sup>   | -O-H                           | -Alcool<br>-Phénol   | -N-acétylglucosamine<br>-N- acétylmuramique<br>-Tyrosine   |
| 3451.14<br>3191.84   | [3500-3300] <sup>VA</sup><br>[3540-3140] <sup>VA</sup>                | -N-H                           | - Amine primaire<br>-Amine primaire et secondaire                | - Acides aminés<br>-Liaisons peptidiques (Peptidoglycane)<br>- N-acétylglucosamine<br>-N- acétylmuramique              |
| 2924.76<br>2840.00<br>2716.45  | [3000-2840] <sup>VA</sup>   | -C-H                           | Chaîne aliphatique   | -CH <sub>3</sub> du peptidoglycane<br>-Ch3 de l'acide téchoïque  |
| 1795.92<br>1737.83<br>1728.02  | [1741-1700] <sup>VA</sup>   | C=O                            | Groupe carboxylique  | -Tetrapeptide mureique<br>-Protéines   |
| 1644.66  | [1650-1580] <sup>VD</sup><br>[1650-1515] <sup>VD</sup>                | -N-H                           | NH <sub>2</sub> (Amine primaire)<br>Amide primaire et secondaire | -Liaisons peptediques<br>*Peptidoglycane<br>*Protéines<br>- N-acétylglucosamine<br>-N- acétylmuramique                 |
| 1451.32  | [1400-1460] <sup>VA</sup>   | -C=O                           | Amide tertiaire  | -Proteines   |
| 1376.71<br>1377.08   | [1450-1375] <sup>VD</sup>   | -C-H                           | Chaines aliphatiques CH <sub>3</sub>                             | -CH <sub>3</sub> du peptidoglycane<br>-CH <sub>3</sub> de l'acide échoïque   |
| 1333.49  | [1340-1250] <sup>VA</sup>   | -C-N                           | Amine primaire<br>R-NH <sub>2</sub>                              | -Acides amines   |
| 1167.48  | [1230-1140] <sup>VA</sup>   | -C-OH                          | Phénol   | -Tyrosine  |
| 1108.76<br>1061.22   | [1075-1010] <sup>VA</sup><br>[1090-1030] <sup>VA</sup>                | C-OH<br>P-O-C                  | R-CH <sub>2</sub> OH (OH primaire)<br>R-C-O-P(OOH)-OC-R'         | - N-acétylglucosamine<br>-N- acétylmuramique<br>-Ester phosphorique:<br>* Phospholipides<br>* Acides techonique        |
| 996.40<br>970.47<br>935.89<br>901.32                                   | [1200-900] <sup>VD</sup>  | C-O-C<br>C-O<br>C-O-P<br>P-O-P | Carbohydrate<br>Phosphohydrate                                   | - N-acétylglucosamine<br>-N- acétylmuramique<br>-Protéines   |
| 676.59<br>594.48   | [705-570] <sup>VA</sup>   | -C-SH <sub>2</sub><br>-C-S-S-C | Thiol  | -Radicaux : de cystéine et méthionine<br>-Pont S-Sintra protéique entre deux résidus cysteique.                        |
| 507.85   | [590-440] <sup>VA</sup><br>[550-450] <sup>VA</sup>                    | O-P-O<br>S-S                   | R-C-O-P-(OOH)-O-C-R'   | -Ester phosphorique<br>* phospholipide<br>*Acides téchoïques<br>-Pont S-S intra-protéique entre deux résidus cystéines |

VA : vibration d'allongement, VD : vibration de déformation.



**Fig.3.9: Micrographie MEB de *Pleurotus mutilus* a différents grossissements (A: Gx46, B:Gx500, C: Gx1000 et D:Gx2000).**



**Fig.3.10: Spectre EDX de *Pleurotus mutilus*.**

**Tableau 3.3: Analyse par EDX de la surface de la biomasse *Pleurotus mutilus***

| Element | Taux (%) |
|---------|----------|
| C       | 65.84    |
| O       | 19.31    |
| N       | 14.04    |
| Na      | 0.07     |
| Mg      | 0.001    |
| Al      | 0.07     |
| Si      | 0.44     |
| P       | 0.06     |
| S       | 0.001    |
| K       | 0.16     |

### c. Analyse par fluorescence des rayons X

#### ✓ Mode opératoire

L'analyse des échantillons de biomasse est réalisée avec un équipement de fluorescence des rayons X de marque Philips Magix-Pro, au Département de Spectrométrie du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.

#### ✓ Résultats et discussion

Les résultats calculés de la composition chimique, organique et minérale, de la biomasse analysée par fluorescence X sont donnés au tableau 3.4.

Ces résultats confirment que la biomasse étudiée est constituée de plus de 95% de matière organique, le reste est de la matière minérale, essentiellement de l'azote qui rentre dans la composition des protéines et on trouve aussi de la silice, du phosphate, du potassium, du zinc, du fer, ...etc. qui probablement rentrent comme cofacteur de certaines enzymes. Quand à l'origine de la silice, elle provient de la Décalite, qui a servi à la filtration de la biomasse.

Cependant le rapport fraction organique sur fraction minérale de la biomasse donné par l'analyse EDX (tableau 3.3) par rapport à l'analyse effectuée par WD.XRF est différent. Cette différence est due au fait que l'analyse par EDX s'effectue en un point de la surface de

la biomasse alors que dans l'analyse par WD-XRF le faisceau balaye une surface plus importante de la pastille.

**Tableau 3.4: Composition élémentaire de la biomasse analysée par WD-XRF (en pourcentage)**

| Eléments          | Taux (%) |
|-------------------|----------|
| Matière organique | 95,8     |
| N                 | 3,364    |
| Mg                | 0,034    |
| Al                | 0,065    |
| Si                | 0,254    |
| P                 | 0,216    |
| S                 | 0,042    |
| Cl                | 0,006    |
| K                 | 0,163    |
| Ca                | 0,025    |
| Mn                | 0,001    |
| Fe                | 0,009    |
| Zn                | 0,002    |
| Na                | 0,020    |

#### d. Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T

##### ✓ Mode opératoire

La surface spécifique des grains de biomasse est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition.

Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée. Il s'agit donc d'éliminer l'eau adsorbée à la surface des pores afin que cette dernière soit accessible aux molécules d'azote.

Les analyses B.E.T de la biomasse sont réalisées au Centre de Recherche Nucléaire de Draria avec un équipement de marque Mastersizer-2000, en utilisant l'azote à 77 K.

### ✓ Résultats et discussion

La détermination de la surface spécifique de la biomasse en fonction de la granulométrie a conduit aux résultats du tableau 3.5.

**Tableau 3.5: Surface spécifique de la biomasse en fonction de la granulométrie.**

| Granulométrie<br>( $\mu\text{m}$ )                           | 100-200 | 200-250 | 250-315 | 315-400 | 400-500 | 500-630 | $\geq 630$ |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------------|
| <b>Surface spécifique (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b> | 0.129   | 0.120   | 0.108   | 0.090   | 0.068   | 0.043   | 0.030      |
| <b>Diamètre moyen des grains (<math>\mu\text{m}</math>)*</b> | 155.5   | 226.1   | 280.1   | 360.1   | 440.1   | 570.1   | 799.8      |

\* : le diamètre moyen des grains est mesuré par la méthode B.E.T.

Comme pour la densité réelle, les résultats montrent que la surface spécifique des grains de biomasse augmente quand la taille des grains diminue. Ceci est dû au fait que la surface de contact augmente avec l'augmentation du nombre de grains. Les mêmes résultats ont été trouvés par A. Tassist (2003) [80] et par M. Behloul (2008) [150].

## 3. 2. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE BIOSORPTION

### 3. 2. 1. Préparation de la solution d'uranium

Pour réaliser les tests de biosorption, nous avons utilisé une solution aqueuse d'uranium à 4 g/l (4000 ppm), préparée à partir du nitrate d'uranyle hexahydrate  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de marque Mallinckrodt Chemical (de pureté 99.819 %, et de masse moléculaire 502.14 g), dissous dans de l'eau ultra-pure (Aldrich).

### 3. 2. 2. Essais de biosorption

Toutes les expériences de biosorption sont réalisées en mode batch. Elles consistent à mettre en contact dans un Erlenmeyer, sous agitation continue, à température et pH indiqués, une quantité précise de biosorbant avec une solution d'uranium de volume et de concentration connus.

La détermination de la cinétique de biosorption se fait par la mesure de la concentration résiduelle de l'uranium, présent dans la solution en contact avec la biomasse, à différents intervalles de temps. Une quantité de 200 µl de solution est prélevée et centrifugée, puis 100 µl du surnageant sont mis sur une feuille de Mylar, qu'on laisse sécher. Le dépôt sec obtenu est analysé par WD-XRF, au moyen d'un équipement, de marque Philips Magix-Pro. La quantité de solution restante est agitée, puis restituée dans le mélange d'adsorption.

### 3. 2. 2. 1. Influence du pH sur la biosorption de l'uranium

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les phénomènes intervenant dans le processus de biosorption de l'uranium. Il agit à la fois sur la solubilité de l'uranium, sur son état d'ionisation lorsqu'il entre en contact avec la paroi cellulaire de l'adsorbant, et il influence aussi les groupements fonctionnels de la biomasse.

Dans ce travail, nous avons testé l'influence du pH sur la biosorption en étudiant trois valeurs: 2, 4 et 5.

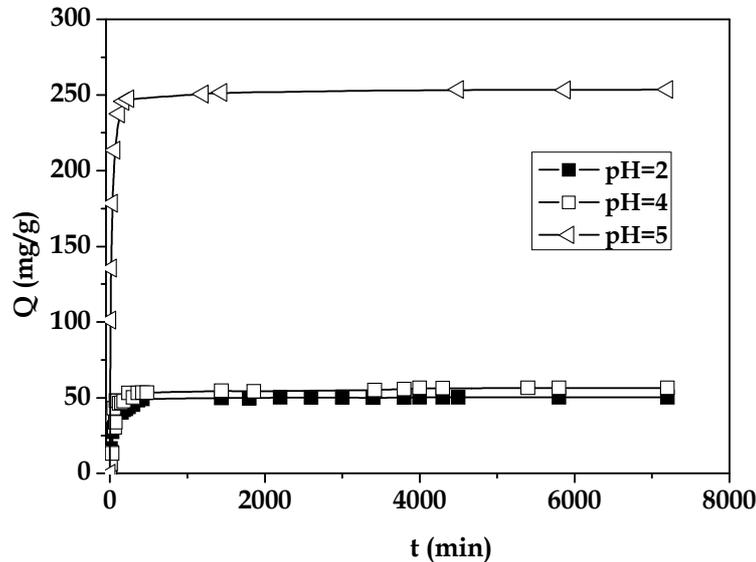
Nous avons suivi la fixation de l'uranium sur la biomasse, dans une solution de nitrate d'uranyle hexahydrate à différents pH. Le pH des solutions est ajusté par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl à 37 %, de marque Fluka, ou d'ammoniaque NH<sub>4</sub>OH à 25 %, de marque Fluka. Il est contrôlé à l'aide d'un pH mètre de marque Orion Research modèle 301, après étalonnage de l'appareil.

Les différents tests ont été réalisés suivant le mode opératoire décrit au paragraphe 3.2.2, et dans les conditions expérimentales citées au tableau 3.6. Chaque expérience est répétée deux fois.

**Tableau 3.6 : Conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'influence du pH sur la biosorption de l'uranium.**

| <i>Conditions expérimentales</i> |               |
|----------------------------------|---------------|
| - Concentration en uranium       | - 1000 ppm    |
| - Granulométrie                  | - 250-315 µm  |
| - Vitesse d'agitation            | - 315 trs/min |
| - Volume de la solution          | - 150 ml      |
| - Poids de la biomasse           | - 0.5 g       |
| - Température                    | - 25 °C       |
| - pH                             | - 2, 4, 5.    |

La variation de la capacité d'adsorption de l'uranium en fonction du temps pour différents pH est donnée par la figure 3.11. On remarque que la capacité d'adsorption maximum est obtenue avec un pH égal à 5; cette capacité est de 250 mg/g. Cependant aux pH 2 et 4, on note des capacités d'adsorption plus faibles, 50,2 et 56,4 mg/g respectivement.



**Fig.3.11: Evolution de la capacité d'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus* en fonction du temps et du pH de l'adsorbat.**

Si on fait varier le pH de la valeur 5 jusqu'à la valeur 8, on observe une précipitation de l'uranium dans la solution. La gamme d'expérimentation du pH est donc limitée par une valeur maximale exploitable égale à 5.

Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par K.C. Bhainsa *et F.* Stanislaus D'Souza. (1999) [119] qui ont étudié l'adsorption de l'uranium sur *Aspergillus fumigates*. Ces auteurs trouvent une capacité d'adsorption maximale de l'uranium pour un pH d'adsorbat égal à 5.

De même, G. Bayramoglu *et al.* (2006) [153], ont étudié l'adsorption de l'uranium sur un champignon macroscopique, *Lentinus Sajor-Caju*, et ont rapporté que la meilleure adsorption est à un pH compris entre 4,5 et 5,5. Au-delà de cet intervalle, on assiste à une diminution de l'adsorption de l'uranium, et cela aussi bien pour la biomasse brute, que pour la biomasse ayant subi au préalable un traitement basique ou à haute température.

*Pleurotus mutilus* a donc le même comportement vis-à-vis de l'acidité du milieu de biosorption qu'*Aspergillus fumigates* et *Lentinus sajor-caju*.

D'autre part des auteurs ont rapporté que le pH optimum lors de l'adsorption des métaux sur les bactéries est généralement de 3.5. Ceci est dû aux charges négatives des groupements carboxyliques ( $pK_a = 3-5$ ), qui sont responsables des liaisons des métaux cationiques à la paroi.

L'influence du pH sur le phénomène de biosorption se manifeste comme suit:

1) Il influence l'état des sites actifs du biosorbant :

Quand les groupements de fixation sont acides, la disponibilité des sites libre dépend du pH: à des pH bas les sites actifs sont peu protonés. Par conséquent, il se produit une compétition entre les protons et les ions métalliques pour les sites d'adsorption. A des valeurs extrêmement basses de pH ( $\leq 1$ ), pratiquement tous les sites deviennent protonés, et on assiste à une désorption des ions. C'est pourquoi un traitement acide est utilisé pour l'élution des ions liés, pour la régénération du biosorbant.

La biosorption de la plupart des cations métalliques ( $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $U^{5+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ , etc.) croit dans le même sens que le pH [151]. Cependant, les ions métalliques qui ont tendance à former des liaisons covalentes, comme  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$  ou  $Au^{2+}$ , montrent une indépendance entre le taux de biosorption et la variation du pH.

Certains travaux ont montré qu'une diminution du pH à la valeur de 2 peut causer une désorption de 90 % du cation adsorbé par protonation des sites de l'adsorbant [155]. A des valeurs de pH plus élevées, il y a une déprotonation des sites actifs, et par conséquent, une libération progressive des sites de ses entités positives, et donc une meilleure adsorption des métaux sur le biosorbant.

Néanmoins, à des valeurs de pH extrêmes, la structure du biosorbant peut être endommagée. Les dégâts causés sur la biomasse ont été confirmés par observation au microscope électronique MEB [156].

2) Il influence la charge du biosorbat. A des valeurs de pH élevées, les ions sont chargés négativement, et ne peuvent donc être attirés en solution que par des sites chargés positivement. Inversement, à des valeurs de pH très faibles, les ions sont chargés positivement, et sont attirés par des sites de charge négative.

3) Il influence fortement la spéciation et la disponibilité de l'ion métallique en affectant leurs solubilités. A des pH faibles, les espèces ioniques sont sous forme d'ions hydratés de solubilité élevée. En particulier pour les cations de forte charge et de petite taille, il y a formation d'hydroxydes.

De plus, puisque la solubilité de nombreux complexes métalliques en solution diminue lorsque le pH augmente, cela fournit une explication supplémentaire possible pour l'augmentation de la sorption.

A des pH élevés, la solubilité des complexes métalliques diminue suffisamment pour provoquer une précipitation de ces espèces. Cette précipitation contribue à l'élimination globale des métaux de la solution, ce qui rend l'étude de la biosorption contraignante et plus difficile.

### 3. 2. 2. 2. Influence de la granulométrie sur la biosorption de l'uranium.

La taille des particules du biosorbant joue un rôle important dans la biosorption. Les petites particules ont une grande surface de contact, qui favorise la biosorption, en diminuant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Cependant, les particules de biosorbant doivent être résistantes aux conditions extrêmes du cycle de la régénération [157]. Des expériences préliminaires sont nécessaires pour optimiser la granulométrie du biosorbant.

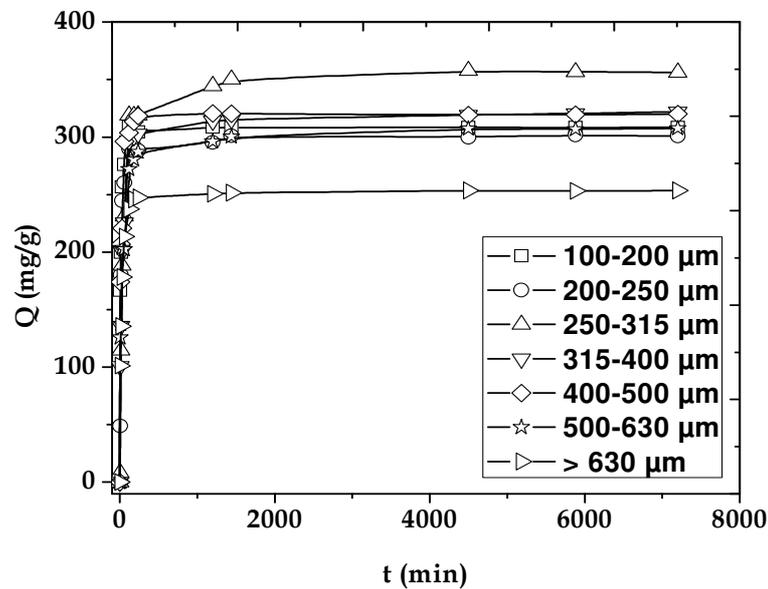
Afin d'étudier l'influence de la granulométrie des grains de biomasse sur l'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus*, nous avons réalisé des tests de biosorption sur les différentes fractions granulométriques obtenues.

Les différents tests ont été réalisés suivant le mode opératoire décrit au paragraphe 3.2.2., et dans les conditions expérimentales citées au tableau 3.7. Chaque expérience est répétée deux fois

**Tableau 3.7: Conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'influence de la granulométrie sur la biosorption de l'uranium.**

| <i>Conditions expérimentales</i> |                                      |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| - Concentration en uranium       | - 1000 ppm                           |
| - Vitesse d'agitation            | - 315 tr/min                         |
| - Volume de la solution          | - 150 ml                             |
| - Poids de la biomasse           | - 0.5 g                              |
| - Température                    | - 25°C                               |
| - pH                             | - 5.                                 |
| - Ouverture des tamis            | - 100, 250, 315, 400, 500 et 630 µm. |

Les résultats de l'étude de la capacité d'adsorption de notre biosorbant vis-à-vis de l'uranium en solution, en fonction du temps, pour les différentes granulométries choisies, sont résumés dans la figure 3.12.



**Fig.3.12: Evolution de la capacité d'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus* en fonction du temps et de la granulométrie de la biomasse.**

Nous constatons qu'une fois l'équilibre d'adsorption atteint, la meilleure quantité d'uranium adsorbée est de 350 mg/g. Cette valeur est atteinte pour une granulométrie comprise entre 250-315 µm.

La valeur la plus faible de la capacité d'uranium adsorbé est de 270 mg/g. Elle est obtenue pour une granulométrie supérieure à 630 µm.

Les capacités d'adsorption à l'équilibre des autres granulométries sont très proches les unes des autres. Pour l'ensemble, elles avoisinent les 310mg/g.

On peut déduire que dans l'ensemble, la diminution du diamètre des particules favorise la cinétique de transfert de l'uranium:

- En augmentant la surface externe de contact de la biomasse, impliquant ainsi une augmentation du flux de particules traversant la couche limite de contact externe ;
- En facilitant l'accessibilité des sites en réduisant l'étape de diffusion superficielle de l'ion qui va s'adsorber [34].

D'autre part, il est à noter que la biomasse des fractions granulométriques 100-200  $\mu\text{m}$  et 200-250  $\mu\text{m}$ , de par la finesse de ses grains, présente un aspect en amas pâteux lors du contact avec le liquide. Ceci rend la biomasse difficile à disperser dans la solution, ce qui diminue la surface de contact disponible pour la biosorption. Par conséquent, la capacité d'adsorption de l'uranium se trouve diminué. Ce phénomène est bien connu à l'échelle industrielle, où l'utilisation d'une granulométrie très fine peut devenir une contrainte.

Nous pouvons dire que pour *Pleurotus mutilus*, l'utilisation d'une marge de granulométrie comprise entre 250 et 500  $\mu\text{m}$  est convenable, puisque les taux d'adsorption de l'uranium avec cette gamme de granulométrie se situent entre 83 et 87 % (différence de valeurs négligeable).

Par contre, si la forme en poudre du biosorbant est disponible, comme c'est le cas pour beaucoup de déchets industriels, l'étape de la granulométrie n'est pas nécessaire (gain de temps et d'énergie).

### 3. 2. 2. 3. Influence de la vitesse d'agitation du milieu sur la biosorption de l'uranium.

La vitesse d'agitation est un paramètre opératoire physique qui n'a pas de relation avec la nature chimique du biosorbant utilisé. Dans un système solide - liquide, l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide, et d'augmenter la diffusion de celles-ci.

Les différents tests ont été réalisés suivant le mode opératoire décrit au paragraphe 3.2.2., et dans les conditions expérimentales citées au tableau 3.8. Chaque expérience est répétée deux fois

**Tableau 3.8: Conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'influence de l'agitation sur la biosorption de l'uranium.**

| <i>Conditions expérimentales</i> |                           |
|----------------------------------|---------------------------|
| - Concentration en uranium       | - 1000 ppm                |
| - Granulométrie                  | - 250-315 $\mu\text{m}$   |
| - Vitesse d'agitation            | - 100, 200, et 315 tr/min |
| - Volume de la solution          | - 150 ml                  |
| - Poids de la biomasse           | - 0.5 g                   |
| - Température                    | - 25°C                    |
| - Ph                             | - 5.                      |

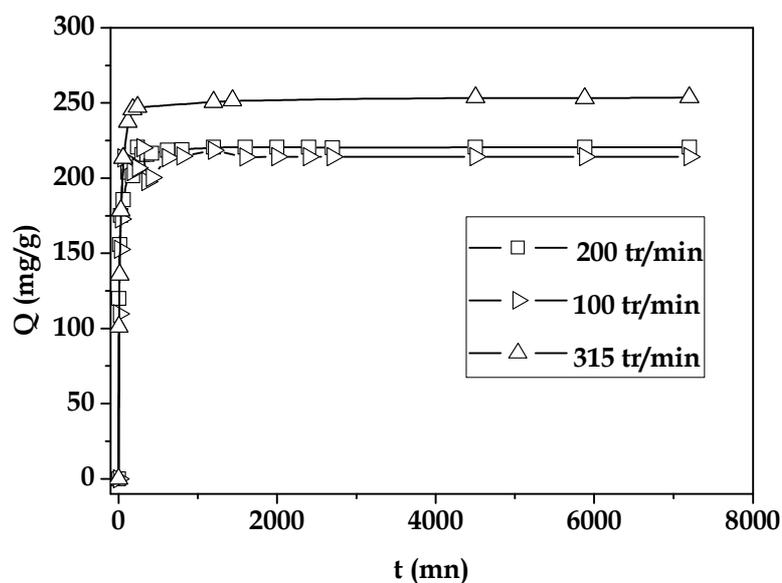
L'évolution de la capacité d'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus* en fonction du temps et de la vitesse d'agitation du milieu est donnée par la figure 3.13. Elle montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les capacités d'adsorption de l'uranium obtenus pour des vitesses d'agitation de 100 et de 200 tr/min. Ces valeurs sont de 220.5 et 214.3 mg/g, pour les vitesses de 100 et 200 tr/min, respectivement.

Cependant, la meilleure capacité d'adsorption de l'uranium est de 253.6 mg/g, elle est obtenue pour une vitesse d'agitation de 315 tr/min.

L'augmentation de la vitesse d'agitation entraîne l'augmentation de la vitesse de diffusion de l'uranium de la solution vers le liquide de la couche limite de l'adsorbant. Ce qui cause la diminution de l'épaisseur de cette dernière, et provoque l'accroissement de l'adsorption. La valeur du coefficient de diffusion de l'espèce à adsorber devient alors plus grande.

Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par H. Parab *et al.* (2005), qui ont rapporté que l'augmentation de la vitesse d'agitation provoque une augmentation de l'adsorption de l'uranium sur une biomasse végétale [158].

D'autre part, les travaux de C. Garon-Boucher, 2003, rapportent que les capacités d'adsorption des métaux sur des substrats dans des conditions statiques sont plus faibles [159].



**Fig.3.13: Evolution de la capacité d'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus* en fonction du temps et de la vitesse d'agitation du milieu.**

### 3. 2. 2. 4. Influence de la température du milieu sur la biosorption de l'uranium

Pour étudier l'influence de la température sur la biosorption de l'uranium, nous avons réalisé des tests de biosorption aux températures de 10, 25 et 45°C. Ces températures sont maintenues constantes avec une incertitude de  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Pour la température de 45°C, les tests sont réalisés au bain marie. Pour la température de 10°C, ils sont réalisés dans un réfrigérateur, tandis que pour la température de 25°C, ils sont réalisés à la température ambiante du laboratoire, qui est maintenue constante.

Les différents tests ont été réalisés suivant le mode opératoire décrit au paragraphe 3.2.2., et dans les conditions expérimentales citées au tableau 3.9.

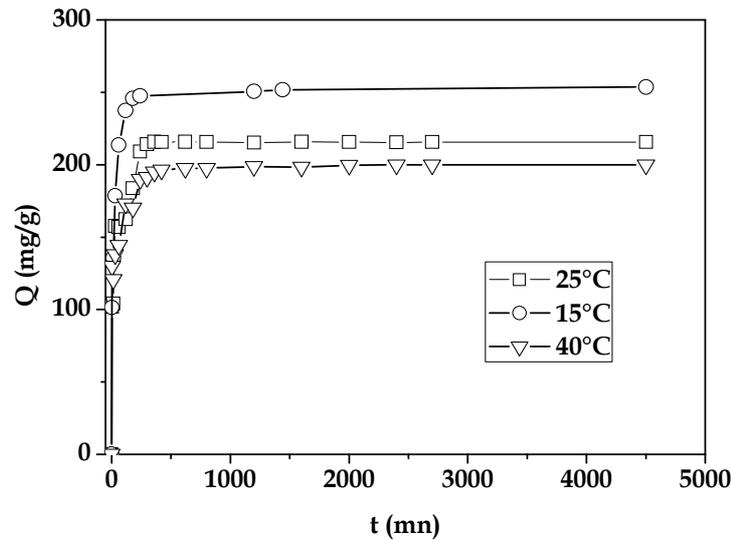
**Tableau 3.9: Conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'influence de la température sur la biosorption de l'uranium.**

| <i>Conditions expérimentales</i> |                                       |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| - Concentration en uranium       | - 1000 ppm                            |
| - Granulométrie                  | - 250-315 $\mu\text{m}$               |
| - Vitesse d'agitation            | - 315 tr/min                          |
| - Volume de la solution          | - 150 ml                              |
| - Poids de la biomasse           | - 0.5 g                               |
| - Température                    | - 10, 25, et 45 $\pm 2^\circ\text{C}$ |
| - pH                             | - 5.                                  |

Chaque expérience est répétée deux fois. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 3.14. Ils montrent que la capacité d'adsorption maximale de l'uranium sur *Pleurotus mutilus* est obtenue avec une température de 10°C. La valeur obtenue est de 215 mg/g.

On constate que l'augmentation de la température semble faire diminuer l'adsorption de l'uranium sur ce champignon. A 25 °C, le taux d'adsorption de U est de 205.2 mg/g, et à 45 °C, il diminue pour atteindre une valeur de 198.8 mg/g.

Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par N. Mameri *et al.* (1999), pour la biosorption du zinc sur *Streptomyces rimosus* [34], de I.P. Suhasini *et al.* (1999) sur la biosorption du cobalt [160] ainsi qu'avec ceux de A.Mellah *et al.* sur l'adsorption de l'uranium sur du charbon active [161]. Ces auteurs rapportent que l'élévation de la température cause une diminution de l'adsorption des espèces cationiques sur les champignons.



**Fig.3.14: Evolution de la capacité d'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus* en fonction du temps et de la température du milieu.**

Les travaux qui citent l'influence de la température sur l'adsorption des métaux sur une biomasse sont abondants, et contradictoires dans leurs résultats, d'un cas de biomasse à un autre, mais également varient en fonction du métal à adsorber.

Y. Sağ *et al.*, (2000) et K. Vijayaraghavan, (2007) ont rapporté dans leurs travaux qu'aux températures élevées, il y a accroissement de la biosorption provoqué par l'augmentation de la surface d'activité, ainsi que l'énergie cinétique de la solution; donc la capacité d'adsorption des métaux croît avec l'accroissement de la température [162,163].

Des résultats similaires ont également été obtenus par P. Weppen *et al.* (1995) dans les études calorimétriques de la liaison des ions métalliques de potassium adsorbés sur une biomasse microbienne; les réactions ont été légèrement endothermique, et donc attribuable à une augmentation de l'entropie du système [164].

D'autre part, des travaux sur l'adsorption de l'uranium par plusieurs espèces de bactéries et de champignons ont rapporté des résultats similaires quant à l'effet de la température sur l'adsorption [12,165].

Toutefois, des températures élevées (80°C) occasionneraient des dommages de l'adsorbant par détérioration de sa texture [156].

De nombreux travaux rapportent aussi que la température n'a pas une influence importante sur la biosorption des métaux. Les travaux de G. Bayramoglu *et al.*, (2006) [153]

et de M. Tsezos *et al.*, (1981) [12] sur la biosorption de l'uranium sur biomasse confirment ces conclusions. Les mêmes observations ont été relevées par M.Y. Arica *et al.* (2004) sur la biosorption de mercure, du cadmium et du zinc [166]; ainsi que par B. Benguella *et al.* (2002) sur la biosorption du cadmium [167].

Les travaux de F. Vegliò *et al.* (1997) ont montré que la température avait un effet moindre sur le phénomène de biosorption dans un domaine de température allant de 20 à 35°C [168].

Les travaux de N. Kuyucak *et al.*, (1990) sur la biosorption du cobalt sur l'algue *Ascophyllum nodosum* montrent une augmentation de 50 à 70 % de la biosorption lorsque la température du milieu varie de 4 à 23 °C. Ils montrent aussi qu'une augmentation de la température jusqu'à 40 °C a un effet moindre sur le taux d'adsorption [156].

Certains travaux rapportent que pour la plupart des métaux, la chaleur de la réaction est indépendante du nombre de sites d'occupation. Cependant pour le cuivre, la chaleur de réaction diminue avec le degré croissant de l'occupation des sites de 27 à 14 kJ/mol. Ce qui indique l'implication de différents sites de liaison ou la formation de différents types de complexes de cuivre avec la biomasse. Pour d'autres métaux lourds, la chaleur de réaction se situe entre 7 et 11 kJ/mol, et pour les métaux légers entre 2,5 et 6 kJ/mol dans la gamme de température allant de 5 à 40°C [164].

La physisorption est toujours exothermique, et la chimisorption est généralement exothermique. Il existe aussi des processus de chimisorption endothermiques [169].

Et dans tous les cas, la température est un paramètre important à prendre en considération lors du phénomène d'adsorption [156,170].

### **3. 2. 2. 5. Influence de la teneur initiale en uranium sur la biosorption**

Pour étudier la faisabilité d'un procédé de séparation d'un lixiviat uranifère, il est important de déterminer le comportement du biosorbant en fonction de la concentration initiale en uranium.

En appliquant les modèles communément utilisés pour l'adsorption classique (modèle de Freundlich et de Langmuir), nous pouvons tirer le rapport maximum: quantité de polluant / masse de biosorbant. C'est la capacité maximale d'uranium fixé par unité de masse de biosorbant. Elle est exprimée en mg d'uranium fixé / g de biosorbant.

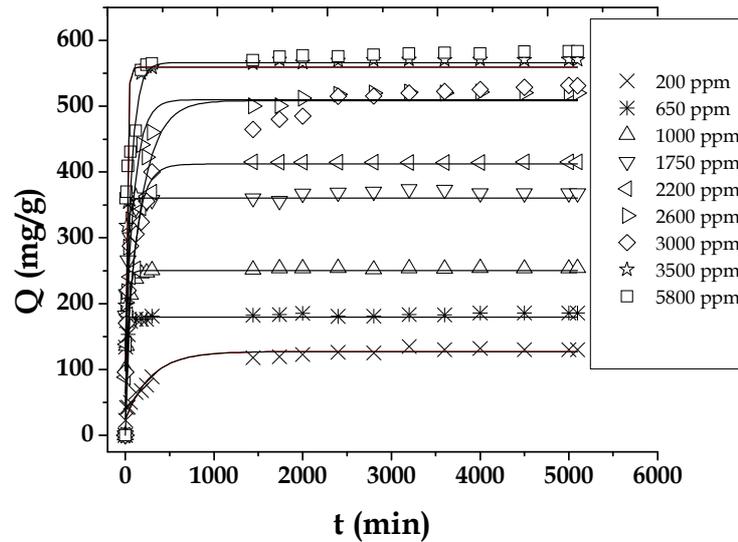
Nous avons suivi l'évolution de la capacité d'adsorption de l'uranium sur la biomasse en fonction du temps, pour les teneurs initiales en uranium de la solution suivantes : 200, 650, 1000, 1750, 2200, 2600, 3000, 3500 et 5800 ppm.

Les différents tests ont été réalisés suivant le mode opératoire décrit au paragraphe 3.2.2., et dans les conditions expérimentales citées au tableau 3.10. Chaque expérience est répétée deux fois.

**Tableau 3.10: Conditions expérimentales pour l'étude de l'influence de la concentration initiale en uranium sur la biosorption de l'uranium.**

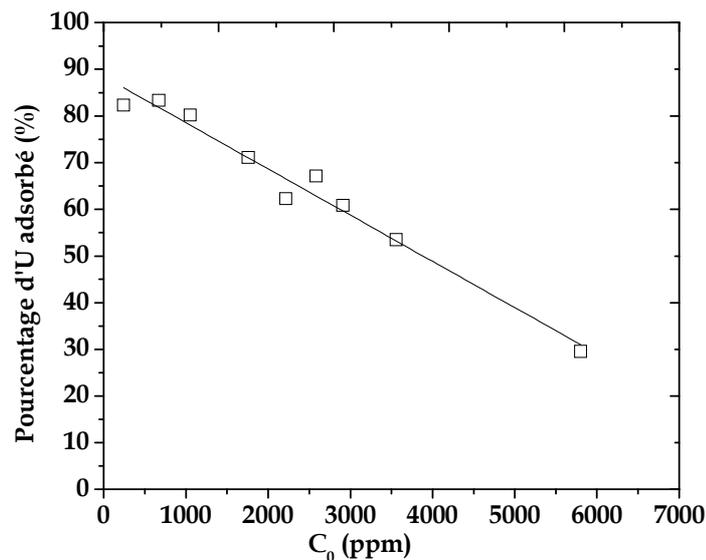
| <i>Conditions expérimentales</i>   |  |
|------------------------------------|--|
| - Granulométrie                    | - 250-315 $\mu\text{m}$  |
| - Vitesse d'agitation              | - 315 tr/min   |
| - Volume de la solution            | - 150 ml   |
| - Poids de la biomasse             | - 0.5 g  |
| - Température                      | - 25°C   |
| - pH                               | - 2, 4, 5.   |
| - Concentration initial en uranium | 200, 650, 1000, 1750,<br>2200, 2600, 3000, 3500,<br>et 5800 ppm. |

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 3.15. Nous constatons que la capacité d'adsorption maximale de l'uranium augmente avec la concentration initiale de l'uranium dans la solution, de 183 à 583 mg/g, pour les teneurs initiales en uranium de l'adsorbat allant de 200 à 5800 ppm. Nos résultats sont en accords avec ceux de plusieurs travaux de la littérature [3,171].



**Fig.3.15: Evolution de la capacité d'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus* en fonction du temps et de la concentration de la solution uranifère.**

Cependant, le pourcentage d'adsorption de l'uranium diminue avec l'augmentation de la concentration (figure 3.16). Cela s'explique par le fait qu'à faible concentration en uranium le rapport entre les molécules de la solution et la surface disponible est faible, et la fraction adsorbée devient indépendante de la concentration initiale. Pour les concentrations initiales d'uranium très élevées, les sites disponibles pour la sorption deviennent insuffisants comparés au nombre de molécules à adsorber, et on assiste au phénomène de saturation.



**Fig.3.16: Pourcentage d'adsorption de l'uranium en fonction de la concentration initiale en uranium du biosorbat.**

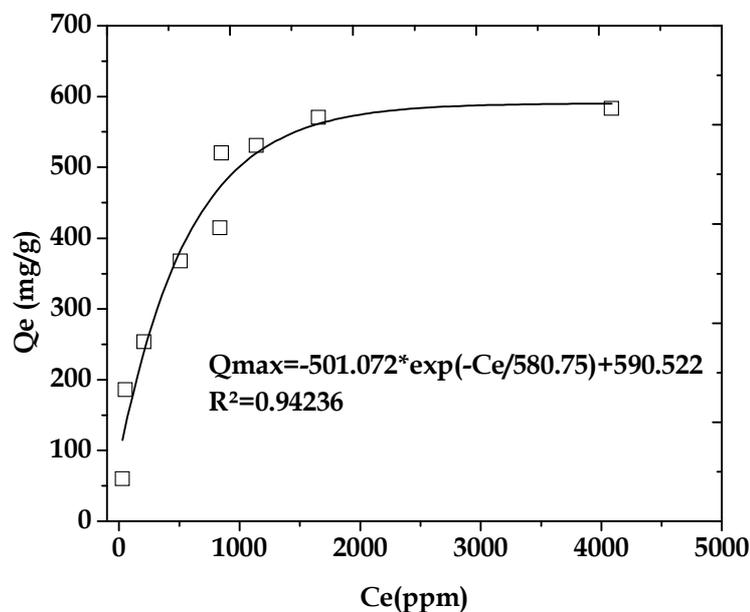
### 3. 3. MODELISATION DE L'ADSORPTION DE L'URANIUM SUR *Pleurotus mutilus*

L'analyse quantitative des données expérimentales est réalisée en modélisant ces données, c'est à dire en utilisant des équations mathématiques établies à partir de mécanismes théoriques de la biosorption. Un bon accord entre les prédictions d'un modèle et les données expérimentales indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé.

De plus, le meilleur ajustement des données expérimentales permet de quantifier les paramètres caractéristiques de ce mécanisme. Il est alors possible de comparer les résultats obtenus par la modélisation avec ceux d'autres systèmes, employant le même modèle, et de faire des prévisions du comportement du système étudié.

Pour étudier un phénomène de biosorption donné, il est nécessaire de déterminer le potentiel maximal du biosorbant, qui renseigne sur la concentration initiale maximale du biosorbant pouvant être adsorbé. Pour cela, il faut déterminer le type d'isotherme d'adsorption, correspondant à l'adsorption des ions par la biomasse.

Dans cette partie du travail, nous avons déterminé la variation de la capacité d'adsorption  $Q$  (mg/g) en fonction de la concentration de l'uranium à l'équilibre  $C_e$  (mg/l). La courbe correspondante, appelée isotherme d'adsorption, est représentée par la figure 3.17.



**Fig.3.17: Evolution de la capacité d'adsorption d'uranium sur *Pleurotus mutilus* en fonction de la concentration résiduelle de l'uranium dans la solution à l'équilibre.**

Nous constatons que la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration de l'uranium dans la solution à l'équilibre, jusqu'à une concentration initiale de 3500 ppm où le taux d'adsorption devient constant ( $Q \approx 584$  mg/g).

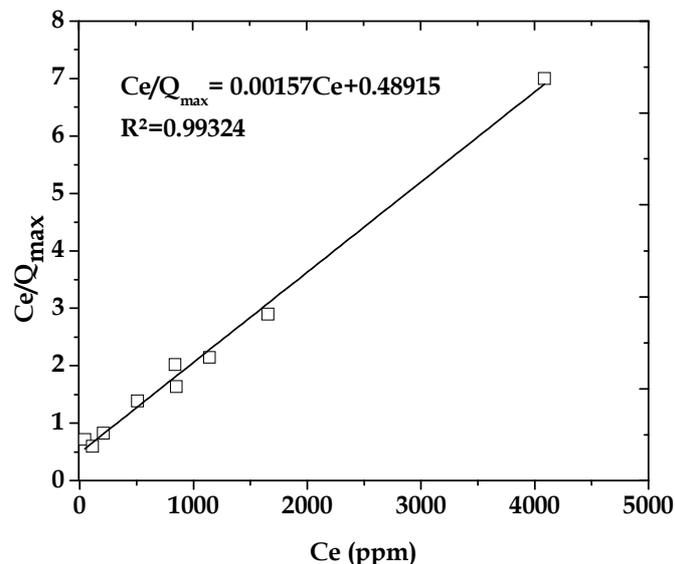
L'évolution de  $Q_e$ (mg/g) en fonction de la concentration en uranium dans la solution lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint montre que l'isotherme obtenue est de type I, traduisant une adsorption de l'uranium en monocouches jusqu'à saturation des sites actifs de la biomasse. Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas des adsorbants microporeux, avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents [72].

Les isothermes d'adsorption en monocouches sont généralement obtenues dans le cas où l'adsorption ne dépasse pas une couche d'adsorbat sur la surface d'adsorbant.

Deux modèles empiriques peuvent être testés pour ce type d'adsorption, en l'occurrence le modèle de Langmuir et de Freundlich.

### 3.3. 1. Modèle de Langmuir

Comme décrit au paragraphe (2.3.3.1.a.), l'application de ce modèle nécessite la représentation graphique de  $(C_e/Q_e)$  en fonction de  $(C_e)$ . Pour le cas de l'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus* cette courbe est donnée par la figure 3.18.



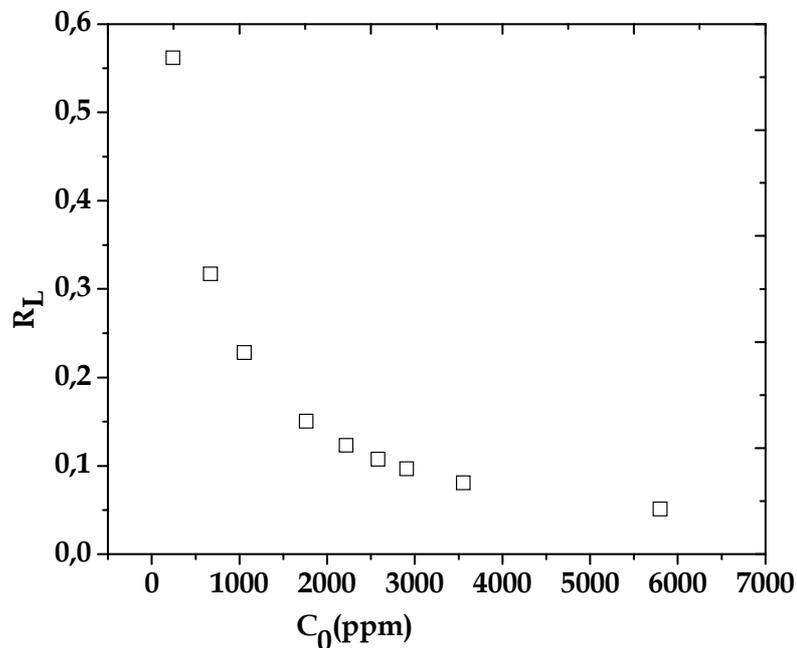
**Figure 3.18: Transformation linéaire de Langmuir pour la biosorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus***

L'équation de  $(C_e/Q_e)$  en fonction de  $(C_e)$  est :  $C_e/Q_e=0.00157C_e+0.48915$ . Le coefficient de corrélation  $R^2=0.993$  montre que le modèle de Langmuir décrit très bien nos données.

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente  $1/Q_{max}$ , et d'ordonnée à l'origine  $1/(Q_{max}*b_L)$ . Elle nous a permis de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre d'adsorption.

Ainsi, la capacité maximale d'adsorption de l'uranium calculée serait de **636.9mg/g**, et la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir est de **0.003209 l/mg**.

Le facteur de séparation ( $R_L$ ) se situe dans l'intervalle 0 - 1 (voir Figure 3.19), ce qui confirme que l'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus* est favorable.



**Fig.3.19: Facteur de séparation de l'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus***

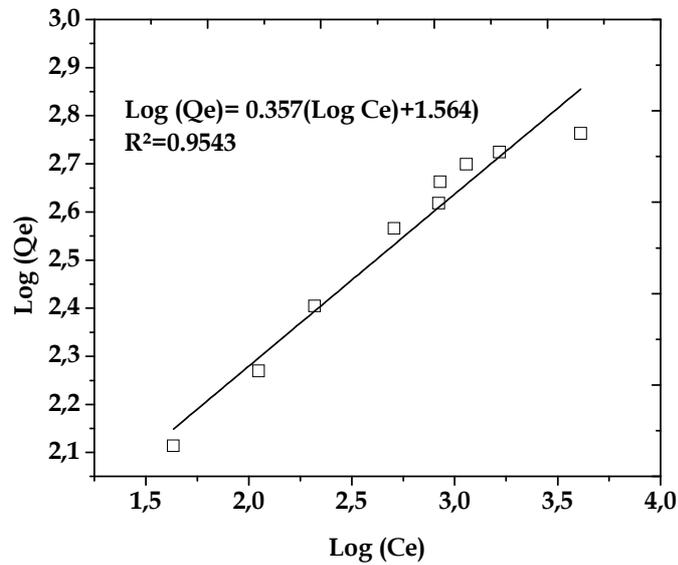
### 3.3. 2. Modèle de Freundlich

Nous avons utilisé la transformée linéaire de l'équation de Freundlich, donnée au paragraphe (2.3.3.1.b.). Ainsi, nous avons tracé la courbe de  $\text{Log}(Q_e)$  en fonction de  $\text{Log}(C_e)$  (figure 3.20).

A partir de cette figure, la capacité de sorption de Freundlich  $K$  calculée est de **36.64 mg/g**, et le facteur de l'affinité de la surface avec le soluté est:  **$n = 2.80$** .

On en déduit que le modèle de Freundlich décrit lui aussi les isothermes d'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus*, pour lequel la courbe  $\text{Log}(Q_e)$  en fonction de  $\text{Log}(C_e)$  est

une droite d'équation :  $\text{Log}(Q_e) = 0.357 \text{Log} C_e + 1.564$  avec un facteur de corrélation de la droite de  $R^2 = 0.9543$ .



**Fig.3.20: Transformation linéaire de Freundlich pour la biosorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus***

L'ensemble des résultats obtenus montre que les deux modèles d'adsorption sont applicables pour décrire les données à l'équilibre de l'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus*. En notant que le modèle de Langmuir est plus précis que celui de Freundlich.

Plusieurs auteurs ont rapporté que l'uranium pouvait être adsorbé par différentes biomasses microbiennes (voir tableau 2.2).

Dans cette étude, le taux d'adsorption maximum théorique de l'uranium est de 636.94 mg/g. cette valeur est supérieure à la plupart des résultats publiés.

Nos résultats se rapprochent de ceux donnés par K. Akhtar *et al.* (2007) sur l'adsorption de l'uranium sur un champignon *Trichoderma harzianum*, qui trouvent une quantité d'uranium adsorbé de 612 mg/g. Ces auteurs décrivent également des expériences d'adsorption d'uranium effectuées sur deux algues de type : RD256 et RD257, isolées à partir d'une eau de drainage d'une ancienne mine d'uranium. Les taux d'adsorption trouvés sont de: 354 et 408 mg/g, respectivement [172].

Les travaux de K.C. Bhainsa *et al.* (1999) sur la biosorption de l'uranium sur *Aspergillus fumigatus* ont apporté un taux d'adsorption d'uranium de 423 mg/g [119].

G. Bayramoglu *et al.* (2006) ont étudié la biosorption de l'uranium par *Lentinus sajor-caju*, qui est un champignon macroscopique. Ils ont trouvé un taux d'adsorption maximal de l'uranium de 268 mg/g. Cette valeur croît jusqu'à 342 mg /g, lorsque la biomasse est prétraitée par chauffage à 90°C pendant 20 min ; et jusqu'à 378 mg/g, lorsqu'elle est prétraitée par du NaOH 0.1M, pendant 6 h [153].

C. Riordan *et al.* (1997) ont utilisé la levure *Saccharomyces cerevisiae*, issue de résidus du milieu de fermentation de l'industrie de la bière, pour la fixation de l'uranium. Ils rapportent un taux d'adsorption maximal de l'uranium de 360 mg/g. ces auteurs remarquent que le lavage de cette biomasse cause la diminution du taux d'adsorption jusqu'à la valeur de 150 mg/g [173].

Les travaux de F. Malekzadeh *et al.* (2002) sur l'adsorption de l'uranium sur une bactérie du genre *Chryseomonas* montrent que cette dernière fixe l'uranium avec un taux d'adsorption maximum de 198 mg/g [174].

Enfin, M. Bustard *et al.* (1997) ont rapporté que *Kluyveromyces Marxianus*, qui est une levure thermo-tolérante, productrice d'éthanol, pouvait adsorber l'uranium avec un taux de 130 mg/g [114].

### **3.4. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DE L'URANIUM SUR *Pleurotus mutilus***

Les isothermes d'adsorption décrites ci-dessus permettent d'étudier le comportement à l'équilibre de la biomasse *Pleurotus mutilus* vis-à-vis de l'adsorption de l'uranium.

Pour utiliser le système de biosorption à l'échelle industrielle, il faut étudier la cinétique des réactions mises en jeu lors de l'adsorption, afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Les cinétiques d'adsorption sont liées d'une part aux réactions d'adsorption proprement dites, et d'autre part à la diffusion externe et interne des espèces dans la solution.

Dans notre cas, les expériences ayant lieu sous agitation, on néglige le phénomène de diffusion externe.

Différents modèles sont décrits dans la littérature pour rendre compte des cinétiques d'adsorption, les plus couramment utilisés sont le modèle, de pseudo-ordre 1 et de pseudo-ordre 2 [78]. Ces modèles dépendent des réactions d'adsorption. Ils sont décrits en détail dans le chapitre (2.3.4).

### 3. 4. 1. Modèle de pseudo-ordre 0:

La figure 3.21 décrit la cinétique d'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus* pour les conditions opératoires présentées dans le tableau 3.11. Le temps d'incubation de cette expérience est de 24 h.

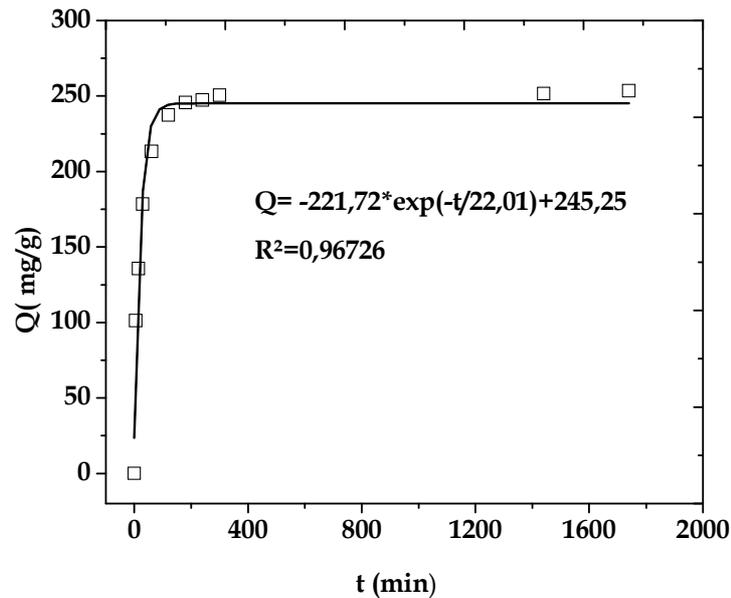
**Tableau 3.11: Conditions expérimentales pour l'étude de la modélisation de la cinétique d'adsorption.**

| <i>Conditions expérimentales</i> |                         |
|----------------------------------|-------------------------|
| - Concentration en uranium       | - 1000 ppm              |
| - Granulométrie                  | - 250-315 $\mu\text{m}$ |
| - Vitesse d'agitation            | - 315 trs/min           |
| - Volume de la solution          | - 150 ml                |
| - Poids de la biomasse           | - 0.5 g                 |
| - Température                    | - 25 °C                 |
| - pH                             | - 5.                    |

On constate que le taux d'adsorption de l'uranium est d'environ 250 mg/g. le rendement d'adsorption correspondant est de 95 %. Il est atteint au bout de 5 h.

Il est à noter qu'on obtient un rendement d'adsorption de 50% au bout de 15 min de contact de la biomasse avec la solution d'uranium. Ce qui indique que le processus d'adsorption, qui est rapide, se déroule dans des conditions favorables.

Cependant, l'ensemble des expériences d'adsorption sont conduites pendant plus de 24 h, afin de s'assurer de l'établissement de l'état stationnaire d'équilibre.



**Fig.3.21: Cinétique d'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus.*, établie selon le modèle de pseudo-ordre 0.**

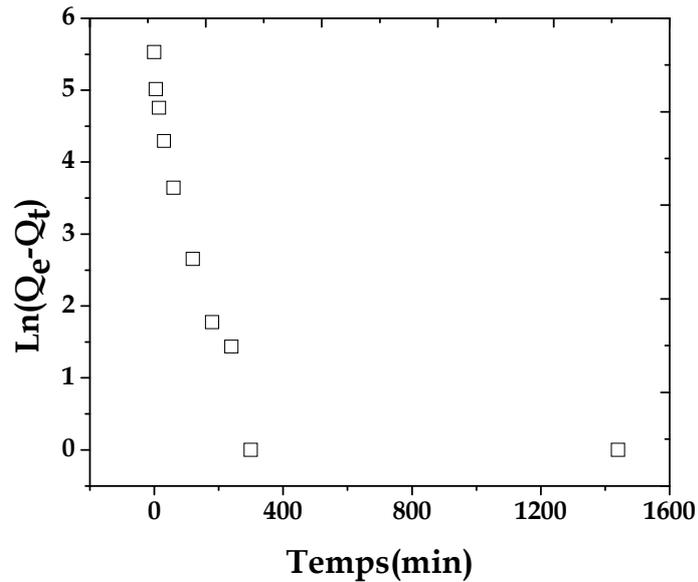
### 3. 4. 2. Modèles de pseudo-ordre 1 et 2 :

Les figures 3.22 et 3.23 traduisent les relations du modèle de pseudo-ordre 1 et 2, respectivement.

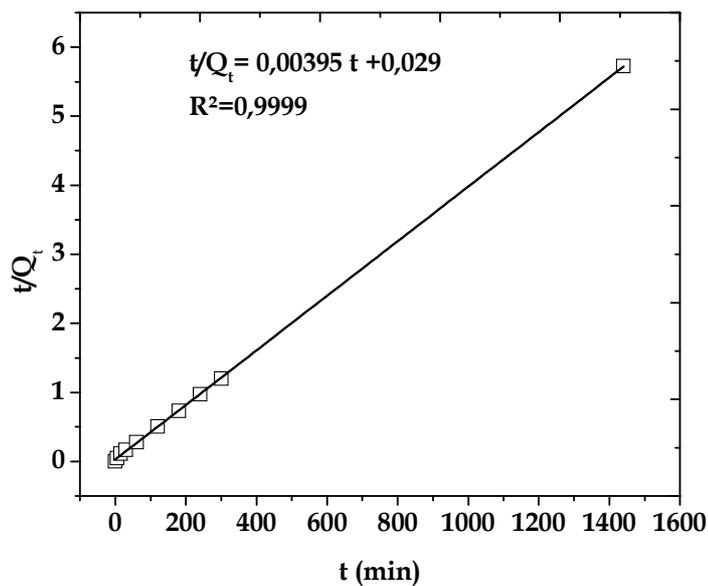
On constate qu'en appliquant le modèle de pseudo ordre 1, l'allure de la courbe cinétique est linéaire dans l'intervalle du temps jusqu'à 4 h. si l'on tient compte de l'ensemble des résultats (y compris au-delà de 4 h), on constate que la linéarisation du modèle de pseudo ordre 1 est très faible ( $R^2=0,41$ ).

Par ailleurs l'application du modèle de pseudo ordre 2, montre que l'allure de la courbe cinétique est linéaire. L'équation de  $t/Q_t$  en fonction du temps est donnée par la relation :  $t/Q_t = 0.00395 t + 0.029$  avec :  $R^2 = 0.9999$ .

Les paramètres  $Q_{eq2}$  et  $k_2$  calculés à partir de la pente de la droite obtenue et de l'ordonnée à l'origine sont de 253.16 g/g et  $5 \cdot 10^{-4}$  g/mg.min, respectivement. La quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre, calculée à l'aide du modèle de pseudo ordre 2, est de 253.16 mg/g. Elle est très proche de la valeur observée expérimentalement qui est de 251,6 mg/g.



**Fig.3.22:** Cinétiques d'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus*, établie selon le modèle de pseudo-ordre 1.



**Fig.3.23:** Cinétique d'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus*, établie selon le modèle de pseudo-ordre 2.

D'après ces résultats, on peut en déduire que le modèle de type pseudo-ordre 2 se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux.

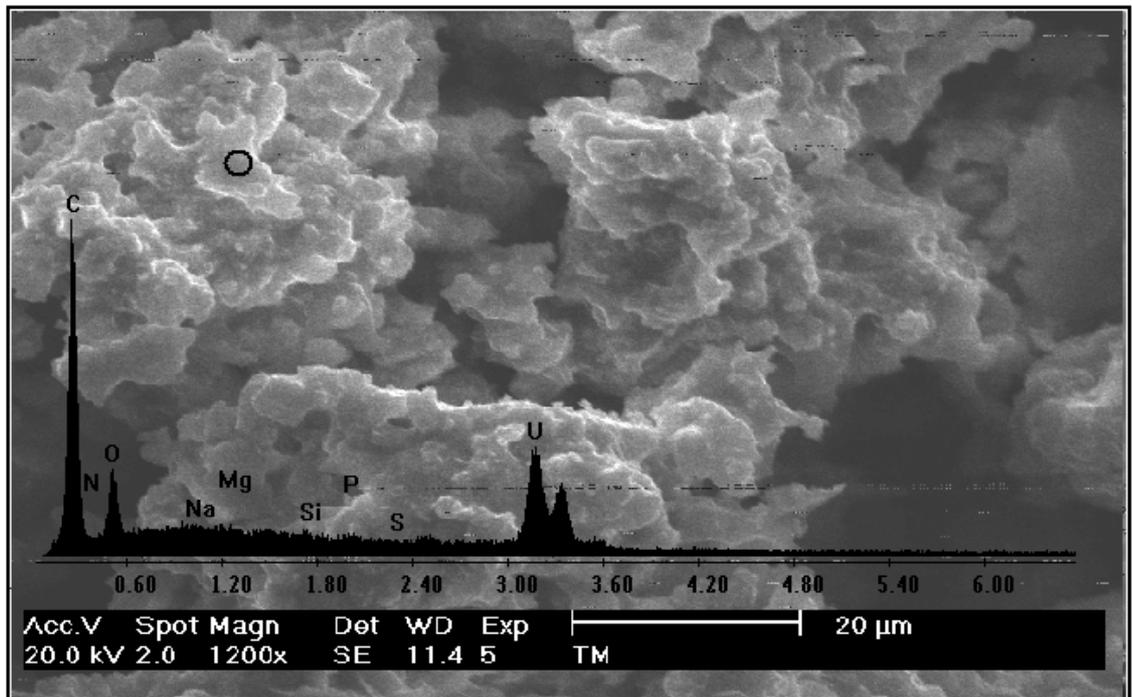
La vitesse globale d'adsorption de l'uranium par la biomasse est donc limitée par l'adsorption des molécules d'uranium sur les sites actifs. Ce modèle a déjà été cité dans la

littérature comme convenable pour décrire le phénomène d'adsorption dans le cas des biosorbants [78].

### 3. 5. LIAISONS IMPLIQUES DANS L'ADSORPTION DE L'URANIUM SUR

#### *Pleurotus mutilus*

L'observation au microscope MEB couplé à l'analyse par EDX de la biomasse après fixation de l'uranium sont représentées par la figure 3.24. Cette biomasse est analysée après filtration et séchage.



**Fig.3.24: Micrographie MEB et spectre d'EDX de *Pleurotus mutilus* après adsorption de l'uranium.**

Les pics caractéristiques de l'uranium sur le spectre EDX apparaissent de façon éloquente (les raies  $M\alpha$ ,  $M\beta$ ,  $M\gamma$  d'énergies respectives 3.171, 3.337, 3.564 KeV) et confirment que la biomasse a bien fixé l'uranium.

L'analyse par FTIR de la biomasse avant et après adsorption, donnée par la figure 3.25, montre les changements suivants dans le spectre FTIR :

- ✓ L'apparition d'un pic à la fréquence de  $1546\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation de groupement amine I ou amine II appartenant soit aux N-acétyl glucosamine, soit au N-acétyl muramique, soit aux liaisons peptidiques du peptidoglycane ou des protéines.

- ✓ La disparition du pic  $1770\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'allongement de la liaison « C=O » appartenant au groupement COOH du tétra peptide mureique ou des protéines.
- ✓ Le déplacement des pics se situant aux fréquences de  $587.1$  et  $506.57\text{ cm}^{-1}$  vers les valeurs de  $558.47$  et  $463.62$ , respectivement. Ces fréquences d'absorption correspondent soit à l'élongation de la liaison ester phosphorique « O-P-O » ou celle des liaisons « S-S ». Les liaisons ester phosphorique appartiennent aux phospholipides ou aux acides téchoïques et les fonctions disulfure « S-S » appartiennent aux ponts disulfure intra protéique entre deux cystéines.
- ✓ Le déplacement du pic situé à la fréquence de  $678.37$  vers la valeur de  $640.79\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation de la liaison C-S des groupements « -C-S-H<sub>2</sub> » et « -S-S-C- », appartenant aux radicaux cystéines et méthionine ou à des liaisons intra protéiques entre deux cystéines.

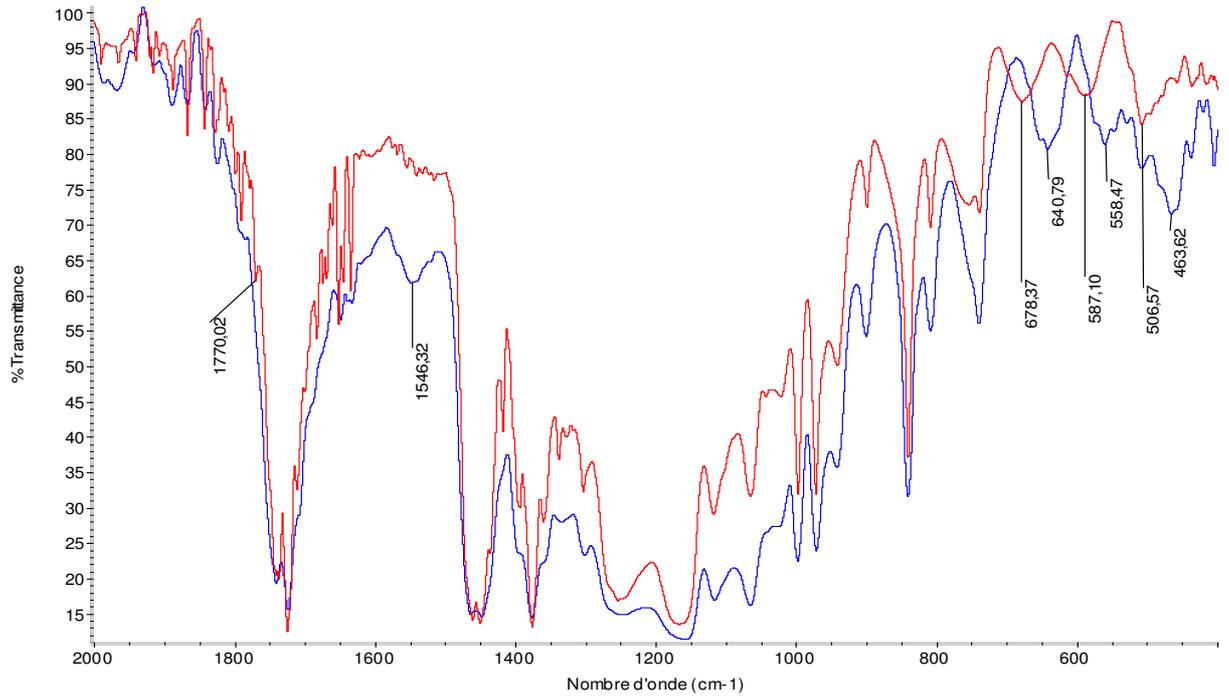
Des résultats similaires ont été rapportés par la littérature. L'implication de ces groupements fonctionnels dans la biosorption de l'uranium a été décrite.

M. Tsezos *et al.*, (1982) ont étudié l'adsorption de l'uranium et du thorium par *Rhizopus arrhizus*, et ont rapporté que le mécanisme mis en jeu fait intervenir les liaisons carboxyliques et phosphoriques (U-H-phosphoryl) [175]. De même D.A. Fowle *et al.* (2000) [176] et M.L Merroun *et al.* (2005) [177], ont apporté que ces liaisons sont impliqués dans l'adsorption de l'uranium sur *Bacillus subtilis* et *Bacillus sphaericus* respectivement.

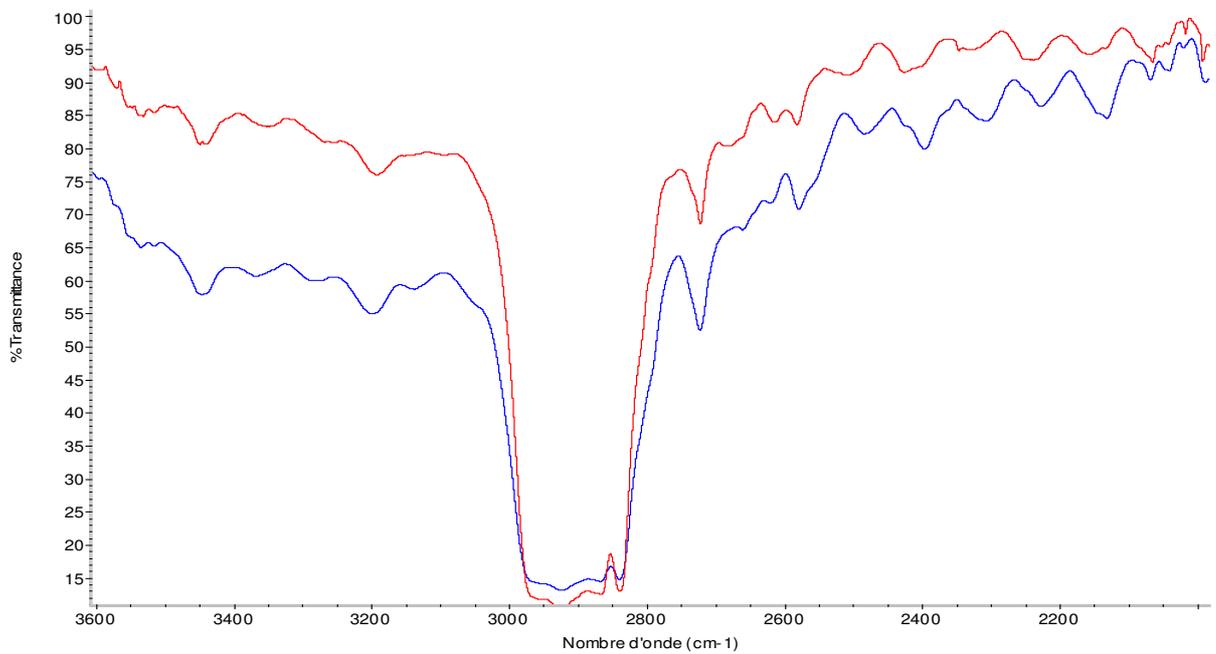
Les travaux de H. Doshi *et al.* (2007) sur la biosorption du cadmium sur *Spirulina*, vivante et morte, ont révélé l'implication des groupements carboxyliques, phosphoriques, et amines dans la fixation du cadmium [178].

D'autre part la région de fréquences d'absorption de  $4000$  à  $2000\text{ cm}^{-1}$  ne présente pas de modifications (figure 3.26). Cette région met en évidence l'adsorption des liaisons « CH », ce qui nous amène à dire que les groupements « CH » ne contribuent pas à la liaison de l'uranium sur cette biomasse.

Des résultats similaires ont été publiés par A. Sari *et al.* (2008) sur la non contribution des liaisons « -CH » dans l'adsorption du cadmium et du chrome sur *Hylocomium splendens* [179].

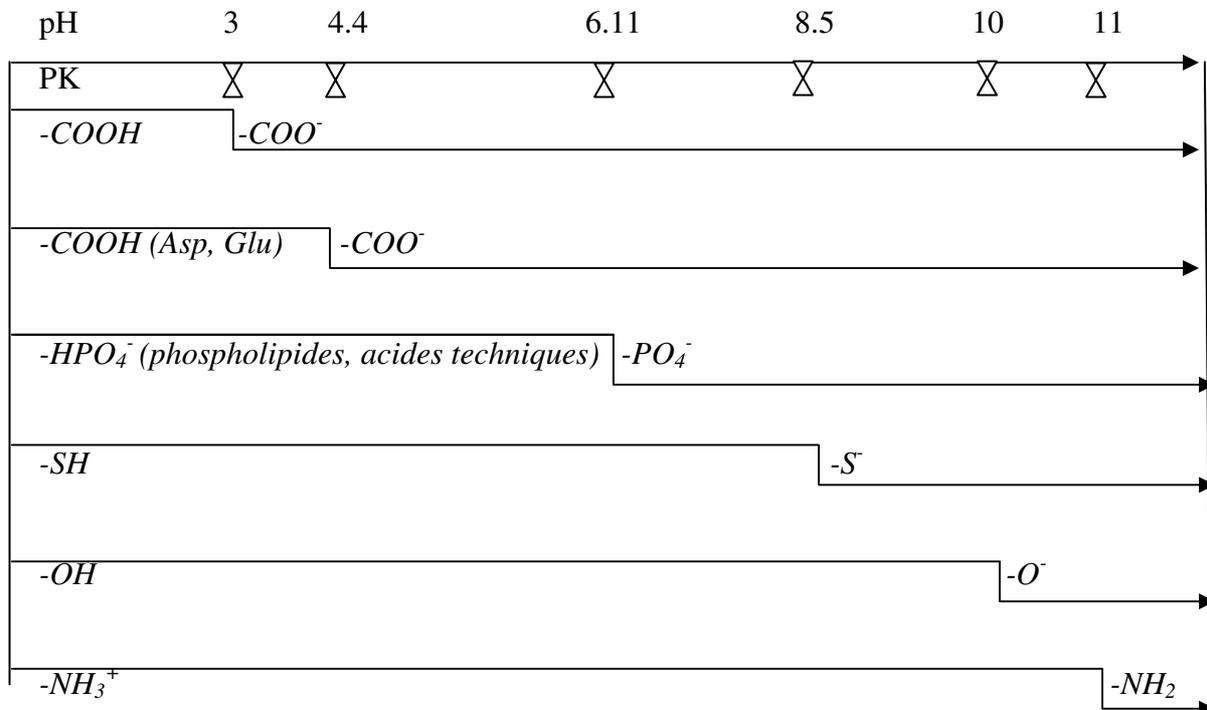


**Fig.3.25: Spectre FTIR de la biomasse brute (en haut) et de la biomasse après biosorption de l'uranium (en bas), dans la région de 2000-400  $\text{cm}^{-1}$ .**



**Fig.3.26: Spectre FTIR de la biomasse brute (en haut) et de la biomasse après biosorption de l'uranium (en bas), dans la région de 2000-4000  $\text{cm}^{-1}$ .**

La structure du biosorbant détaillée précédemment ainsi que l'ensemble de l'analyse obtenue par FTIR nous montre les divers groupements fonctionnels pouvant intervenir lors du phénomène de biosorption. La figure 3.27 montre l'état de charge de ces fonctions suivant le pH de la solution du milieu.



**Fig.3.27: Effet du pH sur les groupements fonctionnels de la biomasse [80].**

De ces résultats, l'adsorption de l'uranium sur notre biomasse est effective dans l'intervalle de pH de 3 à 5. A un pH inférieur à 3, notre biomasse sera chargée positivement, ce qui ne convient pas à la fixation de l'uranium.

A un pH supérieur à 5, on est en présence de la forme schoepite de l'uranium (précipitation), ce qui ne permet pas d'étudier le phénomène de biosorption.

La plupart des études de biosorption de l'uranium sont effectuées à des pH allant de [1.5 à 5]. Dans cette gamme de pH, la forme prédominante de l'uranium est  $UO_2^{+2}$ . [172,176,180,181].

D'après toutes ces interprétations, on peut conclure qu'au cours de l'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus*, les liaisons chimiques, responsables de l'adsorption, et qu'on a pu mettre en évidence, sont de type carboxylique, amine, phosphorique et sulfurique.

Cependant, l'étude de la charge de ces liaisons au pH optimal (pH=5) ne peut être expliquée que par l'implication des fonctions carboxyliques, du fait qu'à ce pH, ils sont chargés négativement, et donc peuvent lier les molécules de  $\text{UO}_2^{+2}$ .

Cependant, on a pu mettre en évidence l'implication des liaisons amides, esters phosphoriques, et sulfuriques, en dépit du fait qu'elles présentent une charge positive à ce pH.

### **3.6. APPLICATION: PURIFICATION D'UN LIXIVIAT D'URANIUM SUR *Pleurotus mutilus*.**

#### **3.6. 1. Caractérisation chimique du lixiviat uranifère.**

Le lixiviat uranifère utilisé est un déchet radioactif issu des expériences d'extraction de l'uranium à partir de minerais.

Ce lixiviat a été caractérisé en déterminant son pH, et sa composition chimique qualitative et quantitative, par la spectroscopie de fluorescence des rayons X WD-XRF. Le tableau 3.12 donne la composition élémentaire du lixiviat uranifère, exprimée en ppm.

Le lixiviat analysé est essentiellement constitué

- d'uranium (830 ppm) issu du minerai après extraction,
- de soufre (7190 ppm) issu de l'acide sulfurique utilisé dans le procédé d'extraction de l'uranium,
- de phosphate (P = 800 ppm), de fer (370 ppm), d'aluminium (450 ppm) et de potassium (340 ppm), issus probablement des roches du minerai, qui sont riches en ces éléments.

#### **b- 3.6.2. Biosorption de l'uranium d'un lixiviat uranifère sur *Pleurotus mutilus***

Le lixiviat uranifère est de nature acide. Il est caractérisé par son pH égal à 1.

Nous avons réalisé des tests de biosorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus* à partir du lixiviat uranifère, en suivant le mode opératoire décrit au paragraphe 3.2.2. Les conditions expérimentales utilisées sont résumées au tableau 3.13. Chaque essai est répété deux fois.

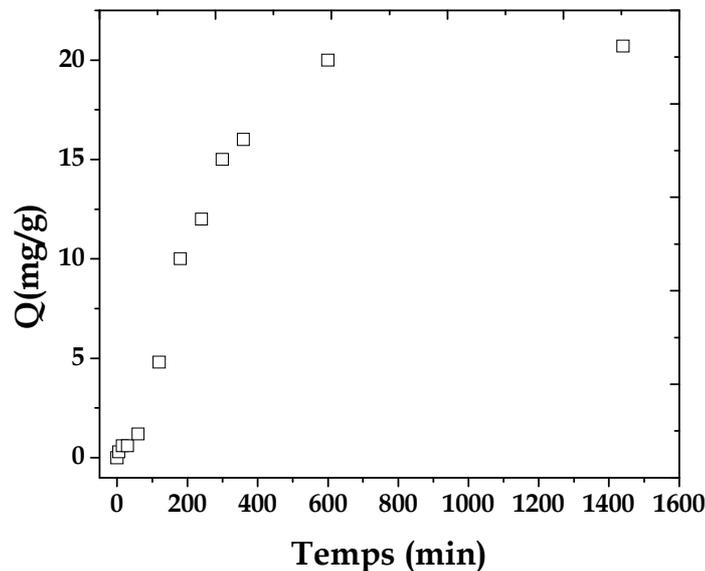
**Tableau 3.12: Composition élémentaire du lixiviat brute (pH=1) et du lixiviat à pH=2 analysé par WD-XRF.**

| Element   | Quantité (ppm)<br>pH=1 | Quantité<br>(ppm) pH=2 |
|-----------|------------------------|------------------------|
| <b>U</b>  | 830                    | 500                    |
| <b>Ti</b> | 68                     | 1.31                   |
| <b>V</b>  | 10                     | 5.34                   |
| <b>Cr</b> | 10                     | 5.88                   |
| <b>Mg</b> | 14                     | 11,13                  |
| <b>Cu</b> | 17.1                   | 13.4                   |
| <b>Y</b>  | 17.1                   | 16.49                  |
| <b>Na</b> | 230                    | 39                     |
| <b>Mn</b> | 170                    | 10                     |
| <b>Al</b> | 460                    | 350                    |
| <b>Si</b> | 29                     | 20                     |
| <b>K</b>  | 340                    | 210                    |
| <b>Ca</b> | 68                     | 60                     |
| <b>P</b>  | 800                    | 350                    |
| <b>Fe</b> | 370                    | 90                     |
| <b>Ni</b> | 4.12                   | 4.11                   |
| <b>S</b>  | 7190                   | 7000                   |

**Tableau 3.13: Conditions expérimentales pour l'étude de la biosorption de l'uranium du lixiviat uranifère sur *Pleurotus mutilus*.**

| <i>Conditions expérimentales</i> |                         |
|----------------------------------|-------------------------|
| - Granulométrie                  | - 315-400 $\mu\text{m}$ |
| - Vitesse d'agitation            | - 315 tr/min            |
| - Volume de la solution          | - 150 ml                |
| - Poids de la biomasse           | - 0.5 g                 |
| - Température                    | - 25 °C                 |
| - pH                             | - 1 et 2.               |

L'évolution de la capacité d'adsorption de l'uranium du lixiviat à pH=1, sur *Pleurotus mutilus* en fonction du temps est représentée par la figure 3.28.



**Fig.3.28: Evolution de la capacité d'adsorption de l'uranium du lixiviat de pH=1, sur *Pleurotus mutilus* en fonction du temps.**

Les résultats montrent qu'à un pH égal à 1, il y a une adsorption faible de l'uranium. Au bout de 24 h, elle atteint une valeur de 20.7 mg /g correspondant à un rendement inférieur à 8%.

Au pH de 1 la biomasse devient très « protonée » et n'a pas d'affinité pour les ions uranyle, eux-mêmes chargés positivement à ce pH extrême, ce qui diminue significativement le taux d'adsorption.

En utilisant une solution d'ammoniaque à 3 M, préparée à partir d'ammoniaque à 25% (Fluka), des tests préliminaires de l'ajustement du pH aux valeurs optimales de l'adsorption ont permis d'ajuster le pH du lixiviat.

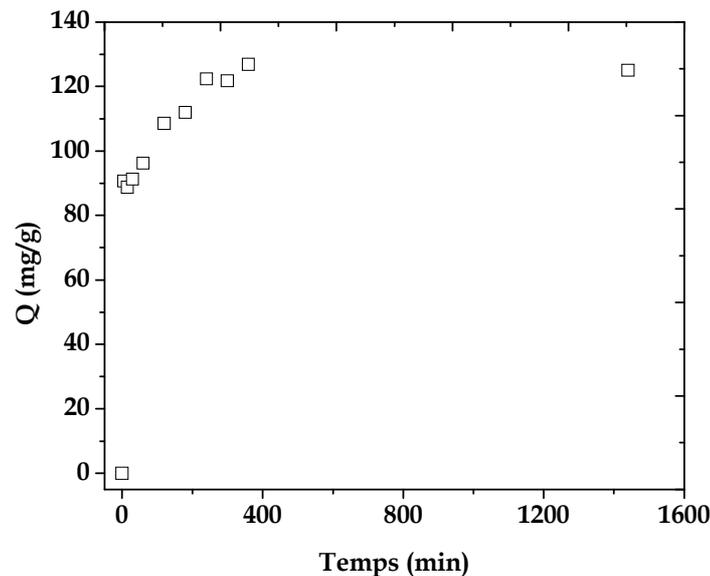
Malgré les conditions optimales d'adsorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus*, qui préconisent de travailler à un pH optimum de 5, nous avons été contraints de travailler à un pH maximum de 2. L'augmentation du pH de la solution au delà de 2 s'accompagne par la précipitation de la quasi-totalité de l'uranium et cela par phénomènes de complexations avec les autres ions de la solution, puis précipitation de ces complexes.

L'augmentation de la valeur du pH de 1 à 2 s'accompagne également d'un précipité. Après filtration, le filtrat obtenu est caractérisé par WD-XRF. La composition chimique du lixiviat filtré est donnée au tableau 3.12.

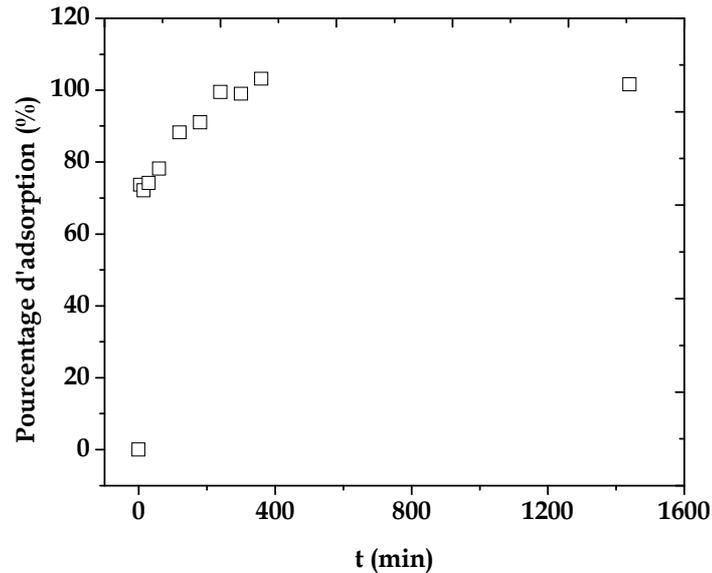
La caractérisation de la solution de pH 2 (tableau 3.12), montre que plusieurs éléments, tels que : le titane, le manganèse, le sodium, l'aluminium, le potassium, le phosphore, le fer et le soufre, ont précipité dans la solution. Et pour l'uranium, une précipitation de presque 40 %.

Les éléments précipités sont séparés par simple filtration, et ne nécessitent pas l'adsorption pour leur séparation du lixiviat.

L'évolution de la capacité d'adsorption de l'uranium du lixiviat de pH=2 sur *Pleurotus mutilus* en fonction du temps est représentée par la figure 3.28. On remarque que la capacité d'adsorption de l'uranium augmente jusqu'à atteindre une valeur de 125 mg/g au bout de 6 h, puis tend à se stabiliser jusqu'à 24 h. Cette capacité d'adsorption (125 mg/g) correspond à 100% d'adsorption (figure 3.30). La quasi totalité de l'uranium a été adsorbé.



**Fig.3.29: Evolution de la capacité d'adsorption de l'uranium du lixiviat de pH=2 sur *Pleurotus mutilus* en fonction du temps.**



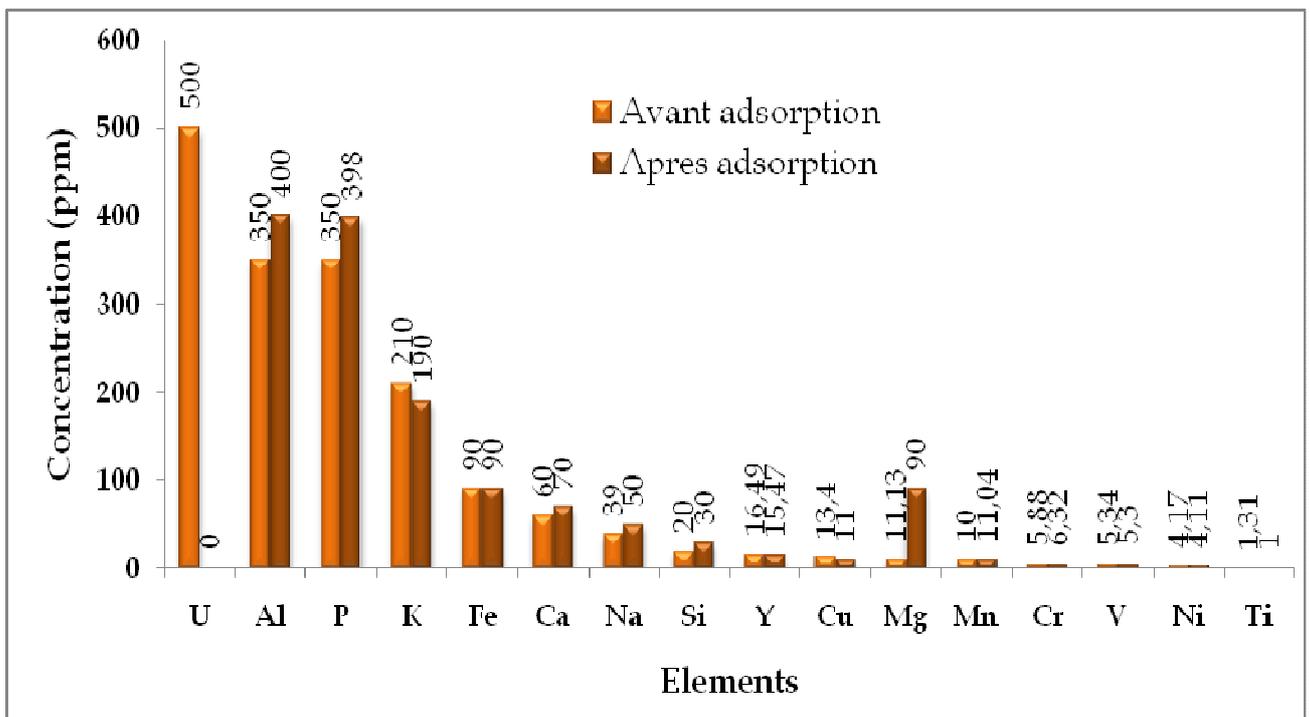
**Fig.3.30: Evolution du pourcentage d'adsorption de l'uranium du lixiviat de pH=2 sur *Pleurotus mutilus* en fonction du temps.**

On remarque également qu'il y'a eu adsorption partielle du cuivre, du potassium et du soufre de la solution (figure 3.31). Pour le soufre, après adsorption, sa valeur passe de 7000 à 6910 ppm.

Cependant, et comme le montre la figure 3.31, on constate une augmentation de la concentration en magnésium, sodium, aluminium, silice et phosphore, à la fin du test de biosorption.

Ce résultat inattendu peut être expliqués par le faite que *Pleurotus mutilus* renferme une quantité de métaux, qui rentrent dans sa constitution, (voire tableau 3.4), et qui sous l'effet du pH très acide (pH=1 et 2) sont libérés par la biomasse et se retrouvent dans la solution de lixiviat.

Cette interprétation est appuyée par les résultats de K. Vijayaraghavan *et al.* (2007) [163] qui rapporte qu'un prétraitement de la biomasse par des lavages acides, libère les métaux qu'elle renferme. Dans un milieu acide, les protons rentrent en compétition avec les métaux, en les arrachant de leurs sites de fixation; les métaux se retrouvent ainsi à l'état libre dans la solution.



**Fig.3.31: Histogramme comparatif de la concentration élémentaire de la solution du lixiviat avant et après adsorption (à gauche: avant biosorption, à droite: après biosorption).**

Nous pouvons conclure ce paragraphe en disant que l'application de la biosorption de l'uranium d'un lixiviat uranifère sur *Pleurotus mutilus* a été réalisée dans les conditions optimales de biosorption, à l'exception de la valeur du pH, qui de par la nature du lixiviat a été limitée aux deux valeurs de 1 et 2.

L'essai de biosorption de la solution de pH 2 révèle que la totalité de l'uranium a été adsorbé (300 ppm par précipitation et 500 ppm par biosorption), ce qui montre que l'objectif de cette expérience est atteint.

## **4. CONCLUSION**

Dans cette étude, nous avons réalisé l'adsorption de l'uranium issu d'un lixiviat uranifère sur un champignon.

La biomasse utilisée dans la présente étude est un champignon: *Pleurotus mutilus*, provenant du complexe d'antibiotiques SAIDAL de Médéa. Cette biomasse est lavée, égouttée, puis séchée à l'air chaud en étuve.

Après séchage, la biomasse subit un broyage mécanique, puis une granulométrie pour séparer les grains séchés de différents calibres.

La caractérisation physico chimique de la biomasse obtenue par la détermination du taux d'humidité a montré que cette dernière n'est pas hygroscopique. Tandis que la densité réelle de la biomasse, mesurée pour chaque fraction granulométrique, montre que la densité réelle est plus grande pour les grains de plus faible diamètre.

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

Afin de définir la composition du biosorbant, nous avons déterminé la proportion que représentent la matière organique et la matière minérale, contenues dans celui-ci. Ce dernier test a montré que le biosorbant est composé essentiellement de matière organique (95.8 %), avec une faible quantité de matière minérale (4.2 %). Ce résultat est confirmé par l'analyse de la biomasse par fluorescence des rayons X, qui montre que la biomasse étudiée est constituée de plus de 90 % de matière organique, ainsi que de matière minérale, essentiellement de l'azote qui rentre dans la composition des protéines. La biomasse contient également du magnésium, du zinc, du manganèse, du fer, de la silice, de l'aluminium, etc.

La spectroscopie infrarouge FTIR a permis de déterminer les différents groupements fonctionnels, susceptibles d'interagir avec l'uranium en solution aqueuse. Les résultats obtenus sont caractéristiques de ceux des biomasses champignons.

L'observation de la biomasse au microscope électronique à balayage montre que ce biosorbant présente une surface rugueuse et poreuse. L'analyse EDX a donné la composition chimique ponctuelle en surface de la biomasse. Les résultats obtenus montrent que la biomasse est constituée en majorité de carbone (65.84 %), d'oxygène (19.31 %) et d'azote (14.04 %).

Comme c'est le cas pour la densité réelle de la biomasse, la détermination de la surface spécifique en fonction de la granulométrie montre que la surface spécifique des grains de biomasse augmente quand la taille de ceux-ci diminue.

L'optimisation des paramètres influençant la biosorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus* a montré que les paramètres optimaux de biosorption sont comme suit: un pH de 5, une granulométrie comprise entre 250 et 315  $\mu\text{m}$ , une température de 10°C et une vitesse d'agitation de 315 tr/min.

Après l'optimisation des paramètres de biosorption de l'uranium, la cinétique d'adsorption a été étudiée.

La détermination de la quantité maximum d'uranium adsorbée en fonction de la concentration en U dans la solution, lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint, montre que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type I, traduisant une adsorption de l'U en monocouches jusqu'à saturation des sites actifs.

L'application du modèle d'adsorption de Langmuir a permis de déterminer les paramètres cinétiques, en l'occurrence : la quantité théorique maximum d'uranium adsorbé, qui est de **636.942 mg/g**, et la constante d'équilibre de 0.003209 l/mg

La cinétique d'adsorption de l'uranium sur ce champignon est régie par un modèle de type pseudo-ordre 2. La quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre, calculée à l'aide de ce modèle est de 253.16 mg/g. Elle est très proche de la valeur observée expérimentalement, qui est de 251,6 mg/g.

L'identification des liaisons mise en jeu lors de l'adsorption de l'uranium sur la biomasse ont révélé l'implication des liaisons amines, phosphoriques, carboxyliques et sulfuriques.

Une application concrète de la biosorption de l'uranium sur *Pleurotus mutilus* a été réalisée sur un lixiviat uranifère dans les conditions optimales de biosorption, à l'exception de la valeur du pH, qui de par la nature du lixiviat a été limitée aux deux valeurs de 1 et 2. Les résultats montrent qu'à un pH de 1, la biosorption de l'uranium est très faible, et n'excède pas les 8 % de l'uranium total dans le lixiviat.

L'augmentation de la valeur du pH de 1 à 2 s'accompagne par l'apparition d'un précipité. Les éléments précipités sont séparés par filtration, et ne nécessitent

pas l'adsorption pour leur séparation du lixiviat; l'un des principes fondamentaux de la gestion des déchets radioactifs est la concentration pour la réduction de volume des déchets.

L'essai de biosorption de la solution de pH 2 révèle que la totalité de l'uranium a été adsorbé, ce qui montre que l'objectif de cette expérience est atteint. On a constaté également une adsorption partielle du cuivre, du potassium, du soufre et du chrome, avec cependant un relargage d'éléments présents dans la structure de la biomasse, tels que, le sodium, l'aluminium, la silice et le phosphate. Ceci laisse penser qu'un prétraitement acide préalable de la biomasse est nécessaire, pour la décharger de tous ces éléments, qui se désorbent au contact du lixiviat.

Nous pouvons donc conclure cette étude en disant que *Pleurotus mutilus*, présentement étudié, est un candidat pour la séparation de l'uranium à partir d'un lixiviat uranifère. Le procédé de biosorption employé a donné de bon résultats quant à la séparation de l'uranium à partir d'un lixiviat uranifère (300 ppm par précipitation et 500 ppm par biosorption).

En perspectives, il serait intéressant d'étudier les phénomènes d'adsorption/désorption compétitifs, qui ont lieu entre les cations du lixiviat uranifère et ceux contenu dans les cellules de la biomasse.

Il apparaît également utile d'étudier, la biosorption de l'uranium sur la même biomasse subissant des prétraitements pour la déchargé de tous les éléments qu'elle renferme afin d'essayé d'amélioré le taux maximal de biosorption.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Ribera D., Labrot, F., Tisnerat, G., Narbonne, J.F. Uranium in the environment: occurrence, transfer, and biological effects. 1996, *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology* 146 pp 53-89.
- [2] Berlin M. et Rudell B. Uranium. Dans: Handbook on the toxicology of metals, Eds. L. Friberg, G.F. Nordberg, V.B. Vouk, Ed. Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam, p : 647, 1979.
- [3] Binupriya A.R., Sathishkumar M., Swaminathan K., Jeong E.S., Yun S.E., Pattabi S. Biosorption of metal ions from aqueous solution and electroplating industry wastewater by *Aspergillus japonicus*: Phytotoxicity studies. 2006, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 77 pp 219-27.
- [4] Park D., Yun Y.S., Park J.M. Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics. 2005, *Process Biochemistry* 40 pp 2559-2565.
- [5] Bal Y., Bal K.E., Laarbi-Bouamrane O., Lallam A. Copper(II) uptake by *Pleurotus mutilus* biomass, chitin and chitosan. 2006, *Minerals Engineering* 19 pp 1456-1458.
- [6] Boulaïche W. Biosorption des ions Ni<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> par la biomasse pleurotus mutilus, Thèse de magister, Ecole National Polytechnique d'Alger, 2008.
- [7] Chergui A., Kerbach R., Junter G.A. Biosorption of hexacyanoferrate(III) complex anion to dead biomass of the basidiomycete *Pleurotus mutilus*: Biosorbent characterization and batch experiments. 2009, *Chemical Engineer Journal* 147 pp 150-160.
- [8] Guibal E., Roulph C., Le Cloirec P. Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor miehei* pH effect on mechanisms and performances of uptake. 1992, *Water Research* 26 pp 1139-1145.
- [9] Hu M.Z., Norman J.M., Faison N.B., Reeves M. Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* strain CSU: characterization and comparison studies. 1996 *Biotechnology and Bioengineering* 51 pp 237-247.
- [10] Byerley J., Schärer, J.M., Charles, A.M. Uranium (VI) biosorption from process solutions. 1987, *Chemical Engineering Journal* 36 pp 49-59.
- [11] Yang J. et Volesky B. Biosorption of uranium on Sargassum biomass. 1999 *Water Research* 33 pp 3357-3363.
- [12] Tsezos M. et Volesky B. Biosorption of uranium and thorium. 1981, *Biotechnology and Bioengineering* 23 pp 583-604.
- [13] Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. 1999, *Water Research* 33 pp 2469-2479.
- [14] Volesky B., Weber J., Park J.M. Continuous-flow metal biosorption in a regenerable Sargassum column. 2003 *Water Research* 37 pp 297-306.
- [15] Vieira R. F. et Volesky B. Biosorption: A solution to pollution?. 2000, *International Microbiology Journal* 3 pp 17-24.
- [16] Niu C.H., Volesky B., Cleiman D. Biosorption of arsenic (V) with acid-washed crab shells. 2007, *Water Research* 41 pp 2473-2478.
- [17] Al-Qodah Z. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge. 2006, *Desalination* 196 pp 164-176.
- [18] Chuah T.G., Jumariah A, Azni I., S. Katayon, Choong S. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. 2005, *Desalination* 175 pp 305-316.
- [19] Vijayaraghavan K., Jegan J., Palanivelu K., Velan M. Removal and recovery of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column. 2005, *Minerals Engineering* 18 pp 545-547.
- [20] Sharma D.C. et Forster C.F. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. 1993, *Water Research* 27 pp 1201-1208.
- [21] Sari M., Tuzen, Uluzlu Özgür D., Soylak M. Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass. 2007, *Biochemical Engineering Journal* 37 (2) pp 151-158.
- [22] Ekmekyapar F., Aslan A., Kamal Bayhan Y., Cakici A. Biosorption of copper (II) by nonliving lichen biomass of *Cladonia rangiformis*. 2006, *Journal of Hazardous Materials* 137 pp 293-298.
- [23] Purvis O., Bailey E., McLean J., Kasama T., Williamson B. Uranium Biosorption by the Lichen *Trapelia involuta* at a Uranium Mine. 2004, *Geomicrobiology Journal* 21 pp 159-167.
- [24] Mann H. Removal and recovery of heavy metals by biosorption. 1990, Ed. CRC Press, Boca Raton pp 93-137.
- [25] Vijayaraghavan K. et Yun Y.S. Bacterial biosorbents and biosorption. 2008, *Biotechnology advances* 26 pp 266-291.
- [26] Nakajima et Tsuruta T. Competitive biosorption of thorium and uranium by *Micrococcus luteus*. 2004, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 260 pp 13-18.
- [27] Tunali S., Cabuk A., Akar T. Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. 2006, *Chemical engineering Journal* 115 pp 203-211.

- [28] Chang J.S., Law R., Chang C.C. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21.1997, *Water Research* 31 pp 1651–1658.
- [29] Jianlong W. et Can C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. 2006, *Biotechnology Advances* 24 pp 427–451.
- [30] Podgorskii V.S., Kasatkina T.P., Lozovaia O.G. Yeasts Biosorbents of heavy metals. 2004, *Mikrobiol. Z.* 66 pp 91-103.
- [31] Moreau P.A. Les Champignons : Bien débuté en mycologie, Edition Glenat, (2009).
- [32] Kapoor A., Viraraghavan T. Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*.1997a, *Bioresource Technology* 61 pp 221–227.
- [33] Jianlong W., Xinmin Z., Decai D., Ding Z. Bioadsorption of lead(II) from aqueous solution by fungal biomass of *Aspergillus niger*.2001, *Journal of Biotechnology* 87 pp 273–277.
- [34] Mameri N., Boudries N., Addour L., Belhocine D., Lounici H., Grib H., Pauss A. Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving *Streptomyces rimosus* biomass. 1999, *Water Research* 33 pp 1347–1354.
- [35] Selatnia A., Bakhti M.Z., Madani A., Kertous L., Mansouri Y. Biosorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass.2004, *Hydrometallurgy* 75 pp 11–24.
- [36] Niu H., Xu X.S., Wang J.H., Volesky B. Removal of lead from aqueous solutions by *Penicillium* biomass. 1993, *Biotechnology and Bioengineering* 42 pp 785–787.
- [37] Bai R.S. and Abraham T.E. Studies on enhancement of Cr(VI) biosorption by chemically modified biomass of *Rhizopus nigricans*.2002, *Water Research* 36 pp 1224–1236.
- [38] Tan T. et Cheng P. Biosorption of metal ions with *Penicillium chrysogenum*. 2003, *Biotechnology and Applied Biochemistry* 104 pp 119–128.
- [39] *Pleurotus mutilus*: (<http://www.conservation-nature.fr/regne-Fungi.html>).
- [40] Talaro K.P. et Talaro A. Foundations in Microbiology, 4<sup>th</sup> Ed. Blacklick, Ed. McGraw-Hill College, Ohio, U.S.A. (2002).
- [41] Mendil D., Tuzen M., Soylak M. A biosorption system for metal ions on *Penicillium italicum* loaded on Sepabeads SP 70 prior to flame atomic absorption spectrometric determinations. 2008, *Journal of Hazardous Materials* 152 pp 1171-1178.
- [42] Volesky B., Holan Z.R. Biosorption of heavy metals. 1995, *Biotechnology Progress* 11 pp 235-500.
- [43] Jianlong W. et Can C. Biosorbents for heavy metals removal and their future.2009, *Biotechnology Advances* 27 pp 195–226.
- [44] Kapoor A., Viraraghavan T. Fungal biosorption- An alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review.1995, *Bioresource Technology* 53 pp 195-206.
- [45] Puranik P.R. et Paknikar K.M. Influence of co-cations on biosorption of lead and zinc-a comparative evaluation in binary and multimetal systems. 1999, *Journal of Biotechnology* 70 pp 269-276.
- [46] Natarajan K.A., Subramanian S.and Modak J.M. Biosorption of heavy metal ions from aqueous and cyanide solutions using fungal biomass. 1999, *Process Metallurgy* 9 pp 351-361.
- [47] Filipovic-Kovacevic Z., Sipos L., Briski F. Biosorption of chromium, copper, nickel and zinc ions onto fungal pellets of *Aspergillus niger* from aqueous solutions. 2000, *Food Technology and Biotechnology* 38 pp 211-216.
- [48] Modak J.M., Natarajan K.A., Saha B. Biosorption of copper and zinc using waste *Aspergillus niger* biomass. *Minerals and Metallurgical Processing Journal* 13 pp 52-57.
- [49] Arica M.Y., Arpa C., Kaya B., Bektas S., Denizli A., Genc O. Comparative biosorption of mercuric ions from aquatic systems by immobilized live and heat-inactivated *Trametes versicolor* and *Pleurotus sajor-caju*. 2003, *Bioresource Technology* 89 pp 145–154.
- [50] Pan X., Jianlong W., Daoyong Z. Biosorption of Pb(II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel. 2005, *Process Biochemistry* 40 pp 2799–2803.
- [51] Veit Marcia T., Regina C. Tavares G., Maria S. Costa G.D, Guedes T. A. Adsorption isotherms of copper(II) for two species of dead fungi biomasses. 2005, *Process Biochemistry* 40 pp 3303–3308.
- [52] Vimala R. et Das N. Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study. 2009, *Journal of Hazardous Materials* 168 pp 376–382.
- [53] Day R., Denizli A., Arica M.Y. Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*. 2001, *Bioresource Technology* 76 pp 67-70.
- [54] Gadd G.M. et White C., Removal of thorium from simulated acid process streams by fungal biomass - potential for thorium desorption and reuse of biomass and desorbent. 1992, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 55 pp 39-44.

- [55] Naja G., Mustin C., Berthelin J., Volesky B. Lead biosorption study with *Rhizopus arrhizus* using a metal-based titration technique. 2005, *Journal of Colloid and Interface Science* 292 pp 537-543.
- [56] Bhattacharyya S., Pal T.K., Basumajumdar A., Banik AK. Biosorption of heavy metals by *Rhizopus arrhizus* and *Aspergillus niger*. 2002, *Journal of the Indian Chemical Society* 79 pp 747-750.
- [57] Brady J.M., Tobin J.M. Binding of hard and soft metal ions to *Rhizopus arrhizus* biomass. 1995, *Enzyme and Microbial Technology* 17 pp 791-796.
- [58] Kogej A., Pavko A. Comparison of *Rhizopus nigricans* in a pelleted growth form with some other types of waste microbial biomass as biosorbents for metal ions. 2001, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 17 pp 677-685.
- [59] Bayramoglu G., Denizli A., Bektas S., Arica M.Y. Entrapment of *Lentinus sajorcaju* into Ca-alginate gel beads for removal of Cd(II) ions from aqueous solution: preparation and biosorption kinetics analysis. 2002, *Microchemical Journal* 72 pp 63-76.
- [60] Robel L. Opération unitaire: Adsorption. 1989, *Techniques de l'Ingénieur* J2. J2730.
- [61] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. The use of low temperature Van der Waals adsorption isotherm in determining surface area. 1938, *Journal of the American Chemical Society* 60 pp 309-317.
- [62] Chitour S.E. Physico-chimie des surfaces, Vol. II., Ed. OPU, Alger (1992).
- [63] Jolimaitre E. Etude et modélisation de l'adsorption et du transfert de matière dans les zéolithes de structure MFI, Thèse de doctorat, Université de Lyon 1, Lyon, France (1999).
- [64] Chitour S.E. Chimie des surfaces: Introduction à la catalyse, Ed. OPU, Alger (1981).
- [65] Marquardt D.W. An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters. 1963, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 2 pp 431-441.
- [66] Cheng M.H. Interactions of heavy metals in the activated sludge process, Thèse de doctorat, Institut de Technologie de l'Illinois, Chicago-USA (1973).
- [67] Nelson P.O., Chung A.K., Hudson M.C. Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process. 1981, *Journal Water Pollution Control Federation* 53 pp 1323-1333.
- [68] Brown M.J. et Lester J.N. Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge. I. Effects of metal concentration. 1982, *Water Research* 16 pp 1549-1560.
- [69] Fristoe B.R. et Nelson P.O. Equilibrium chemical modeling of heavy metals in activated sludge. 1983, *Water Research* 17 pp 771-778.
- [70] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. 1918, *Journal of the American Chemical Society* 40 pp 1361-1403.
- [71] Freundlich H. On adsorption in solutions. 1906, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 57 pp 385-471.
- [72] Kinniburgh D.G. General purpose adsorption isotherms. 1986, *Environmental Science and Technology* 20 pp 895-904.
- [73] Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T. Pore and solid diffusion kinetics in mixed-bed adsorption in under constant pattern conditions. 1966, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 5 pp 212- 223.
- [74] Morrison S.J., Spangler R.R., Tripathi V.S. Adsorption of uranium (VI) on amorphous ferric oxyhydroxide at high concentrations of dissolved carbon (IV) and sulfur (VI). 1995, *Journal of Contaminant Hydrology* 17 pp 333-346.
- [75]. Morel F.M, Principles of aquatic chemistry. 1983, *John Wiley & Sons, New York* pp 237-266.
- [76] Benjamin M.M. et. Leckie J.O. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxyde. 1981, *Journal of Colloid Interface Science* 79 pp 209-221.
- [77] Dzombak D.A. et Morel F.M. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxides, Ed. John Wiley & Sons, New York (1990).
- [78] Ho Y.S. et McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. 1998, *Chemical Engineering Journal* 70 (2) pp 115-124.
- [79] Allen S. J., McKay G. et Khader K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. 1989, *Environmental Pollution* 56 pp 39- 50.
- [80] Tassist A. Valorisation d'une biomasse mycélienne dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (2003).
- [81] Courtois C. Les recherches pour la gestion des déchets radioactifs. Un processus de progrès continu, Clefs CEA, Déchets radioactifs, des solutions en progrès continu, 53: 4-8 (2005-2006).
- [82] Lobban C.S. et Harrison P.J. Seaweed Ecology and Physiology (Pollution). 1997, *Cambridge University Press*. PP 225p.
- [83] Duffus J.H. Risk assessment terminology. 2001, *Chemistry International* 23 pp 34-39.

- [84] Guide Technique N°7. Quand les toxiques se jettent à l'eau, Ed. Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse, 2002 ([www.eau-artois-picardie.fr/IMG/pdf/guide\\_toxiques\\_reduit-3-2.pdf](http://www.eau-artois-picardie.fr/IMG/pdf/guide_toxiques_reduit-3-2.pdf)).
- [85] Delacroix. Radionucléides & Radioprotection - Guide pratique, 2<sup>e</sup> Ed. Edp Sciences, Paris (2006).
- [86] Ivanovitch M. et Harmon R.S. Uranium series disequilibrium: Application to environmental problems, Ed. M. Clarendon Press, Oxford (1982).
- [87] Weigel F. Uranium, In: The Chemistry of the Actinide Elements, Chapitre 5, 2<sup>nd</sup> Ed., J.J. Katz, G.T. Seaborg and L.R. Morss Eds., Ed. Chapman and Hall, New York, USA (1986).
- [88] Weast R.C. Uranium. In: CRC Handbook of Chemistry and Physics, p: B 40, 66<sup>e</sup> Ed. CRC Press, Boca Raton, FL, USA (1985).
- [89] Madic C. et Genet M. Propriétés physiques et chimiques de l'uranium, In: L'uranium, de l'environnement à l'Homme, p: 43-81, Chapitre 2, H. Metivier, IPSN Eds., Ed. EDP Science (2001).
- [90] Van der Lee, L. Windt De, CHESS Tutorial and cookbook/version 3.0, Users Manuel LHM/RD/02/13, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, Paris, France (2002).
- [91] Bion L. An applied thermodynamic database for radionuclides chemistry. 2003, *Radiochimica Acta* 91 pp 633-638.
- [92] Hengé-Napoli M.H., L'azou B., Bérard P., Cambar J. Toxicité de l'uranium, In: L'uranium, de l'environnement à l'Homme, p: 239-260, Chapitre 8, H. Metivier, IPSN Eds., Ed. EDP Science, Paris, France (2001).
- [93] Thiebault C., Carriere M., Milgram S., Simon A., Avoscan L., Gouget B. Uranium Induces Apoptosis and Is Genotoxic to Normal Rat Kidney (NRK-52E) Proximal Cells Toxicology Science, 98: 479-487 (2007).
- [94] Berard P., Quesne B., Auriol B., Chalabreysse J. Cutaneous contamination after uranyl nitrate skin burn: incident report, Radiation Protection Dosimetry, 53: 269-272 (1994).
- [95] Carriere M., Avoscan L., Collins R., Carrot F., Khodja H., Ansoborlo E., Gouget B. Influence of Uranium Speciation on Normal Rat Kidney (NRK-52E) Proximal Cell Cytotoxicity. 2004, *Chemical Research in Toxicology* 17 pp 446-452.
- [96] Carrière M., Thiebault C., Milgram M., Avoscan L., Proux O., Gouget B. Citrate Does Not Change Uranium Chemical Speciation in Cell Culture Medium but Increases Its Toxicity and Accumulation in NRK-52E Cells. 2006, *Chemical Research in Toxicology* 19 (12) pp 1637-1642.
- [97] Ring R.J., Holden P., Culloch Mc. Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills during and after operation. In: Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills – Report of a co-ordinated research project (1996-2000). IAEA-TECDOC-1419, October 2004.
- [98] Boeglin J.C. Inventaire des traitements d'eaux résiduaires. 1997, *Techniques de l'Ingénieur* J3-3940.
- [99] Bezrodny S., Bakarzhiev Y., Pesmenny B. Purification of waste effluents from uranium mines and mills in Ukraine. In: Technical Committee meeting, 1-4 November 1999, Vienna, Austria. Technologies for the treatment of effluents from uranium mines, mills and tailings. IAEA-TECDOC-1296, June 2002.
- [100] Zhang J., Shaoqing C., Jing Q. Research on the removal of radium from uranium effluent by air-aeration hydrated manganese hydroxide adsorption. In: Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills, Report of a co-ordinated research project (1996-2000), IAEA TECDOC-1419, October 2004, (2004c).
- [101] Murray F.H., Brown J.R., Fyfe W.S., Kronberg B.I. Immobilization of U,Th-Ra in mine wastes by phosphate mineralization. 1983, *Canadian Mineralogy* 21 pp 607- 610.
- [102] Degremont, Mémoreto technique de l'eau, Ed. Tec. Et Doc Lavoisier, Paris (1978).
- [103] Vilagines R. Eau environnement et santé publique: Introduction à l'hydrologie, Ed. Tec. & Doc., Paris (2000).
- [104] Humeau M. Le traitement électrique des eaux et des effluents, Tribune de Cebedeau, 3: 45 -55 (1989).
- [105] Davis J.A. et Curtis G.P. Consideration of Geochemical Issues in Groundwater Restoration at Uranium In-Situ Leach Mining Facilities, Draft Report for Comment. NUREG/CR-6870 (2005).
- [106] Jarrell J.P. Liquid effluent treatment initiatives at the Key Lake uranium mine- Saskatchewan-Canada, 1996-2000, In: Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills, Report of a co-ordinated research project (1996-2000), IAEA TECDOC- 1419 (October 2004).
- [107] Macnaughton S.J., McCulloch J.K., Marshall K., Ring R.J. Application of nanofiltration to the treatment of uranium mill effluents, In: Technical Committee meeting, 1-4 November 1999, Vienna,

- Austria, Technologies for the treatment of effluents from uranium mines, mills and tailings. IAEA TECDOC- 1296 (June 2002).
- [108] Kiessig G., Gatzweiler R., Jakubick A.T. Remediation options and the importance of water treatment at former uranium production sites in eastern Germany, In: Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills, Report of a coordinated research project (1996-2000), IAEA TECDOC-1419 (October 2004).
- [109] Zhang J., Shaoqiang C., Jing Q., Song R. Study on the technology for the development of macroporous resin adsorption for high purification of uranium effluent. In: Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills, Report of a coordinated research project (1996-2000), IAEA TECDOC-1419, October 2004 (2004a).
- [110] Zhang J., Shaoqing C., Sun R., Jing Q. Analysis and evaluation of water coming from several uranium processing areas. In: Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills – Report of a co-ordinated research project (1996-2000), IAEA TECDOC-1419, October 2004 (2004b).
- [111] Asenjo A.R. Technical treatment options for the mill effluents of the los gigantes complex, In : Technical Committee meeting, 1-4 November 1999, Vienna, Austria. Technologies for the treatment of effluents from uranium mines, mills and tailings. IAEA-TECDOC-1296, June 2002.
- [112] Berikbolov B.R., Kayukov P.G., Vyatchennikova L.S. Radiochemical characterization of groundwater in Kazakhstan uranium province, prediction of influence of uranium ISL well fields on groundwater and environment, In: Treatment of liquid effluent from uranium mines and mills – Report of a co-ordinated research project (1996-2000). IAEA-TECDOC-1419, October 2004.
- [113] Pinaki S., Sufia K. Kazy, D'Souza S.F. Radionuclide remediation using a bacterial biosorbant. 2004, *International Biodeterioration & Biodegradation* 54 pp 193 – 202.
- [114] Bustard M., Donnellan N., Rollan A., McHale A.P. Studies on the biosorption of uranium by a thermotolerant, ethanol-producing strain of *Kluyveromyces marxianus*. 1997, *Bioprocess Engineer* 17 pp 45–50.
- [115] Tsezos M. Biosorption of lanthanides, actinides and related materials in biosorbents for metal ions. In Wase J, Forster C (eds): Biosorbents for Metal Ions. London, UK: CRC Press, 1997, 87-113.
- [116] Omar N.B., Merroun, M.L., Gonzalez-Munoz, M.T., Arias, J.M. Brewery yeast as a biosorbent for uranium. 1996, *Journal of Applied Bacteriology* 81 pp 283–287.
- [117] Kapoor A., Viraraghavan T. Fungi as biosorbents, In: Biosorbents for Metal Ions. 1997b, *Journal of Wase and C. Forster Eds., Ed. CRC Press, London, UK* pp 67-86,
- [118] Hafez N., Abdel Razek A.S., Hafez M.B. Accumulation of some heavy metals on *Aspergillus flavus*. 1997, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 68 pp 19–22.
- [119] Bhainsa K.C., Stanislaus D'Souza F. Biosorption of uranium (VI) by *Aspergillus fumigatus*. 1999, *Biotechnology Techniques* 13 pp 695–699.
- [120] Bengtsson L., Johansson, Hacket B., McHale T.J., McHale L.A.P. Studies on the biosorption of uranium by *Talaromyces emersonii* CBS 814.70 biomass. 1995, *Applied Microbiology and Biotechnology* 42 pp 807–811.
- [121] Horikoshi T., Nakajima A. and Sakaguchi T, Uptake of uranium by *Chlorella regularis*. 1979, *Agricultural and Biological Chemistry* 332- 617.
- [122] Cready M., Lakshmanan R.G.L. Review of bioabsorption research to recover uranium from leach solutions in Canada. In: Eccles, S. (Ed.), Immobilisation of Ions by Bio-sorption. Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Energy Mines and Resources Canada, Ottawa, pp. 219–225 (1986).
- [123] Fourest E., Canal C., Roux J.C. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation. 1994, *FEMS microbiology Reviews* 14 pp 325-332.
- [124] Haas J.R., Bailey, E.H., Purvis, O.W.. Bioaccumulation of metals by lichens; uptake of aqueous uranium by *Peltigera membranacea* as a function of time and pH. 1998, *American Mineralogist* 83 pp 1494–1502.
- [125] Takehiko T. Adsorption of Uranium from Acidic Solution by Microbes and Effect of Thorium on Uranium Adsorption by *Streptomyces levoris*. 2004a, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 97 (4) pp 275–277.
- [126] Takehiko T. Cell-associated adsorption of thorium or uranium from aqueous system using various microorganisms. 2004 b, *Water, Air, and Soil Pollution* 159 pp 35–47.
- [127] Van Roy S., Peys K., Dresselaers T., Diels L. The use of an *Alcaligenes eutrophus* biofilm in a membrane bioreactor for heavy metals recovery, *Research in Microbiology*, 148: 526–528 (1997).

- [128] Jroundi F., Merroun M.L., Arias J.M., Rossberg A., Selenska-Pobell S., González-Muñoz M.T. Spectroscopic and microscopic characterization of uranium biomineralization in *Myxococcus Xanthus*. 2007, *Geomicrobiology Journal* 24 pp 441–449.
- [129] Gorby Y.A. et Lovley D.R. Enzymatic uranium precipitation. *Environment Science and Technology* 26 pp 205–207.
- [130] Wall J.D. et Krumholz L.R. Uranium reduction. 2006, *Annual Review of Microbiology* 60 pp 149–166.
- [131] Woolfolk C.A. et Whiteley H.R. Reduction of inorganic compounds with molecular hydrogen by *Micrococcus lactilyticus*. I. Stoichiometry with compounds of arsenic, selenium, tellurium, transitions and other elements. 1962, *Journal of Bacteriology* 84 pp 647–658.
- [132] Suzuki Y. et Suko T. Geomicrobiological factors that control uranium mobility in the environment: Update on recent advances in the bioremediation of uranium-contaminated sites. 2006, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 101 pp 299–307.
- [133] Senko J.M., Mohamed Y., Dewers T.A., Krumholz L.R. Role for Fe(III) minerals in nitrate-dependent microbial U(IV) oxidation. 2005a, *Environmental Science and Technology* 39 pp 2529–2536.
- [134] Senko J.M., Sulfito J.M., Krumholz L.R. Geochemical controls on microbial nitrate-dependent U(IV) oxidation. 2005b, *Geomicrobiology Journal* 22 pp 371–378.
- [135] Beller H. Anaerobic, nitrate-dependent oxidation of U(IV) oxidominerals by the chemolithoautotrophic bacterium *Thiobacillus denitrificans*. 2005, *Applied Environmental and Microbiology* 71 pp 2170–2174.
- [136] Dispirito A.A. et Tuovinen O.H. Uranous ion oxidation and carbon dioxide fixation by *Thiobacillus ferrooxidans*. 1982, *Archives of Microbiology* 133 pp 28–32.
- [137] Frazier S.W., Kretschmar R., Kraemer S.M. Bacterial siderophores promote dissolution of  $UO_2$  under reducing conditions. 2005, *Environment Science and Technology* 39 pp 5709–5715.
- [138] Dambies L., Guimon C., Yiacoumi S., Guibal E. Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy. 2001, *Colloid Surface A-Physicochemical and Engineering Aspects* 177 (2-3) pp 203-214.
- [139] Reidel D. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Ed. T. Theophanides (1984).
- [140] Saada G. Microscopie électronique des lames mince cristallines, Ed. Mason & Cie, Paris (1966).
- [141] Figueira M., Volesky B., Azarian K., Ciminelli V.S.T. Multimetal biosorption in a column using sargassum biomass, Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21<sup>st</sup> century (part B): International Biohydrometallurgy Symposium Proceedings, R. Amils and A. Ballester (Eds.), 503-512, Ed. Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands (1999).
- [142] Van Grieken R.E. et Markowicz A.A. Handbook of X-ray spectrometry. 1993, *Methods and Techniques, Practical Spectroscopy Series* 14 pp 4-8.
- [143] Lowell S. et Shields J.E. Powder surface area and porosity, 3<sup>rd</sup> Edition Chapman & Hall (1991).
- [144] Bouyer E., Etude de la préparation de poudres et de dépôts à partir de suspension par plasma inductif : Le cas de l'hydroxyapatite phosphocalcique, Thèse de Doctorat en Sciences appliquées, spécialité : Génie Chimique, Université de Sherbrooke -Québec, 1997.
- [145] Guyot J.C., Mathis C., Traisnel M., Verain A. Poudres et formes unitaires obtenues par division ou agglutination, I : Formes orales solides, p: 371, Ed. Lavoisier, Paris, France (1984).
- [146] Azam F., Stevenson F. J., Mulvaney R. L. Chemical extraction of newly immobilized N and native soil N as influenced by substrate addition rate and soil treatment. 1989, *Biochemistry* 21(5) pp 715-722.
- [147] Sufia K., Kazya D'Souzab S.F., Sarc P. Uranium and thorium sequestration by a *Pseudomonas* sp.: Mechanism and chemical characterization. 2009, *Journal of Hazardous Materials* 163 pp 65–72.
- [148] Jaeyoung C., Lee J. Y., Yang J.S. Biosorption of heavy metals and uranium by starfish and *Pseudomonas putida*. 2009, *Journal of Hazardous Materials* 161 pp 157–162.
- [149] Volesky B. Advances in biosorption of Metals: Selection of biomass types. 1994, *FFMS Microbiology Reviews* 14 pp 291-302.
- [150] Behloul M. Traitement des eaux chargées en métribuzine par adsorption sur biomasses, Thèse de magister, Ecole National Polytechnique d'Alger, 2008.
- [151] OMNIC: Logiciel OMNIC. Thermo-Election-Corporation, Version 7.3 (1992-2006)
- [152] Dursun A.Y., Uslu G., Tepe O., Cuci Y., Ekiz H.I. A comparative investigation on the bioaccumulation of heavy metal ions by growing *Rhizopus arrhizus* and *Aspergillus niger*. 2003, *Biochemistry Engineering Journal* 15 pp 87-92.

- [153] Bayramoglu G., Gokce C., Elik M., Yakup M., Arica. Studies on accumulation of uranium by fungus *Lentinus sajor-caju*. 2006, *Journal of Hazardous Materials* B136 pp 345-353.
- [154] Darnall D.W., Greene B., Henzl M.T., Hosea J.M., McPherson R.A., Sneddon J., Alexander M.D. Selective recovery of gold and other ions from an algal biomass. 1986, *Environmental Science and Technology* 20 pp 206-208.
- [155] Aldor I., Fourest E., Volesky B. Desorption of cadmium from algal biosorbent. 1995, *Canadian journal of chemical engineering* 73 pp 516-522.
- [156] Kuyucak N. et Volesky B. Biosorption by algal biomass, p: 173-198, Ed. CRC Press, Boca Raton, USA (1990).
- [157] Volesky B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. 2001, *Hydrometallurgy* 59 pp 203-216.
- [158] Parab H., Joshi S., Shenoy N., Verma R., Lali A., Sudersanan M. Uranium removal from aqueous solution by coir pith: Equilibrium and kinetic studies. 2005, *Journal of Biotechnology* 96 pp 1241-1248.
- [159] Garon-Boucher C. Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fosses : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique, Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier, Grenoble I, France (2003).
- [160] Suhasini I.P., Sriram G., Asolekar S.R., Sureshkumar G.K. Biosorptive removal and recovery of cobalt from aqueous systems. 1999, *Process Biochemistry* 34 pp 239-347.
- [161] Mellah A., Chegrouche S., Barkat M. The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations. 2005, *Journal of Colloid and Interface Science*. 296 pp 434-441.
- [162] Sağ Y., Atacoglu I., Kutsal T. Equilibrium parameters for the single- and multicomponent biosorption of Cr(VI) and Fe(III) ions on *R. arrhizus* in a packed column. 2000, *Hydrometallurgy* 55 pp 165-179.
- [163] Vijayaraghavan K., Han M.H., Choi S.B., Yun Y.S. Biosorption of Reactive black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices. 2007, *Chemosphere* 68 pp 1838-1845.
- [164] Weppen P. et Hornburg A. Calorimetric studies on interactions of divalent cations and microorganisms or microbial envelopes. 1995, *Thermochimica Acta* 269/270 pp 393-404.
- [165] Mc Eldowney S. Microbial biosorption of radionuclides in liquid effluent treatment. 1990, *Biotechnology and Applied Biochemistry* 26 pp 159-179.
- [166] Arica M.Y., Bayramoglu G., Yilmaz M., Genc O., Bektas S. Biosorption of  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  by Ca-alginate and immobilized wood-rotting fungus *Funalia trogii*. 2004, *Journal of Hazardous Materials* 109 pp 191-198.
- [167] Benguella B. et Benaissa H. Cadmium removal from aqueous solution by chitin: kinetic and equilibrium studies. 2002, *Water Research* 36 pp 2463-2469.
- [168] Vegliò F., Beolchini F. Removal of metals by biosorption. 1997, *A review, Hydrometallurgy* 44 pp 301-316.
- [169] Smith J.M. Chemical engineering kinetics, p: 310-322, Ed. McGraw-Hill, New York (1981).
- [170] Atkinson B.W., Bux F., Kusan HC. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. 1998, *Water Salination*. 24 pp 129-35.
- [171] Kaygun A. K. et Akyil S. Study of the behaviour of thorium adsorption on PAN/zeolite composite adsorbent. 2007, *Journal of Hazardous Materials* 147 pp 357-362.
- [172] Akhtar K., Akhtar W., Khalid A.M. Removal and recovery of uranium from aqueous solutions by *Trichoderma harzianum*. *Water Research* 41 pp 1366-1378.
- [173] Riordan C., Bustard M., Putt R., McHale A.P. Removal of uranium from solution using residual brewery yeast: combined biosorption and precipitation. 1997, *Biotechnology Letters* 19 (4) pp 385-387.
- [174] Malekzadeh F., Latifi A.M., Shahamat M., Levin M., Colwell R.R. Effects of selected physical and chemical parameters on uranium uptake by the bacterium *Chryseomonas* MGF-48. 2002, *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 18 pp 599-602.
- [175] Tsezos M. et Volesky B., The mechanism of thorium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. 1982, *Biotechnology and Bioengineering* 24 pp 955-969.
- [176] Fowle D.A., Fein J.B., Martin A.M. Experimental study of uranyl adsorption on *Bacillus subtilis*. 2000, *Environment Science and Technology* 34 pp 3737-3741.

- [177] Merroun M.L., Raff J., Rossberg A., Hennig C., Reich T., Selenska-Pobell S. Complexation of uranium by cells and S-layer sheets of *Bacillus sphaericus* JG-A12. 2005, *Applied Environmental Microbiology* 71 pp 5532–5543.
- [178] Doshi H., Arabinda R., Kothari I.L. Biosorption of Cadmium by Live and Dead *Spirulina*: IR Spectroscopic, Kinetics, and SEM Studies. 2007, *Current Microbiology* 54 pp 213–218.
- [179] Sari M., Mendil D., Tuzen M., Soylak M. Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. 2008, *Chemical Engineering Journal* 144 pp 1–9.
- [180] Khani M.H., Keshtkar A.R., Ghannadi M., Pahlavanzadeh H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of the biosorption of uranium onto *Cystoseria indica* algae. 2008, *Journal of Hazardous Materials* 150 pp 612–618.
- [181] Bhat S.V., Suman Vikas B., Melo J.S., Chaugule B.B., D'Souza S.F. Biosorption characteristics of uranium (VI) from aqueous medium onto *Catenella repens*, a red alga. 2008, *Journal of Hazardous Materials* 158 pp 628–635.