



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité : *Chimie Analytique & Environnement*

Par :

***Mme BENMANSOUR Yasmine***

Sur le thème

---

## **Extraction liquide-solide de $UO_2^{2+}$ par divers matériaux organiques et inorganiques. Optimisation des procédés**

---

Soutenue publiquement le 12/07/2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr OUKEBDANE Khalil	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Président
Mr DIDI Mohammed Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr ABDERRAHIM Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Directeur de thèse
Mr BAHMANI Abdellah	Professeur	Université USTO M.B	Examineur
Mr HADDOU Boumediene	Professeur	Université USTO M.B	Examineur
Mr LARABI Lahcene	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

## *Dédicaces*

**T**out d'abord et avant tout, je tiens à remercier **DIEU** qui m'a aidé et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail,

**C'**est avec une joie immense et beaucoup d'émotion que je dédie cette thèse à ma mère et à mon défunt père pour leur affection inépuisable ainsi que leur amour inconditionnel. Ils n'ont jamais cessé de m'encourager durant tout mon cursus scolaire et m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final. Je serai toujours reconnaissante pour tout...

**M**erci à toi, ma bien aimée, ma sœur, qui m'a longuement soutenue moralement et a toujours su me donner les bons conseils,

**J**e remercie aussi mes chers frères,

**M**erci également à ma belle-famille et tout particulièrement mon mari qui a été présent à chaque étape de ce travail et qui en a supporté tous les aspects avec patience et amour. Pour terminer merci à mes enfants qui chaque jour m'apportent que du bonheur et du réconfort,

**A** toute ma famille et mes ami(e)s,

**A** tous ceux qui me sont chers...

## **Remerciements**

Cette présente thèse a été réalisée au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Au terme de ces années de recherche, je souhaite exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements :

**A** Monsieur le Professeur et Directeur du laboratoire de recherche (LTSP), Monsieur **Mohamed Amine Didi**, qui m'a fait l'honneur d'être mon directeur de thèse. Son expertise dans le domaine a été déterminante dans les orientations prises dans ce travail. Je tiens à le remercier pour sa grande disponibilité, ses qualités humaines et pour tout le savoir qu'il a pu me transmettre...

**A** Monsieur **Omar Abderrahim**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, d'avoir été mon co-directeur de thèse durant ces années de recherche.

**A** Monsieur **Khalil Oukebdane**, Maître de conférences A à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, d'avoir été si généreux et si aimable d'accepter de présider ce jury.

**A** Messieurs **Abdellah Bahmani** et **Boumedienne Haddou**, Professeurs à l'Université des Sciences et Technique d'Oran, de se déplacer afin de participer à ce jury et d'examiner cette présente thèse.

**A** Monsieur **Lahcene Larabi**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, d'avoir accepté de juger ce travail.

**C'**est aussi pour moi une occasion de remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler, pour leur bonne humeur et leur sympathie, les membres de LTSP surtout M<sup>lle</sup> Wafaa Benaouda et M<sup>lle</sup> Samira Bendjilali ainsi que mes collègues, qu'ils trouvent tous ici l'expression de ma profonde gratitude

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
------------------------------------	----------

### Chapitre I

#### *Aperçu sur l'uranium*

I.1. Introduction.....	4
I.2. Principales propriétés de l'uranium.....	4
I.2.1. L'uranium naturel.....	4
I.2.1.1. L'uranium dans l'environnement.....	5
I.2.1.2. Abondance et répartition.....	5
I.2.1.3. Les isotopes de l'uranium naturel.....	5
I.2.1.4. Mines d'uranium.....	6
I.2.1.5. Propriétés chimiques.....	6
I.3. Structure électronique et diagramme des orbitales moléculaires de $\text{UO}_2^{2+}$ .....	7
I.4. Données structurales des espèces uranyle aqueuses.....	8
I.5. Revue bibliographique sur l'extraction de l'uranium.....	9
Références.....	10

### Chapitre II

#### *Extraction Liquide-Solide & Adsorption*

II.1. Introduction.....	11
II.2. Différentes méthodes de purification.....	11
II.2.1. La précipitation chimique.....	11
II.2.2. La fixation biologique.....	12
II.2.3. La flottation.....	12
II.2.4. L'électrolyse.....	12
II.2.5. Les procédés membranaires.....	14
II.2.6. L'extraction.....	14
II.3. L'extraction liquide-solide.....	15

II.3.1. Introduction.....	15
II.3.2. Principe.....	15
II.3.3. Historique.....	16
II.3.4. Choix de la phase solide.....	16
II.3.5. Mécanismes de l'extraction liquide-solide.....	16
II.3.5.1. Séparation par adsorption.....	17
II.3.5.2. Séparation par échange ionique.....	17
II.3.5.3. Séparation par partage.....	18
II.3.5.4. Séparation par complexation.....	18
II.3.5.5. Séparation par chélation.....	18
II.3.6. Adsorption.....	19
II.3.6.1. Les types d'adsorption.....	19
II.3.6.1.a. Adsorption physique (ou physisorption) .....	19
II.3.6.1.b. Adsorption chimique (ou chimisorption) .....	20
II.3.6.2. Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	20
II.3.6.3. Mécanisme d'adsorption.....	21
II.3.6.4. Les facteurs influençant l'adsorption.....	22
II.3.7. Avantages de l'extraction liquide-solide.....	23
II.3.8. Applications de l'extraction liquide-solide.....	24
II.4. Cinétique de sorption.....	24
II.4.1. Introduction.....	24
II.4.2. Modélisation des cinétiques de sorption.....	25
II.4.3. Processus global de sorption.....	25
II.4.3.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	26
II.4.3.2. Modèle du pseudo-second ordre.....	26
II.4.3.3. Modèle de Morris Weber.....	27
II.4.4. Modèles de diffusion.....	27
II.4.4.1. Cinétiques d'adsorption contrôlées par la diffusion externe.....	28
II.4.4.2. Cinétiques d'adsorption contrôlées par la diffusion intra-particulaire.....	28

II.5. Equilibre de sorption.....	28
II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	29
II.5.1.1. Classification selon Brunauer et coll. ....	29
II.5.1.2. Classification selon Giles et coll. ....	30
II.5.2. Modélisation des isothermes.....	31
II.5.2.1. Modèle de Langmuir.....	31
II.5.2.2. Modèle de Freundlich.....	33
II.5.2.3. Modèle de Temkin.....	34
II.5.2.4. Modèle d'Elovich.....	34
II.5.2.5. Modèle de Dubinin-Radushkevich.....	34
II.5.2.6. Modèle de Sips.....	35
II.5.3. Approche thermodynamique.....	35
II.6. Etude par plan d'expériences.....	37
II.6.1. Introduction.....	37
II.6.2. Méthodologie des plans d'expériences.....	38
II.6.2.2. Domaines expérimentaux des facteurs.....	38
II.6.2.3. La modélisation.....	38
II.6.2.4. L'optimisation.....	38
II.6.3. Notion de modélisation mathématique.....	39
II.6.4. Surfaces de réponse.....	39
II.6.5. Les types de plans d'expériences.....	40
II.6.5.1. Plans factoriels complets.....	40
II.6.5.2. Plans fractionnaires.....	41
Références.....	42

### *Chapitre III*

#### *Les agents extractants*

III.1. Introduction.....	45
III.2. Propriétés physico-chimiques des agents extractants utilisés pour l'EPS.....	45
III.2.1 Propriétés physiques.....	45

III.2.2. Propriétés chimiques.....	47
III.3. Extractants utilisés en EPS.....	47
III.3.1. Les adsorbants polaires.....	47
III.3.1.1. Les silices.....	47
III.3.1.2. Les silices greffées.....	47
III.3.1.3. Les alumines activées.....	48
III.3.1.4. Applications.....	48
III.3.2. Les adsorbants carbonés.....	49
III.3.2.1. Le charbon actif.....	49
III.3.2.2. Le carbone graphite poreux.....	50
III.3.2.3. Applications.....	50
III.3.3. Les échangeurs d'ions.....	50
III.4. Extractants utilisés en EPS.....	52
III.4.1. Définition.....	52
III.4.2. Historique.....	53
III.4.3. Principe élémentaire de l'échange ionique.....	54
III.4.4. Mécanisme d'échange ionique.....	54
III.4.5. Structure des REI .....	55
III.4.5.1. Le squelette organique.....	55
III.4.5.2. Groupes fonctionnels.....	57
III.4.5.2.a. Echangeurs de cations sulfoniques ou carboxylique fortement acides.....	57
III.4.5.2.b. Echangeurs de cations faiblement acides.....	58
III.4.5.2.c. Echangeurs d'anions.....	58
III.4.5.2.d. Autres types d'échangeurs.....	59
III.4.5.3. Contre ions mobiles.....	59
III.4.6. Caractéristiques générales des REI.....	60
III.4.7. Applications des REI.....	61
III.5. Généralités sur les résines Lewatit TP214 et Amberlite IRA 93.....	61
III.5.1. Lewatit TP 214.....	62

III.5.2. Amberlite IRA 93.....	63
III.6. Généralités sur la bentonite.....	64
III.6.1. Familles des argiles.....	64
III.6.1.1. Kaolinites.....	65
III.6.1.2. Smectites.....	65
III.6.1.3. Illites.....	65
III.6.2. Microstructure de la bentonite.....	65
III.6.2.1. Le feuillet.....	66
III.6.2.2. La particule primaire.....	66
III.6.2.3. L'agrégat.....	66
III.6.3. Propriétés des argiles.....	67
III.6.3.1. Les modèles de sorption.....	67
III.6.3.2. Hydratation et gonflement.....	68
III.6.3.3. Interactions : smectites- cations.....	68
III.7. Généralités sur les particules magnétiques.....	68
III.7.1. Les nanoparticules magnétiques.....	68
III.7.1.1. Définition.....	68
III.7.1.2. Structure.....	69
III.7.1.3. Utilisation.....	70
III.7.1.4. Extraction par les particules magnétiques.....	71
III.7.2. Le ferrofluide.....	72
III.7.2.1. Définition.....	72
III.7.2.2. Propriétés magnétiques des ferrofluides.....	73
III.7.2.2.a. Propriétés magnétiques des particules.....	73
III.7.2.2.b. Comportement magnétique du ferrofluide.....	74
III.7.2.3. Stabilité colloïdale du ferrofluide.....	74
III.7.2.3.a. Effet du pH.....	75
III.7.2.3.b. Effet de la nature des contre-ions.....	75
Références.....	76



Protocole expérimental

I. Introduction.....	79
II. Réactifs et résines utilisés.....	79
III. Appareils et instruments utilisés.....	80
IV. Synthèses des extractants solides.....	81
IV.1 Fonctionnalisation de la résine Lewatit TP 214.....	81
IV.1.1. Mode opératoire.....	81
IV.1.2. Réaction.....	82
IV.2 Fonctionnalisation de la résine Amberlite IRA-93.....	82
IV.2.1. Mode opératoire.....	82
IV.2.2. Réaction.....	83
IV.3 Synthèse des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer.....	83
IV.4 Synthèse de la bentonite sodique.....	84
IV.5 Synthèse de la bentonite magnétique.....	84
IV.6 Synthèse de la bentonite-Aliquat 336.....	84
V. Préparation des solutions.....	85
V.2. Préparation de la solution d'Arsenazo (III) à $10^{-3}$ mol/L.....	85
V.3. Préparation d'une solution tampon à pH=2,0.....	86
VI. Extraction de l'uranyle par les extractants solides.....	86
VII. Méthode d'analyse.....	87
VIII. Etude paramétrique de l'extraction Liquide-Solide de l'uranyle.....	88
VIII.1. Etude de l'influence du temps d'agitation.....	88
VIII.2. Etude de l'influence du pH.....	89
VIII.3. Etude de l'influence de la concentration initiale d'uranyle.....	89
VIII.4. Etude de l'influence de la force ionique.....	89
VIII.5. Etude de l'influence de la température.....	90
Références.....	91

Résultats & Discussions

I. Caractérisation technique.....	92
-----------------------------------	----

I.1. Caractérisation et comparaison entre A-IRA-93 et mA-IRA-93.....	92
I.1.a. IRTF.....	92
I.1.b. MEB.....	92
I.1.c. DRX / BET.....	93
I.2. Caractérisation et comparaison entre Lewatit TP 214 et mL-TP-214.....	95
I.2.a. IRTF.....	95
I.2.b. MEB.....	95
I.2.c. DRX / BET.....	96
I.3. Caractérisation de la bentonite sodique/ magnétique/ Aliquat-336.....	98
I.3.a. IRTF.....	98
I.3.b. MEB.....	100
I.3.c. DRX.....	101
I.3.d. BET.....	104
II. Extraction et procédure d'analyse.....	105
II.1. Courbe d'étalonnage.....	106
<b>II.2. Extraction de l'uranyle par la résine Amberlite IRA-93</b>	
II.2.1. Introduction.....	107
II.2.2. Effet du pH initial de la solution.....	107
II.2.3. Effet du temps de contact.....	108
II.2.4. Modélisation de la cinétique de sorption des ions $UO_2^{2+}$ .....	110
II.2.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	110
II.2.4.2. Modèle du pseudo-second ordre.....	111
II.2.4.3. Modèle de Morris-Weber.....	112
II.2.5. Etude de la diffusion des ions $UO_2^{2+}$ .....	113
II.2.5.1. Cas d'une diffusion à travers le film liquide (diffusion externe).....	114
II.2.5.2. Cas d'une diffusion intraparticulaire (diffusion interne).....	114
II.2.5.3. Cas d'une diffusion par réaction chimique.....	115
II.2.6. Effet de la concentration initiale en $UO_2^{2+}$ .....	116
II.2.7. Isothermes d'adsorption des ions $UO_2^{2+}$ .....	116

II.2.7.1. Isotherme de Langmuir.....	116
II.2.7.2. Isotherme de Freundlich.....	117
II.2.7.3. Isotherme de Sips.....	118
II.2.8. Effet de la force ionique.....	119
II.2.9. Effet de la température.....	121
II.2.9.1. Effet de la température sur l'efficacité d'extraction.....	121
II.2.9.2. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	121
II.2.10. Régénération de la résine A-IRA-93.....	123
<b>II.3. Extraction de l'uranyle par la résine Amberlite IRA-93 modifiée</b>	
II.3.1. Introduction.....	124
II.3.2. Effet du pH initial de la solution.....	124
II.3.3. Effet du temps de contact.....	125
II.3.4. Modélisation de la cinétique de sorption des ions $UO_2^{2+}$ .....	127
II.3.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	127
II.3.4.2. Modèle du pseudo-second ordre.....	128
II.3.4.3. Modèle de Morris-Weber.....	129
II.3.5. Etude de la diffusion des ions $UO_2^{2+}$ .....	130
II.3.5.1. Cas d'une diffusion à travers le film liquide (diffusion externe).....	130
II.3.5.2. Cas d'une diffusion intraparticulaire (diffusion interne).....	130
II.3.5.3. Cas d'une diffusion par réaction chimique.....	131
II.3.6. Effet de la concentration initiale en $UO_2^{2+}$ .....	131
II.3.7. Isothermes d'adsorption des ions $UO_2^{2+}$ .....	132
II.3.7.1. Isotherme de Langmuir.....	133
II.3.7.2. Isotherme de Freundlich.....	133
II.3.7.3. Isotherme de Sips.....	134
II.3.8. Effet de la force ionique.....	135
II.3.9. Effet de la température.....	136
II.3.9.1. Effet de la température sur l'efficacité d'extraction.....	136
II.3.9.2. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	137

II.3.10. Régénération de la résine mA-IRA-93.....	138
---	-----

#### **II.4. Extraction de l'uranyle par la résine Lewatit TP 214**

II.4.1. Introduction.....	139
II.4.2. Effet du pH initial de la solution.....	139
II.4.3. Effet du temps de contact.....	140
II.4.4. Modélisation de la cinétique de sorption des ions $UO_2^{2+}$ .....	141
II.4.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	141
II.4.4.2. Modèle du pseudo-second ordre.....	142
II.4.4.3. Modèle de Morris-Weber.....	143
II.4.5. Etude de la diffusion des ions $UO_2^{2+}$ .....	143
II.4.5.1. Cas d'une diffusion à travers le film liquide (diffusion externe).....	144
II.4.5.2. Cas d'une diffusion intraparticulaire (diffusion interne).....	144
II.4.5.3. Cas d'une diffusion par réaction chimique.....	145
II.4.6. Effet de la concentration initiale en $UO_2^{2+}$ .....	146
II.4.7. Isothermes d'adsorption des ions $UO_2^{2+}$ .....	146
II.4.7.1. Isotherme de Langmuir.....	147
II.4.7.2. Isotherme de Freundlich.....	147
II.4.7.3. Isotherme de Sips.....	148
II.4.8. Effet de la force ionique.....	149
II.4.9. Effet de la température.....	150
II.4.9.1. Effet de la température sur l'efficacité d'extraction.....	150
II.4.9.2. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	151
II.4.10. Régénération de la résine A-IRA-93.....	152

#### **II.5. Extraction de l'uranyle par la résine Lewatit TP 214 modifiée**

II.5.1. Introduction.....	154
II.5.2. Effet du pH initial de la solution.....	154
II.5.3. Effet du temps de contact.....	155
II.5.4. Modélisation de la cinétique de sorption des ions $UO_2^{2+}$ .....	156
II.5.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	157

II.5.4.2. Modèle du pseudo-second ordre.....	158
II.5.4.3. Modèle de Morris-Weber.....	159
II.5.5. Etude de la diffusion des ions $\text{UO}_2^{2+}$ .....	159
II.5.5.1. Cas d'une diffusion à travers le film liquide (diffusion externe) .....	160
II.5.5.2. Cas d'une diffusion intraparticulaire (diffusion interne) .....	160
II.5.5.3. Cas d'une diffusion par réaction chimique.....	161
II.5.6. Effet de la concentration initiale en $\text{UO}_2^{2+}$ .....	161
II.5.7. Isothermes d'adsorption des ions $\text{UO}_2^{2+}$ .....	162
II.5.7.1. Isotherme de Langmuir.....	163
II.5.7.2. Isotherme de Freundlich.....	163
II.5.7.3. Isotherme de Sips.....	164
II.5.8. Effet de la force ionique.....	165
II.5.9. Effet de la température.....	166
II.5.9.1. Effet de la température sur l'efficacité d'extraction.....	166
II.5.9.2. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	167
II.5.10. Régénération de la résine mL-TP 214.....	168
II.6. Etude Comparative.....	169
Références.....	171
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>173</b>

**Annexes****Résumés**

**Symboles & Abréviations**

**Abs** : Absorbance  
**[A]<sub>L</sub>** : Concentration du soluté A dans la phase liquide  
**[A]<sub>s</sub>** : Concentration du soluté A dans la phase solide.  
**A-IRA-93** : Amberlite IRA 93  
**Az(III)** : Arsenazo (III)  
**BA** : Bentonite-Aliquat 336  
**BM** : Bentonite magnétique  
**BS** : Bentonite sodique  
**C** : Concentration de la solution étudiée  
**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale de métal dans la phase aqueuse  
**C<sub>e</sub>** : Concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre  
**D** : Coefficient de distribution (ou de partage)  
**F** : Nombre unidimensionnel (qt/qe)  
**I<sub>0</sub>** : Intensité de lumière incidente  
**I** : Intensité de lumière transmise  
**IR** : Infrarouge  
**q<sub>e</sub>** : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant  
**K<sub>1</sub>** : Constante de vitesse à l'équation du pseudo premier ordre  
**K<sub>2</sub>** : Constante de vitesse à l'équation pseudo seconde ordre  
**K<sub>3</sub>** : Constante de vitesse de diffusion dans les pores  
**K<sub>d</sub>** : Constante d'équilibre  
**K<sub>F</sub> et n** : Constantes de Freundlich  
**K<sub>L</sub>** : Constante d'équilibre de Langmuir  
**K<sub>s</sub>** : Constante d'équilibre de Sips  
**L** : Trajet optique (épaisseur de la cuve)  
**L-TP 214** : Lewatit TP 214  
**M** : Masse molaire  
**m** : Masse de chaque extractant  
**mA-IRA-93** : Amberlite IRA 93 modifiée  
**mL-TP 214** : Lewatit TP 214 modifiée  
**q<sub>e</sub>** : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant  
**q<sub>m</sub>** : Quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant  
**q<sub>t</sub>** : Quantité de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant à l'instant t  
**R** : Constante des gaz parfaits  
**t** : Temps  
**T** : Température  
**tpm** : Tour par minutes  
**UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>** : Ion uranyle  
**UV** : Ultraviolet  
**V<sub>sol</sub>** : Volume de la solution aqueuse (mL)  
**Vis** : Visible  
**X** : Niveau de facteur  
**Y** : Réponse  
**ε** : Coefficient d'extinction molaire  
**Ø** : Vitesse d'agitation  
**λ** : Longueur d'onde d'adsorption  
**ΔG** : Variation d'enthalpie libre standard  
**ΔH** : Variation d'enthalpie standard  
**ΔS** : Variation d'entropie standard

## Liste des figures

- Figure I.1 :** Représentation de la structure de l'espèce uranyle hydrolysée  $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$
- Figure II.1 :** Schéma d'une électrolyse simple
- Figure II.2 :** Principales interactions entre un analyte et un support solide
- Figure II.3 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux
- Figure II.4 :** Etapes de transfert de masse lors d'une adsorption de soluté sur un solide
- Figure II.5 :** Classification des isothermes selon Brunauer et coll
- Figure II.6 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll.
- Figure II.7 :** Domaine de variation d'un facteur compris entre un niveau bas et un niveau haut
- Figure II.8 :** L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse
- Figure II.9 :** Emplacement des points expérimentaux dans un domaine expérimental
- Figure III.1 :** Schéma d'un solide poreux
- Figure III.2 :** Section schématisée d'une silice poreuse greffée
- Figure III.3 :** Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique
- Figure III.4 :** Réaction d'échange ionique
- Figure III.5 :** Représentation schématique des étapes cinétiques de l'échange de l'ion A initialement dans la résine par l'ion B de la solution après son passage à travers la couche limite d'épaisseur  $\delta$
- Figure III.6 :** Formation d'un squelette polystyrénique
- Figure III.7 :** Représentation schématique de la formation des billes de résines
- Figure III.8 :** Synthèse des REI cationiques fortement acides à groupement fonctionnel  $SO_3H$
- Figure III.9 :** Préparation du polystyrène chlorométhylé à partir de polystyrène réticulé
- Figure III.10 :** Représentation schématique d'une bille de résines échangeuses d'anions constituée d'un copolymère de styrène et de divinylbenzène
- Figure III.11 :** Structure de la Lewatit TP 214
- Figure III.12 :** Structure de l'Amberlite IRA 93
- Figure III.13 :** Structure multi-échelle de la montmorillonite
- Figure III.14 :** Les différents types d'espaces poreux
- Figure III.15 :** Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques
- Figure III.16 :** Structure cristallographique de l'hématite

**Figure III.17 :** *Structure cristallographique de la magnétite*

**Figure III.18 :** *Schéma de ferrofluide magnétique*

**Figure III.19 :** *Particules sous champ magnétique*

**Figure III.20 :** *Auto-organisation des particules magnétiques sous un champ magnétique*

**Figure III.21 :** *Domaine de stabilité d'un ferrofluide ionique non fonctionnalisé en fonction de pH*

**Figure 1 :** *Schéma représentatif de la modification de la Lewatit TP 214*

**Figure 2 :** *Schéma représentatif de la modification de l'Amberlite IRA-93*

**Figure 3 :** *Structure de l'Arsenazo (III)*

**Figure 4 :** *Procédé d'extraction des ions uranyle par les extractants utilisés*

**Figure 5 :** *Spectres d'adsorptions de l'Arsenazo (III) et du complexe  $UO_2^{2+}$ -Arsenazo (III)*

**Figure 1:** *Images MEB de l'A-IRA-93 (A, B) et la mA-IRA-93 (C, D)*

**Figure 2:** *Diffractogrammes des rayons X des résines A-IRA-93 et mA-IRA-93*

**Figure 3:** *Isothermes d'adsorption-désorption des résines : A-IRA-93 (A), mA-IRA-93 (B)*

**Figure 4:** *Images MEB de la Lewatit TP-214 (A, B) et la mL-TP-214 (C, D)*

**Figure 5:** *Diffractogrammes des rayons X des résines L-TP-214 et mL-TP-214*

**Figure 6:** *Isothermes d'adsorption-désorption des résines : L-TP-214 (A), mL-TP-214 (B)*

**Figure 7:** *Spectre FTIR des bentonites BS (A), BM (B) et BA (C)*

**Figure 8:** *Images MEB de la BM (A) et de la BS (B)*

**Figure 9:** *Diffractogrammes des rayons X des bentonites : BS(A), BM(B), BA(C)*

**Figure 10:** *Isothermes d'adsorption-désorption des bentonite : BS (A), BM (B) et BA (C)*

**Figure 11:** *Evolution de l'absorbance des solutions de  $UO_2^{2+}$  en fonction de leurs concentrations*

**Figure 12 :** *Effet du pH de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par l'A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $m=0,03$  g,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$*

**Figure 13 :** *Distribution des complexes formés en phase aqueuse à différents pH, donnée par MEDUSA*

**Figure 14 :** *Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par l'A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$*

**Figure 15 :** *Application du modèle de pseudo-premier ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$*

**Figure 16 :** *Application du modèle de pseudo-second ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$*



**Figure 17** : Application du modèle de Morris Weber à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 18** : Application du modèle de diffusion externe à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $m=0,030$ g,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 19** : Application du modèle de diffusion intraparticulaire à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $m=0,030$ g,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 20** : Application du modèle de diffusion par réaction chimique à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $m=0,030$ g,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 21** : Effet de la concentration initiale de  $UO_2^{2+}$  sur la capacité d'extraction de la résine A-IRA-93,  $m=0,030$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm

**Figure 22** : Application du modèle de Langmuir à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $m=0,030$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 23** : Application du modèle de Freundlich à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $m=0,030$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=60$  min,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 24** : Application du modèle de Sips à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $m=0,030$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 25** : Effet de l'ajout du sel  $CH_3COONa$  sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,030$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=60$  min,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 26** : Effet de l'ajout du sel  $NaCl$  sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,030$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=60$  min,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 27** : Effet de la température sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,030$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn

**Figure 28** : Evolution de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  lors de l'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,030$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn

**Figure 29** : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion de  $UO_2^{2+}$  à partir de la résine A-IRA-93 chargée en métal,  $[Acide]=3$  mol/L,  $m_{résine\ chargée\ en\ métal}=0,030$ g,  $V_{Eluant}=4$  mL,  $t_{élution}=120$  mn,  $\Phi=250$  tpm

**Figure 30** : Effet du pH de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $m=0,02$  g,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 31** : Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 32** : Application du modèle de pseudo-premier ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 33** : Application du modèle de pseudo-second ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 34** : Application du modèle de Morris Weber à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 35** : Application du modèle de diffusion externe à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $m=0,020$ g,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 36** : Application du modèle de diffusion intraparticulaire à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $m=0,020$ g,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 37** : Application du modèle de diffusion par réaction chimique à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $m=0,020$ g,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 38** : Effet de la concentration initiale de  $UO_2^{2+}$  sur la capacité d'extraction de la résine mA-IRA-93,  $m=0,020$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=30$  mn,  $\Phi=250$  tpm

**Figure 39** : Application du modèle de Langmuir à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $m=0,02$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=30$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 40** : Application du modèle de Freundlich à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $m=0,02$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=30$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 41** : Application du modèle de Sips à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $m=0,02$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=30$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 42** : Effet de l'ajout du sel  $CH_3COONa$  sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,020$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=30$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 43** : Effet de l'ajout du sel  $NaCl$  sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,020$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=30$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 44** : Effet de la température sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,020$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=30$  mn

**Figure 45 :** Evolution de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  lors de l'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,020$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=30$  mn

**Figure 46 :** Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion de  $UO_2^{2+}$  à partir de la résine mA-IRA-93 chargée en métal,  $[Acide]=3$  mol/L,  $m$  résine chargée en métal=0,020 g,  $V_{Eluant}=4$  mL,  $t_{élution}=120$  mn,  $\Phi=250$  tpm

**Figure 47 :** Effet du pH de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la Lewatit TP 214,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $m=0,100$  g,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 48 :** Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la Lewatit TP 214,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 49 :** Application du modèle de pseudo-premier ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP 214,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 50 :** Application du modèle de pseudo-second ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP 214,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 51 :** Application du modèle de Morris-Weber à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP 214,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 52 :** Application du modèle de diffusion externe à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $m=0,100$ g,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 53 :** Application du modèle de diffusion intraparticulaire à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $m=0,100$ g,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 54 :** Application du modèle de diffusion par réaction chimique à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $m=0,100$ g,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 55 :** Effet de la concentration initiale de  $UO_2^{2+}$  sur la capacité d'extraction de la résine Lewatit TP-214,  $m=0,100$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm

**Figure 56 :** Application du modèle de Langmuir à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $m=0,100$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 57** : Application du modèle de Freundlich à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $m=0,100g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\emptyset=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 58** : Application du modèle de Sips à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $m=0,100g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\emptyset=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 59** : Effet de l'ajout du sel  $CH_3COONa$  sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $m=0,100g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\emptyset=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 60** : Effet de l'ajout du sel  $NaCl$  sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $m=0,100g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\emptyset=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 61** : Effet de la température sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $m=0,100g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$

**Figure 62** : Evolution de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  lors de l'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP 214,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $m=0,100g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$

**Figure 63** : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion de  $UO_2^{2+}$  à partir de la résine Lewatit TP214 chargée en métal,  $[Acide]=3 mol/L$ ,  $m_{résine chargée en métal}=0,100g$ ,  $V_{Eluant}=4 mL$ ,  $t_{élution}=120 mn$ ,  $\emptyset=250 tpm$

**Figure 64** : Effet du pH de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $m=0,015g$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\emptyset=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 65** : Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\emptyset=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 66** : Application du modèle de pseudo-premier ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\emptyset=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 67** : Application du modèle de pseudo-second ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\emptyset=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 68** : Application du modèle de Morris-Weber à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\emptyset=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 69** : Application du modèle de diffusion externe à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $m=0,015g$ ,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\emptyset=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 70** : Application du modèle de diffusion intraparticulaire à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $m=0,015g$ ,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\emptyset=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 71 :** Application du modèle de diffusion par réaction chimique à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $m=0,015g$ ,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 72 :** Effet de la concentration initiale de  $UO_2^{2+}$  sur la capacité d'extraction de la résine mL-TP-214,  $m=0,015g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\Phi=250 tpm$

**Figure 73 :** Application du modèle de Langmuir à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $m=0,015g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 74 :** Application du modèle de Freundlich à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $m=0,015g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 75 :** Application du modèle de Sips à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $m=0,015g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 76 :** Effet de l'ajout du sel  $CH_3COONa$  sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $m=0,015g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 77 :** Effet de l'ajout du sel  $NaCl$  sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $m=0,015g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$

**Figure 78 :** Effet de la température sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $m=0,015g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$

**Figure 79 :** Evolution de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  lors de l'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $m=0,015g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$

**Figure 80 :** Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion de  $UO_2^{2+}$  à partir de la résine mL-TP-214 chargée en métal,  $[Acide]=3 mol/L$ ,  $m_{résine chargée en métal}=0,015g$ ,  $V_{Eluant}=4 mL$ ,  $t_{élution}=120 mn$ ,  $\Phi=250 tpm$

## Liste des tableaux

**Tableau I.1** : Récapitulation des principaux travaux réalisés sur l'extraction L-S de l'uranium (VI)

**Tableau II.1** : Avantages et inconvénients d'électrolyse simple

**Tableau II.2** : Types d'isothermes en fonction du paramètre  $R_L$

**Tableau III.1** : Caractéristiques des groupes fonctionnels

**Tableau III.2** : Caractéristiques essentielles des deux résines utilisées, Lewatit TP 214 et Amberlite IRA 93

**Tableau 1** : Paramètres texturaux et structuraux des résines A-IRA 93 mA-IRA 93

**Tableau 2** : Paramètres texturaux et structuraux des résines Lewatit TP 214 et mL-TP-214

**Tableau 3** : Angles de diffraction et distances inter réticulaires des phases argileuses des bentonites étudiées

**Tableau 4** : Composition chimique des bentonites étudiées

**Tableau 5** : Paramètres texturaux et structuraux des bentonites BS, BM et BA

**Tableau 6** : Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93

**Tableau 7** : Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93

**Tableau 8** : Paramètres cinétiques du modèle de Morris-Weber appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93

**Tableau 9** : Paramètres cinétiques de la diffusion des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93

**Tableau 10** : Paramètres calculés des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Sips

**Tableau 11** : Paramètres thermodynamiques de l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  sur l'A-IRA-93

**Tableau 12** : Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93

**Tableau 13** : Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93

**Tableau 14** : Paramètres cinétiques du modèle de Morris-Weber appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93

**Tableau 15** : Paramètres cinétiques de la diffusion des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93

**Tableau 16** : Paramètres calculés des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Sips

**Tableau 17** : Paramètres thermodynamiques de l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  sur la mA-IRA-93

**Tableau 18** : Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214

**Tableau 19** : Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214

**Tableau 20** : Paramètres cinétiques du modèle de Morris-Weber appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214

**Tableau 21** : Paramètres cinétiques de la diffusion des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214

**Tableau 22** : Paramètres calculés des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Sips

**Tableau 23** : Paramètres thermodynamiques de l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  sur la Lewatit TP 214

**Tableau 24** : Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214

**Tableau 25** : Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214

**Tableau 26** : Paramètres cinétiques du modèle de Morris-Weber appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214

**Tableau 27** : Paramètres cinétiques de la diffusion des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214

**Tableau 28** : Paramètres calculés des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Sips

**Tableau 29** : Paramètres thermodynamiques de l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  sur la mL-TP-214

**Tableau 30** : Etude comparative des résultats trouvés lors de l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  par les quatre résines

# **INTRODUCTION GENERALE**

---



## **Introduction Générale**

Les problèmes liés à la pollution sont aujourd'hui la préoccupation majeure de toute la planète et particulièrement les pays en pleine expansion industrielle.

Objet d'études aux facettes multiples, la pollution impacte les milieux naturels et les organisations humaines. Elle peut ainsi être étudiée du point de vue du chimiste, du sociologue, du biologiste, du physicien, de l'aménageur, du politicien, du juriste... Aussi exacte soit-elle, chacune de ces approches est parcellaire, et ce n'est qu'en les conjuguant que les problématiques de pollutions pourront être efficacement abordées.

Avec l'explosion attendue de la démographie mondiale, la production d'électricité à bas coût va devenir un des enjeux majeurs pour les années à venir. La technologie nucléaire peut relever ce défi à condition que le prix de la matière première utilisée, l'uranium, reste abordable [1]. Pour cela, il est nécessaire de diversifier la production de ce métal en exploitant, en plus des gisements existants, de nouvelles ressources, une tendance très favorable aux promoteurs de projets et aux sociétés minières. En conséquence, ces activités vont être à l'origine de pollutions par un contaminant capable d'induire des risques pour le fonctionnement des écosystèmes et la santé de l'homme [2,3].

Cette situation alarmante doit pousser les spécialistes (chercheurs, ingénieurs, techniciens...), de près ou de loin, à trouver des méthodes de dépollution ou de proposer des procédés industriels moins polluants afin de préserver nos ressources en eau et assurer une continuité de la vie à toutes les espèces existantes sur terre et aussi préserver la faune et la flore. De nos jours, dans la plupart des pays développés, la majeure partie des eaux usées et des effluents industriels est traitée afin de protéger la qualité du milieu récepteur. Du fait d'une utilisation de plus en plus intensive des ressources en eau (croissance démographique et développement de l'activité), le recyclage des eaux usées apparaît dès à présent comme une nécessité.

L'extraction en phase solide (EPS) est une technique alternative très performante en matière de préconcentration des métaux à faible teneur à partir de solutions aqueuses [4-7], car elle présente : un grand facteur d'enrichissement, un meilleur rendement, voir même une extraction totale, une cinétique de séparation rapide, un faible coût, un processus réversible et une utilisation faible de solvants organiques. Dans l'extraction en phase solide, le choix de l'agent chélatant est une étape déterminante pour une extraction fiable et reproductible.

Durant la dernière décennie, l'application de supports organiques et inorganiques en tant qu'agents extractants ont montré un fort potentiel de préconcentration et par ailleurs ont fait l'objet de plusieurs recherches [8,10].

L'objectif de ce travail porte sur l'extraction en phase solide de l'uranyle en milieu acétate, par des résines commerciales (Amberlite IRA 93 et Lewatit TP 214) et leurs formes fonctionnalisées par l'acide phosphoreux (mA-IRA-93 et ML-TP-214), suivie par une modélisation de l'extraction de l'uranyle par des bentonites (bentonite sodique, bentonite magnétique, bentonite-Aliquat-336), en utilisant un plan factoriel fractionnaire. Le but recherché était de déterminer et d'optimiser les principaux paramètres d'extraction. La détermination et l'amélioration de ces paramètres se feront par la variation du pH, temps de contact, concentration initiale en métal et de la force ionique. Nous nous sommes par ailleurs intéressés à l'étude de l'effet de la température sur l'extraction liquide-solide de ce métal, et ceci afin de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre d'extraction.

Le travail réalisé est représenté dans ce manuscrit en cinq grandes parties :

- ❖ La première partie est consacrée à la description de l'uranium,
- ❖ La deuxième partie est dédiée à l'extraction liquide-solide et l'adsorption,
- ❖ Dans la troisième partie, les agents extractants utilisés sont présentés,
- ❖ La quatrième partie évoque l'ensemble des expériences réalisées pour mener à bien ce travail de recherche,
- ❖ Dans la cinquième partie, nous exposons les résultats expérimentaux de la caractérisation, de l'extraction et de l'optimisation ainsi que leurs interprétations,
- ❖ La thèse se terminera par une conclusion, dans laquelle est présenté l'essentiel des résultats obtenus ainsi que les perspectives.

## **Références**

- [1] I Pioro, Nuclear power as basis for future electricity production in the world : Generation III and IV reactors, *Current Research in Nuclear Reactor Technology in Brazil and Worldwide* (2013).
- [2] A. Asic, A. Kurtovic-Kozarica, L. Besic, L. Mehinovic, A. Hasic, M. Kozaric, M. Hukic, D. Marjanovic, *Environmental Research*, 156, (2017), 665-673.
- [3] N. Gao, Z. Huang, H. Liu, J. Hou, X. Liu, *Chemosphere*, 237 (2019) 124548.
- [4] M. Monier, N.H. Elsayed, *Journal of Colloid and interface Science*, 423, (2014), 113-122.
- [5] N. Ferrah, O. Abderrahim, MA. Didi, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 289, (2011), 721-730.
- [6] A.C Sather, O.B. Berryman, J. Rebek, *Chemical Science*, 4 (2013), 3601-3605.
- [7] J.T.M. Amphlett, M.D. Ogden, R., I. Foster, N. Syna, K. Soldenhoff, C. A. Sharrad, *Chemical Engineering Journal*, 334, (2018), 1361-1370.
- [8] C. Banarjee, N. Dudwadkar, S.C. Tripathi, P.M. Gandhi, V. Grover, C. P. Kaushik, A. K. Tyagi, *Journal of Hazardous Materials*, 280 (2014), 63-70.
- [9] F.N. Serenjah, P. Hashemi, H. Naeimi, E. Zakerzadeh, A.R. Ghiasvand, *Microchimica, Acta*, 183, (2016), 2449-2455.
- [10] A. Gladysz-Plaska, M. Majdan, B. Tarasiuk, D. Sternik, E. Grabias, *Journal of Hazardous Materials*, 354 (2018), 133-144.

## **PARTIE THEORIQUE**

---

## **I.1. Introduction**

L'uranium a été mis en évidence par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth à partir de l'analyse d'un morceau de roche qui était de la pechblende, un minerai d'uranium qui contient principalement de l' $U_3O_8$ . Klaproth parvint en la chauffant à en extraire un corps gris métallique. Il proposa le nom d'«urane» ou « uranite » au composé qu'il venait d'identifier, en référence à la découverte de la planète Uranus faite par William Herschel.

Le chimiste français Eugène-Melchior Péligot établit que l'urane était composé de deux atomes d'oxygène et d'un métal qu'il isola et nomma uranium puis entra dans la nomenclature de la chimie.

En 1896, le physicien français Antoine Henri Becquerel découvre la radioactivité naturelle par accident alors qu'il faisait des études de fluorescence sur des sels d'uranium. Cette découverte peut être considérée comme le point de départ de l'industrie des minerais radioactifs. A partir de la découverte du radium par Pierre et Marie Curie en 1898, l'uranium est considéré durant 40 ans comme un sous-produit de l'extraction du radium.

Depuis 1939, l'uranium est devenu un élément important avec le développement de ses applications, militaires tout d'abord, puis civiles, après la seconde guerre mondiale, avec la production de l'énergie électrique.

## **I.2. Principales propriétés de l'uranium**

De symbole U, l'uranium est le dernier élément naturel du tableau périodique de Mendeleïev. Il fait partie de la famille des actinides. Chaque atome d'uranium possède 92 protons et entre 135 et 148 neutrons. A l'état pur, l'uranium solide est un métal radioactif gris à blanc (voir argenté), qui rappelle la couleur du nickel. Il est malléable et ductile de densité de 18,7 et dont le point de fusion est de 1130°C. De plus, l'uranium est l'atome le plus lourd (qui contient le plus de nucléons) présent naturellement sur la Terre.

L'uranium a 26 isotopes, tous radioactifs, dont trois seulement sont présents à l'état naturel :  $^{238}U$ ,  $^{235}U$  et  $^{234}U$ . Ces trois isotopes forment ce que l'on appelle l'uranium naturel.

### **I.2.1. L'uranium naturel**

Le minerai d'uranium qui est exploité sur Terre possède une teneur en uranium pouvant varier de 0,1 % à 20 %. L'uranium est dit naturel quand il est constitué de trois isotopes dans

leur proportion d'origine (identique pour tous les minerais d'uranium) ; l' $U^{238}$  accompagné de l' $U^{235}$  et l' $U^{234}$ .

### ***1.2.1.1. L'uranium dans l'environnement***

L'uranium naturel est présent dans pratiquement tous les milieux naturels : roches et eaux. Il est plus abondant dans la nature que l'or ou l'argent. Il est également présent dans l'écorce terrestre, notamment dans les terrains granitiques et sédimentaires [1]. La concentration d'uranium dans ces roches est d'environ 2,7 g/tonne (soit 2,7 ppm). Cependant, la concentration du minerai varie beaucoup selon les roches, de 0,1 ppm dans les carbonates à 350 ppm dans les phosphates.

L'eau de mer contient environ 3,3 mg d'uranium par mètre cube, soit 4,5 milliards de tonnes d'uranium dissous dans les océans.

L'uranium présent dans l'environnement peut de plus avoir une origine humaine [2], par exemple, l'utilisation en agriculture d'importantes quantités de phosphates naturels qui peuvent contenir de fortes concentrations en uranium. Ceux-ci sont utilisés pour la fertilisation des terres cultivables et pour l'élaboration des compléments alimentaires pour le bétail et ils enrichissent donc les sols agricoles en uranium. Les activités minières et industrielles peuvent également être à l'origine des rejets de déchets dans l'environnement. Les teneurs dans les sols, eaux et végétaux de ces sites sont plus importantes que les teneurs naturelles. L'uranium se complexe avec les autres composants de l'environnement pour donner des espèces plus ou moins solubles et donc plus ou moins mobiles.

### ***1.2.1.2. Abondance et répartition***

Il existe au total 26 isotopes naturels et artificiels de l'uranium. Cependant, trois isotopes naturels possèdent des périodes suffisamment longues pour être encore actuellement détectables dans l'environnement terrestre :  $U^{234}$ ,  $U^{235}$  et  $U^{238}$ .

L'isotope 238 représente (99,2739 à 99,2752 % d'abondance naturelle), l'uranium 235 (0,7198 - 0,7202 %) et l'uranium 234 (0,0050 - 0,0059 %), dont la masse molaire moyenne est de 238,03 g.mol<sup>-1</sup>. Les 3 principaux isotopes de l'uranium se désintègrent essentiellement suivant des émissions de rayonnement  $\alpha$  [3].

### ***1.2.1.3. Les isotopes de l'uranium naturel***

L'uranium naturel est composé de trois isotopes : l'uranium 235, l'uranium 238 et l'uranium 234.

L'uranium 235 est le seul nucléide naturel qui soit fissile, ou fissionnable : il est donc susceptible de subir la fission nucléaire.

Au contraire de l'uranium 235, l'uranium 238, lorsqu'il capture un neutron, ne fissionne pas (sauf neutrons rapides). Il devient de l'uranium 239 instable, qui par désintégration  $\beta^-$ , va se transformer en neptunium 239. Or ce dernier est lui aussi radioactif  $\beta^-$ , et va alors donner naissance à un nouveau noyau, le plutonium 239. Ce radio-isotope est fissile, comme l'uranium 235. L'uranium 238 est un isotope fertile, qui peut conduire à des produits fissiles.

L'uranium 234 n'est lui ni fissile, ni fertile, et provient de la décomposition radioactive de l'uranium 238 [1].

#### ***1.2.1.4. Mines d'uranium***

En fonction de leur géomorphologie et de leur accessibilité, les gisements uranifères peuvent être exploités de manière conventionnelle ; c'est à dire en mine à ciel ouvert (MCO) et/ou en travaux souterrains (TMS), ou via une lixiviation in situ (injection d'une solution acide dans le sol permettant la dissolution du minerai dont les produits sont ensuite récoltés par pompage). Dans les méthodes d'extraction conventionnelles, le minerai extrait est broyé aux abords de la mine par concassage puis il est concentré lors de diverses opérations chimiques [3] :

- Attaque chimique (oxydation, lixiviation) ;
- Extraction du métal (échange d'ions, extraction par solvant) ;
- Extraction de l'uranium (précipitation puis lavage, séchage et emballage).

Le résultat est une pâte jaune nommée « yellowcake » dont la teneur en uranium est de 750 kg/tonne [1].

#### ***1.2.1.5. Propriétés chimiques***

En raison de sa forte électropositivité et donc son affinité pour l'oxygène, l'uranium s'enflamme spontanément dans l'air à température élevée, voire à température ambiante lorsqu'il se trouve sous forme de microparticules. Il est pyrophorique.

L'uranium a quatre valences possibles (+III à +VI), les valences IV et VI étant les plus répandues dans les minerais. Les conditions de passage de la valence IV à la valence VI dépendent du potentiel d'oxydoréduction du milieu.

Ainsi dans la nature, l'élément uranium se retrouve toujours combiné à d'autres éléments, tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, le carbone sous forme d'oxydes, de nitrates, de sulfates ou

de carbonates. On le trouve, par exemple, combiné à l'oxygène dans l'uraninite et la pechblende, deux des principaux minerais d'uranium, constitués d'oxyde uraneux ( $\text{UO}_2$ ).

Enfin, les ions uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  se dissolvent très bien dans la plupart des acides, comme dans l'acide nitrique ou l'acide acétique, en donnant des sels d'uranyle tel que l'acétate d'uranyle  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . L'équation de la dissolution de l'ion uranyle en sel d'uranyle dans l'acide acétique est la suivante :



### I.3. Structure électronique et diagramme des orbitales moléculaires de $\text{UO}_2^{2+}$

Une description détaillée de la répartition des électrons dans les orbitales de liaison uranium-oxygène est nécessaire pour comprendre les propriétés de coordination de l'ion uranyle. Les configurations électroniques à l'état fondamental de l'oxygène ( $Z = 8$ ) et de l'uranium ( $Z = 92$ ) s'écrivent  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$  et  $[\text{Rn}] (5f)^3(6d)^1(7s)^2$ , où  $[\text{Rn}]$  représente la configuration électronique du radon (86). Au degré d'oxydation +VI, la configuration électronique de l'uranium ( $\text{U}^{+6}$ ) devient  $[\text{Rn}] (5f)^0(6d)^0(7s)^0$ , tandis que la configuration électronique de chaque ligand oxygéné ( $\text{O}^{2-}$ ) est  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ . D'un point de vue purement ionique, les orbitales atomiques de valence  $\text{U}(5f)$  et  $\text{U}(6d)$  de  $\text{U}^{+6}$  sont vides et ne peuvent donc pas participer à la liaison chimique U-O. Cependant, les calculs de chimie quantique entrepris dans le cadre de recherches sur la théorie des orbitales moléculaires de  $\text{UO}_2^{2+}$  [4-9] montrent que l'orbitale atomique  $\text{U}(5f)$  contribue à la formation de l'orbitale de liaison HOMO (orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie) de  $\text{UO}_2^{2+}$ . Si les auteurs s'accordent pour attribuer aux orbitales atomiques 5f de l'uranium un rôle prédominant dans la formation de la liaison U-O, ils sont en revanche partagés sur la participation des orbitales atomiques 6p de l'uranium à cette liaison. La description des orbitales moléculaires de valence de  $\text{UO}_2^{2+}$  a donc donné lieu à de nombreux débats. C'est ainsi que Meinrath [10] a publié une synthèse des études réalisées dans ce domaine dont les points principaux sont reportés ci-dessous :

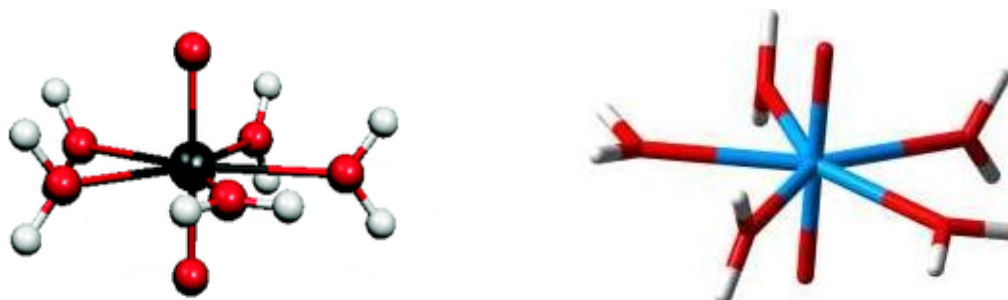
- Il a été établi sur la description des orbitales moléculaires de valence de l'ion uranyle que l'orbitale HOMO de l'ion uranyle était de symétrie  $\sigma$ ,
- Que l'orbitale LUMO de l'ion uranyle est de symétrie  $\varphi$  ; elle est formée à partir d'une orbitale atomique  $\text{U}(5f)$  vide,
- Et que même si l'ordre énergétique et le caractère des orbitales moléculaires plus stables en énergie que l'HOMO varient suivant les calculs, il existe un consensus : l'orbitale atomique de cœur  $\text{U}(6p)$  se combine avec les orbitales atomiques  $\text{O}(2s)$  et  $\text{O}(2p)$  des



ligands oxygénés pour former la liaison U-O. Ce résultat, issu de la théorie, a été confirmé par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) : le déplacement chimique du signal associé aux électrons 6p de l'uranium de plusieurs minéraux uranyles a été relié à la longueur de la liaison U-O dans ces composés et a été interprété sur la base du recouvrement U (6p) - O (2s).

#### I.4. Données structurales des espèces uranyle aqueuses

En solution aqueuse, l'ion uranyle est hydraté. Il est entouré de cinq molécules d'eau et se présente sous la forme  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (Figure I.1).



**Figure I.1 :** Représentation de la structure de l'espèce uranyle hydrolysée  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

Les déprotonations successives de ces molécules d'eau donnent naissance à différents produits d'hydrolyse (l'ion uranyle se comporte comme un acide faible). A ce jour, de nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation de la structure des espèces uranyle aqueuses hydrolysées [11-15]. Ces travaux s'intéressent plus particulièrement à l'étude des complexes  $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$  (**I**) et  $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$  (**II**). Ces espèces possèdent des environnements de coordination différents autour du cation  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Les paramètres structuraux communs à ces deux espèces sont :

- Le nombre de coordination de chaque ion uranyle est égal à 5, le nombre de ligands hydroxocoordinés au cation  $\text{UO}_2^{2+}$  est égal à 2 et 3 pour les complexes **I** et **II**, respectivement. Le nombre de ligands aquo étant défini de façon à compléter l'environnement de coordination de chaque cation, et la coordination des ligands dans le plan équatorial de la molécule.
- Cependant, les complexes **I** et **II** possèdent des caractéristiques structurales qui leur sont propres. Ainsi, dans le trimère (**II**), les trois cations uranyle forment un triangle équilatéral, les atomes d'uranium étant séparés de 3,86 Å. Ils sont reliés entre eux par

des ponts oxygène, la distance U-O entre les atomes d'uranium et les atomes d'oxygène qui forment le pont est égale à 2,23 Å. Les atomes d'oxygène qui forment les ligands aquo sont en revanche situés à une distance moyenne de 2,40 Å de l'atome d'uranium central. Dans le dimère (**I**), les atomes d'uranium sont distants de 3,94 Å.

## I.5. Revue bibliographique sur l'extraction de l'uranium

En raison du rôle majeur que joue l'uranium dans le programme d'énergie atomique à l'échelle mondiale en tant que combustible nucléaire, sa séparation et sa récupération sont d'une grande importance dans les étapes de sa production. Un intérêt croissant est observé quant aux diverses méthodes de sa séparation de divers rejets provenant de différentes étapes du Cycle de Combustible Nucléaire. De nombreux travaux réalisés (Tableau I.1) montrent que la technique d'extraction Liquide-Solide continue à être d'actualité par ses performances.

**Tableau I.1** : Récapitulation des principaux travaux réalisés sur l'extraction L-S de l'uranium (VI).

Type d'extractant	Quantité	[U(VI)] <sub>0</sub> x 10 <sup>4</sup> , mol/L	Capacité d'extraction, mg/g	Ref.
Lewatit TP 260	0,06	0,3	58,33	[16]
PVA fonctionnalisé avec l'acide vinylphosphonique (PVA-VPA)	0,30	2,5	32,10	[17]
Acide Polyéthylèneimine-phenylphosphonamidique	0,100	10	39,66	[18]
Nanoparticules magnétiques de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,100	0,1	12,33	[19]
Résine Merrifield fonctionnalisée avec des polyamines (humide)	2mL	1 g/L	269,50	[20]

**Références**

- [1] A. Akash, B. Sivaprakash, V.C. Vadivel Raja, N. Rajamohan, G. Muthusamy, *Environmental Pollution*, 302 (2022), 119068.
- [2] K.V. Ragnarsdottir, L. Charlet. *Mineralogical Society of Great Britain and Ireland*, 9 (2000): 333-377.
- [3] A. Cuvier, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France (2015).
- [4] P.F. Walch, D.E. Ellis. *The journal of chemical physics*, 65 (1976) 2387.
- [5] K. Tatsumi, R. Hoffmann. *Inorganic chemistry*, 19 (1980) 2656-2658.
- [6] M. Boring, J.H. Wood. *The journal of chemical physics*, 71 (1979) 392.
- [7] P. Pyykkö, L. Laaksonen. *Journal of physical chemistry*, 88 (1984) 4892-4895.
- [8] J.H. Wood, M. Boring, S.B. Woodruff. *The journal of chemical physics*, 74 (1981) 5225.
- [9] R.E. Connick, Z. Z. Hugus Jr. *Journal of the american and chemical society*, 74 (1952) 6012-6015.
- [10] G. Meinrath, Technische Universität-Bergakademie, Freiberg 1, Allemagne (1998).
- [11] H. Moll, T. Reich, Z. Szabó. *Radiochimica acta*, 88 (2000) 411.
- [12] V. Vallet, U. Wahlgren, B. Schimmelpfennig, Z. Szabo', I. Grenthe, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001), 11999-12008.
- [13] Y. Zhang, J.K. Clegg, K. Lu, G.R. Lumpkin, T.T. Tran, I. Aharonovich, N. Scales, F. Li, *Chemistry Select.*, 1(1), (2016) 7-12.
- [14] E. Grabias, M. Majdan, *J. Rad. Nuc. Chem.*, 313(2) (2017) 455-465.
- [15] C. A. Lee, A. V. Veelen, K. Morris, J. Fred, W. Mosselmans, R. A. Wogelius, N. A. Burton, *Minerals*, 11 (2021) 1241.
- [16] A. Kadous, M.A. Didi, D. Villemin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 288 (2011) 553-561.
- [17] F. Chi, X. Wang, J. Xiong, S. Hu, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 296 (2013) 1331-1340.
- [18] O. Abderrahim, M.A. Didi, D. Villemin. *J Radioanal Nucl Chem* (2009) 279:237-244.
- [19] S. Sadeghi, H. Azhdari, H. Arabi, A. Zeraatkar Moghaddam. *J. of Hazardous Materials* 215-216 (2016) 208-216.
- [20] T.M. James Amphlett, M. D. Ogden, R. I. Foster, N. Syna, K. Soldenhoff, C. Sharrada, *Chemical Engineering Journal*. 334 (2018) 1361-1370.

## **II.1. Introduction**

L'eau est un constituant biologique important, elle est essentielle pour tous les organismes vivants. Compte tenu de son caractère vital, de son importance dans l'économie et de son inégale répartition sur Terre, l'eau est une ressource naturelle dont la gestion est l'objet de forts enjeux géopolitiques. Cependant, elle peut être porteuse de maladies infectieuses dues à des bactéries ou des virus, et peut aussi être le réceptacle de divers polluants organiques et inorganiques d'où la nécessité de la protéger et de la traiter avant tout usage domestique. Sur ce présent chapitre, sera menée une revue sur les différentes techniques les plus fréquemment utilisées même à l'échelle industrielle pour le traitement des rejets liquides. Elles sont décrites et discutées en insistant particulièrement sur l'extraction liquide-solide qui a fait l'objet de ce travail.

## **II.2. Différentes méthodes de purification**

### **II.2.1. La précipitation chimique**

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction [1].

Dans le traitement des eaux usées, la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds. Ces derniers sont précipités généralement sous formes d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'aux pH de solubilité minimum [2]. Les particules formées par cette réaction sont retirées de la solution par décantation et/ou filtration.

En pratique, l'efficacité d'un procédé de précipitation chimique dépend de plusieurs facteurs tels que :

- ❖ Le coût du réactif, sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés.
- ❖ La toxicité du réactif dont un excès se trouvera inévitablement dans les eaux, dans ce cas les sulfures sont défavorisés.
- ❖ La présence d'autres constituants qui peuvent inhiber la réaction de précipitation.
- ❖ Le pH intervient dans la plupart de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux [3].

### II.2.2. La fixation biologique

C'est le procédé le plus utilisé pour restaurer la qualité de l'eau en la débarrassant de ses principales impuretés. Elle consiste à mettre la matière organique contenue dans les eaux usées au contact d'une masse de microorganismes. Cette dernière est composée essentiellement de bactéries et de protozoaires qui vont se nourrir de la matière organique et la dégrader. Elle reproduit dans des réacteurs spécifiques, un phénomène qui se serait déroulé naturellement dans les rivières. Ce traitement est indispensable, mais insuffisant car :

- ❖ En dessous de 5 °C, l'activité bactérienne est stoppée,
- ❖ Les bactéries éliminent difficilement les phosphates, les éléments toxiques et les polluants non biodégradables [4].

### II.2.3. La flottation

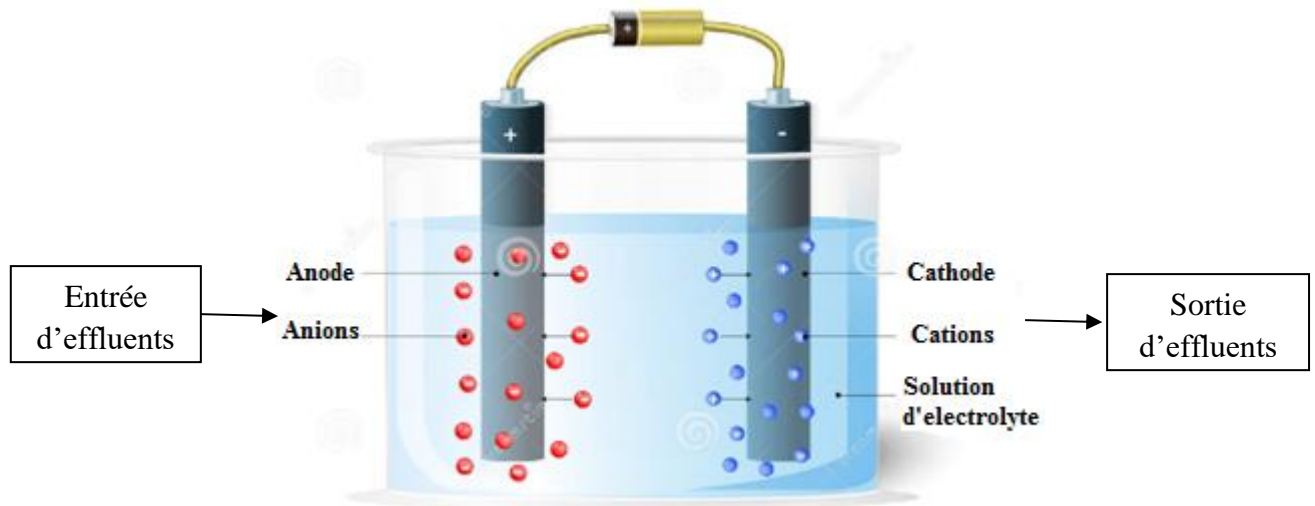
La flottation fait appel à la différence de masse volumique de solides ou de globules liquides et celle du liquide dans lequel ils sont en suspension. Ce procédé de séparation solide - liquide ou liquide - liquide ne s'applique qu'à des particules dont la masse volumique réelle (flottation naturelle) ou apparente (flottation provoquée) est inférieure à celle du liquide qui les contient.

La "flottation provoquée" exploite l'aptitude qu'ont certaines particules solides ou liquides à adhérer à la surface des bulles de gaz (l'air le plus souvent) pour former des ensembles particules – gaz moins denses que le liquide dont elles constituent la phase dispersée.

La résultante des forces (pesanteur, poussée d'Archimède, force de résistance) conduit à un déplacement ascendant des ensembles particule-gaz qui se concentrent à la surface libre du liquide d'où ils sont éliminés [1].

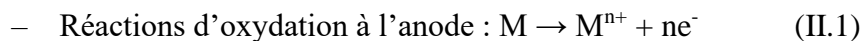
### II.2.4. L'électrolyse

L'électrolyse permet de réaliser des oxydations et des réductions, par conséquent elle modifie la nature des espèces dissoutes (changement du degré d'oxydation en chimie minérale ou de fonction en chimie organique). Le principe de séparation consiste à éliminer une espèce dissoute (ou plusieurs) sous forme d'un solide déposé sur (ou dans) une électrode. La qualité de ce dernier (le dépôt) et son adhérence sont influencées par les conditions opératoires et le milieu [1]. La cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode et une cathode (Figure II.1).



**Figure II.1 :** Schéma d'une électrolyse simple.

La réaction d'électrolyse est mise en œuvre par l'intermédiaire des réactions d'oxydoréduction suivantes :



Pour les opérations de placage électrolytique, l'objet à plaquer est utilisé comme cathode qui attire les ions métalliques de la solution (électrolyte) dans laquelle il est plongé. L'utilisation de l'électrolyse en tant que procédé propre de valorisation est assez courante. Elle permet la réduction ou l'oxydation d'espèces chimiques. Pour cela, un courant passe à travers la cathode et l'anode insoluble. La cathode, souvent composée d'acier inoxydable ou de fibre de carbone, est recouverte du métal (contenu initialement dans l'électrolyte) qui se dépose par réduction.

A l'anode, on observe la destruction des ions par oxydation. Parmi les domaines d'utilisation :

- ❖ La destruction des cyanures par oxydation en cyanates moins toxiques. L'oxydation peut se faire soit directement, soit indirectement par l'intermédiaire d'un composé capable de réagir sur l'effluent.
- ❖ La réduction de chrome hexavalent en chrome trivalent par l'intermédiaire des ions ferriques en milieu acide...etc.

Les différents avantages et inconvénients de la technique sont regroupés dans le tableau suivant [1].

Tableau II.1 : Avantages et inconvénients d'électrolyse simple [1]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>– Extraction des métaux dissous ;</li> <li>– Coût d'exploitation faible ;</li> <li>– Peu consommatrice d'énergie ;</li> <li>– Permet de réduire la quantité de réactifs de précipitation de la solution physico-chimique ;</li> <li>– Permet de réduire le volume des boues formées.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Le flux hors métal n'est pas changé (présence de sels) ;</li> <li>– Surveillance nécessaire de la concentration du bain ;</li> <li>– Remplacement périodique des cathodes ;</li> <li>– La concentration en métaux doit être supérieure à 0,1 g/L.</li> </ul>

### II.2.5. Les procédés membranaires

Les procédés de séparation membranaire sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution, ou pour séparer des particules ou des microorganismes en suspension dans un liquide. Pour ce faire, des membranes (barrières minces) de perméabilité sélective sont utilisées, qui sous l'effet d'une force laissent passer sélectivement des substances entre les deux milieux qu'elles séparent [5]. Cette force peut être un gradient de concentration, de pression, ou de potentiel électrique. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retenta alors que celle qui traverse cette dernière est appelée perméat [6]. Les critères de sélection d'un procédé dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celles des membranes (dimension, forme, nature chimique, état physique, charge électrique...) et des conditions hydrodynamiques d'opération [5]. Actuellement, un nombre important de membranes sont utilisées et classées suivant leur domaine d'utilisation, leur structure, leur mode de fabrication, leur mode de fonctionnement ou leur nature chimique.

### II.2.6. L'extraction

L'extraction est utilisée pour extraire sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange initial, sur la base de ces propriétés chimiques et/ou physiques. Le moyen d'extraction doit être pas ou peu miscible avec les composants principaux du mélange initial, alors que le composé à extraire doit posséder plus d'affinité avec le moyen d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange initial. L'opération d'extraction se déroule en deux étapes [7] :

- ❖ Une première étape de transfert du composé à extraire entre le mélange initial et le moyen d'extraction;
- ❖ Une deuxième étape de séparation du moyen d'extraction du mélange principal.

## **II.3. L'extraction liquide-solide**

### **II.3.1. Introduction**

L'extraction liquide-solide ou Extraction Phase Solide EPS (Solid Phase Extraction), est une technique en génie chimique et est apparue comme une alternative à l'extraction liquide-liquide, en remplaçant le solvant organique par un support solide non polluant et facilement régénérable. Ceci a poussé les chercheurs à développer des matériaux organiques et inorganiques tels que les résines, les zéolites, les silices et les argiles. La capacité d'extraction de ces solides est accrue par l'incorporation d'un ligand organique dans la matrice solide [8].

La technique d'extraction liquide-solide a été reconnue comme étant un outil efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide, les caractéristiques de sélectivités d'extractants imprégnés dans une phase organique, et la simplicité des équipements [9].

Les caractéristiques sélectives de l'extractant imprégné dans la phase solide présentent plusieurs avantages par rapport à l'extraction liquide-liquide dont :

- ❖ Rapidité de l'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectue par simple filtration),
- ❖ Plus de sélectivité par le large choix des phases solides (résines) et d'extractants,
- ❖ Plus économique (faible consommation de solvants),
- ❖ Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat.

### **II.3.2. Principe**

L'extraction liquide-solide est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métalliques libres ou complexés d'une phase liquide vers une phase solide. Son principe repose sur la distribution des composés à extraire entre une phase liquide riche en analyte, et une phase solide (adsorbant, agent chélatant ou résines échangeuses d'ions...).

Cette distribution est gouvernée par des mécanismes de rétention basés sur les différences d'interactions moléculaires entre l'analyte, le site actif du support solide, et la phase liquide [10].



Un soluté (A) se partage entre deux phases liquide et solide, jusqu'à l'établissement d'équilibre [11] :



$[A]_L$  et  $[A]_S$  représentent les concentrations du soluté A dans la phase liquide et solide respectivement. Le coefficient de distribution (partage) D est défini par la relation :

$$D = [A]_S / [A]_L \quad (\text{II.4})$$

### II.3.3. Historique

Par sa mise en œuvre décrite précédemment, il apparaît clairement que l'extraction sur phase solide est bien fondée sur un processus chromatographique, le support solide jouant le rôle de phase stationnaire et le solvant de l'échantillon puis l'éluant jouant successivement le rôle de phase mobile.

Les trois chercheurs, Reginald Adams, Thomas Good et Michael Telepchak, sont les premiers à faire évoluer l'EPS dès 1974. Ils ont découvert par hasard des applications à cette méthode, suite à des erreurs de manipulations sur des colonnes analytiques C18 destinées au départ à la chromatographie en phase liquide [12]. La première publication dans ce domaine est apparue en 1978 ; elle concernait les colonnes SepPak [13]. En 1980, des colonnes échangeuses d'ions étaient utilisées pour l'extraction. En 1986, la première colonne à phase co-polymérique était introduite sur le marché par Telepchak, suivie par d'autres développements [14].

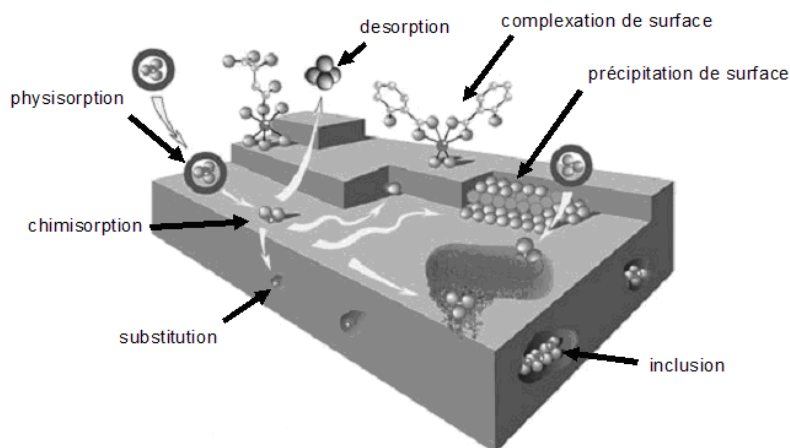
### II.3.4. Choix de la phase solide

Le choix de la phase est régi par les critères suivants [15] :

- ❖ La phase solide doit être insoluble dans l'eau,
- ❖ Possibilité d'être imprégnée par des extractants organiques,
- ❖ Grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire,
- ❖ Simplicité du procédé de recyclage.

### II.3.5. Mécanismes de l'extraction liquide-solide

La figure II.2 illustre les principales interactions entre l'analyte et le solide qui déterminent les performances d'une extraction en phase solide [16]. Les processus physico-chimiques à l'interface liquide/solide, qui peuvent permettre le piégeage des ions métalliques, sont les suivants :



**Figure II.2 :** Principales interactions entre un analyte et un support solide.

### II.3.5.1. Séparation par adsorption

Elle résulte de la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de la matière de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide.

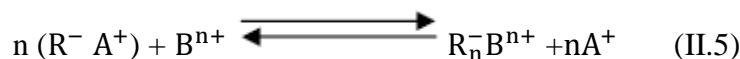
Les phases dites adsorbantes sont des supports dont la surface est active par nature (silice, alumine, charbon, polymères poreux) et les solutés y sont retenus essentiellement par adsorption. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques.

On appelle désorption le processus inverse de l'adsorption, par lequel les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [15].

### II.3.5.2. Séparation par échange ionique

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par ce solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés.

Les réactions d'échange d'ions sont réversibles, sélectives et sont régies par la loi des équilibres chimiques, c'est à dire qu'elles se déroulent jusqu'à ce que les concentrations des divers ions atteignent certaines proportions précises [17].



Où  $R^-$  : Radical anionique faisant partie de l'extractant échangeur d'ions.

$A^+$  : Ions fixés sur l'extractant.

$B^{n+}$  : Ion en solution (soluté).

L'échange ionique a un avantage dans le traitement des effluents du fait de la production d'un minimum de déchets contaminés. Cependant, bien qu'il soit intensivement employé dans l'adoucissement de l'eau, l'élimination du nitrate et le traitement des eaux de chaudière, les problèmes dus à la sélectivité d'échange de cation/anion ont limité son utilisation dans plusieurs autres domaines. Les interactions ioniques ou électrostatiques ont lieu entre le soluté chargé de la phase aqueuse et la phase solide portant une charge opposée. Deux cas d'échanges peuvent se présenter, cationique (entre charges positives) et anionique (entre charges négatives). Ces interactions sont fortement dépendantes du pH, et sont généralement sujettes à des cinétiques relativement longues.

### ***II.3.5.3. Séparation par partage***

Cette séparation est basée sur l'utilisation des phases greffées obtenues par synthèse. Sur un noyau tel que la silice, le polystyrène, les polyméthanes ou la cellulose, généralement inertes vis-à-vis des solutés à séparer, des groupements actifs sont greffés. La séparation n'est plus fondée sur une adsorption mais sur un partage des solutés entre la phase greffée et la phase mobile [18].

Elle dépend donc des différences d'interactions des solutés avec les motifs organiques greffés. Les phases greffées peuvent être polaires ou apolaires. Le mécanisme de partage est réversible et le mécanisme principal de rétention des corps organiques est dû aux interactions de type Van Der Waals [15].

### ***II.3.5.4. Séparation par complexation***

Les interactions complexantes ou interactions métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives (liaison de coordination). Elles sont fondées sur les réactions de formation de complexe entre un soluté à séparer (ion métallique) et des molécules portant les sites sièges de la complexation appelées généralement ligand, fixées sur le support solide. Ce dernier doit comporter des groupements fonctionnels (agents phosphorés, hydroxydes, amines, ...) capables de former des liaisons de coordination avec l'ion métallique. Ces groupements vont conférer au support sa sélectivité [15].

### ***II.3.5.5. Séparation par chélation***

On entend par chélation, l'interaction électrostatique entre plusieurs groupements fonctionnels et un cation formant des composés neutres appelés « chélates ». Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme un échangeur de cation et un solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part, et un atome donneur de

doublets électroniques d'autre part. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique, ce qui neutralise ses charges. Le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordinations. La formation du complexe crée ainsi un cycle qui sera d'autant plus stable qu'il comporte cinq à six liaisons. C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff. [19]. Différents agents chélatants immobilisés sur une variété de matrices solides ont été utilisés avec succès pour la pré-concentration, la séparation et la quantification des ions métalliques en traces.

Après cette courte bibliographie sur les techniques d'extraction va suivre une description sur la méthode choisie dans cette thèse qui est l'**Adsorption**.

### II.3.6. Adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physicochimiques de l'adsorbât [20]. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre, relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux [21].

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales [22] :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution, donc désorption.

#### II.3.6.1. Les types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu ;

##### II.3.6.1.a. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20

kcal/mole. L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et de l'adsorbat ; ces interactions sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées [21,23].

#### **II.3.6.1.b. Adsorption chimique (ou chimisorption)**

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface (l'adsorbant) et les molécules de l'adsorbat. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption et les molécules sont directement liées au solide. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol [21,23].

#### **II.3.6.2. Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique**

Expérimentalement, il est souvent possible de distinguer entre les deux types d'adsorption ; mais dans certains cas, il est nécessaire d'examiner plusieurs critères simultanément pour pouvoir conclure [22].

##### **a) Nature des forces**

- La physisorption est causée par des forces d'interaction moléculaire, qui ont pour origine les attractions se manifestant entre les dipôles instantanés et induits, lors du rapprochement des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide. Pour cette raison l'adsorption physique est appelée adsorption de Van der Waals.
- La chimisorption implique un réarrangement d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide qui interagissent avec pour conséquence la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électrons.

##### **b) La chaleur d'adsorption**

La chaleur dégagée lors de l'adsorption est probablement le plus important de ces critères.

- En physisorption la chaleur libérée par mole de gaz adsorbée est généralement comprise entre 2 et 6 kcals, mais des valeurs allant jusqu'à 10 kcals peuvent être trouvées.
- En chimisorption, elle est rarement inférieure à 20 kcal/mole. Elle est de quelques dizaines de kcal/mole. Cependant des valeurs inférieures comparables aux chaleurs

d'adsorption physique peuvent être rencontrées. Ceci étant dû au concept d'adsorption endothermique.

**a) La vitesse du processus d'adsorption et de désorption**

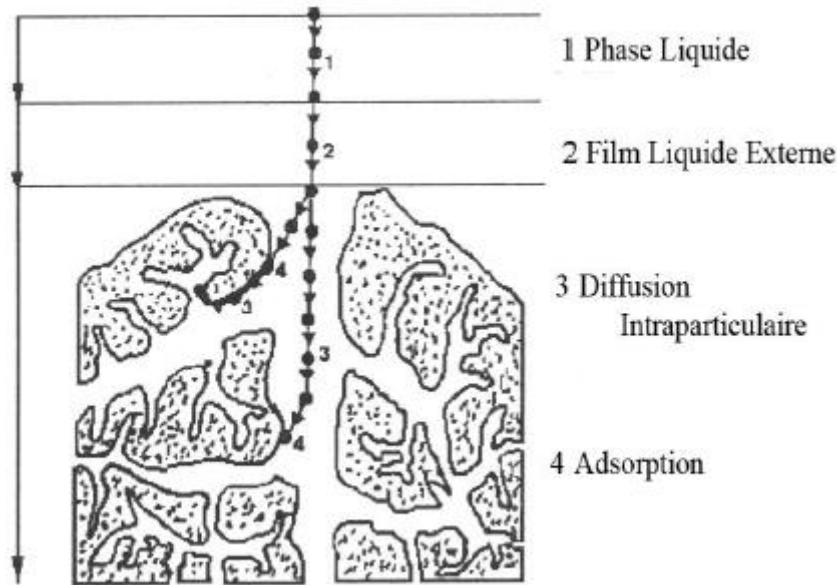
- L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation.
- La chimisorption par contre, comme beaucoup de processus chimiques, requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus.

**b) La réversibilité**

- L'adsorption physique est complètement réversible avec les cycles d'adsorption et de désorption se produisant alternativement sans changement de la nature de l'adsorbat.
- La chimisorption peut être réversible ou pas, un changement chimique de l'adsorbat durant la désorption est une preuve de la non réversibilité du phénomène de chimisorption. L'exemple d'adsorption chimique de l'oxygène sur du charbon peut être cité où la désorption se produit en libérant par chauffage à température élevée, l'oxygène sous forme de CO ou de CO<sub>2</sub>.

***II.3.6.3. Mécanisme d'adsorption***

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.3 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [23].



**Figure II.3 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Avant son adsorption, le soluté passe par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

#### II.3.6.4. Les facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté manifestent une tendance à l'adsorption à la surface du solide.

Il y a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. La quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [24] :

##### a) Influence de la température

Des études ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée, mais généralement elle augmente lorsqu'on augmente la température [25].

**b) Nature de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, mais si les dimensions des pores sont inférieures aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

**c) Nature de l'adsorbât**

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. L'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

**d) Orientation des molécules**

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide [24].

**II.3.7. Avantages de l'extraction liquide-solide**

L'extraction liquide-solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques en solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages des procédés d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide, les caractéristiques sélectives de l'extractant imprégné dans une phase organique et la simplicité des équipements. Elle présente par rapport à l'extraction liquide-liquide plusieurs avantages notables tels que [26] :

- Technique moins polluante car elle permet de limiter les pertes en polluants et en solvants et demande moins de transvasement (surtout lorsqu'ils sont très volatils),
- Rapidité de l'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectue par simple filtration),
- Plus de sélectivité en raison d'un grand nombre de phases solides et différents mécanismes de rétention,
- Optimisation de l'extraction par la possibilité de faire varier ou ajuster la phase solide,
- Plus économique (faible consommation de solvant),
- Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat,
- Possibilité d'automatiser,
- Haute uniformité dans le traitement des échantillons.



### II.3.8. Applications de l'extraction liquide-solide

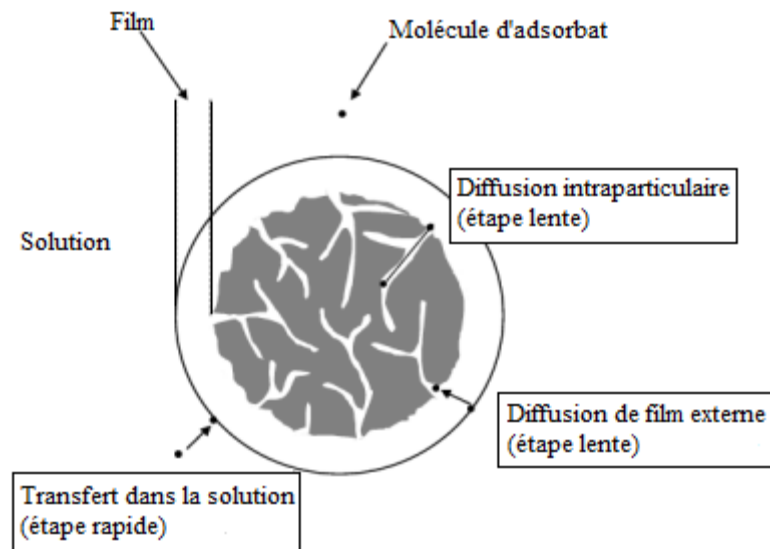
Aujourd'hui l'extraction en phase solide (EPS) est de loin la méthode la plus utilisée pour le traitement des échantillons liquides avant analyse. C'est un domaine très actif des sciences séparatives et de nombreuses compagnies actuellement produisent et développent de nouveaux formats et phases d'extraction [27]. Dans le domaine analytique, l'extraction liquide-solide est une méthode préliminaire très utile pour la préparation des échantillons selon les besoins suivants [15] :

- Enrichissement de l'analyte : généralement, les composés ciblés sont en trop faible quantité pour être détectés ou quantifiés, par conséquent une étape de pré-concentration est nécessaire afin de dépasser les limites de détections des techniques d'analyses.
- Elimination des espèces indésirables : la présence des espèces interférentes peut perturber l'analyse. L'extraction en phase solide permet d'éliminer l'excès de contaminants.
- Conservation des échantillons : la plupart des méthodes de dosage se font en solution où l'environnement chimique de l'analyte est perturbé. La SPE permet de conserver l'analyte en solution, dans son milieu d'origine ou dans une nouvelle matrice (éluant).

## II.4. Cinétique de sorption

### II.4.1. Introduction

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat fixé sur le solide et l'adsorbat restant en phase liquide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'ensemble de la littérature sur le sujet considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), comprend cinétiquement trois étapes importantes (Figure II.4), si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité [28]:



**Figure II.4 :** *Etapes de transfert de masse lors d'une adsorption de soluté sur un solide.*

- La diffusion à travers le film liquide entourant les particules solides d'adsorbant, appelée « diffusion externe »,
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire »,
- La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ».

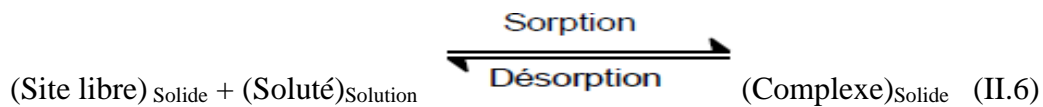
Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions à travers le film externe et intra-particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption [29]. La désorption, quand elle a lieu significativement ( $K_L$  faible,  $n > 1$ ), présente les mêmes étapes dans l'ordre inverse.

#### II.4.2. Modélisation des cinétiques de sorption

De nombreux modèles cinétiques sont disponibles dans la littérature pour décrire la cinétique de fixation des solutés sur divers supports solides. Certains d'entre eux se montrent particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur adéquation avec l'expérience. Ces modèles sont utilisés non seulement pour approcher les mécanismes mais aussi pour quantifier les valeurs des vitesses de fixation ainsi que les capacités d'adsorption des supports solides [30].

#### II.4.3. Processus global de sorption

Le processus de sorption d'un soluté en phase solide est une réaction superficielle qui peut être globalement schématisée par :



Au temps $t=0$	$q_e$	$C_0$	$0$
Au temps $t>0$	$q_t$	$C_t$	
Au temps $t=t_e$	$q_e$	$C_e$	

Globalement, l'expression cinétique de cette réaction de sorption doit s'appuyer, comme pour tout équilibre chimique, sur la combinaison des expressions d'une réaction spontanée d'adsorption proprement dite (constante de vitesse  $k_{\text{ads}}$ ) et de sa réaction inverse de désorption ( $k_{\text{dés}}$ ), les deux constantes de vitesse étant reliées par la constante d'équilibre  $K_d$  selon l'équation suivante [28] :

$$K_d = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{dés}}} \quad (\text{II.7})$$

#### II.4.3.1. Modèle du pseudo-premier ordre

Il s'agit du modèle de Lagergren qui est basé sur la quantité de soluté fixée à la surface du support solide. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité  $q_t$  d'ion métallique fixée en surface à tout instant  $t$  ainsi que de la quantité  $q_e$  fixée à l'équilibre [31]. La loi de vitesse s'écrit comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{II.8})$$

Où  $K_1$  est la constante de vitesse ( $\text{temps}^{-1}$ )

L'intégration de l'équation (II.8) à la condition initiale ( $q_t=0$  quand  $t=0$ ) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \cdot t \quad (\text{II.9})$$

#### II.4.3.2. Modèle du pseudo-second ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, Ho et McKay [32] ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre deux. Ce modèle développé a permis de bien décrire la fixation de nombreux ions métalliques sur des supports solides. En faisant l'hypothèse que l'énergie de sorption pour chaque ion métallique est constante et indépendante

du taux de recouvrement des sites et qu'il n'y a aucune interaction entre les ions fixés, Ho et McKay ont proposé l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.10})$$

Avec  $K_2$  : la constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (II.10) et avec la condition initiale  $q_t = 0$  à  $t = 0$  conduit à la relation suivante :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (\text{II.11})$$

Après séparation des variables et réarrangement, une forme linéarisée de l'équation précédente est obtenue :

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{1}{q_e} \cdot t\right) + \left[\frac{1}{K_2 \cdot (q_e^2)}\right] \quad (\text{II.12})$$

En reportant expérimentalement  $t/q_t$  en fonction du temps  $t$ , une droite peut être obtenue dont la pente représente l'inverse de la capacité de fixation métallique à l'équilibre, et l'ordonnée à l'origine, l'inverse de la vitesse initiale de fixation (car à  $t = 0$ , la vitesse de sorption correspond à :  $v_0 = K_2 q_e^2$ ).

#### II.4.3.3. Modèle de Morris Weber

L'équation de Weber et Morris [33] permet la détermination de la vitesse de diffusion dans les pores en utilisant l'équation suivante :

$$q_t = K_3 \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{II.13})$$

$K_3$  : Constante de vitesse de diffusion dans les pores ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ),

$C$  : Ordonné à l'origine ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Si  $q_t = f(t^{1/2})$  est une droite, la pente de cette droite sera égale à  $K_3$ .

#### II.4.4. Modèles de diffusion

Les mécanismes diffusionnels ont fait l'objet d'un travail considérable en termes de modélisation. Deux types majeurs de diffusion existent, simultanément ou non, la diffusion dans la solution, au travers de la couche externe (diffusion externe) et la diffusion au sein du solide via les pores qui existent dans la structure de d'adsorbant (diffusion intraparticulaire).

Ces différents modèles découlent de l'application de la loi de Fick, en postulant que les mécanismes ne font pas intervenir de réaction chimique et que la diffusion s'établit sur un seul axe [34].

#### II.4.4.1. Cinétiques d'adsorption contrôlées par la diffusion externe

L'expression cinétique suivante ou toute autre expression similaire, est très souvent citée et utilisée pour modéliser la diffusion externe pour tout transfert de soluté d'une phase liquide vers une autre phase, notamment solide [35] :

$$-\frac{dC_t}{dt} = K \left(\frac{a}{V}\right) (C_t - C_e) \quad (\text{II.14})$$

Avec : a : aire de l'interface liquide/solide,  
V : volume de la solution.

La forme intégrée est :

$$\ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} = K \left(\frac{a}{V}\right) \cdot t = K' t \quad (\text{II.15})$$

Un simple tracé de  $\ln \frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)}$  en fonction du temps de réaction devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble du processus. Cette étape est rarement déterminante, notamment quand le mélange de la solution est bien agité.

#### II.4.4.2. Cinétiques d'adsorption contrôlées par la diffusion intra-particulaire

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire, s'appuient généralement sur les travaux de Weber et Morris portant sur l'adsorption des composés aromatiques simples par le charbon actif. Ces travaux montrent que la capacité d'extraction ( $q_t$ ) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ( $t^{1/2}$ ), dont la pente est assimilée à une constante de vitesse ( $K_{id}$ ) [36]. L'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par :

$$q_t = K_{id} \times t^{1/2} \quad (\text{II.16})$$

Avec :  $K_{id}$  : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

## II.5. Equilibre de sorption

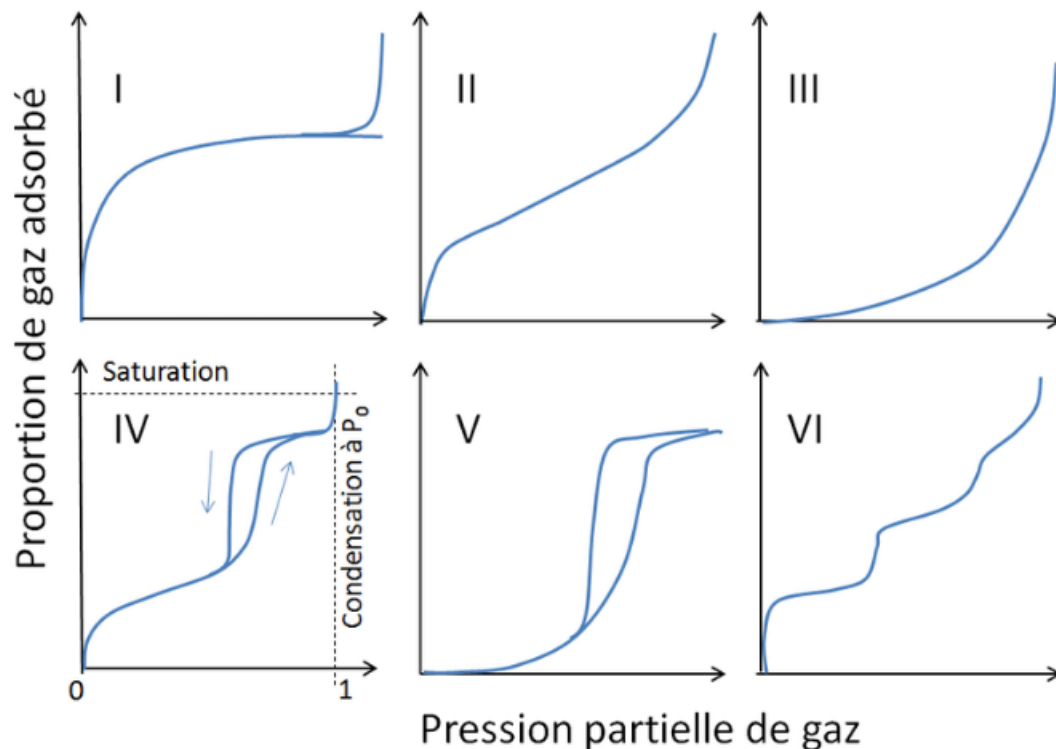
Les capacités des adsorbants à adsorber les différents composants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés

d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

## II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

### II.5.1.1. Classification selon Brunauer et coll.

Brunauer *et coll.*, ont classé ces isothermes en six types selon leur allure [21]:



**Figure II.5 :** Classification des isothermes selon Brunauer et coll .

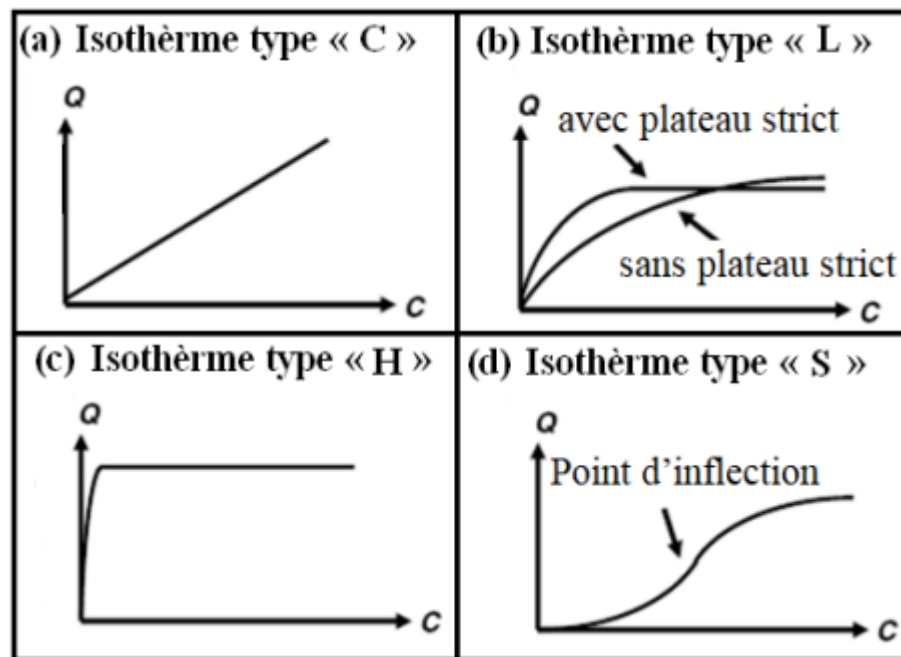
Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant :

- **Les isothermes de type I**, sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli.
- **Les isothermes de type II**, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

- **Les isothermes de type III**, reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes.
- **Les isothermes de type IV**, c'est le résultat de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.
- **Les isothermes de type V**, reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats.
- **Les isothermes de type VI**, présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

### II.5.1.2. Classification selon Giles et coll.

Giles *et coll.*, ont classé les isothermes d'adsorption en quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition) [22, 23, 37].



**Figure II.6 :** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll.

- **Classe S** : Les isothermes de cette classe sont présentes, à faible concentration, et sont rencontrées lorsque les molécules du soluté se fixent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement et quand l'adsorption de solvant est appréciable. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant est en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Les molécules dans ce cas sont tassées verticalement.
- **Classe L** : Les isothermes de classe L se présentent à faible concentration. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont

faibles, lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt vers le plat.

- **Classe H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante aux faibles concentrations. Les courbes de types H s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté et lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Classe C** : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et l'adsorbant jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture d'adsorbant en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

## II.5.2. Modélisation des isothermes

L'équilibre entre les quantités des substances fixées et celles restantes en solution est représenté par des isothermes d'adsorption. Elles sont exprimées généralement sous forme de modèles mathématiques. Ceux qui sont les plus couramment utilisés pour représenter les isothermes expérimentales de sorption sont ceux à deux paramètres tels l'isotherme de Langmuir, de Freundlich, de Temkin, d'Elovich et de Dubinin-Radushkevich.

### II.5.2.1. Modèle de Langmuir

Développé à l'origine pour décrire les mécanismes d'adsorption des gaz sur des solides, l'isotherme de Langmuir [38], s'est progressivement étendue pour les systèmes diphasiques liquide-solide. Dans la théorie initiale, Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption et que l'adsorption est réversible. L'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant,
- Les sites d'adsorption sont homogènes avec une énergie d'adsorption constante quel que soit le taux de recouvrement,
- Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interactions entre elles.

Pour établir l'expression mathématique de l'isotherme, Langmuir admet qu'à chaque instant, il existe un équilibre dynamique entre les vitesses d'adsorption (ou de fixation) et de



désorption. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre de Langmuir définie ci-dessous :

$$K_L = \frac{q_e}{C_e \cdot (q_m - q_e)} \quad (\text{II.17})$$

Ou ;

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (\text{II.18})$$

Avec :

$K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir,

$\theta$  : taux de recouvrement,

$q_e$  et  $q_m$  : sont respectivement les capacités de rétention à l'équilibre et à la saturation.

Des développements de l'équation (II.18) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, deux d'entre elles sont les plus utilisées :

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{q_m} \right) + \left( \frac{1}{K_L \cdot C_e \cdot q_m} \right) \quad \ll \text{Langmuir I} \gg \quad (\text{II.19})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) + \left( \frac{C_e}{q_m} \right) \quad \ll \text{Langmuir II} \gg \quad (\text{II.20})$$

Quand  $q_e$  et  $q_m$  sont exprimées en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  et  $C_e$  en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , la constante  $K_L$  est exprimée en  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ .

Ces différentes constantes caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont accessibles par régression linéaire. Il est également possible de définir une concentration limite  $C_{0\text{lim}}$ , concentration initiale en métal à partir de laquelle l'isotherme d'adsorption atteint le palier d'équilibre. Certains auteurs définissent le rapport  $R_L$  (équation II.21) comme une grandeur sans unité, qui permet de qualifier le type d'isotherme (tableau 4) [34].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{II.21})$$

Tableau II.2 : Types d'isothermes en fonction du paramètre  $R_L$ .

$R_L$	Type d'adsorption
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 1$	Irréversible

### II.5.2.2. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich [39], traduit une variation des énergies d'adsorption avec une hétérogénéité des sites d'adsorption. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués.

L'équation mathématique de ce modèle est donnée comme suit :

$$K_F = \frac{q_e}{C_e^n} \quad (\text{II.22})$$

La forme la plus exploitée est le tracé en échelle logarithmique des variations de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  selon l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (\text{II.23})$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich, consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution  $K_d$  en fonction de  $q_e$ .

$$\log K_d = \left(\frac{1}{n}\right) \log K_F + \left[\frac{(n-1)}{n}\right] (\log q_e) \quad (\text{II.24})$$

Avec :  $k_F$  : une constante qui est liée à la capacité d'adsorption ( $\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n/\text{g}$ ),

$C_e$  : est souvent exprimé en  $\text{mg/L}$  et  $q_e$  : en  $\text{mg/g}$ .

La constante  $n$  (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de  $n$  ( $0,1 < n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées ( $n > 0,5$ ) révèlent une adsorption modérée ou faible. La constante  $n$  est très souvent remplacée par  $1/n$  ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si  $n$  (ou  $1/n$ ) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C [40].

**II.5.2.3. Modèle de Temkin**

Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement  $\theta$ . Cette décroissance linéaire peut s'exprimer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées.

Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface [41]. Le modèle est exprimé comme suit :

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \text{Ln}(K_T C_e) \quad (\text{II.25})$$

Avec : R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

T : température absolue (K)

$\Delta Q$  : variation de l'énergie d'adsorption (J.mol<sup>-1</sup>)

$K_T$  : constante de Temkin (L.mg<sup>-1</sup>)

En traçant  $\theta$  en fonction de  $\text{Ln } C_e$ , puis en introduisant une valeur de  $q_m$  (par exemple issue de l'application de Langmuir), on peut calculer la variation d'énergie d'adsorption  $\Delta Q$ .

**II.5.2.4. Modèle d'Elovich**

Le modèle d'Elovich est basé sur un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption en multicouches [42]. Le taux de recouvrement est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = K_E \cdot C_e \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{II.26})$$

Avec :  $K_E$  : constante d'Elovich (en L.mg<sup>-1</sup>)

Le développement de l'équation (II.26), conduit à la forme linéaire du tracé de l'isotherme d'Elovich :

$$\text{Ln}\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = -\left(\frac{q_e}{q_m}\right) + \text{Ln}(K_E \cdot q_m) \quad (\text{II.27})$$

**II.5.2.5. Modèle de Dubinin-Radushkevich**

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que

l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores [43]. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = \exp(-\beta \cdot \epsilon^2) \quad (\text{II.28})$$

Avec :  $q_{mDR}$ : capacité maximum d'adsorption dans les micropores,

$\beta$ : constante relié à l'énergie d'adsorption,

$\epsilon$ : potentiel de Polanyi ( $\epsilon = R.T \text{ Ln}(C_s/C_e)$ ).

L'équation de Dubinin-Radushkevich peut se linéariser sous la forme suivante :

$$\text{Ln}(q_e) = \text{Ln}(q_{mDR}) - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \cdot \left(\text{Ln}\left(\frac{C_s}{C_e}\right)^2\right) \quad (\text{II.29})$$

Le tracé de  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_s/C_e)^2$  permet d'atteindre  $q_{mDR}$  et E.

### II.5.2.6. Modèle de Sips

Le modèle de Sips pour de faibles concentrations est réduit au modèle de Freundlich. A de fortes concentrations, le modèle de Sips prédit la capacité d'adsorption en monocouche, qui est une spécificité de l'isotherme de Langmuir. Aussi, pour  $1/n = 1$ , l'équation de Sips est réduite au modèle de Langmuir. Le modèle de Sips est exprimé par l'équation suivante [44] :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{ms}K_S} \cdot \frac{1}{C_e^{1/n}} + \frac{1}{q_{ms}} \quad (\text{II.30})$$

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/L),

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

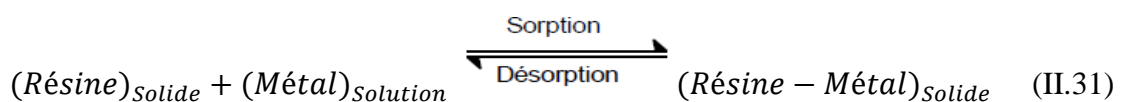
$q_{ms}$  : Capacité maximale d'adsorption (mg/g),

$1/n$  : Paramètre de l'équation de Sips,

$K_S$  : Constante d'équilibre d'adsorption (L/mg).

### II.5.3. Approche thermodynamique

La sorption d'un composé chimique (organique ou minéral) à la surface d'un solide (charbon actif, zéolithe, oxyde métallique, résidus divers, ...) est un équilibre entre le processus d'adsorption et le processus inverse de désorption, qui peut être schématisé par [28] :



La sorption peut donc être caractérisée par une constante d'équilibre standard (K) et par des constantes de vitesse de sorption ( $k_1$ ) et de désorption ( $k_{-1}$ ).

$$K = \frac{[\text{Résine-Métal}]_{\text{Solide}}}{[\text{Métal}]_{\text{Solution}}[\text{Résine}]_{\text{Solide}}} \quad (\text{II.32})$$

Comme toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) en cours d'une réaction est la différence entre l'enthalpie libre des produits ( $G_{\text{Complexe}}$ ) et la somme des enthalpies libres des réactifs ( $G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$ ), en prenant en considération les coefficients stœchiométriques.  $\Delta G$  est aussi exprimée en fonction de la constante d'équilibre par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R.T.LnK \quad (\text{II.33})$$

Avec :  $\Delta G^\circ$  : variation d'enthalpie libre standard,

$$R = 8,314 \text{ J.mol.K}^{-1}.$$

$\Delta G$  devient nulle quand l'équilibre est atteint [45], donc  $\Delta G^\circ$  peut être alors exprimée par l'expression suivante :

$$\Delta G^\circ = -R.T.LnK \quad (\text{II.34})$$

Si  $\Delta G^\circ < 0$ , ce qui implique  $K > 1$ , alors la réaction est spontanée.

A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$  est aussi la différence entre les énergies d'activation des réactions de sorption ( $E_1$ ) et de désorption ( $E_{-1}$ ) selon l'équation (II.33) suivante :

$$\Delta G^\circ = E_1 - E_{-1} \quad (\text{II.35})$$

L'énergie d'activation est elle-même reliée à la constante de vitesse ( $k$ ) de la réaction par la Loi d'Arrhenius (équation (II.36)).

$$k = A.e^{-E/RT} \quad (\text{II.36})$$

Avec A : coefficient de fréquence de collision.

D'un autre côté, on a :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.37})$$

Des deux équations (II.34) et (II.37), on peut déduire que :

$$LnK = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ)}{RT} = -\frac{1}{RT}\Delta H^\circ + \frac{1}{R}\Delta S^\circ \quad (\text{II.38})$$

Donc :

$$LnK = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{1}{R}\Delta S^\circ \quad (\text{II.39})$$

Où :  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont respectivement les variations dans l'enthalpie et l'entropie standards du processus.

La courbe qui exprime l'évolution de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$ , permettra de calculer  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ , à partir de sa pente et l'ordonnée à l'origine.

## II.6. Etude par plan d'expériences

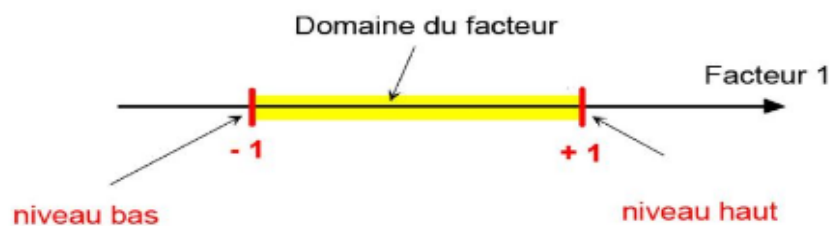
### II.6.1. Introduction

Les plans d'expériences sont des outils statistiques qui visent à mettre en évidence les relations qui existent entre une variable expliquée et des variables explicatives tout en réduisant le nombre d'essais à réaliser [46]. Ils permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [47]. Ces plans sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on cherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt,  $Y$ , et des variables,  $X_i$ . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$Y = f(X_i) \quad (\text{II.40})$$

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [48]. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur.

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme « variable » on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs. Un facteur peut être représenté schématiquement par un axe gradué et orienté (Figure II.7). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes, la borne inférieure (niveau bas) et la borne supérieure (niveau haut) [49].



**Figure II.7 :** *Domaine de variation d'un facteur compris entre un niveau bas et un niveau haut.*

## II.6.2. Méthodologie des plans d'expériences

Pour l'élaboration d'un plan d'expériences, on passe généralement par les quatre étapes suivantes [49] :

### II.6.2.1. La recherche des facteurs influents

Cette étape consiste à répondre à un ensemble de questions concernant l'influence des facteurs considérés sur le phénomène étudié. Parmi tous les facteurs susceptibles d'influer sur la réponse, lesquels ont une influence significative ? Que vaut cette influence ? Y'a-t-il des interactions entre ces facteurs ?

Une fois les facteurs influents sont bien déterminés et leur influence est quantifiée, on passe au second stade.

### II.6.2.2. Domaines expérimentaux des facteurs

Le choix adéquat des domaines de variation des paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle précis qui décrit parfaitement le processus étudié. Avant d'organiser les essais d'extraction qui nous permettront de répondre aux questions qui restent pendantes, il est impératif de définir le domaine d'étude de chacun des facteurs. Ces facteurs jugés susceptibles d'affecter l'opération d'extraction sont tous des facteurs continus ou quantitatifs, c'est à dire des facteurs dont on peut maîtriser le réglage, et qui peuvent adopter toutes les valeurs numériques réelles dans l'intervalle choisi.

### II.6.2.3. La modélisation

Dans cette phase, on cherche quelle est la forme de l'influence définie dans la première étape : linéaire, courbe... et quelle est l'équation mathématique régissant, avec une précision donnée, la variation du phénomène en fonction des facteurs influents. La modélisation d'une réponse se fait en choisissant des points expérimentaux dont le nombre est au moins égal à la somme des effets, des interactions et des effets quadratiques. Ainsi on définit une matrice de  $n$  lignes et  $k$  colonnes, où  $n$  est le nombre d'expériences et  $k$  est le nombre des effets. Cette matrice indique le nombre d'expériences à réaliser avec la façon de faire varier les facteurs et l'ordre dans lequel il faut réaliser les expériences.

### II.6.2.4. L'optimisation

Après la détermination de la forme graphique et analytique de notre réponse, il est primordial d'aller chercher les conditions expérimentales donnant le meilleur résultat.

### II.6.3. Notion de modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé [49]:

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 + \dots \quad (\text{II.41})$$

Où :

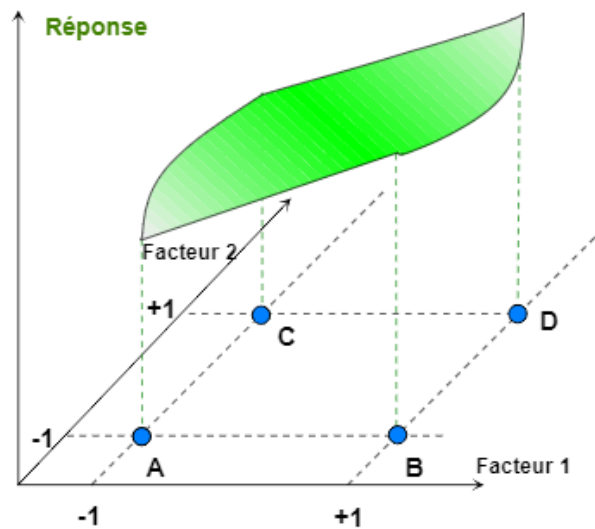
- y est la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur ; c'est la réponse ou la grandeur d'intérêt,
- $X_i$  représente un niveau du facteur i,
- $X_j$  représente un niveau du facteur j,
- $a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii}$  sont les coefficients du polynôme.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle à priori".

### II.6.4. Surfaces de réponse

Les plans d'expériences sont des techniques qui permettent de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse et de les optimiser dans des domaines expérimentaux bien déterminés. On organise une suite d'essais consistant à manipuler les facteurs afin de décrire la méthode permettant d'obtenir la réponse optimale. La méthodologie de surface de réponse fait partie des plans d'expériences utilisés pour l'optimisation. C'est une modélisation empirique et technique consacrée à l'évaluation de la relation d'un ensemble de facteurs expérimentaux contrôlés et observés avec les résultats [50]. A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse (Figure II.8) [47].





**Figure II.8 :** L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse.

En général, on ne connaît que quelques réponses, celles qui correspondent aux points expérimentaux retenus par l'expérimentateur. On interpole à l'aide d'un modèle mathématique, les réponses inconnues pour obtenir la surface de réponse. Les points d'expériences retenus par la théorie des plans d'expériences assurent la meilleure précision possible sur la forme et la position de la surface de réponse.

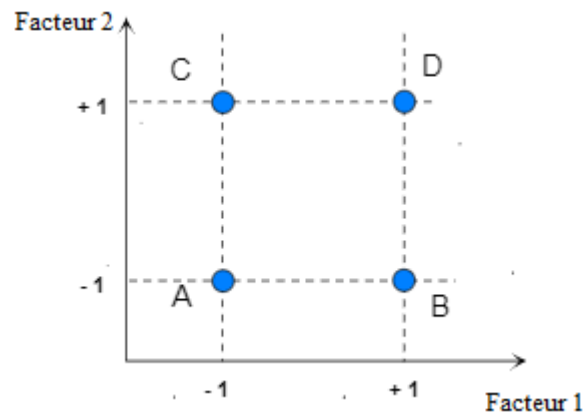
## II.6.5. Les types de plans d'expériences

Il existe plusieurs types de plans d'expériences : les plans de mélange, les plans factoriels, les plans hybrides, les plans fractionnaires et les plans de Plackett et Burman. Pour pouvoir expliquer d'avantage cette méthode de plans d'expériences nous allons donner dans ce qui suit, quelques détails concernant les plans factoriels et les plans fractionnaires.

### II.6.5.1. Plans factoriels complets

Nous allons dans un premier temps présenter les plans factoriels, c'est-à-dire les plans d'expériences à 2 niveaux par facteur. Ce sont les plus utilisés car ils sont les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Tout d'abord, nous allons traiter les plans factoriels complets. Avec deux niveaux et  $k$  facteurs, ceux-ci sont notés  $2^k$ . Dans un plan factoriel complet, la totalité des expériences doit être réalisée, comme dans la méthodologie standard. Pour un plan factoriel complet optimal à  $k$  facteurs, il va donc falloir mener  $2^k$  expériences. Le principe consiste alors à répartir de façon optimale les essais dans le domaine expérimental. Soit par exemple un plan factoriel complet à 2 facteurs, noté :  $2^2$ . La meilleure stratégie consiste

à choisir les points de mesures aux extrémités du domaine expérimental, ce qui accroît la précision du résultat et ne demande que 4 essais notés.



**Figure II.9 :** Emplacement des points expérimentaux dans un domaine expérimental.

### II.6.5.2. Plans fractionnaires

Pour les plans factoriels complets, le nombre d'essais augmente de façon exponentielle ( $N=n^k$ ), à partir d'un certain nombre de facteurs et de niveaux, la charge expérimentale devient trop pénible à réaliser. D'où les plans fractionnaires.

Les plans fractionnaires optimaux sont des plans issus des plans factoriels complets. Leur intérêt principal est de réduire cette charge expérimentale en focalisant sur les effets les plus intéressants sans pour autant affecter de façon compromettante l'efficacité du plan [49].

#### a. Plans fractionnaires ( $3^{k-p}$ )

Ce plan consiste à utiliser pour l'étude de « k » facteurs la matrice d'effet d'un plan factoriel complet  $3^{k-1}, 3^{k-2}, 3^{k-3} \dots$ . Ce qui permet de réduire le nombre d'essais par  $3^p$ .

Nous remarquons que pour un plan factoriel complet les interactions d'ordre trois et plus sont le plus souvent négligeables. L'astuce est que les interactions les moins influentes sont remplacées par les facteurs « k - p », ... « k », en suivant leurs mêmes alternances de signes. Le plan obtenu est dit fractionnaire  $3^{k-p}$ [49].

**Références**

- [1] R. Leviel, *Mémento Technique de l'Eau*. Edition (1989).
- [2] W.W. Eckenfelder, *Gestion des eaux usées urbaines et industrielles*, Editions TEC & DOC, Paris, France (1982).
- [3] J. Wante, *Métaux Lourds Délicate Epuration*, Belgian Business & Industrie, Dossier Ecotop, juin (1995), 87-91.
- [4] Cahier pédagogique n° :02, *La pollution et l'épuration de l'eau*, Etablissement public du Ministre chargé du développement durable, France, Octobre (2014).
- [5] A. Arzate, *Procédés de séparation membranaires et leurs applications dans l'industrie alimentaire*, ACER, Revue de littérature, (2008).
- [6] J. Rouquerol, *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical report)*, Pure & App. Chem, 66, (1994), 1739-1758.
- [7] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Extraction\\_\(chimie\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Extraction_(chimie)).
- [8] H. Lessehal-Miloudi, A. Tayeb, A. Boos, G. Goetz-Grandmont, A. Bengueddach, J. Mater. Environ. Sci, 5, (2014), 2590- 2594.
- [9] Y. El Ouardi, A. Giove, M. Laatikainen, C. Branger, K. Laatikainen, J. Environmental Chemical Engineering, 9 (2021), 106548.
- [10] A. Kouzayha, *Thèse de Doctorat*, Université Bordeaux I, France, (2011).
- [11] S. K. Yang, N. Tan, X. M. Yan, F. Chen, W. Long, Y. C. Lin, *Marine Pollution Bulletin* 74 (2013) 213–219.
- [12] L. Humbert, *Ann. Toxicol Anal*, 22(2) (2010), 61-68.
- [13] W. Mitchell, P. Rahn, *Drug and Cosmetics Ind*, 123, (1978), 6-68.
- [14] M. J. Telepchak, T. August, G. Chaney, *Forensic and Clinical Applications of Solid Phase Extraction Book*, (2004), 147-168.
- [15] N. Ferrah, *Thèse de Doctorat*, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, (2013).
- [16] T. Deschamp, M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem, M. Mbonimpa, *Vertigo*, 7(2), (2006).
- [17] T.V. Arden, F. De Dardel, *Opérations chimiques unitaires, Echange d'ions*, Extraits des cahiers techniques de l'ingénieur, 2(2) (2015), 860-862.
- [18] E. Koller, *Aide-mémoire Génie chimique 3ème édition*, Dunod, ISBN 978-2-10-054845-3, Paris, France, (2009).
- [19] A. Aidi, *Thèse de Doctorat*, Université de Biskra, Algérie, (2013).
- [20] F.L. Seljko, *Phénomène d'adsorption*, J. Tech d'adsorption, 46, (1985), 206-220.

- [21] S. Brunauer, P. Emmett, Journal of the American chemical society 62 (1940) 1732-1746.
- [22] F. Figueras Roca, P. Renard, L. De Mourgues, J. Chim. Phys., 65, (2017), 1393-1398.
- [23] R. Desjardins, Le traitement des eaux, Deuxième édition revue et enrichie, Presses inter. Polytechnique (1997).
- [24] J. Pouradier, A. Rondeau, J. Chim. Phy., 68, (2017), 1108-1112.
- [25] T. Sato, R. Ruch, Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption, Ed : Dekker, New York, Surfactant Science Series, vol. 9, (1980).
- [26]. O. Abderrahim, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie (2006).
- [27] F. Chapuis, V. Pichon, M.C. Hennion, Oil & Gaz Science and Technology- Rev.IFP, 60, (2005), 899-912.
- [28] G.L. An, L.W. Wang, J. Gao, R.Z. Wang, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 91 (2018), 783-792.
- [29] G. Mckay, Adsorption Journal of the international adsorption society, 4, (1998), 361-372.
- [30] Y. Miyah, M. Idrissi, F. Zerrouq, J. Mater. Environ. Sci. 6(3), (2015), 699-712.
- [31] S. Lagergren, Handlingar, 24(4), (1898) 1-39.
- [32] Y. S. Ho, G. Mckay, Process Biochemistry, 34, (1999), 451-465.
- [33] W. J. Weber, Ed. By R.L. Metcalf, J. N. Pitts, Weley interscience, N Y, Chap. 5, (1972) 199-259.
- [34] K.D. Belaid, S. Kacha, Revue des sciences de l'eau, 24(2), (2011), 131-144.
- [35] T. Furusawa, J.M. Smith, Industrial Engineering Chemical Fundamental, 12 (2), (1973), 197-203.
- [36] J.R. Weber, J.C. Morris, Journal of Sanitary Engineering Division, 89, (1963), 31.
- [37] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, Colloid Interface Science, 47, (1974), 755-765.
- [38] I. Langmuir, Journal of American Chemical Society, 40, (1918), 1361-1403.
- [39] H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry, Methuem, London, (1926), 883.
- [40] O. Hamdaoui, Hazardous Materials, 135, (2006), 264-273.
- [41] M.J. Temkin, V. Pyzhev, Acta Physicochim, URSS, 12, (1940), 217-256.
- [42] S. Y. Elovich, O.G. Larinov, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk, 2, (1962), 209-216.
- [43] Q. Hu, Z. Zhang, Journal of molecular liquids, 277, (2019) 646-648.
- [44] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan, Fluid phase equilibria, 317, (2012), 9-14.
- [45] A. Kayode Coker. Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design. Gulf Publishing Company. ISBN 0-88415-481-5. (2001) 67.

- [46] D. Fanou, B. Yao, S. Siaka, G. Ado, Rev. Ivoir. Sci. Technol., 12, (2008), 63 – 76.
- [47] J. Goupy, Introduction aux Plans d'expériences, Dunod. Paris, (2001), 303.
- [48] G.E.P Box, J.S. Hunter, W.G. Hunter, Statistics for Experimenters, Second edition. John Wiley and Sons. New-York, (2005), 633.
- [49] J. Goupy, Les plans d'expériences, Revue Modulad, (2006).
- [50] M. Fadil, A. Farah, B. Ihssane, T. Rachiq, J. Mater. Environ. Sci. 6 (8) (2015) 2346-2357.

### III.1. Introduction

Le choix du support solide revêt une importance capitale, il faut trouver celui qui pourra extraire avec un excellent rendement le(s) composé(s) d'intérêt tout en maintenant un extrait propre c'est-à-dire sans extraire une grande partie des substances endogènes de la matrice. Les facteurs tels que la nature de l'échantillon (aqueux ou organiques), et ensuite de la nature de ou des analytes à extraire (caractéristiques physico-chimiques, polarité, propriétés acido-basiques, taille, groupes fonctionnels, ...), sont des paramètres qui détermineront la force de rétention qu'aura celui-ci pour le support choisi [1]. En effet, une réflexion préalable doit être menée sur la nature des interactions impliquées dans le mécanisme de rétention des solutés à extraire sur le support afin de choisir l'adéquat. Ainsi, les supports solides peuvent être classés en fonction de la nature des interactions qu'ils développent avec les analytes.

### III.2. Propriétés physico-chimiques des agents extractants utilisés pour l'EPS

#### III.2.1. Propriétés physiques

De par son principe, l'extraction en phase solide fait intervenir un support solide poreux interagissant avec une phase liquide. Ce matériau doit donc posséder des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. L'ensemble des pores définit «la porosité totale » du matériau qui peut être exprimée par le volume poreux (le volume des pores (ouverts ou fermés) par rapport au volume du support) [2]. La porosité d'un matériau peut se présenter sous différentes formes comme il est montré dans la figure III.1, ci-dessous.

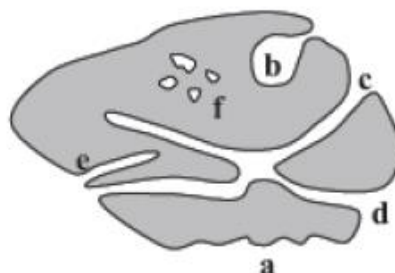


Figure III.1 : Schéma d'un solide poreux.

Le matériau présente une porosité de formes variables :

- Irrégularité de la surface (a) : la porosité est dans ce cas peu profonde, on parle alors de rugosité.

- Pores ouverts (b, c, d, e) : sont des pores communiquant avec la surface et ils sont accessibles aux différents fluides (gaz et liquide). Ils peuvent donc être facilement quantifiés par des méthodes classiques (adsorption de gaz, porosimétrie au mercure). Parmi les pores ouverts, différentes formes peuvent être distinguées : des pores en bouteilles (b), cylindriques (c), en entonnoir (d), en doigt de gant (e) et en intercommunication (d et c). Dans tous les cas, l'accessibilité et la diffusion des molécules dans le réseau poreux dépendent du diamètre des pores ainsi que de la taille de leur ouverture.

- Pores fermés (f) : sont des inclusions puisqu'ils ne débouchent pas à la surface du matériau.

Les pores sont généralement nommés et classés en fonction de leur diamètre (d) selon la définition donnée par l'IUPAC [3] :

- ❖  $d < 2$  nm : micropores,
- ❖  $2$  nm  $< d < 50$  nm : mésopores,
- ❖  $d > 50$  nm : macropores.

La taille des pores est un paramètre important puisqu'elle détermine l'espèce retenue. Plus celle-ci est volumineuse, plus les pores devront être larges.

Les caractéristiques de la structure poreuse (texture) sont estimées à partir de trois paramètres :

- La surface spécifique (ou aire spécifique), qui devra être supérieure à  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour une application en EPS, afin d'améliorer la surface de contact avec la matrice. Elle représente la surface totale (surface externe et surface interne) rapportée à la masse du matériau,

- Le volume poreux, caractéristique de la porosité ouverte qui permet d'évaluer la capacité du solide poreux,

- La distribution des tailles des pores qui correspond à la distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores. Par ailleurs, le support peut se présenter sous forme de particules sphériques ou non selon le procédé de fabrication. Cependant, la taille de ces particules devra être supérieure à  $250\text{-}300 \mu\text{m}$  afin d'empêcher le colmatage des pores. Enfin, la densité du support devra être aussi supérieure à celle de la matrice. Dans le cas contraire, les particules (support) risquent de surnager, entraînant une extraction de mauvaise qualité [4]. La stabilité mécanique ainsi que la stabilité thermique sont également très importantes. Les particules doivent être résistantes à haute compression et assez élastiques pour permettre des

débites de percolation élevés. La température ne doit pas modifier ni la nature du support ni sa texture [5].

### III.2.2. Propriétés chimiques

L'hydrophilie d'un support est un paramètre essentiel : plus le support est hydrophile, plus la qualité du contact avec la phase aqueuse sera meilleure et l'extraction sera d'autant plus performante. Par ailleurs, le support devra présenter une bonne stabilité chimique, principalement vis-à-vis des solutions fortement acides, basiques et des solvants organiques auxquels il sera nécessairement confronté.

La grande diversité des supports solides disponibles est l'un des points forts de l'extraction en phase solide [6]. Classiquement, les adsorbants sont divisés en deux grandes catégories : les supports inorganiques et les supports organiques.

## III.3. Extractants utilisés en EPS

### III.3.1. Les adsorbants polaires

Les principaux adsorbants polaires sont la silice vierge, la silice greffée par des groupements polaires (diols, amines ou nitriles), l'alumine ou le Florisil (oxydes de silicium de magnésium). Grâce à ce type d'adsorbants, les analytes sont extraits d'échantillons apolaires par le développement d'interactions polaires. L'élution est réalisée par percolation d'un solvant polaire pour rompre ces interactions [7].

#### III.3.1.1. Les silices

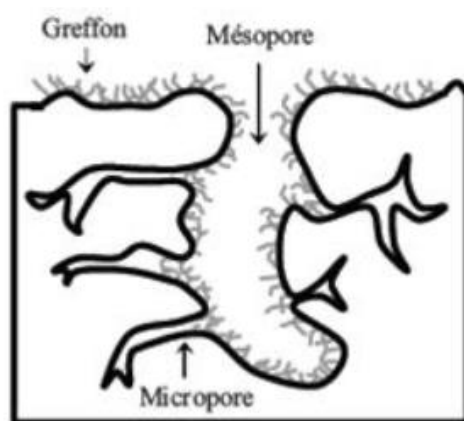
La silice est un solide poreux amorphe [8]. Elle comporte des groupements silanols (Si-OH) en surface qui peuvent être isolés, géminaux (deux groupements hydroxyles sur un même atome de silicium) ou associés (formation de liaisons hydrogène entre deux groupements silanols), qui rendent d'autant plus complexe et hétérogène sa surface. Selon les conditions de préparation, elle peut présenter des surfaces spécifiques variables de 50 à 500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, des diamètres de pores de 5 à 10 nm et des tailles de particules allant de 40 à 60 µm. Elles sont stables à la fois mécaniquement, thermiquement et chimiquement à un pH compris entre 2 et 7,5 [1].

#### III.3.1.2. Les silices greffées

Largement utilisées comme phases stationnaires en chromatographie phase liquide (CPL), les silices greffées C8 ou C18 ont été longtemps les phases les plus utilisées en EPS pour le traitement d'échantillons aqueux. Leur évolution a été menée avec des objectifs



différents de ceux de la CPL à savoir favoriser les interactions hydrophobes par augmentation de la surface spécifique jusqu'à 500 à 600 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>[9]. Les modifications chimiques couramment réalisées sur les silices sont l'estérification, l'organosilanisation, la chloration (suivie d'une réaction avec un réactif de Grignard ou un composé organolithien) ou lasilanisation/hydrosylation. Il est également possible d'adsorber une molécule organique sur la silice par des interactions faibles. En raison de leur nature amorphe et des modes de synthèse, les silices présentent une double distribution poreuse (mésopores et micropores). Ainsi, les mésopores, correspondant aux propriétés physiques des supports, sont modifiés dans leur quasi-totalité. Au contraire, les micropores ne sont pas greffés car ils sont inaccessibles (Figure III.2) [2,9].



**Figure III.2 :** Section schématisée d'une silice poreuse greffée.

### III.3.1.3. Les alumines activées

Les alumines activées (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 H<sub>2</sub>O) sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles, obtenues par déshydratation de la gibbsite ou de la bayerite. Elles sont principalement microporeuses et leur surface spécifique atteint 350 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Cette surface présente des impuretés propices à la chimisorption de certaines molécules. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines se présentent commercialement sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre. Elles adsorbent préférentiellement les espèces polaires contenues dans les gaz et les liquides. Elles sont utilisées pour sécher les gaz et l'air, pour éliminer les traces d'alcool, d'éther, d'hydrocarbures et des acides [10].

### III.3.1.4. Applications

Les principales applications de ce type d'adsorbant concernent les échantillons non aqueux, comme les huiles ou les produits pétroliers. Ils peuvent également intervenir comme support de purification après une première étape d'extraction par solvant d'un échantillon solide. Pour l'isolation d'espèces métalliques, les silices fonctionnalisées par des groupements

polaires ou échangeurs cationiques seront préférées. Il est cependant envisageable d'utiliser les silices greffées apolaires pour la rétention de cations métalliques en faisant intervenir un agent chélatant [7].

### III.3.2. Les adsorbants carbonés

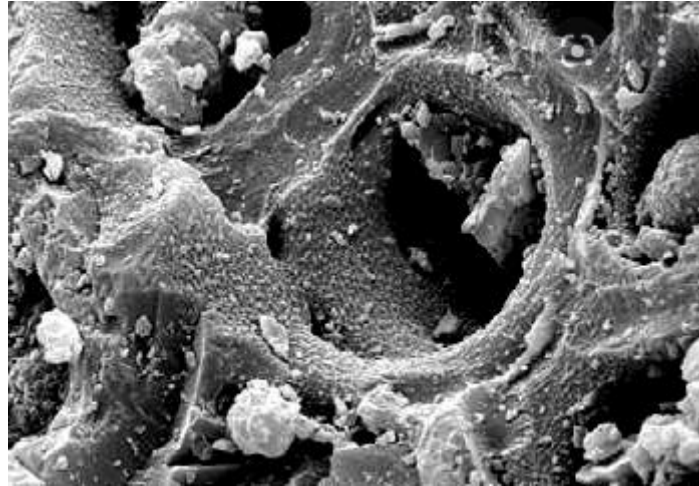
Cette appellation regroupe les charbons actifs et les matériaux à base de fibres de carbonés. Les premiers se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés tandis que les seconds sont disponibles sous forme de tissus, feutres ou mats.

#### III.3.2.1. Le charbon actif

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 500 à 1500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> d'où sa grande capacité d'adsorption. Sa structure est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [11]. Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres [10], comme représenté sur la figure III.3. Le charbon actif possède deux caractères donnant lieu à deux types d'interactions :

- Un caractère hydrophobe permettant la rétention des analytes par adsorption physique (forces de Van der Waals),
- Un caractère ionique en raison des hétérogénéités de surface (groupements carbonyles, hydroxyles).

Cependant, la régénération reste son inconvénient principal, l'élution des analytes retenus étant lente et incomplète. Par ailleurs, leur activité catalytique de surface peut également poser des problèmes pour une application en EPS.



**Figure III.3 :** Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique.

### **III.3.2.2. Le carbone graphite poreux**

Le carbone graphite poreux (Porous Graphitic Carbon PGC) caractérisé par une structure cristalline en feuillet de plans d'atomes de carbone, a été largement utilisé pour l'extraction des composés phénoliques polaires. Sur ce support, les composés sont retenus par interactions hydrophobes mais aussi électroniques permettant d'extraire aussi bien des composés apolaires que des composés polaires très solubles dans l'eau [9]. Les CGP sont capables de retenir les cations métalliques en solutions aqueuses. Une modification de la surface, par exemple par l'acide oxalique, permet d'améliorer nettement leurs propriétés complexantes [12].

### **III.3.2.3. Applications**

Leur importante porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus. Leur nature hydrophobe les rend efficaces sur les substances organiques non polaires. Une large gamme d'imprégnation (Ag, Cu, soufre, iode, acide phosphorique, iodure de potassium, acide sulfonique, aniline...) permet par ailleurs de fixer sélectivement par chimisorption des polluants tels que le chlore, l'ammoniac, le mercure, le dioxyde de soufre et le sulfure d'hydrogène [13]. Cependant, leur application en EPS est limitée du fait d'une faible sélectivité et d'une fonctionnalisation délicate. Ils sont généralement modifiés, par oxydation sous air ou oxydation acide, pour améliorer leur pouvoir complexant [14].

### **III.3.3. Les échangeurs d'ions**

L'échange ionique est un phénomène chimique superficiel qui intervient entre un solide ionique et une solution d'électrolyte sans modification substantielle de la structure du solide.

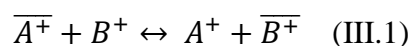
Dans la plupart des cas, le matériel utilisé est un produit synthétique avec un pouvoir élevé d'échange ionique.

Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui a la propriété essentielle de pouvoir échanger stoechiométriquement les ions qu'il contient avec d'autres ions provenant de la solution dans laquelle il est plongé. Il s'agit d'un procédé réversible [15].

Lorsqu'une résine échangeuse d'ions est mise en contact avec une solution aqueuse, deux équilibres ont lieu. Le premier est l'équilibre de gonflement de la résine et le second est l'équilibre d'échange d'ions [16].

➤ **Equilibre de gonflement** : A cause de la porosité du réseau de la résine, de l'élasticité du réseau et de l'affinité de l'eau pour les groupements fonctionnels, l'eau pénètre à l'intérieur des grains de résine provoquant ainsi un gonflement de la résine. L'équilibre de gonflement est atteint lorsque les forces de pression de l'eau sont égales aux forces élastiques du réseau. L'eau hydrate les groupements fonctionnels, ce qui permet la dissociation ionique de ces groupements. Ils sont alors composés d'une espèce associée à la résine et d'un contre ion mobile et échangeable.

➤ **Equilibre d'échange d'ions** : Les contre ions mobiles de la résine sont échangeables en nombre équivalent (en nombre de charge) avec les ions de même signe présents dans la solution extérieure, jusqu'à ce que l'équilibre d'échange d'ions soit atteint. En considérant l'échange entre le contre ion mobile de la résine (par exemple,  $\overline{A^+}$ ) et un ion de même charge présent dans la solution extérieure (par exemple  $B^+$ ), l'équilibre d'échange peut s'écrire sous la forme suivante :



Les espèces surlignées sont les espèces liées aux groupements fonctionnels de la résine par force électrostatique. La constante d'échange apparente ( $K_{A/B}$ ) associée à cet équilibre s'écrit sous la forme :

$$K_{A/B} = \frac{[A^+][\overline{B^+}]}{[\overline{A^+}][B^+]} \quad (\text{III.2})$$

La valeur de  $K_{A/B}$  est fonction de la nature et de la concentration des espèces présentes dans la solution extérieure et de la composition ionique de la résine. Dans le cas des résines dont les groupements fonctionnels sont des acides faibles, l'affinité pour la résine sera surtout fonction de la stabilité des complexes que peuvent donner les groupements fonctionnels avec les cations métalliques.

Comme dans le cas de l'extraction liquide-liquide, l'équilibre d'échange d'ions sur une résine peut être représenté à l'aide du coefficient de distribution  $D$ . En considérant l'échange entre le contre ion mobile de la résine ( $A^+$ ) et un ion de même charge présent dans la solution extérieure ( $B^+$ ),  $D$  est le rapport entre la concentration de  $B^+$  fixée sur la résine ( $\text{mol.kg}^{-1}$  de résine sèche) et la concentration de  $B^+$  restée dans la solution extérieure ( $\text{mol. L}^{-1}$ ), à l'équilibre. Il s'écrit sous la forme :

$$D = \frac{\overline{B^+}}{B^+} \quad (\text{III.3})$$

➤ **Les différents échangeurs d'ions :** L'interaction des phases échangeuses d'ions dépend essentiellement du pH et de la force ionique des contre ions. C'est pourquoi, il existe différents greffons échangeurs d'ions [1]:

- Les phases échangeuses d'anions fonctionnalisées par des bases amines quaternaires très fortes qui sont utilisées pour extraire les acides faibles portant une ou des charge(s) négative(s), dans une plage de pH de 1 à 12,
- Les phases échangeuses d'anions portant des amines (tertiaires ou secondaires) moins fortes que les précédentes, sont utilisées pour extraire les acides forts à des pH inférieurs à 5 (l'acide chromique en particulier). Ils fixent dans une proportion variable, les acides faibles tels que l'acide carbonique et l'acide silicique,
- Les phases échangeuses de cations ayant une fonctionnalité sulfonique sont utilisées pour extraire tous les composés basiques faibles portant une ou des charge(s) positive(s),
- Les phases échangeuses de cations fonctionnalisées par un acide carboxylique, sont utilisées pour extraire tous les composés basiques forts portant une ou des charge(s) positive(s).

## III.4. Extractants utilisés en EPS

### III.4.1. Définition

Les résines échangeuses d'ions (REI) sont des polymères organiques insolubles dans l'eau comportant des groupements fonctionnels capables de s'ioniser, libérant ainsi un ion qui peut permuter avec d'autres ions de même signe. Le nombre de sites fonctionnels par masse de résine définit la capacité d'échange (CE) de la résine. L'usage de ces résines présente plusieurs avantages notamment la facilité de régénération sans utiliser de traitement thermique, ce qui permet un gain d'énergie et prolonge aussi la durée de vie de la résine [17].

### **III.4.2. Historique**

Très anciennement, Aristote relate que l'eau de mer perd une partie de sa salinité lorsqu'elle percole sur certaines variétés de sable. Il n'est alors plus fait référence à l'échange d'ions jusqu'en 1850, date à laquelle la science s'empare du sujet : deux chimistes anglais Thompson et Way redécouvrent l'échange d'ions lorsqu'ils remarquèrent que le sulfate d'ammonium, après percolation à travers un tube rempli de terre, se transformait en sulfate de calcium. En 1858, Henneberg et Stohmann interprètent ce phénomène comme un processus chimique en démontrant qu'il est réversible et équilibré. Les sols capables de faire de l'échange d'ions sont identifiés beaucoup plus tard en 1912 par Lemberg et Wiegner comme les argiles, les glauconites, les zéolithes et les acides humiques [15].

En 1903, le premier échangeur d'ions industriel d'origine synthétique est fabriqué par Harms et Rümpler, deux chimistes allemands [18].

En 1905, la première application pratique de l'échange d'ions est découverte par Gans qui prouva qu'il était possible d'adoucir les eaux naturelles en substituant les ions calcium et magnésium par des ions sodium [19].

En 1935, Adams et Holmes inventèrent les premiers échangeurs de cations et d'anions synthétiques, produits de la polycondensation du phénol avec le formaldéhyde d'une part, et avec un polyamide d'autre part.

C'est en 1944 qu'Alelio inventa la première résine à base de polystyrène. Deux ans plus tard, Mc Burney produisait les échangeurs d'anions correspondants, par chlorométhylation et amination du même type de squelette. On pouvait alors déminéraliser totalement l'eau et arriver à une pureté que n'obtenait, précédemment, que par distillation multiple dans du platine [20].

Pour faire face à deux problèmes d'exploitation, l'empoisonnement des résines par les acides organiques naturels présents dans les eaux de surface et les contraintes mécaniques provenant des débits de plus en plus élevés des installations, trois producteurs indépendants, inventèrent les résines macroporeuses.

Entre 1970 et 1972, un nouveau type de résines échangeuses d'anions à squelette polyacrylique apparut sur le marché, caractérisé par une résistance exceptionnelle à l'empoisonnement organique et une très bonne stabilité mécanique.

La technologie de fabrication des résines a atteint une certaine maturité, l'effort des fabricants porte aujourd'hui davantage sur la stabilité des résines et sur l'uniformité de leur distribution granulométrique que sur la recherche de nouveaux polymères ou de groupes fonctionnels inédits [20].

### III.4.3. Principe élémentaire de l'échange ionique

L'échange d'ions fait partie des phénomènes de sorption. Un échangeur d'ions est un solide insoluble qui a la propriété essentielle de pouvoir échanger stoechiométriquement les ions qu'il contient avec d'autres ions provenant de la solution dans laquelle il est plongé, selon la réaction présentée sur la figure III.4 [15].

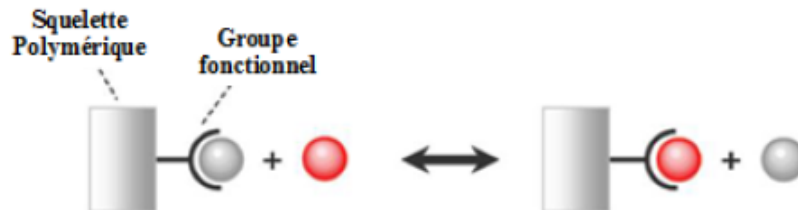


Figure III.4 : Réaction d'échange ionique.

### III.4.4. Mécanisme d'échange ionique

Plusieurs hypothèses sont émises afin de simplifier le traitement de la cinétique de l'échange ionique :

- Les billes de résine sont considérées sphériques et de taille uniforme. Elles contiennent initialement le contre-ion A et sont placées au sein d'une solution d'un électrolyte B vigoureusement agitée (B étant un autre contre-ion).
- La modélisation de la cinétique de l'échange ionique est effectuée dans le cadre du concept de la couche limite de diffusion de Nernst. Cette couche limite est une zone d'épaisseur  $\delta$ , adhérente à la bille de résine, au sein de laquelle il n'y a aucune agitation (Figure III.5). Ainsi, seule la diffusion des espèces s'y trouvant permet leur transfert de la solution agitée vers l'intérieur de la bille de résine, et vice-versa.

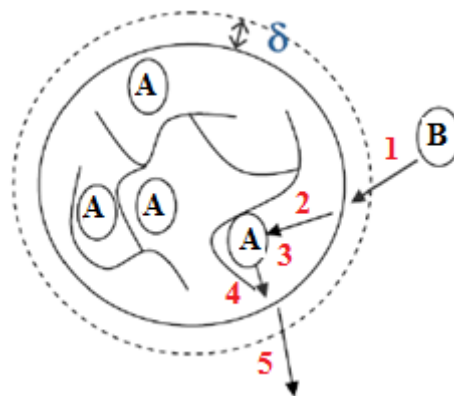


Figure III.5 : Représentation schématique des étapes cinétiques de l'échange de l'ion A initialement dans la résine par l'ion B de la solution après son passage à travers la couche limite d'épaisseur  $\delta$ .

Le mécanisme de l'échange d'ions se décompose en plusieurs étapes :

- Diffusion du contre-ion B vers la surface de la particule échangeuse d'ions à travers la couche limite,
- Diffusion du contre-ion B à l'intérieur de la résine jusqu'au site d'échange,
- Réaction d'échange d'ions entre B et A,
- Diffusion du contre-ion A vers la surface de la particule échangeuse d'ions, à l'intérieur de la résine,
- Diffusion du contre-ion A de la surface vers la solution externe à travers la couche limite.

De manière générale, le processus limitant est la diffusion des contre-ions à l'intérieur des billes de résine (étape 2 et 4) ou bien au sein du film de Nernst (étape 1 et 5) [21].

Une exception notable est le cas des résines chélatantes pour lesquelles l'étape limitante semble être la réaction chimique au niveau du site d'échange même (l'étape 3). Ainsi, dans la plupart des cas, l'échange ionique est un phénomène purement diffusif.

### III.4.5. Structure des REI

Les résines échangeuses d'ions se présentent sous forme de billes de diamètre variant de 0,5 à 2 mm ou sous forme de poudre, de densité ( $d$ ) légèrement supérieure à celle de l'eau ( $d$  varie de 1,05 à 1,40). Les résines sont obtenues par polymérisation d'un monomère (styrène, acrylate...) dont les longues chaînes sont "attachées" entre elles par un réticuleur qui est majoritairement le divinylbenzène (DVB) pour les résines de squelette polystyrénique. Selon la porosité recherchée, deux types de résines sont fabriquées [17].

- Les résines de type gel qui ont une porosité naturelle limitée à des distances intermoléculaires qui leur donne une structure de type microporeuse,
- Les résines de types macroporeuses ont des pores de plus grandes tailles du fait de l'ajout d'agents chimiques générateurs de pores.

Les résines sont activées en greffant sur leur squelette des groupes fonctionnels qui définissent le caractère de la résine (anionique ou cationique).

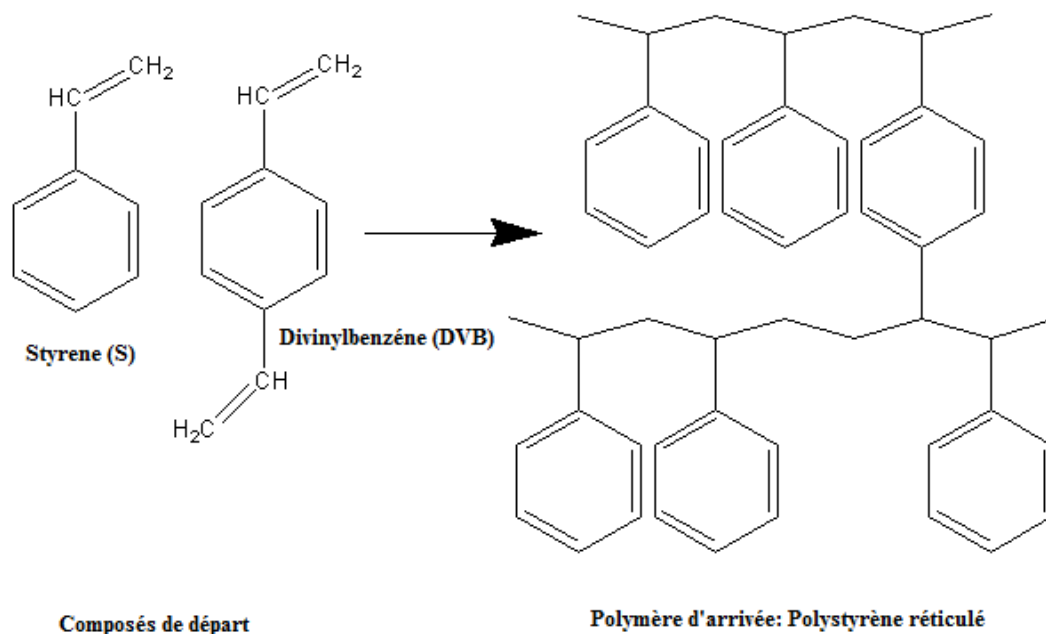
#### III.4.5.1. Le squelette organique

Les squelettes des REI sont des composés organiques polymériques qui sont obtenus, en fonction de la nature des monomères utilisés, par polymérisation de type polyaddition ou polycondensation. Les squelettes organiques typiquement utilisés dans la fabrication des REI sont le squelette polystyrénique et le squelette polyacrylique qui sont connus pour leur stabilité



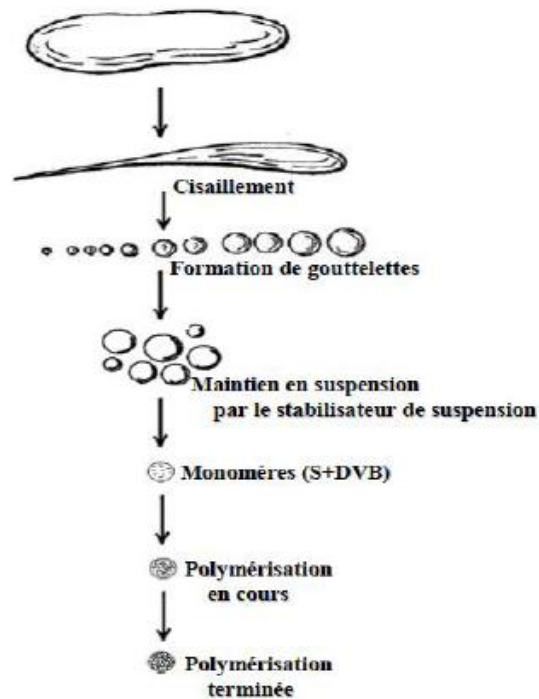
chimique du fait de la résonance électronique des cycles aromatiques [22]. Le squelette polystyrénique, constitue le squelette des résines utilisées dans ce travail.

**Squelette polystyrénique :** La polymérisation du styrène (ou vinylbenzène), sous l'influence d'un catalyseur d'activation, le plus souvent un peroxyde organique, produit un polystyrène linéaire. Si une certaine proportion de divinylbenzène (DVB) est mélangée au styrène, le polymère se réticule et devient alors totalement insoluble (Figure III.6) [20].



**Figure III.6 :** Formation d'un squelette polystyrénique.

Dans la fabrication des résines échangeuses d'ions, la polymérisation se fait généralement en suspension. Pour cela, les monomères (styrène, divinylbenzène et éthylstyrène) sont introduits en présence d'un catalyseur (le peroxyde de benzoyle) dans une solution aqueuse fortement agitée ayant une température comprise entre 60 et 85 °C. Des gouttelettes d'oligomère se forment dans ce milieu et croissent jusqu'à devenir des billes dures et sphériques de polymère (figure III.7) [20,15].



**Figure III.7 :** Représentation schématique de la formation des billes de résines.

**Squelette polyacrylique :** La polymérisation de l'acrylate, du méthacrylate ou de l'acrylonitrile en présence du DVB aboutissent au squelette polyacrylique.

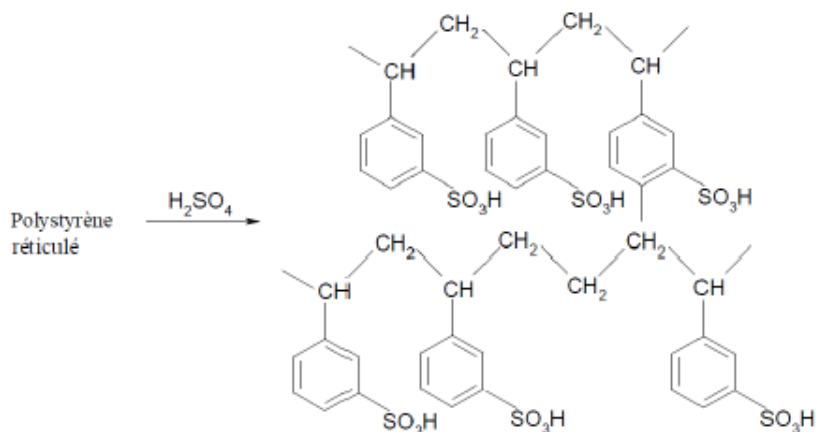
### III.4.5.2. Groupes fonctionnels

La fonction d'échange des REI est assurée par des groupements fonctionnels fixés sur leur squelette. Ces groupements sont des fonctions acides ou basiques qui définissent les deux grandes catégories de résines : les résines cationiques et les résines anioniques.

#### III.4.5.2.a. Echangeurs de cations sulfoniques ou carboxylique fortement acides

Les résines cationiques fortement acides, les plus couramment utilisées, sont des sulfonates de polystyrène, obtenues par traitement du polystyrène réticulé avec de l'acide sulfurique ou sulfochlorique (Figure III.8) [22]. A titre d'exemple on peut citer : Amberlite IR 120, Dowex HCRS, Duolite C 20, Lewatit S 100,... etc [20].

Ces résines peuvent cependant exister sous forme saline, obtenue par échange du proton de leur groupement fonctionnel avec le contre ion correspondant. Par exemple, la forme  $\text{Na}^+$  est obtenue par traitement de la résine avec une solution de  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  ou de  $\text{Na}^+\text{OH}^-$ .



**Figure III.8 :** Synthèse des REI cationiques fortement acides à groupement fonctionnel  $SO_3H$ .

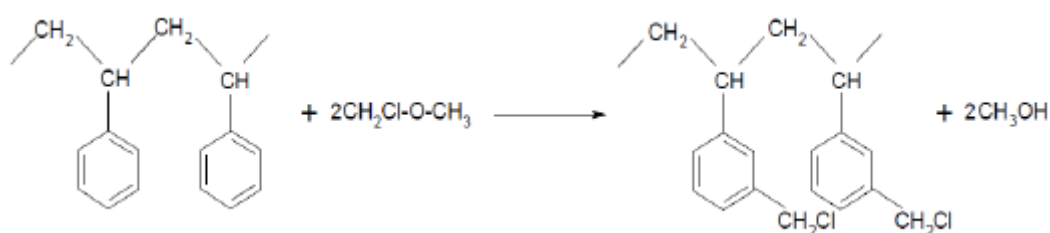
#### III.4.5.2.b. Echangeurs de cations faiblement acides

Les résines faiblement acides sont pratiquement toujours obtenues à partir d'un squelette polyacrylique hydrolysé en présence de soude (NaOH) ou d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ). Amberlite IRC 86, Lewatit CNP 80 et Relite CC sont les résines les plus utilisées dans ce groupe [20].

#### III.4.5.2.c. Echangeurs d'anions

Les échangeurs anioniques sont fabriqués en deux étapes [20] :

- ❖ Le traitement du polystyrène réticulé par du chlorométhyl méthyl éther  $CH_2Cl-O-CH_3$ , en milieu anhydre et en présence d'un catalyseur ( $AlCl_3$  ou  $SnCl_4$ ) pour former le polystyrène chlorométhylé (Figure III.9).



**Figure III.9 :** Préparation du polystyrène chlorométhylé à partir de polystyrène réticulé.

- ❖ Le chlore du groupe chlorométhyle est ensuite remplacé par une amine primaire, secondaire ou tertiaire pour obtenir un échangeur d'anion faiblement basique. Les résines ayant des groupes ammonium quaternaire sont toutes fortement basique. Le tableau III.1 résume les différentes caractéristiques des groupes fonctionnels cités précédemment [23].

Tableau III.1 : Caractéristiques des groupes fonctionnels.

Type de résine	Base	Groupe fonctionnel	Capacité d'échange (meq/mL)	Composés ciblés	Ion régénérant
Cationique forte	Sulfone	—SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,7-2,1	Cations ou cations divalents	H <sup>+</sup> ou Na <sup>+</sup>
Cationique faible	Carboxylique	—COO <sup>-</sup>	4-4,5	Cations divalents et monovalents	H <sup>+</sup>
Anionique forte type 1	Amonium quaternaire type 1	—N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1-1,4	Anions et sulfate, nitrate, ect.	OH <sup>-</sup> ou Cl <sup>-</sup>
Anionique forte type 2	Amonium quaternaire type 2	—N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	2-2,5	Anions et sulfate, nitrate, ect.	OH <sup>-</sup> ou Cl <sup>-</sup>
Anionique faible	Groupes amines	—(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	2-3	Anions divalents et monovalents	OH <sup>-</sup>

#### III.4.5.2.d. Autres types d'échangeurs

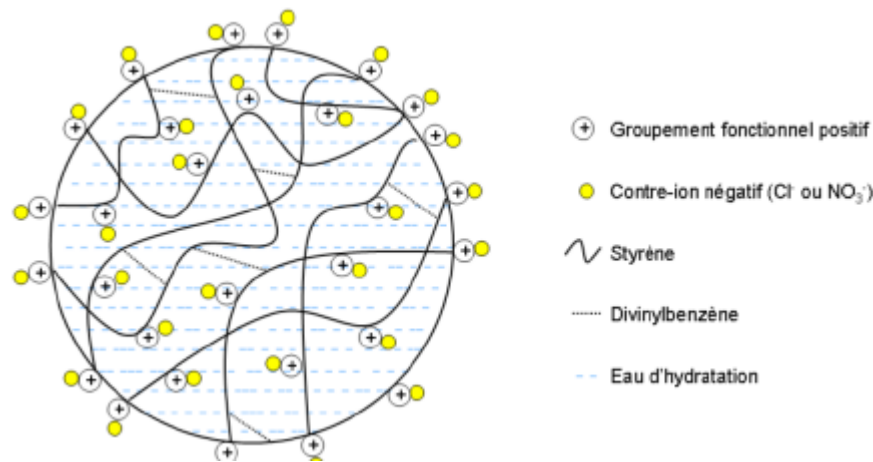
On peut greffer sur un polymère donné une grande variété de groupes fonctionnels, parmi lesquels ceux qui permettent la fixation sélective des métaux :

- Le groupe thiol, qui forme des liaisons très stables avec certains métaux, en particulier le mercure.
- Les groupes iminodiacétiques, aminophosphonique et amidoxime qui forment avec les métaux des complexes dont la stabilité dépend notamment du pH de la solution : en faisant varier celui-ci, on peut donc fixer sélectivement certains métaux. Les résines fonctionnalisées par ces groupes s'appellent résines chélatantes ou complexantes.

#### III.4.5.3. Contre ions mobiles

L'échangeur d'ions est une sorte de macromolécule qui présente un squelette porteur de nombreuses charges de même signe compensées par des ions libres appelés contre ions. Les contre ions correspondent à tous les ions de signe inverse à ceux portés par le squelette. Dans le cas d'un échangeur de cations, il s'agirait d'une macromolécule poly-anionique qui porterait comme contre ions des cations. Pour un échangeur d'anions, il s'agirait d'une macromolécule poly-cationique qui porterait comme contre ions des anions. Un échangeur d'ions peut être représenté schématiquement comme une éponge à l'intérieur de laquelle flotte des contre ions. Lorsque l'éponge est immergée dans une solution, la solution entre faisant gonfler l'éponge. De plus, les contre ions présents dans l'éponge peuvent être échangés avec les solutés présents dans la solution à condition de respecter l'électro-neutralité. Le modèle de l'éponge permet d'avoir

une vision simplifiée du phénomène en ne prenant en compte que la diffusion (voir Figure III.10) [15].



**Figure III.10 :** Représentation schématique d'une bille de résines échangeuses d'anions constituée d'un copolymère de styrène et de divinylbenzène.

### III.4.6. Caractéristiques générales des REI

Les principales caractéristiques d'une résine échangeuse d'ions sont les suivantes [24] :

#### ❖ Le type

La résine est soit de type cationique et fixe les cations, soit de type anionique et fixe les anions.

#### ❖ La forme ionique

La forme ionique de la résine est déterminée par la nature des ions fixés sur les groupements fonctionnels.

#### ❖ La nature chimique du squelette et son taux de réticulation

Le taux de réticulation correspond au pourcentage en masse de DVB dans le squelette. Plus celui-ci est important, plus le squelette est rigide.

#### ❖ La granularité

Les REI se présentent en général sous forme de petites billes (diamètre de 500 à 700  $\mu\text{m}$ ) éventuellement broyées (taille de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ ).

#### ❖ La porosité du squelette

La porosité des résines dépend de leur taux de réticulation. Plus la résine est réticulée (c'est-à-dire plus la proportion de DVB est élevée), plus le réseau tridimensionnel devient serré, et moins la porosité est importante. Un agent porogène peut également être ajouté lors de la polymérisation du squelette (heptane, acides gras saturés, etc.) pour créer une porosité artificielle. Cette substance se mélange aux monomères sans pour autant polymériser et laisse après élimination une porosité de l'ordre de 100 nm. Les résines ainsi obtenues sont appelées

résines macroporeuses. Les autres résines avec une porosité « naturelle » sont dites de type gel. Pour compenser l'effet négatif de la porosité sur la résistance mécanique, les résines macroporeuses sont souvent plus fortement réticulées que les résines de type gel.

#### ❖ La capacité d'échange ionique

Pour une quantité donnée de résine, il y a un nombre précis de groupements fonctionnels : c'est la capacité d'échange de la résine. Il s'agit du nombre de moles d'ions monovalents théorique que peut fixer une résine. La capacité d'échange est souvent rapportée à la masse de résine sèche ou à son volume.

#### ❖ La densité

La densité des résines se situe généralement entre 1,02 et 1,12 pour les échangeurs d'anions et entre 1,13 et 1,38 pour les résines échangeuses de cations.

### III.4.7. Applications des REI

L'usage des résines se développe en traitement de l'eau pour la rétention des impuretés métalliques. Ses résines sont largement utilisées dans les domaines de la chimie analytique, l'hydrométallurgie, les antibiotiques, la purification et la séparation des isotopes radioactifs, et elles trouvent leur grande application dans la lutte contre la pollution de l'eau [25]. La liste des métaux qui sont récupérés et purifiés à l'échelle industrielle par les REI comprend : l'uranium, le thorium, les éléments des terres rares, l'or, l'argent, le platine, le chrome, le cuivre, le zinc, le nickel, le cobalt et le tungstène. Dans certains cas, l'échelle des opérations est relativement faible, pour le cas des éléments de terre ou des métaux nobles, mais les valeurs des métaux récupérés sont très élevées. Les REI sont particulièrement appropriées pour la purification de solutions d'ions métalliques à haute valeur et à faible traitement. L'alternative est également un processus de récupération à grande échelle, de traces de métaux à partir d'effluents de déchets, tels que le cadmium et le mercure, le chrome ou le cuivre et le zinc.

L'utilisation des procédés d'échange d'ions dans l'hydrométallurgie est élevée et continue de croître chaque année. Elle est associée principalement au progrès observé dans la synthèse de nouvelles résines chélatantes sélectives contenant des ligands complexants [26].

### III.5. Généralités sur les résines Lewatit TP214 et Amberlite IRA 93

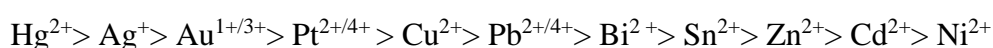
Les résines échangeuses d'ions chélatantes, contenant des groupes fonctionnels introduits dans la surface du polymère par copolymérisation, possèdent des chaînes latérales liées par covalence qui contiennent une, deux ou plusieurs atomes donneurs (multiples). En raison de ce fait, en tant que base de Lewis, ils sont capables de former des liaisons de coordination avec

des acides de Lewis tels que les ions métalliques les plus toxiques. Les interactions de type coordination entre les résines chélatantes et les ions métalliques sorbés, leurs fournissent une sélectivité extrêmement élevée vis-à-vis de l'ion métal rencontré. L'efficacité de sorption dépend principalement des types de groupes fonctionnels de la résine et, dans une moindre mesure, de sa granulométrie et de ses autres propriétés physico-chimiques.

Dans une résine chélatante, les groupes fonctionnels contenant des atomes donneurs sont rigidement liés à des monomères répétitifs (comme le styrène), qui, encore une fois, sont fixés dans le réseau tridimensionnel réticulé à travers le divinylbenzène. Selon le nombre d'atomes donneurs dans les ligands, les groupes fonctionnels sont des mono-, bi- ou polydenté [27].

### III.5.1. Lewatit TP 214

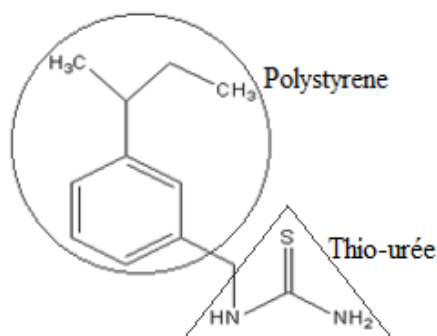
La Lewatit TP 214 est une résine chélatante monosphérique et macroporeuse. Cette résine est un polymère sous forme de bille de couleur crème, échangeuse de cation faiblement acide avec une capacité d'échange importante. Elle est constituée d'une matrice macroporeuse de polystyrène. Le diamètre des particules (billes) de cette résine varie de 0,4 à 1,25 mm. La résine commerciale est stable dans le domaine de température allant de -10 °C à 85 °C ; à 110 °C elle peut perdre environ 60 % de son poids (décomposition). Cette résine est fonctionnalisée avec des groupements de thio-urée d'affinité élevée pour le mercure. De plus de sa spéciale sélectivité pour le mercure, la Lewatit TP 214 a une haute sélectivité pour des métaux tels que le platine, l'or et l'argent [28]. Des études ont montré qu'elle retient les métaux dans l'ordre suivant :



Cette nouvelle résine offre plusieurs avantages tels que :

- Une stabilité mécanique plus élevée,
- Une meilleure cinétique,
- Une capacité de 10 à 20 % plus élevée,
- Une faible perte de masse.

La structure développée de cette résine est donnée dans la figure III.11 suivante :

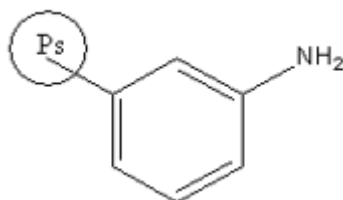


**Figure III.11 :** Structure de la Lewatit TP 214.

### III.5.2. Amberlite IRA 93

L'Amberlite IRA 93 est une résine échangeuse faible de cations, macroporeuse, définie comme une résine adsorbante de type acrylique. Elle a été reconnue pour les études d'extraction en phase solide pour les ions de métaux lourds et des éléments de terres rares dans les échantillons environnementaux. Il s'agit d'un squelette copolymère styrène-divinylbenzène avec des groupes amino tertiaires [29].

La structure développée de cette résine est donnée dans la figure III.12 suivante :



**Figure III.12 :** Structure de l'Amberlite IRA 93.

Le tableau III.2 donne les caractéristiques essentielles des deux résines utilisées dans ce travail.



**Tableau III.2 :** Caractéristiques essentielles des deux résines utilisées, Lewatit TP 214 et Amberlite IRA 93.

Résine	Lewatit TP 214	Amberlite IRA 93
Forme ionique à la livraison	Na <sup>+</sup>	/
Groupes fonctionnels	Thio-urée	Amine primaire
Matrice	Polystyrène réticulé	Polystyrène réticulé
Structure	Macroporeuse	Macroporeuse
Aspect	Beige-Opaque	Beige-Opaque
Stabilité au pH	0-10	0-14
Granulométrie(mm)	0,55(±0,05)	0,25 - 0,7
Capacité totale (eq/L)	2	1,25
Densité (g/mL)	>1	>1
Température de service (°C)	Max.80	Max.80

### III.6. Généralités sur la bentonite

La bentonite désigne généralement une substance minérale constituée essentiellement de montmorillonite. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes, ils sont constitués de montmorillonites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés. Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels : pelletisation du minerai de fer, boues de forage pétrolier, liant des sables de moulage dans les fonderies, adsorbant, charge des pesticides, engrais, aliments de bétail et amendement des sols, injection des sols dans les barrages, dans les opérations d'adsorption, pharmacie, cosmétique, construction et autres usages (céramiques et réfractaires).

#### III.6.1. Familles des argiles

Les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites [30] :

### ***III.6.1.1. Kaolinites***

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition  $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$  par demi-maille. La kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets.

### ***III.6.1.2. Smectites***

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, a conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite).

Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés.

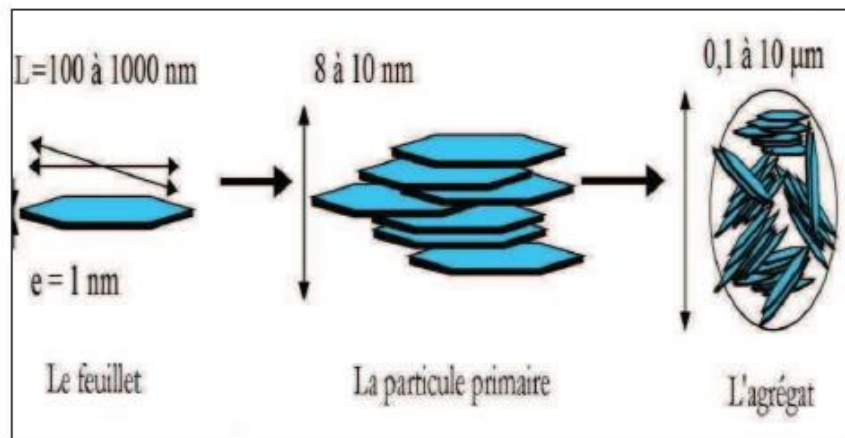
### ***III.6.1.3. Illites***

Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces inter foliaires.

## **III.6.2. Microstructure de la bentonite**

Les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. La description de leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX), la Microscopie Electronique à transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). La figure III.13 présente les différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Nous

présentons les trois différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle des montmorillonites [30].



**Figure III.13 :** Structure multi-échelle de la montmorillonite.

### III.6.2.1. Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calciue" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

### III.6.2.2. La particule primaire

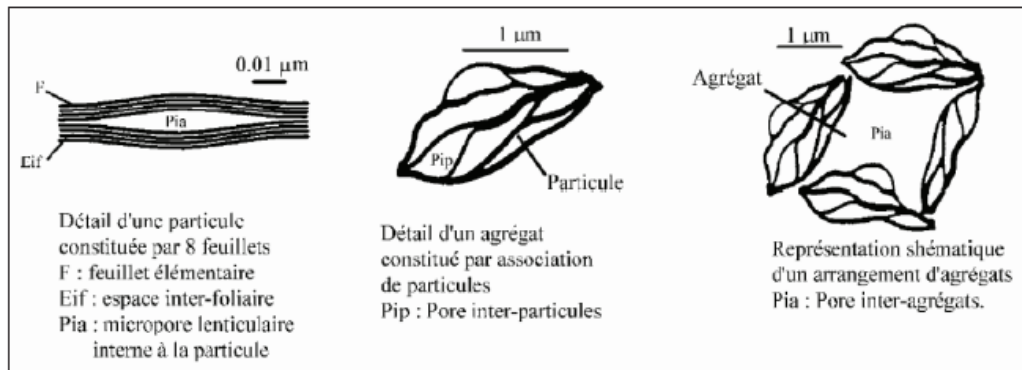
Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Si on considère les principales espèces minéralogiques, la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilements : empilement ordonné, empilement semi-ordonné et empilement désordonné.

### III.6.2.3. L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la figure 24. Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction).

On conclut que l'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise

en considération. La dimension, la forme et la distribution des espaces poreux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel, et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise. On distingue trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles (Figure III.14) :



**Figure III.14 :** Les différents types d'espaces poreux.

**L'espace interfoliaire:** qui sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.

**L'espace interparticulaire:** qui sépare les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées. Dans ce type, les micropores lenticulaires sont inférieurs aux particules, à l'échelle de quelques nanomètres.

**L'espace interagrégat:** correspond à une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement limitant les effets électrostatiques de la double couche.

### III.6.3. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques [30].

#### III.6.3.1. Les modèles de sorption

Les interactions solide/solution sont à la base des phénomènes de sorption par des solides minéraux. Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature. Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface entre les ions et la surface chargée

du matériau. Ce type met en jeu des sites acides localisés en bordure des feuillets argileux, dépendant donc du pH de la solution. Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la théorie des échangeurs d'ions, ce type fait intervenir la charge structurale des smectites, dont les contre-ions sont notés cations compensateurs.

### ***III.6.3.2. Hydratation et gonflement***

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement.

A l'état anhydre, les feuillets argileux sont accolés les uns aux autres, mais ils s'écartent en présence d'eau (gonflement), ce qui rend accessibles les surfaces basales initialement en contact. Celles-ci constituent la surface interne du minéral, alors que la surface externe correspond aux surfaces basales externes et aux surfaces des bords des feuillets. La surface siloxane du réseau cristallin peut être hydratée (hydratation des surfaces internes), mais les cations de l'interfeuille peuvent également être entourés d'une sphère d'hydratation.

### ***III.6.3.3. Interactions : smectites- cations***

Il existe trois types de sites d'adsorption pour les cations. La surface externe des particules d'argile se compose de la surface basale, négativement chargée, et des bordures des particules, constituées de sites acido-basiques. Un troisième site est accessible aux cations : il s'agit de l'espace interfoliaire, sous réserve que la distance entre feuillets soit suffisante.

## **III.7. Généralités sur les particules magnétiques**

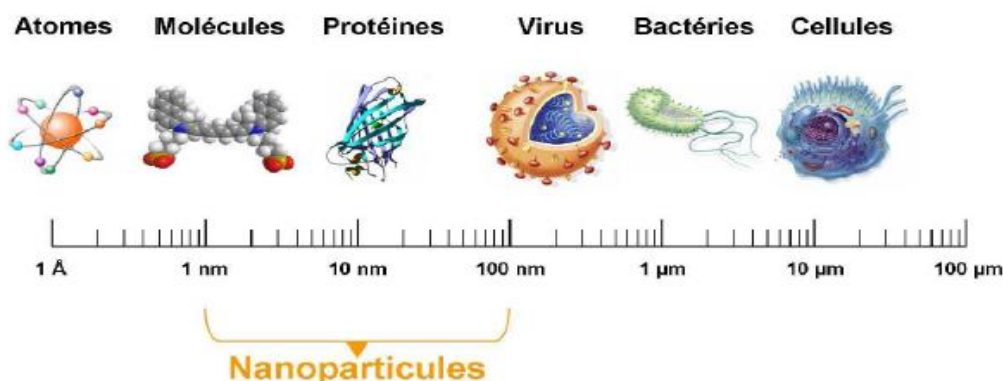
### **III.7.1. Les nanoparticules magnétiques**

#### ***III.7.1.1. Définition***

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm [31].

Récemment, la taille nanométrique des matériaux a été utilisée pour l'extraction en phase solide des différents analytes dans des échantillons aqueux. Par rapport aux traditionnels matériaux de tailles micrométriques absorbants, les nanoparticules (NPs) offrent une surface beaucoup plus importante et un temps de diffusion plus court, qui se traduit par une extraction

dynamique, rapide, et une capacité d'extraction élevée. Cependant, il y a quelques difficultés lorsque les nanoparticules sont appliquées pour l'extraction des analytes cible dans un grand volume d'échantillons [32].



**Figure III.15 :** Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.

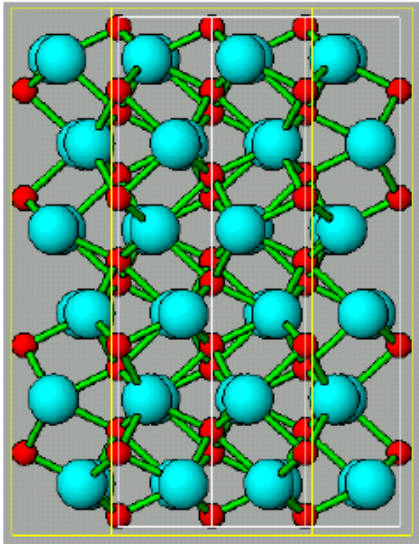
### III.7.1.2. Structure

Les nanoparticules magnétiques considérées sont le plus souvent des oxydes de fer, constituées de nanoparticules magnétiques dispersées dans un solvant non magnétique, aqueux ou organique formant un **ferrofluide magnétique** [33].

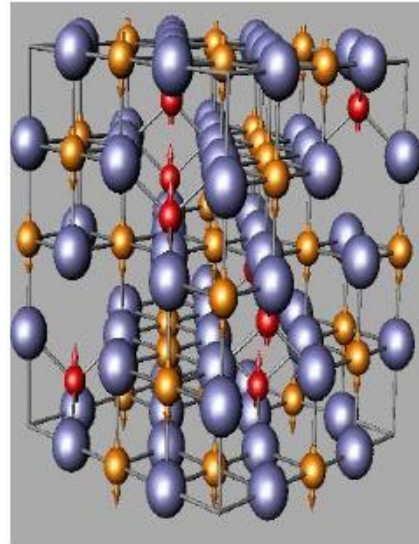
Quatre oxydes de fer sont généralement formés dans les conditions réactionnelles :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnétite),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghémite),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hématite) et  $\text{FeO}(\text{OH})$  (goethite). A partir de ces oxydes, seulement la magnétite et la maghémite sont magnétiques à aimantation. La maghémite est obtenue par l'oxydation chimique de la magnétite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est stable que dans des conditions très acides ou très basiques, des modifications de surfaces sont nécessaires pour augmenter le domaine de stabilité en milieu aqueux ou pour permettre la dispersion dans des solutions organiques. [34-36].

La magnétite cristallise dans un système cubique avec une structure dite spinelle (figure III.17). Les petites boules représentent les sites tétraédriques  $\text{Fe}^{3+}$  (flèches vers le haut) et octaédrique  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  (flèches vers le bas), coordonné à l'oxygène (boules plus grosses) [34].

L'Hématite se cristallise dans un système rhomboédrique selon la figure III.16 ci-dessous où les petites boules représentent  $\text{Fe}^{3+}$ , et coordonné à l'oxygène représenté par les grandes boules.



**Figure III.16 :** *Structure cristallographique de l'hématite.*



**Figure III.17 :** *Structure cristallographique de la magnétite.*

### III.7.1.3. Utilisation

Les nanoparticules (NPS) font aujourd'hui l'objet de nombreuses études en raison de leur énorme potentiel d'application dans les domaines tels que la biologie, la médecine, la biologie moléculaire, la chimie bio-inorganique, la catalyse, le transfert et le stockage d'information magnétique et comme agents de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM). De plus, la complexité croissante de ces applications entraîne la conception de nouveaux nanomatériaux et ainsi l'invention de nouvelles générations de NPS [37-39].

Quelques exemples d'utilisation des particules magnétiques : les particules magnétites peuvent accélérer la coagulation de purins, les polymères fonctionnalisés par un revêtement magnétique servent à éliminer les radionucléides du lait, l'extraction des colorants, des métaux lourds et l'assainissement de déversement du pétrole. L'utilisation du magnétisme en médecine suscite depuis l'antiquité les espoirs les plus fous. Il a acquis ces lettres de noblesse avec l'invention de l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) qui exploite le magnétisme nucléaire des tissus. Ces dernières années, la demande de matériaux absorbants magnétiques pour éliminer les polluants a reçu une attention considérable en raison de leur séparation facile après utilisation [35, 40, 41]. Ces composites magnétiques présentent les caractéristiques suivantes [42] :

- ❖ Ils combinent les propriétés d'adsorption des adsorbants tels que le charbon actif ou des argiles, avec les propriétés magnétiques des oxydes de fer.

- ❖ Ils peuvent être utilisés pour éliminer différents types de contaminants, par exemple des métaux ou des composés organiques de l'eau.

- ❖ Ils peuvent être retirés à partir du milieu par un procédé de séparation magnétique simple (Si un aimant est mis en contact avec la paroi extérieure du flacon, la suspension magnétique sera attirée par l'aimant et la solution est facilement séparée).

#### **III.7.1.4. Extraction par les particules magnétiques**

L'utilisation de matériaux magnétiques pour la séparation des polluants dans les effluents est une technologie innovante qui gagne l'attention. La technique de séparation magnétique a un objectif de fournir une efficacité optimale, elle est moins coûteuse et offre une simplicité d'utilisation. Pour ces raisons, la séparation magnétique est une méthode prometteuse, qui peut être utilisée pour des éliminations rapides des polluants de solutions des déchets dangereux. Dans les applications environnementales, la séparation magnétique peut être une méthode favorable pour une technique de purification parce qu'elle ne produit pas de contaminants tels que les flocculants, et la capacité de traiter une grande quantité d'eaux usées dans un temps court [43,44]. De plus, cette approche est particulièrement adaptée lorsque le problème de la séparation est complexe : c'est à dire lorsque l'eau polluée contient des résidus solides qui excluent leur traitement dans la colonne en ce qui concerne les risques de remplissage [45].

Argonne National Laboratory (Chicago, Etats-Unis), est le premier à avoir développé le processus de **séparation chimique assistée magnétiquement** (MACS) : il s'agit d'un procédé dans lequel deux ou plusieurs matériaux sont séparés les uns des autres sur la base de leurs propriétés magnétiques. Les particules utilisées dans les processus MACS sont généralement de taille micromètre. Elles sont constituées de nanoparticules magnétites intégrées dans une microsphère polymère avec une plage de diamètre compris entre 0,1 et 25µm. Ces microsphères sont de mêmes types que le SIR dit (solvant des résines imprégnées), sauf qu'ils contiennent un matériau magnétique [43]. Ces nanoparticules peuvent être aussi utilisées directement pour les processus MACS, dispersées dans un solvant d'extraction, et/ou en particulier revêtues par espèce de complexation. [43,39].

Le processus de MACS implique plusieurs étapes importantes [39] :

- ❖ L'imprégnation des microsphères magnétiques avec un agent d'extraction d'un métal dangereux.

- ❖ L'introduction des particules fonctionnalisées dans une matrice de déchets contenant ce métal.

- ❖ La séparation des particules métalliques de l'ensemble, grâce à un gradient magnétique.



Un système efficace MACS est caractérisé par une capacité d'extraction élevée et un gradient de champ magnétique minimal. Les particules doivent avoir un comportement super paramagnétique, c'est à dire qu'elles doivent être magnétisées à bas champ, mais de ne pas rester aimanté si le champ est coupé. Processus à bas prix est bien sûr un avantage, mais plus difficile à réaliser lorsque la spécificité est nécessaire. Si un composé spécial doit être extrait, les nanoparticules sont fonctionnalisées de manière très spécifique, par conséquent devient plus cher, et encore plus si le ligand devrait être commercialisé.

### III.7.2 Le ferrofluide

#### III.7.2.1. Définition

Les fluides magnétiques, encore appelés ferrofluide, sont des suspensions colloïdales très stables de nanoparticules magnétiques dans un liquide porteur. La réponse magnétique d'un ferrofluide est due à l'interaction des particules magnétiques avec les molécules de solvant qui les entourent. Ces interactions sont suffisamment fortes pour que le comportement magnétique des particules se transmette à l'ensemble du liquide : celui-ci acquiert ainsi un comportement magnétique global et peut se déplacer et se déformer sous l'action d'un champ magnétique tout en restant monophasique [43,46]. Cette propriété classe les ferrofluides dans la catégorie des matériaux intelligents. Un ferrofluide conserve sa fluidité en champ magnétique élevé et les particules ne se séparent pas du liquide porteur (figure III.18) [46].



**Figure III.18 :** Schéma de ferrofluide magnétique.

Ces matériaux ont fait leur apparition vers 1966. La première méthode utilisée pour obtenir des ferrofluides stables a été développée par l'américain R.E. Rosenweig [47].

### III.7.2.2. Propriétés magnétiques des ferrofluides

#### III.7.2.2.a. Propriétés magnétiques des particules

Du fait de leurs petites tailles, les nanoparticules ont des propriétés magnétiques spécifiques. En effet, chaque particule est considérée comme un mono domaine magnétique possédant un moment magnétique permanent  $\mu$ . Son intensité est :

$$\mu = m_s \times V \quad (\text{III.4})$$

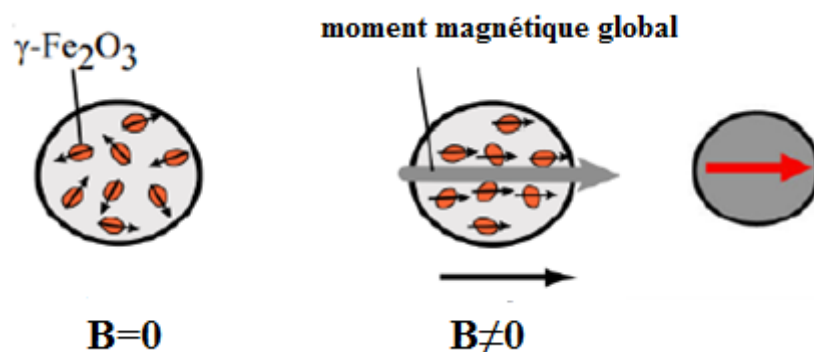
Avec :  $V$  le volume de la particule et  $m_s$  l'aimantation spécifique du matériau constituant les particules.

Le moment magnétique des particules est orienté dans des directions dites de facile aimantation qui coïncident en générale avec les axes cristallographiques. L'énergie à fournir pour passer d'un axe de facile aimantation à l'autre est l'énergie d'anisotropie magnéto cristalline  $E_a$  qui dépend de la nature du matériau, de la forme et de la taille des particules ainsi que de leur état d'agrégation.

$$E_a = K \times V \quad (\text{III.5})$$

Avec :  $V$  le volume de la particule et  $K$  la constante d'anisotropie [40].

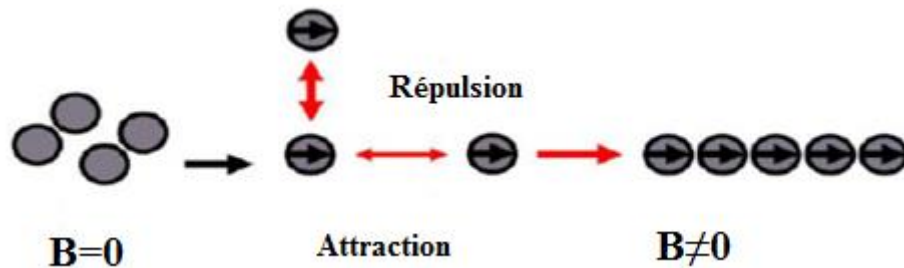
En l'absence de champ magnétique, le moment magnétique de ces grains est orienté de manière aléatoire au sein de la particule et aucun moment global n'apparaît au niveau de la particule. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, tous les moments magnétiques des grains s'alignent dans la direction du champ, conférant à la particule un moment dipolaire magnétique global (figure III.19).



**Figure III.19 :** Particules sous champ magnétique.

Pour un champ nul, le moment des grains est aléatoire, pour un champ donné les grains acquièrent un moment magnétique homogène. Les interactions dipolaires magnétiques sont anisotropes : dans la direction du champ, les interactions sont attractives et perpendiculairement

au champ, elles sont répulsives. Ainsi, pour minimiser l'énergie magnétique totale du système, les particules s'auto-organisent sous forme de chaînes dans la direction du champ magnétique extérieur [48] (figure III.20).



**Figure III.20 :** Auto-organisation des particules magnétiques sous un champ magnétique.

### III.7.2.2.b. Comportement magnétique du ferrofluide

Les particules magnétiques dans un liquide sont libres de leur mouvement. Leurs propriétés magnétiques confèrent au ferrofluide un comportement paramagnétique géant. Sous l'action d'un champ magnétique, les moments magnétiques des particules s'alignent parallèlement au champ soit en entraînant la particule au sein du solvant, soit en changeant d'axe de facile aimantation à l'intérieur de la particule en passant d'une direction de facile aimantation à une autre. L'aimantation du système augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale en particule. Lorsque le champ est coupé, l'aimantation diminue sans hystérésis, ni rémanence à champ nul [40].

### III.7.2.3. Stabilité colloïdale du ferrofluide

La stabilité d'un ferrofluide est liée à un subtil équilibre entre les forces attractives et répulsives agissant sur les particules. Il faut, en premier lieu, que le diamètre moyen des particules soit suffisamment petit ( $D < 15\text{nm}$ ) pour éviter toute sédimentation naturelle des grains sous l'effet de la gravité.

Pour obtenir un ferrofluide stable, il faut éviter que les particules ne s'agglomèrent entre elles et ne conduisent à des agrégats susceptibles de sédimenter. Pour cela on impose des répulsions entre particules qui peuvent être soit de type stérique, soit de type électrostatique. La nature des répulsions dépend du choix du solvant dans lequel les particules seront dispersées :

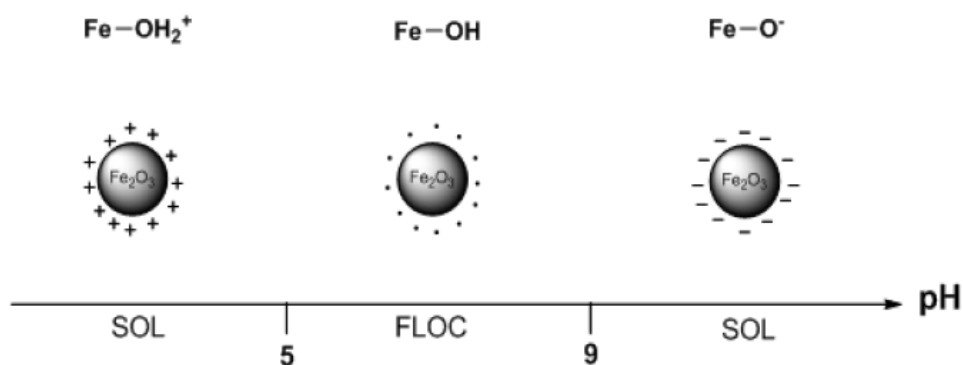
- ❖ Quand le solvant est un solvant organique non polaire, des polymères ou des tensioactifs peuvent être adsorbés à la surface des particules. Ceux-ci créent un encombrement stérique qui maintient les particules à distance et évite leur agglomération. Le ferrofluide est alors dit surfacté.

❖ Quand le solvant est polaire (eau, alcool ...), des espèces chargées adsorbées sur les particules induisent des répulsions électrostatiques entre particules. Le ferrofluide est ditionique.

### III.7.2.3.a. Effet du pH

Dans l'eau, la surface des particules est fortement hydratée et possède des groupements hydroxylés ionisables à l'origine de la charge de surface des particules. Ces groupements possèdent des propriétés acido-basiques, ils changent de signes par addition de base ou d'acide. La densité superficielle de charge est donc contrôlée par le pH de la solution.

Le point de charge nulle (PCN) qui correspond au pH pour lequel on observe une inversion de la charge est une caractéristique de l'oxyde considéré, il est de l'ordre de 7,3 pour la maghémite. Au voisinage du PCN, les répulsions électrostatiques sont faibles pour assurer la stabilité du ferrofluide. Les particules s'agrègent, et on observe un précipité magnétique (FLOC). En milieu acide ou basique, les particules sont chargées et en présence de contre-ions non flocculant, le ferrofluide est stable (SOL) (figure III.21).



**Figure III.21 :** *Domaine de stabilité d'un ferrofluide ionique non fonctionnalisé en fonction de pH.*

### III.7.2.3.b. Effet de la nature des contre-ions

La nature des contre-ions compensant les charges structurales est fondamentale. Les ions très polarisants provoquent la floculation du ferrofluide en se condensant à la surface des particules et en neutralisant les charges de surface. Le caractère polarisant est d'autant plus marqué que l'ion est petit et chargé. Au contraire, les ions peu polarisants se condensent moins et permettent la stabilité du ferrofluide. Citons par exemple les ions nitrate  $\text{NO}_3^-$ , perchlorate  $\text{ClO}_4^-$  et tétraméthylammonium  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  [40].

**Références**

- [1] L. Humbert, *Ann. Toxicol. Anal.* 22(2), (2010), 61-68.
- [2] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Techniques de l'Ingénieur*, P 1050 (2003), 1-51.
- [3] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985), 603-619.
- [4] J.S. Fritz, Wiley-VCH, New York (1999), Chapter 3, 28-62.
- [5] L. Jervis, John Wiley and Sons, New York (1988), Chapter 8, 265-304.
- [6] N. Masqué, R.M. Marcén, F. Borrull, *Trends in Analytical Chemistry*, 17(6) (1998), 384-394.
- [7] H. Valenta, *Journal of Chromatography A* 815 (1998) 75-92.
- [8] N.J.K. Simpson, Editions Marcel Dekker, New York (2000), Chapter 2, 19-38.
- [9] F. Chapuis, V. Pichon, M.C. Hennion, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 60, (2005), 899-912.
- [10] B.G. Linsen, J.M.H. Fortuin & Steggerda, J. J. *Physical and Chemical Aspect of Adsorbents and Catalysts* (Academic Press INC., Londres), (1970).
- [11] D.R.U. Knappe, Y. Matsui, V.L. Snoeyink, *Environmental science & technology*, 32 (11), (1998), 1694-1698.
- [12] Merly, B. Lynch, P. Ross, J.D. Glennon, *Journal of Chromatography A*, 804(1-2) (1998), 187-192.
- [13] S. Marsteau, Institut National de Recherche et de Sécurité, ED 4263, (2006).
- [14] W. Bratek, K. Bratek, M. Kuła, Y Ski, *Fuel Processing Technology*, 77-78 (2002), 431-436.
- [15] A. Mabrouk, Thèse de Doctorat, Ecole National Supérieure des Mines de Paris, France (2012).
- [16] B. Boulet, Thèse de Doctorat, Université Paris 6, France (2005).
- [17] S. Khirani, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France (2007).
- [18] W. Holl, *Fundamentals of ion exchange*, (2000), 139.
- [19] J.P. Mégard, M. Berger, B. Gilles, G. Bellue, *Livre blanc de la purification des circuits actifs des centrales REP*, Rapport. EDF/Code : ENTECH50085. Villeurbanne, (2006), 164.
- [20] F. De Dardel, *Echange d'ions, principes de bases*, Editions Techniques de l'ingénieur, *Traité Génie des procédés*, Paris, J 2783, (2020).

- [21] F. Helfferic, Ed. Kluwer, La Hague, (1982), 157-179.
- [22] A. Traboulsi, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France, (2012).
- [23] A. Janelle Traitement autonome et décentralisé : Eau potable, Notes de cours. Polytechnique Montréal, Canada, (2012).
- [24] E. Lafond, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, France (2013).
- [25] C. Luca, C.D. Vlad, I. Bunia, Revue Roumaine de Chimie, 54, (2009), 107-117.
- [26] J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczyński, Wiley-VCH, New York, (1982).
- [27] A. Wołowicz, Z. Hubicki, Chemical Engineering Journal 197, (2012), 493-508.
- [28] <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-MonoPlus-TP-214-FR-L.pdf>.
- [29] H. Wang, R. Yang, X. Hua, W. Zhao, W. Zhang, Appl. Microbiol. Biotechnol., 97, (2013), 6167–6180.
- [30] B. Makhoukhi, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie (2008).
- [31] I. Texier, M. Goutayer, A. Da Silva, L. Guyon, N. Djaker, J. Biomedical Optics, 14(5), (2009), 054005.
- [32] N. Baghban, A.H. Shabani, S. Dadfarnia, J. Chinese Chemical Society Taipei, 59, (2012).
- [33] D. Caroline, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, France, (2009).
- [34] L.C.A. Oliveira, R.V.R.A Rios, J.D. Fabris, Carbon, 40, (2002), 2177-2183.
- [35] M. Klotz, A. Ayrat, C. Guizard, C. Menager, V. Cabuil, Journal of Colloid and Interface Science, 220, (1999), 357–361.
- [36] C. Menager, O. Sandre, J. Mangili, V. Cabuil, Polymer, 45, (2004), 2475–2481.
- [37] A. Smekhova, D. Ciuculescu-Pradines, P. Lecante, F. Wilhelm, IEEE Transactions on Magnetics, 44(11), (2008), 2776-2779.
- [38] T. Georgelin, B. Moreau, N. Bar, D. Villemin, V. Cabuil, O. Horner, J. Sensors and Actuators B: Chemical, 134, (2008), 451–454.
- [39] A.F. Ngomsik, A. Bee, M. Draye, G. Cote, V. Cabuil, J. comptes rendus chimie, 8, (2005), 963–970.
- [40] A. Idris, N.S.M. Ismail, N. Hassan, E. Misran, A.F Ngomsik, J. Ind. Eng. Chem. 18(5), (2012), 1582-1589.
- [41] F. Gazeau, C. Wilhelm, JS 12, Cnam Paris, Université Paris Diderot, France, (2012).
- [42] A. Miraoui, M.A. Didi, D. Villemin, J Radioanal. Nucl. Chem. 307 (2016) 963–971.
- [43] C. Goubault, Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, France, (2004).

- [44] A.F Ngomsik, A. Bee, J.M. Siaugue, D. Talbot, V. Cabuil, G. Cote, *Journal of Hazardous Materials*, 166, (2009), 1043–1049.
- [45] V. Rocher, J.M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee, *Water Res.*, 42 (2008), 1290 – 1298.
- [46] R. Massart, R. Perzynski, *Technique de l'ingénieur, Traité génie chimique* (1995).
- [47] R.E. Rosensweig, R. Moskowitz, *Appl. Phys. Lett.*, 11(10), (1967).
- [48] L. Cohen-Tannoudji, E. Bertrand, L. Bressy, C. Goubault, J. Baudry, J. Klein, J.F. Joanny, J. Bibette, *Phys. Rev. Lett.* 94(3), (2005).

## **PROTOCOLE EXPERIMENTAL**

---



## **I. Introduction**

Le présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

Dans ce travail, on s'est intéressé à :

**A-** La synthèse d'extractants solides utilisés dans notre étude comme : l'Amberlite IRA-93 modifiée, la Lewatit TP-214 modifiée ou encore à base des particules magnétiques comme la bentonite magnétique.

**B-** La caractérisation de ces extractants par FTIR, MEB, BET, et DRX.

**C-** L'extraction en phase solide de l'uranyle (II) par les divers extractants : l'Amberlite IRA-93 (A-IRA-93), l'Amberlite IRA-93 modifiée (mA-IRA-93), la Lewatit TP-214, la Lewatit TP-214 modifiée (mL-TP-214), la bentonite sodique, la bentonite magnétique et la bentonite-Aliquat.

La technique d'extraction utilisée est l'extraction liquide – solide. L'uranyle (II) est analysé par spectrophotométrie UV/visible. Plusieurs tests d'extractions ont été réalisés pour étudier les effets des paramètres suivants sur la sorption de l'uranyle :

- ❖ Effet du temps de contact,
- ❖ Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse en cation métallique,
- ❖ Effet du pH initial de la phase aqueuse,
- ❖ Effet de la force ionique de la phase aqueuse,
- ❖ Effet de la température,

## **II. Réactifs et résines utilisés**

Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont :

- Acétate d'uranyle ( $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Sigma-Aldrich,
- Résine Lewatit TP 214, Fluka Analytical,
- Résine Amberlite IRA-93, Polysciences, Inc,
- Bentonite purifiée, Gisement bentonitique de Hammam Boughrara, carrière de Roussel,
- Acide chlorhydrique (HCl) 37%, Sigma-Aldrich,
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 65%, Sigma-Aldrich,

- Acide acétique glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 99%, Sigma-Aldrich,
- Acide phosphoreux ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) 98,5 %, Riedel-de Haën,
- Chlorure de fer (II) ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Sigma-Aldrich,
- Chlorure de fer (III) ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Pan Reac,
- Nitrate de fer (III) ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), Sigma-Aldrich,
- Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), Sigma-Aldrich,
- Aliquat-336 ( $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$ ), Sigma-Aldrich,
- Acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), Riedel-de Haën,
- Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), Prolabo Rectapur,
- Ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), Sigma-Aldrich,
- Acétate d'ammonium ( $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$ ), Sigma-Aldrich,
- Arsenazo (III), Sigma-Aldrich,
- Formaldéhyde ( $\text{HCOH}$ ) 35%, Gifrer-Barbezat,
- Acétone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), Riedel-de Haën,
- Ether diéthylique ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O, Merk.

### **III. Appareils et instruments utilisés**

Les appareils et instruments utilisés au cours de cette étude sont :

- Balance analytique (KERN ABS),
- pH mètre muni d'une électrode (WTW 3310 Set 2 digital),
- Spectrophotomètre UV-visble (Perkin-Elmer Specord® 210 Plus, Lambda 800),
- Banc vibrant multi poste (Haier platform shaker),
- Agitateur magnétique avec régulateur de température (Kika Werke TC-2),
- Photomètre à flamme (JENWAY PFP7),
- Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Cary 630 FTIR Agilent Technologies),
- Microscope électronique à balayage (HITACHI TM-1000 Tabletop),
- Sorptomètre BET (Micromeritics 3 FLEX version 5.00 Surface characterization) en utilisant du  $\text{N}_2$  à 76,96 K (température du  $\text{N}_2$  liquide). Les échantillons ont été dégazés à 423 K pendant 8 h.

- Diffractomètre à rayons X (Rigaku-Miniflex 600), en utilisant un rayonnement Ni filtré Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) pour un balayage de  $2\theta$  entre 2 et  $79^\circ$  avec un pas de 0.02 et une vitesse de  $4 \text{ deg min}^{-1}$ ,
- Aimant permanent pour la récupération de la bentonite magnétique dans la phase aqueuse.
- Micropipettes de volumes variables 5 – 50, 20 - 200 et 100 - 1000  $\mu\text{L}$  (Accumax),
- Verreries ordinaires : béchers, erlenmeyers, pipettes, éprouvettes, fioles jaugées, ...

#### **IV. Synthèses des extractants solides**

Durant cette étude deux types de résines ont été utilisées :

1. Résine Lewatit TP 214 : styrene-divinylbenzene copolymer avec un groupement thiourée fonctionnalisée avec l'acide tris(méthylénephosphonique).
2. Résine Amberlite IRA-93 : styrene-divinylbenzene copolymer avec un groupement amine fonctionnalisée avec l'acide di(méthylénephosphonique).

Ainsi qu'une argile qui est la bentonite fonctionnalisée par les particules magnétiques, puis par l'Aliquat 336.

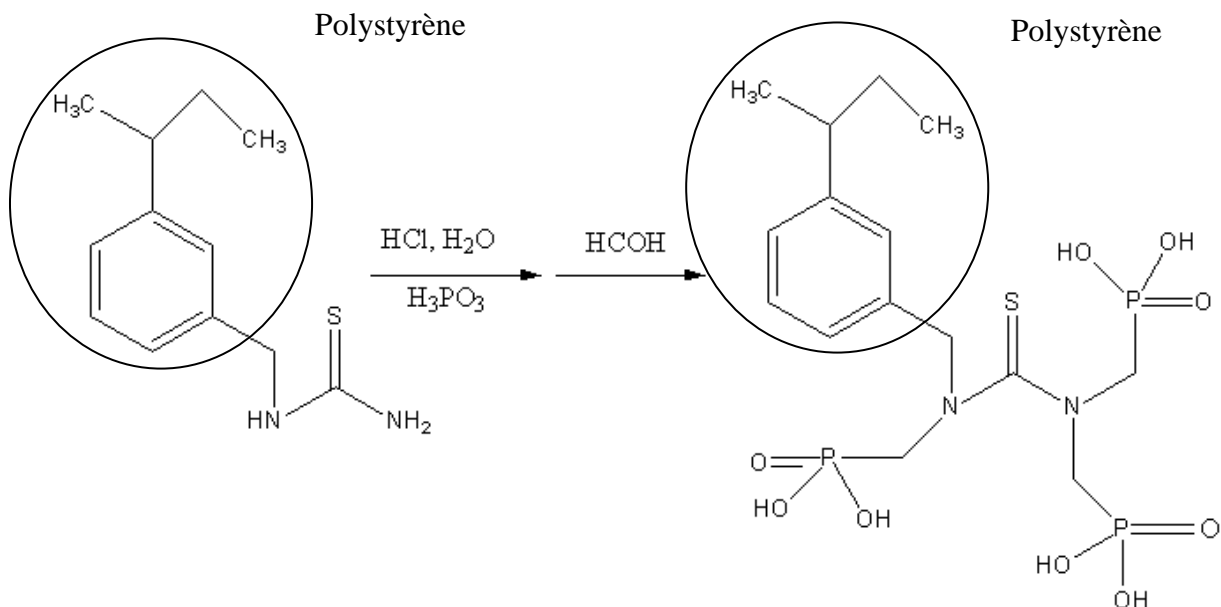
##### **IV.1 Fonctionnalisation de la résine Lewatit TP 214**

La fonctionnalisation de résine Lewatit TP 214 a été faite par la voie de Modriezer –Irani:

###### ***IV.1.1. Mode opératoire***

Dans un ballon bicol de 250 mL, on prépare une solution contenant 15mL d'acide chlorhydrique (60mmole, 2eq,  $m=36\text{g/mol}$ ), 11g d'acide phosphoreux (0,13 mol, 6eq,  $M=82\text{g/mol}$ ) et 15mL d'eau distillée. On agite afin de dissoudre l'acide phosphoreux. Puis on introduit 10g de résine Lewatit TP 214, et on chauffe à reflux pendant 45mn. On laisse refroidir et on ajoute 15mL de formaldéhyde (90 mmol, 3eq,  $M=30\text{g/mol}$ ). On chauffe à reflux pendant 5h sous une moyenne agitation, on remarque un léger changement de couleur vers le brun. On lave le produit obtenu à l'eau distillée, puis on le sèche à l'étuve. La masse obtenue après pesée est de  $m=9,7\text{g}$ .

**IV.1.2. Réaction**



**Figure 1 :** Schéma représentatif de la modification de la Lewatit TP 214.

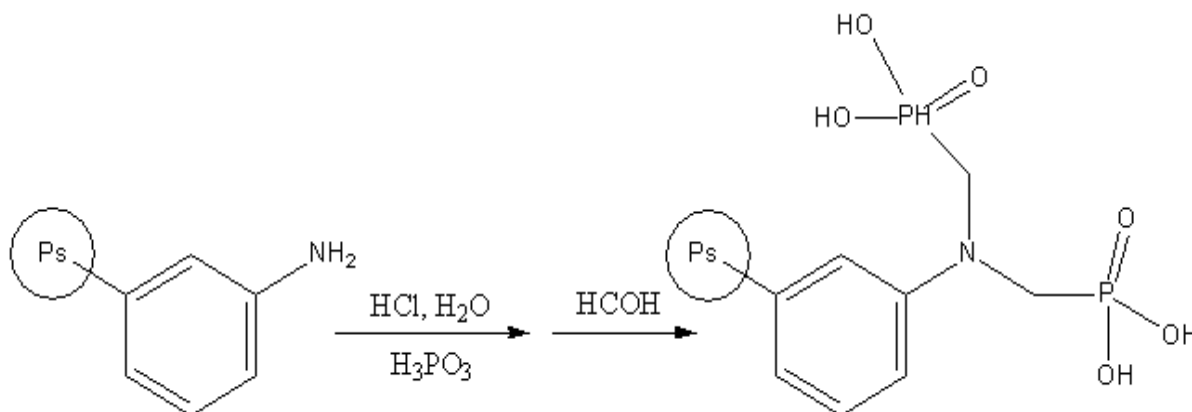
**IV.2 Fonctionnalisation de la résine Amberlite IRA-93**

La fonctionnalisation de résine Amberlite IRA-93 a été faite par la voie de Modriezer – Irani :

**IV.2.1. Mode opératoire**

Dans un ballon bicol de 250 mL, on prépare une solution qui contient 18mL d'acide chlorhydrique (60mmole, 2eq, m=36g/mol), 13g d'acide phosphoreux (0,16 mol, 6eq, M=82g/mol) et 15mL d'eau distillée. On agite afin de dissoudre l'acide phosphoreux. Puis on introduit 10g de résine Amberlite IRA-93, et on chauffe à reflux pendant 45mn. On laisse refroidir et on ajoute 15ml de formaldéhyde (90mmol, 3eq, M=30g/mol). On chauffe à reflux pendant 5h sous une moyenne agitation, on remarque un léger changement de couleur vers le brun. On lave le produit obtenu à l'eau distillée, puis on le sèche à l'étuve. La masse obtenue après pesée est de m=9,7g.

**IV.2.2. Réaction**



**Figure 2 :** Schéma représentatif de la modification de l'Amberlite IRA-93.

**IV.3. Synthèse des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer**

- ❖ 18 g de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O est ajoutée à 10 mL de HCl 11mol/L puis diluée dans 350 mL d'eau.
- ❖ 71,5 mL de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 2,2 mol/L sont introduits dans le mélange.
- ❖ 160 mL d'ammoniaque 6,4 mol/L est ensuite ajoutée très rapidement au mélange qui est agité vigoureusement pendant 30 minutes puis décanté sur des plaques magnétiques.
- ❖ Le précipité est lavé 4 fois à l'eau (pour éliminer l'excès d'ammoniaque). Le précipité noir obtenu, c'est la magnétite chargée négativement (anionique).
- ❖ Pour la transformation vers la forme cationique, on va ajouter un volume de 200 mL de HNO<sub>3</sub> 2mol/L au précipité noir, et après 30 minutes d'agitation, la solution est décantée de nouveau.
- ❖ 32,3 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O sont ajoutés au précipité cationique, l'ensemble est agité à l'ébullition pendant 30 minutes, puis décanté sur des plaques magnétiques (cette étape permet d'oxyder la magnétite en maghémite).
- ❖ Le précipité de maghémite est lavé en milieu acide avec un mélange composé de 200 mL d'eau et 36 mL de HNO<sub>3</sub> 11mol/L, puis l'ensemble est décanté magnétiquement après 15 minutes d'agitation.
- ❖ La dernière étape, c'est un lavage successif à l'acétone (4 fois), puis à l'éther diéthylique (4 fois).
- ❖ Finalement le précipité est dispersé dans un volume d'eau contrôlé pour former une dispersion colloïdale stable [1,2].

#### **IV.4. Synthèse de la bentonite sodique**

Après avoir effectué un traitement préliminaire ainsi qu'une purification d'une bentonite brute, nous avons procédé à une sodification de l'échantillon avec une solution de chlorure de sodium. Pour cela, nous avons mis en contact une quantité de bentonite purifiée (sous forme de suspension (boue), 200 g d'argile dans 1 L d'eau distillée) avec une solution de NaCl à 1 N sous une forte agitation (270 tr/min) pendant 1 heure, à température ambiante. Une fois le temps écoulé, nous avons laissé le mélange sédimenté puis on l'a centrifugé afin de récupérer la bentonite sodique. On a répété cette opération 3 fois de suite pour une sodification totale, puis un lavage à l'eau a été effectué afin d'éliminer les chlorures. La bentonite-Na<sup>+</sup> recueillie est séchée à 60°C à l'étuve pendant 24 heures, puis broyée pour enfin être stockée pour usage ultérieur.

#### **IV.5. Synthèse de la bentonite magnétique**

Afin de préparer le nouveau extractant magnétique qui est « la bentonite magnétique », on suit la méthode suivante :

On dissout 9,75g de fluide magnétique dans environ 800 mL d'eau distillée sous une agitation de 200 tr/min pendant 20 mn. On ajoute 26g de bentonite sodique pour obtenir un rapport stœchiométrique oxyde de fer/argile égale à 2, sous une agitation de 270 tr/min pendant 1 heure. Un lavage de l'argile modifiée obtenue avec de l'eau distillée est nécessaire pour éliminer les chlorures. La bentonite magnétique recueillie après centrifugation est séchée dans une étuve à 60 °C pendant 24 h puis broyée finement et enfin conservée dans un flacon hermétique. Après la synthèse, un simple test avec un aimant peut être réalisé montrant que toute la matière est complètement attirée par l'aimant.

#### **IV.6. Synthèse de la bentonite-Aliquat 336**

Les complexes organo-bentonites peuvent être préparés suivant un certain nombre de voies, mais un traitement organique de surface est nécessaire pour assurer la compatibilité entre la molécule organique hydrophobe et la bentonite hydrophile. Le traitement organique convertit typiquement la surface de la bentonite inorganique et hydrophile en surface organique et hydrophobe, permettant à la molécule et à la surface modifiée de la bentonite d'interagir à l'interface pour former un complexe organo-bentonite.

Pour la modification de la bentonite par l'Aliquat 336, nous avons suivi le protocole suivant :

Une quantité nécessaire d'une solution d'Aliquat 336 (0,02 mol/L) a été ajoutée progressivement à une suspension de bentonite sodique (40 g de bentonite sodique avec 400

mL d'eau distillée), le rapport massique Aliquat 336/argile doit être égale à 2. On laisse le mélange sous agitation (270 tr/min) pendant 24 heures à température ambiante. La bentonite-Aliquat 336 est récupérée par filtration sous vide puis lavée en deux étapes : d'abord avec l'eau distillée ensuite avec le mélange eau-éthanol. La présence d'ion chlorure est vérifiée avec une solution de  $\text{AgNO}_3$ . L'argile modifiée est enfin récupérée par centrifugation et séchée à l'étuve à  $60^\circ\text{C}$  pendant 24 heures puis broyée et conservée dans un flacon pour être utilisé dans la suite de ce travail.

## V. Préparation des solutions

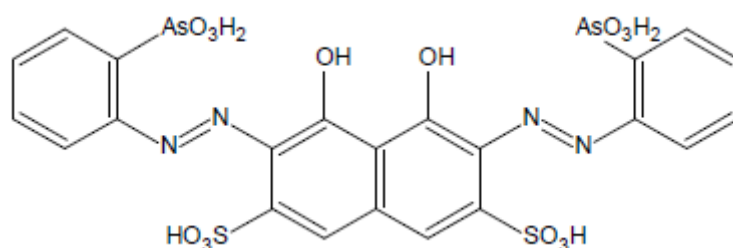
### V.1. Préparation de la solution mère d'acétate d'uranyle à $10^{-2}\text{mol/L}$

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on a introduit 1,0603 g d'acétate d'uranyle di-hydraté ( $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , M: 424.1g/mol). On a dissous cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillée. On a laissé reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentration inférieure sont obtenues par des dilutions appropriées de cette solution mère.

### V.2. Préparation de la solution d'Arsenazo (III) à $10^{-3}\text{mol/L}$

Dans une fiole jaugée de 50 mL, on a introduit 0,0410 g d'Arsenazo (III) disodique (M = 820,34 g/mol) dont la structure est donnée dans la figure 3. On a dissous cette quantité de composé organique dans le minimum d'eau distillée. On a laissé reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.



**Figure 3 :** Structure de l'Arsenazo (III).

### **V.3. Préparation d'une solution tampon à pH=2,0**

On a préparé une solution d'acétate d'ammonium par la dissolution de 38,57 g de ce dernier dans 250 ml d'eau distillée, on a agité vigoureusement. Le pH sera ajusté à 2,0 par l'ajout d'acide chlorhydrique (5 mol/L) en goutte à goutte.

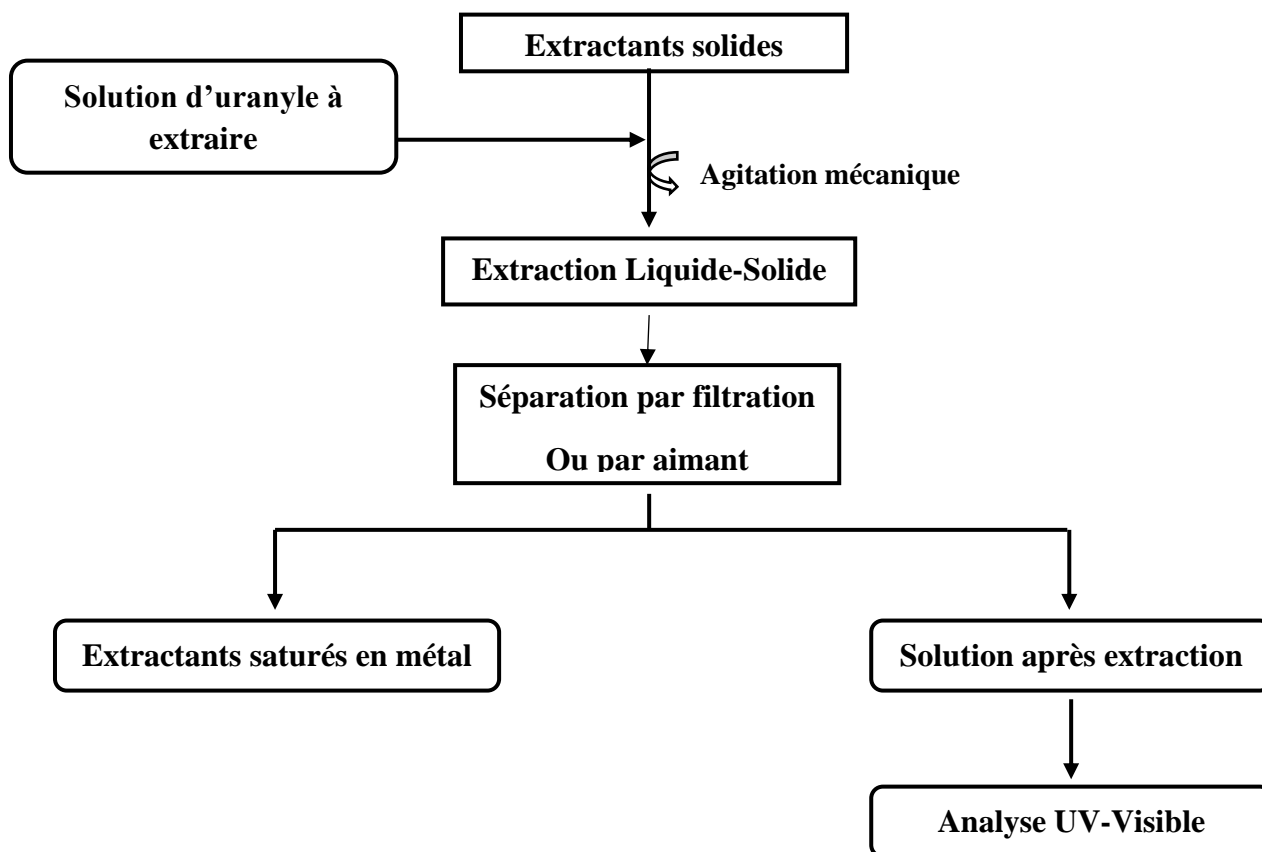
## **VI. Extraction de l'uranyle par les extractants solides**

L'extraction des ions uranyles à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction liquide-solide a été réalisée dans des erlenmeyers de 50 mL. Un volume bien déterminé de la solution de l'uranyle (4 mL) est mis en contact avec une quantité, pesée sur une balance analytique, de l'extractant sélectionné pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH initial, temps d'agitation, ajout d'ions communs...etc...

A la fin de l'extraction, les deux phases, liquide et solide, ont été séparées par une simple filtration (dans le cas des résines), ou à l'aide d'un aimant (dans le cas de la bentonite magnétique). Le reste de l'uranyle non extrait (phase aqueuse) a été dosé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, par l'utilisation de l'Arsenazo (III) comme agent complexant à pH = 2,0. L'absorption maximale du complexe  $\text{UO}_2^{2+}$ -Arsenazo (III) a été mesurée à  $\lambda_{\text{max}} = 665$  nm [3].

Le schéma général du protocole d'extraction est représenté dans la figure suivante :





**Figure 4 :** *Procédé d'extraction des ions uranyle par les extractants utilisés.*

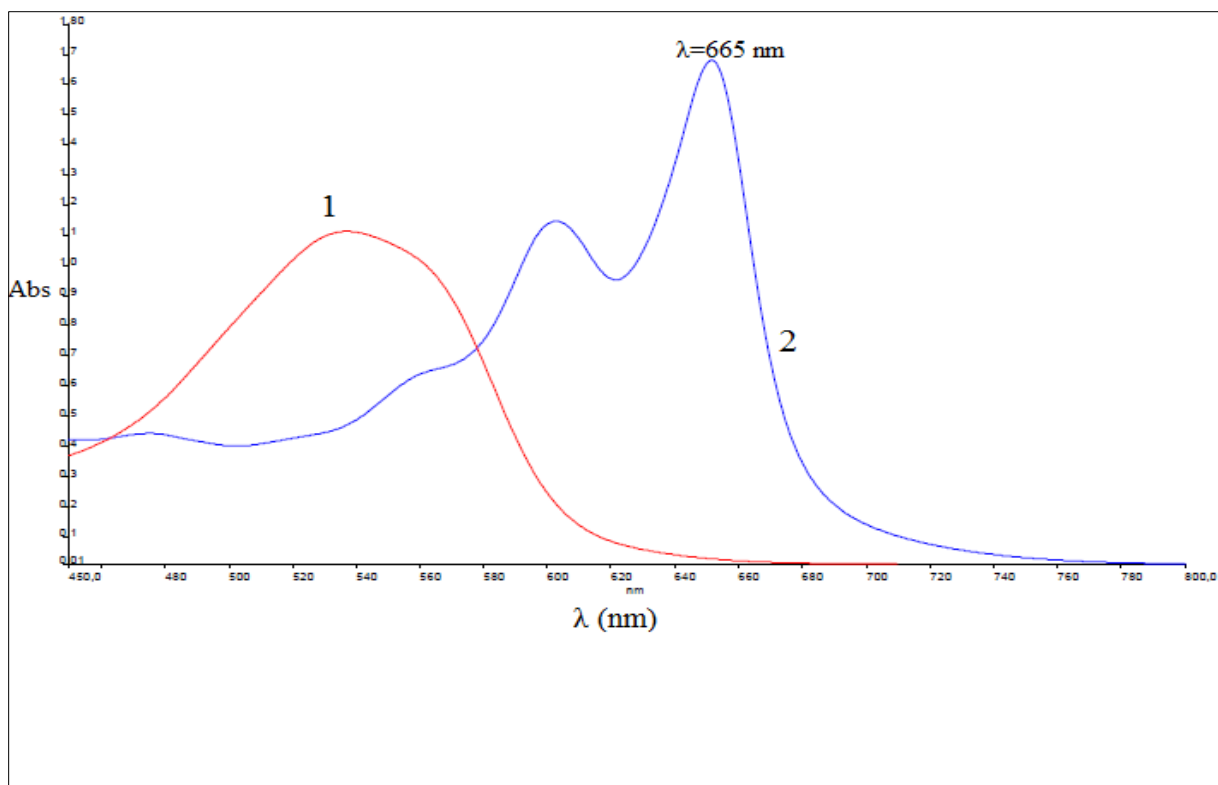
## VII. Méthode d'analyse

Le suivi de la concentration de l' $\text{UO}_2^{2+}$  en phase aqueuse avant et après extraction est réalisé par un spectrophotomètre UV-Visible de type (Specord 210 plus), muni de deux cellules (référence et mesure) en quartz et de 1 cm de trajet optique. Le complexe  $\text{UO}_2^{2+}$ -Arsenazo (III) présente une longueur d'onde spécifique à 665 nm (Figure 5). L'analyse suit le protocole ci-dessous :

Dans un tube à essai, on introduit,

- A l'aide d'une pipette, 2 mL d'une solution tampon de pH = 2,0
- A l'aide d'une micropipette, 100  $\mu\text{L}$  de solution d'uranyle à analyser,
- A l'aide d'une micropipette, 100  $\mu\text{L}$  de la solution d'Arsenazo (III).

Pour la référence, on introduit dans un tube à essai les mêmes quantités des solutions d'Arsenazo (III) et de tampon (pH = 2,0) mais en remplaçant la solution d'uranyle par de l'eau distillée.



**Figure 5 :** Spectres d'adsorptions de l'Arsenazo (III) (1) et du complexe  $UO_2^{2+}$ -Arsenazo (III) (2).

Le spectre d'absorption du complexe  $UO_2^{2+}$ -Arsenazo (III) (1 :1) est fortement lié au pH. Dans l'intervalle de pH 2,0-2,4, le spectre présente deux pics à 603 nm et à 665 nm, le deuxième pic possède une intensité plus grande. Notons que l'excès d'Arsenazo III n'affecte pas le spectre d'absorption du complexe.

## **VIII. Etude paramétrique de l'extraction Liquide-Solide de l'uranyle**

Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction de l'uranyle par les différents extractants utilisés, différents paramètres ont été étudiés.

### **VIII.1. Etude de l'influence du temps d'agitation**

L'étude cinétique permet la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre d'extraction. L'étude est faite dans des erlenmeyers avec la même masse de l'extractant sélectionné et 4 mL de la solution du sel métallique de l'ion uranyle sous une agitation de 250 tr/min à l'aide d'un banc vibrant à multipostes pendant des durées de temps bien déterminées allant de 2 jusqu'à 120 min.

A la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées soit par une simple filtration (le cas des résines), soit en utilisant l'aimant (le cas de la bentonite magnétique), et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV-Visible.

Enfin, le rendement d'extraction est calculé pour chaque intervalle de temps, et par la suite, une courbe qui donne le rendement d'extraction en fonction du temps a pu être tracée.

### **VIII.2. Etude de l'influence du pH**

L'extraction de l'uranyle est réalisée dans des erlenmeyers, à partir de plusieurs solutions ayant des pH initiaux différents, allant de 1 jusqu'à 7. L'ajustement du pH se fait par l'ajout de l'acide acétique glacial ou par de l'hydroxyde de sodium.

Notons que tous les autres paramètres doivent rester constants à savoir, la concentration initiale d'uranyle ( $10^{-4}$  mol/L), le temps d'agitation (60 min), la vitesse d'agitation (250 tr/min), les volumes de la solution métallique (4 mL) ainsi que la masse de l'extractant sélectionné.

A la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées par une simple filtration, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV-Visible.

### **VIII.3. Etude de l'influence de la concentration initiale d'uranyle**

Des volumes égaux (4 mL) de solutions d'uranyle à différentes concentrations ( $10^{-5}$ - $10^{-3}$  mol/L) et à pH fixé ont été introduites dans des erlenmeyers auxquelles a été ajouté une masse de l'extractant sélectionné, puis mises sous une agitation de 250 tr/min sur un agitateur mécanique multipostes durant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (60 min).

A la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées par une simple filtration, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV-Visible.

### **VIII.4. Etude de l'influence de la force ionique**

Dans chaque erlenmeyer contenant 4mL d'une solution d'uranyle de concentration ( $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol/L) et une masse de l'extractant sélectionné, on ajoute une quantité d'un sel afin d'avoir différentes concentrations finales en sel égales à 0,3, 0,5, 0,8 et 1 mol/L. Les sels utilisés sont : NaCl et CH<sub>3</sub>COONa.

Chaque mélange est soumis à une agitation (250 tr/min) sur un agitateur mécanique multipostes pendant 60 min.

A la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées par une simple filtration, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV-Visible, et la quantité de Na<sup>+</sup> par photomètre à flamme.

### **VIII.5. Etude de l'influence de la température**

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire précédant est suivi. On met un volume de 4mL de la solution du sel métallique d'uranyle avec une masse de l'extractant sélectionné, dans les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures, en utilisant un bain marie sur une plaque chauffante et agitatrice munie d'un régulateur de température. Les températures imposées sont 20, 30, 40 et 50 ± 0,5 °C. Le mélange est mis sous une agitation de 250 tr/min pendant 60 minutes.

A la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées par une simple filtration, et on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par UV-Visible.

## **Références**

- [1] A.F Ngomsik, A. Bee, D. Talbot, G. Cote, Separation and Purification Technology, 86, (2012), 1–8.
- [2] A. Idris, N. Ismail, N. Hassan, E. Misran, A.F. Ngomsik, J. Ind. Eng. Chem. 18, (2012), 1582–1589.
- [3] S. B. Savvin, Talanta Pergmon Press Ltd, 8, (1961), 673-685.

## **RESULTATS & DISCUSSIONS**

---

## **I. Caractérisation technique**

### **I.1. Caractérisation et comparaison entre A-IRA-93 et mA-IRA-93**

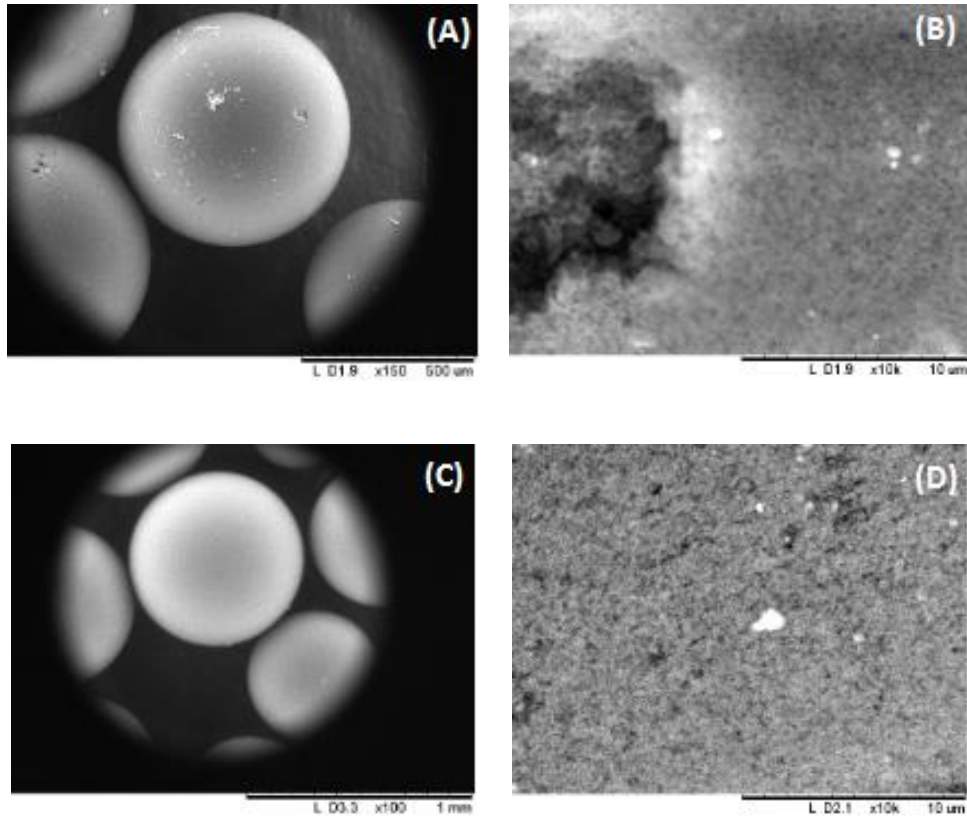
Nous avons caractérisé ces résines par différentes techniques, afin de savoir si les propriétés structurales et texturales ont changé après modification.

#### ***I.1.a. IRTF***

La présence de la fonction acide phosphonique dans le polymère est confirmée par le spectre IRTF. L'apparition des bandes caractéristiques des liaisons O–P–C ( $\nu = 1018 \text{ cm}^{-1}$ ), P–OH ( $\nu = 942 \text{ cm}^{-1}$ ) et P=O ( $\nu = 1173 \text{ cm}^{-1}$ ) [1,2] est observée, ainsi qu'une large bande  $\nu = 3390 \text{ cm}^{-1}$  (3200-3800  $\text{cm}^{-1}$ ) et une autre  $\nu = 1657 \text{ cm}^{-1}$  (1600-1700  $\text{cm}^{-1}$ ) caractéristiques des liaisons O–H. On remarque aussi l'apparition de la bande  $\nu = 1256 \text{ cm}^{-1}$  (1020-1220  $\text{cm}^{-1}$ ) de la liaison C–N de l'amine tertiaire ainsi que la disparition de la bande caractéristique à  $\text{NH}_2$  à  $\nu = 3458 \text{ cm}^{-1}$ .

#### ***I.1.b. MEB***

La morphologie et la distribution de taille des résines A-IRA-93 et mA-IRA-93 ont été caractérisées par MEB (Figure 1). Les résines se présentent sous forme de billes sphériques (Figure 1, A/C) de taille moyenne (250-500  $\mu\text{m}$ ), et possèdent des micropores sur leur surface (Figure 1, B/D).



**Figure 1:** Images MEB de l'A-IRA-93 (A, B) et la mA-IRA-93 (C, D).

### ***1.1.c. DRX / BET***

Le diagramme DRX et les isothermes BET des résines A-IRA-93 et mA-IRA-93 sont présentés dans les figures 2 et 3. Les paramètres de texture et de structure des deux résines utilisées dans cette étude sont donnés dans le tableau 1.

De la figure 4, et selon la classification Brunauer, Derming et Teller (BDDT), on peut conclure que les isothermes N<sub>2</sub> des deux résines appartenait au type II [3]. Ces résines présentent une structure hexagonale avec de faibles valeurs de surface spécifique et une taille de pores relativement élevée (Tableau 1). Après la fonctionnalisation, une légère diminution du paramètre de maille unitaire du solide est observée mais la structure hexagonale est conservée. On remarque aussi que l'isotherme d'adsorption-désorption N<sub>2</sub> de l'A-IRA-93 est similaire à celle de mA-IRA-93.

Les résines A-IRA-93 et mA-IRA-93 possèdent des micropores à leur surface, ceci peut être expliqué par le fait qu'à des pressions relatives très faibles ( $P_0 < 0,05$ , micropores), la quantité de N<sub>2</sub> adsorbée est minime. A des pressions relatives moyennes ( $0,05 < P/P_0 < 0,9$ , mésopores), la



quantité de N<sub>2</sub> adsorbée est restée stable, ce qui explique la présence de mésopores. Enfin, ces résines ne possèdent pas des macropores car à des pressions relatives plus élevées ( $P/P_0 > 0,95$ , macropores), on remarque une augmentation de la quantité adsorbée de N<sub>2</sub> [4].

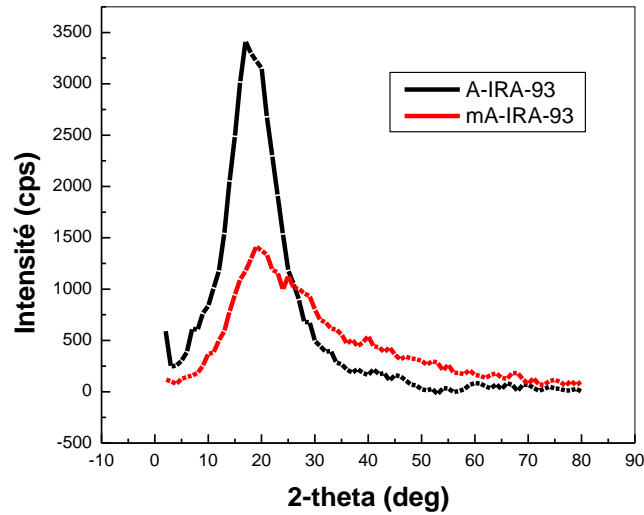


Figure 2: Diffractogrammes des rayons X des résines A-IRA-93 et mA-IRA-93.

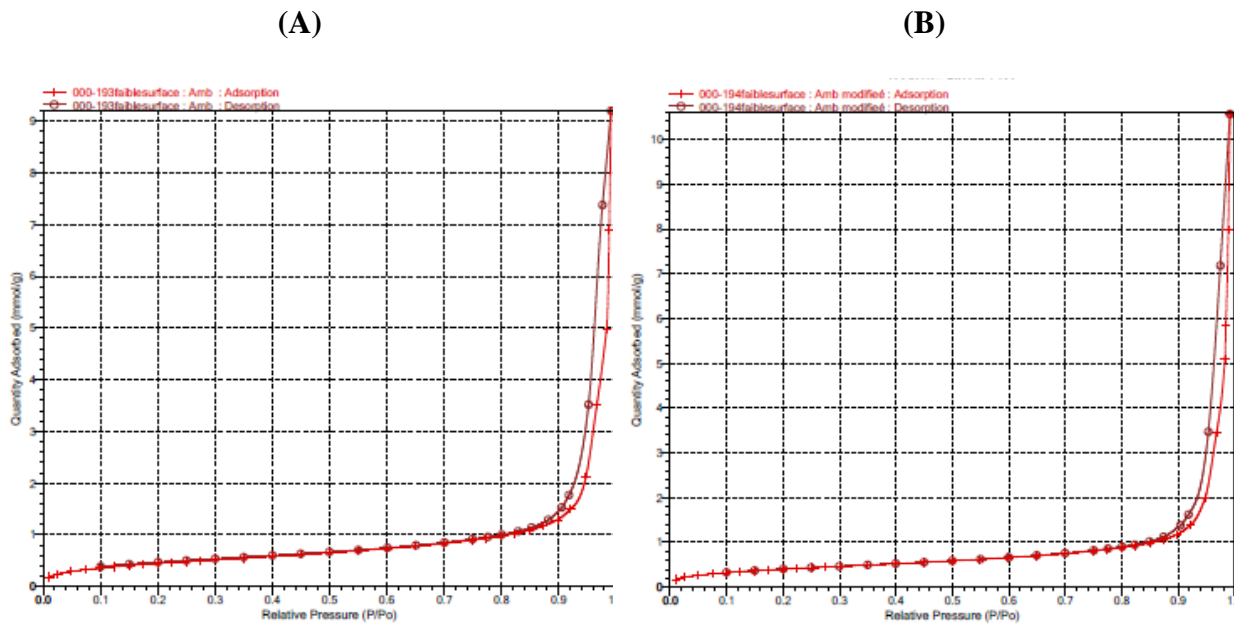


Figure 3: Isothermes d'adsorption-désorption des résines : A-IRA-93 (A), mA-IRA-93 (B).

**Tableau 1** : Paramètres texturaux et structuraux des résines A-IRA 93 mA-IRA 93.

Résine	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des pores BJH (nm)	Surface spécifique des micropores (m <sup>2</sup> /g)
A-IRA 93	37,3022	0,318665	35,3815	36,0261
mA-IRA 93	33,2794	0,366068	45,5060	32,1775

## **I.2. Caractérisation et comparaison entre Lewatit TP 214 et mL-TP-214**

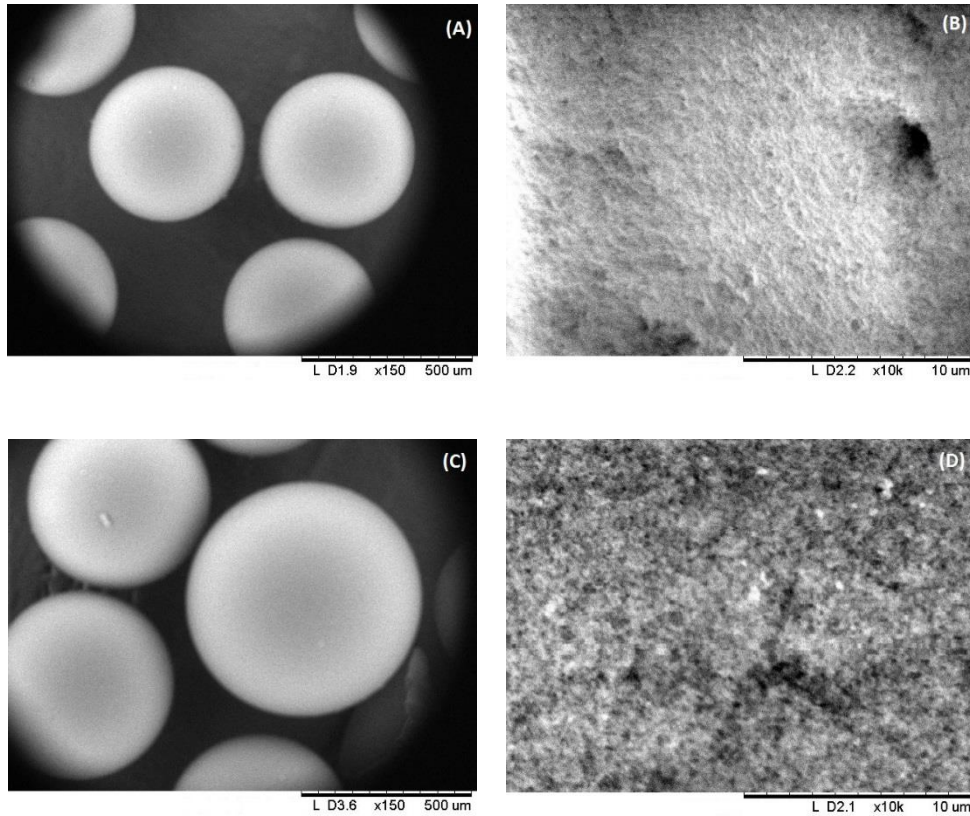
Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées, afin de nous enseigner sur les changements qui ont eu lieu après la modification.

### **I.2.a. IRTF**

On peut confirmer l'insertion de l'acide phosphonique dans le polymère par le spectre IRTF. L'apparition des bandes caractéristiques des liaisons O–P–C ( $\nu = 1036 \text{ cm}^{-1}$ ), P–OH ( $\nu = 922 \text{ cm}^{-1}$ ) et P=O ( $\nu = 1175 \text{ cm}^{-1}$ ) [1,2] est observée, ainsi que deux larges bandes  $\nu = 1622 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu = 3348 \text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des liaisons O–H. La bande C=S ( $\nu = 1088 \text{ cm}^{-1}$ ) est toujours présente entre 1050 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que la bande  $\nu = 1193 \text{ cm}^{-1}$  qui caractérise la liaison C–N de l'amine tertiaire (entre 1020-1220  $\text{cm}^{-1}$ ). On remarque aussi la disparition de la bande caractéristique à NH<sub>2</sub> à  $\nu=3429 \text{ cm}^{-1}$ .

### **I.2.b. MEB**

Grace au MEB, on a pu caractériser la morphologie et la distribution de taille des résines Lewatit TP 214 et mL-TP-214 (Figure 4). Ces résines se présentent sous forme de billes sphériques (Figure 4, A/C) de taille symétrique et moyenne (250-500  $\mu\text{m}$ ), et possèdent des micropores sur leur surface (Figure 4. B/D).



**Figure 4:** Images MEB de la Lewatit TP-214 (A, B) et la mL-TP-214 (C, D)

### ***1.2.c. DRX / BET***

Le diagramme DRX et les isothermes BET des résines L-TP-214 et mL-TP-214 sont présentés dans les figures 5 et 6, respectivement. Les paramètres de texture et de structure des deux résines utilisées dans cette étude sont donnés dans le tableau 2.

L'allure des courbes est de type II selon la classification de Brunauer, Derming et Teller (BDDT) [3]. Elle indique une structure hexagonale et un caractère microporeux prédominant des résines. On peut observer aussi à partir du tableau 2 que la surface spécifique et le volume des pores sont affectés par la présence de l'acide phosphonique dans la Lewatit TP-214 modifiée. On constate que la surface spécifique diminue de 57,24 à 52,41 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, en revanche, le volume des pores passe de 0,63 à 1,79 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

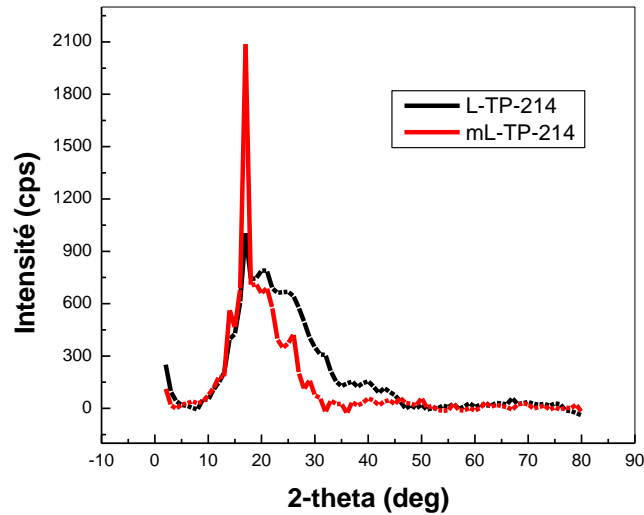


Figure 5: Diffractogrammes des rayons X des résines L-TP-214 et mL-TP-214.

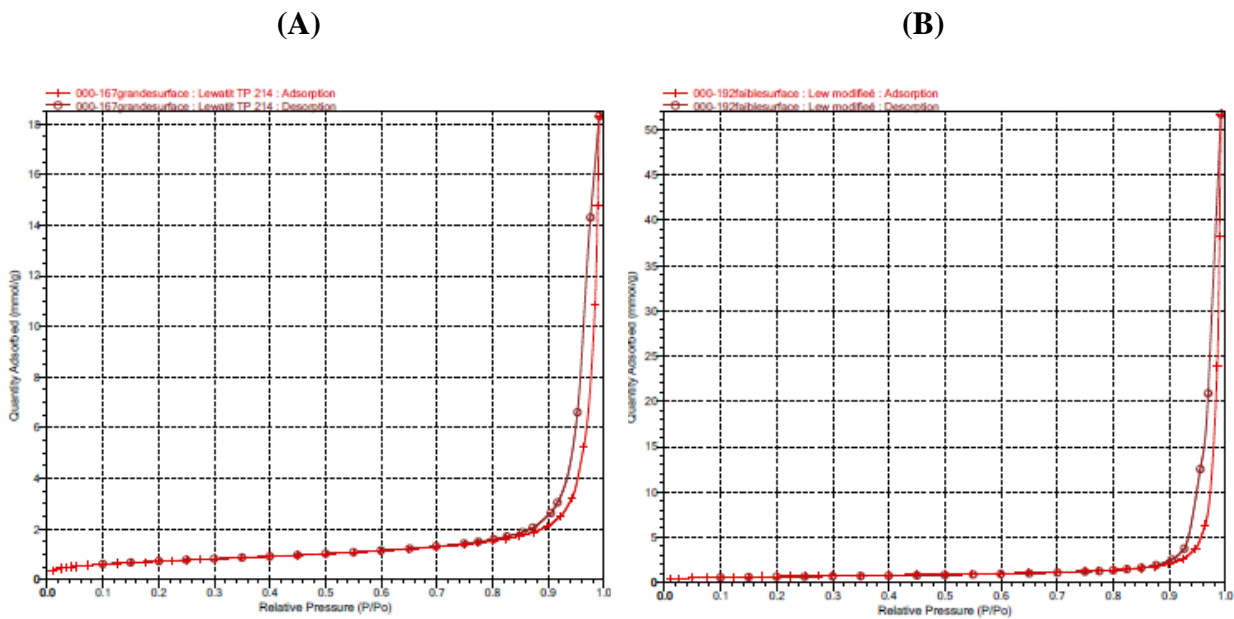


Figure 6: Isothermes d'adsorption-désorption des résines : L-TP-214 (A), mL-TP-214 (B).

Tableau 2 : Paramètres texturaux et structuraux des résines Lewatit TP 214 et mL-TP-214.

Résine	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des pores BJH (nm)	Surface spécifique des micropores (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>110</sub> (Å)	a (Å)
L-TP-214	57,2380	0,6316	49,8229	50,7076	4,44	8,88
mL-TP-214	52,4089	1,7935	90,9454	78,8842	4,31	8,62

### I.3. Caractérisation de la bentonite sodique/ magnétique/ Aliquat-336

La caractérisation nous informe sur les principales différences entre les trois types de bentonites, les résultats trouvés sont cités ci-dessous :

#### I.3.a. IRTF

La figure 7 présente les spectres infrarouges des bentonites étudiées. On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

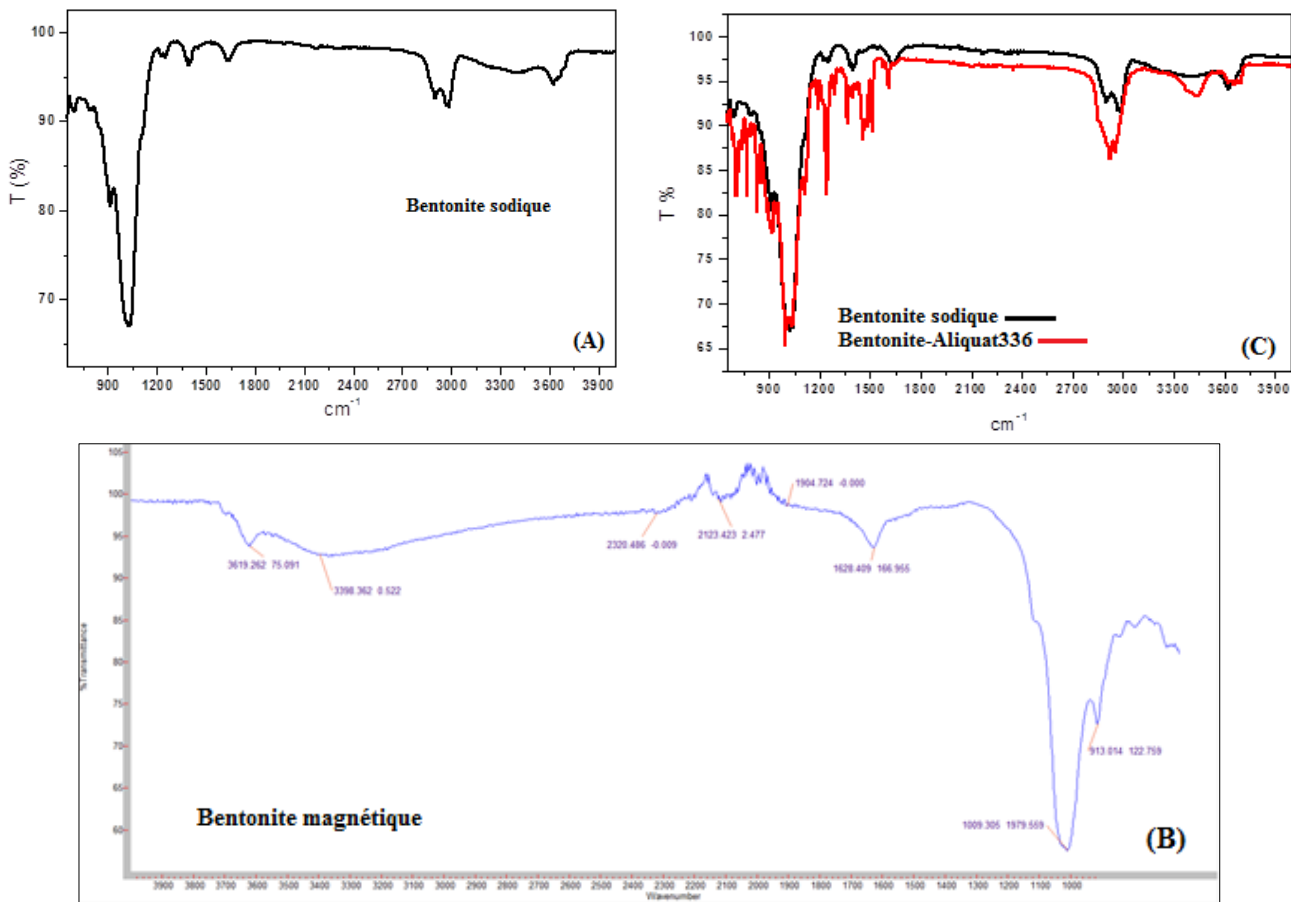


Figure 7: Spectre FTIR des bentonites BS (A), BM (B) et BA (C).

L'énergie absorbée est reportée en fonction de la fréquence du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. Par exemple pour le groupement OH, la position de la bande d'absorption va dépendre du type de feuillet (di- ou tri-octaédrique), de la nature des cations dans les sites octaédriques et du taux d'occupation.

L'examen du spectre de la bentonite sodique fait apparaître des bandes d'absorption à :

- ❖  $\nu = 913 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison  $M^{VI}-OH$ , la notation  $M^{VI}$  désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Dans les montmorillonites, les vibrations  $Al^{VI}-OH$  se

manifestent à  $920\text{ cm}^{-1}$ . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de  $815\text{-}915\text{ cm}^{-1}$ , c'est le cas de cet échantillon analysé de la bentonite sodique. Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure de la bentonite analysée.

- ❖  $\nu = 1027\text{ cm}^{-1}$ , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si–O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande apparaît à  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents ( $\text{Al}^{3+}$ ) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.
- ❖  $\nu = 1623\text{ cm}^{-1}$  et  $3626\text{ cm}^{-1}$  caractérisant les liaisons O–H situées respectivement entre  $1600\text{-}1700$  et  $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ . La bande moyenne qui s'étale entre  $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O–H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets. Tandis que la bande située dans l'intervalle  $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$  est très caractéristique des montmorillonites. Entre  $3620\text{-}3640\text{ cm}^{-1}$ , le pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O–H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium ( $3640\text{ cm}^{-1}$ ) soit à deux atomes d'aluminium ( $3620\text{ cm}^{-1}$ ). Dans le cas de notre échantillon, ce pic apparaît plutôt aux environs de  $3626\text{ cm}^{-1}$  et révèle ainsi la présence du magnésium dans la structure des bentonites analysées. Les pics à  $2901$  et  $2988\text{ cm}^{-1}$ , correspondent aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau.
- ❖ Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à  $1034$ ,  $915$ ,  $798$  et  $694\text{ cm}^{-1}$ . Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz.

Pour le spectre de la bentonite magnétique, des bandes d'adsorption apparaissent à :

- $\nu = 913\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison  $\text{M}^{\text{VI}}\text{-OH}$ .
- $\nu = 1009\text{ cm}^{-1}$  intense située entre  $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si–O. Dans la bentonite sodique non modifiée elle était située à  $1027\text{ cm}^{-1}$ .
- $\nu = 1628$  et  $3619\text{ cm}^{-1}$ , le premier est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau, tandis que le deuxième caractérise les vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée.

On remarque aussi de nouvelles bandes d'absorption relatives aux atomes de Fer dans la bentonite magnétique, confirmant la réalité de l'insertion des oxydes de fer dans la bentonite.

- $\nu = 2123$  et  $2320\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de ces molécules d'oxydes de fer.

L'examen du spectre de la bentonite-Aliquat 336 fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit:

- $\nu = 1634 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.
- $\nu = 3625$  et  $3440 \text{ cm}^{-1}$ , le premier correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée et le deuxième caractérise les vibrations de déformation des molécules H<sub>2</sub>O.
- $\nu = 997 \text{ cm}^{-1}$  intense située entre 900–1200  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si–O. Dans la bentonite sodique non modifiée elle était située à 1027  $\text{cm}^{-1}$ .
- $\nu = 944 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations des liaisons Al–OH. Le déplacement de cette bande est dû au partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique.

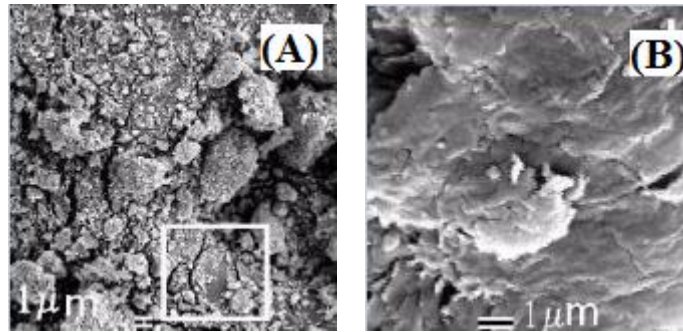
Sur le spectre C nous constatons également l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules organiques dans la bentonite-Aliquat 336, confirmant la réalité de l'insertion des molécules du sel d'ammonium dans la bentonite. Elles sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements de ces molécules.

- $\nu = 926 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison C–N qui se situe entre 910 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ .
- $\nu = 1456 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation du groupe CH<sub>3</sub> et est située entre 1400 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ .
- Les bandes caractéristiques de sel d'ammoniums quaternaire avec effet de masquage par les vibrations de déformation Al–OH (944  $\text{cm}^{-1}$ ) sont localisées vers 920 et 705  $\text{cm}^{-1}$ .

En conclusion, les spectres IRTF de la bentonite-Aliquat 336 montre une forte atténuation de l'intensité des bandes d'absorption relatives au groupement OH, indiquant par là, le remplacement des molécules H<sub>2</sub>O par celles de l'Aliquat 336.

### ***1.3.b. MEB***

La morphologie de la bentonite sodique et de la bentonite magnétique est étudiée par microscopie électronique à balayage. Les micrographies de ces bentonites sont présentées dans la figure 8. On peut observer et conclure que ces deux matériaux ont des structures totalement différentes.



**Figure 8:** *Images MEB de la BM (A) et de la BS (B).*

### ***1.3.c. DRX***

Les bentonites (BS, BM et BA) ont été caractérisées par diffraction des rayons X, les diffractogrammes sont présentés dans la figure 9 suivante :



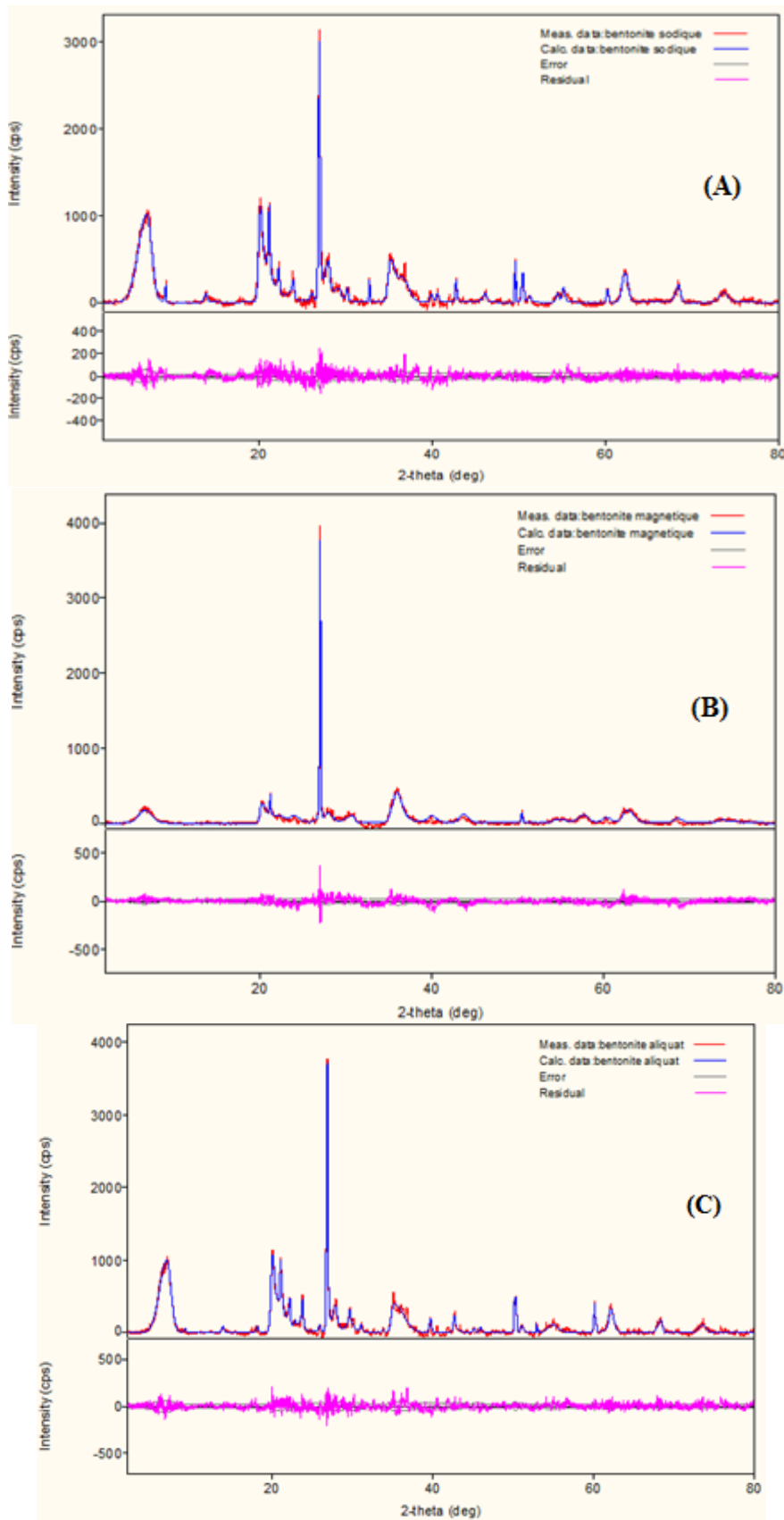


Figure 9: Diffractogrammes des rayons X des bentonites : BS(A), BM(B), BA(C).

Les diffractogrammes des bentonites présentés sur la figure 9 nous renseignent sur les principaux changements qui ont eu lieu après modification et permettent de suivre l'évolution de la distance interfoliaire.

On constate l'intensification ainsi que l'apparition de nouvelles raies ce qui permet de déduire qu'il y a formation de structures partiellement exfoliées. On remarque aussi un changement dans la composition des bentonites, ceci est dû à l'insertion des composés organiques (Aliquat 336 dans le cas de la BA, oxydes de fer dans le cas de la BM) entre les feuillets de l'argile par échange cationique.

Afin de mieux comprendre ces changements, les tableaux 3 et 4 présentent les principaux pics obtenus ainsi que la composition en minéraux de chaque bentonite.

**Tableau 3 :** Angles de diffraction et distances inter réticulaires des phases argileuses des bentonites étudiées.

N° Pic	2θ (°)			d <sub>hkl</sub> (Å)		
	BS	BM	BA	BS	BM	BA
1	6,979	6,59	6,857	12,66	13,41	12,88
2	20,076	20,12	20,006	4,419	4,410	4,435
3	21,147	21,173	21,037	4,1978	4,193	4,220
4	26,925	26,945	26,856	3,3088	3,3063	3,3170
5	35,11	35,87	35,072	2,554	2,501	2,5565
6	62,20	62,71	62,007	1,4913	1,4805	1,4955

**Tableau 4 :** Composition chimique des bentonites étudiées.

Minéraux	Formule chimique	Pourcentage (%)		
		BS	BM	BA
Faujasite-Na	Al <sub>56</sub> H <sub>600</sub> Na <sub>56</sub> O <sub>684</sub> Si <sub>136</sub>	23	/	/
Clintonite	Al <sub>3.42</sub> CaFe <sub>0.12</sub> H <sub>2</sub> Mg <sub>2.22</sub> O <sub>12</sub>	11,8	/	/
Chlorite	Al <sub>0.865</sub> Fe <sub>0.255</sub> H <sub>4</sub> Mg <sub>2.292</sub> O <sub>9</sub>	16	/	/
Spinel	Al <sub>1.969</sub> Fe <sub>0.23</sub> Mg <sub>0.701</sub> O <sub>4</sub>	/	13,7	/
Sepiolite	Si <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Mg <sub>3.592</sub> O <sub>22</sub>	/	20,4	28
Illite	Al <sub>4</sub> KO <sub>12</sub> Si <sub>2</sub>	/	/	15
Magnésioferrite	Fe <sub>2</sub> MgO <sub>4</sub>	/	/	20
Albite	AlNaO <sub>8</sub> Si <sub>3</sub>	18	/	/
Corondum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3	/	/
Quartz	SiO <sub>2</sub>	13,7	40	21
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	2,1	7,60	5,3
Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92	5,81	0,3

Portlandite	CaH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,7	/	3
Lime	CaO	1,60	/	3,2
Periclase	MgO	2,3	7,50	5,5
Wuestite	FeO	/	4,54	/

### 1.3.d. BET

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les bentonites BS, BM et BA sont représentées sur la figure 10.

L'allure des courbes est de type II selon la classification de Brunauer, Derming et Teller (BDDT) [3]. Elle indique un caractère microporeux prédominant des matériaux. Les surfaces BET des bentonites BS, BM et BA sont respectivement 24,9545, 113,3441 et 13,2647 m<sup>2</sup>/g. Ces valeurs sont, généralement, obtenues dans le cas des argiles anioniques.

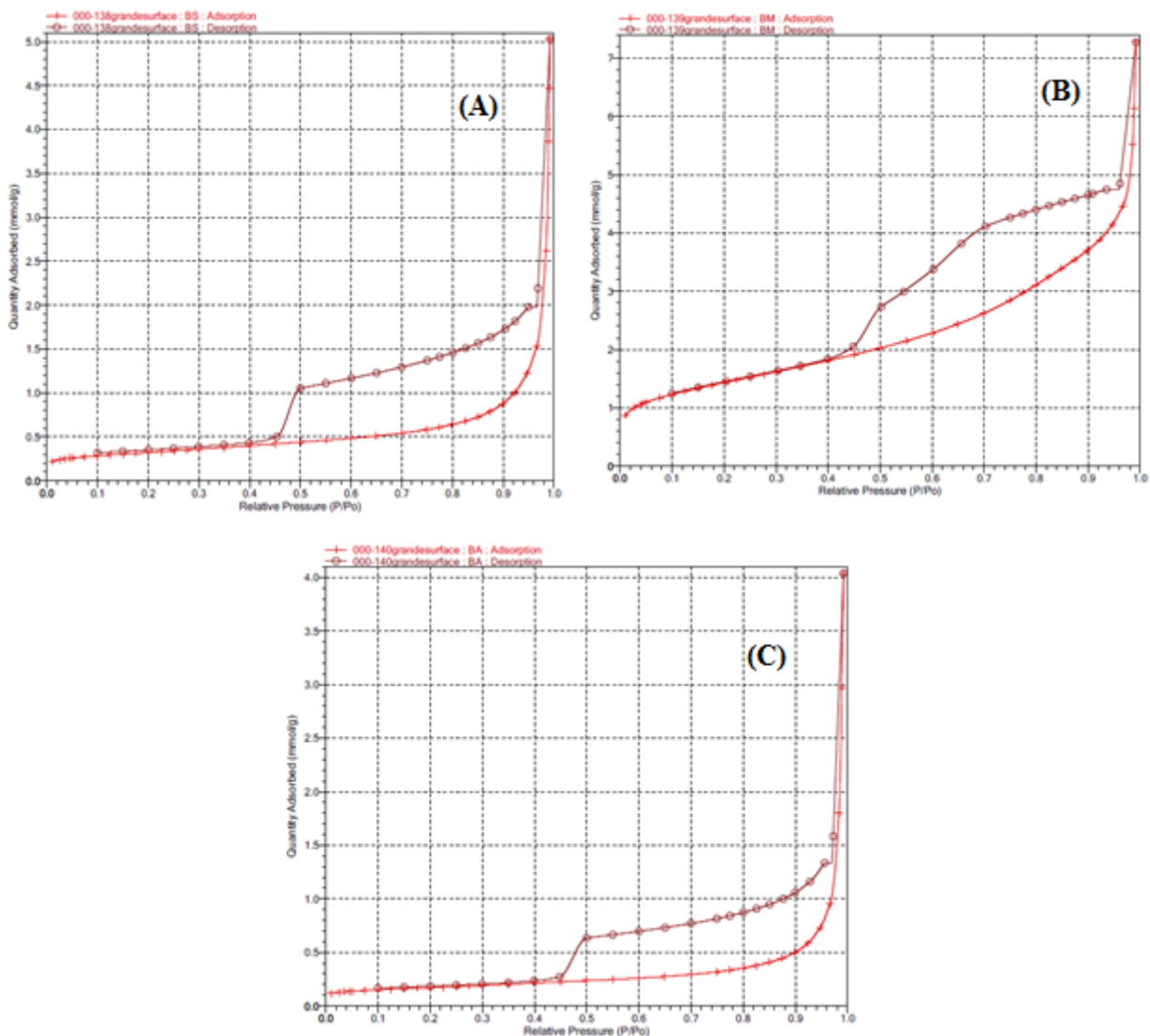


Figure 10: Isothermes d'adsorption-désorption des bentonite : BS (A), BM (B) et BA (C).

**Tableau 5** : Paramètres texturaux et structuraux des bentonites BS, BM et BA.

Résine	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des pores BJH (nm)	Surface spécifique des micropores (m <sup>2</sup> /g)
BS	24,9545	0,1709	30,5068	18,7211
BM	113,3441	0,2396	10,3766	92,3716
BA	13,2647	0,1383	53,3242	10,3765

## II. Extraction et procédure d'analyse

Le procédé d'extraction liquide-solide utilisé pour cette étude est effectué par un mélange de V=4 mL de la solution aqueuse contenant le métal à extraire (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) avec une concentration connue, et une masse précise de chaque extractant utilisé, sous une forte agitation (250 tpm). Les deux phases liquide et solide sont séparées, la phase solide est régénérée pour d'autres applications et la phase liquide est analysée par le spectromètre UV-Visible. Le rendement d'extraction est donné par l'équation (1) :

$$\text{Rendement d'extraction (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

La capacité de sorption (q) du métal est déterminée par la relation suivante :

$$q \text{ (mg/g)} = (C_0 - C_e) \times V \times \frac{M}{m} \quad (2)$$

Où :

C<sub>0</sub> : La concentration initiale du métal dans la phase aqueuse (mol/L),

C<sub>e</sub> : La concentration du métal dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol/L),

V : Le volume de la solution aqueuse (4 mL),

M : La masse molaire du métal,

m : La masse de l'extractant solide.

Le rendement d'éluion est calculé par l'équation (3) :

$$\text{Rendement d'éluion (\%)} = \frac{C_{\text{éluion}}}{C_i - C_e} \times 100 \quad (3)$$

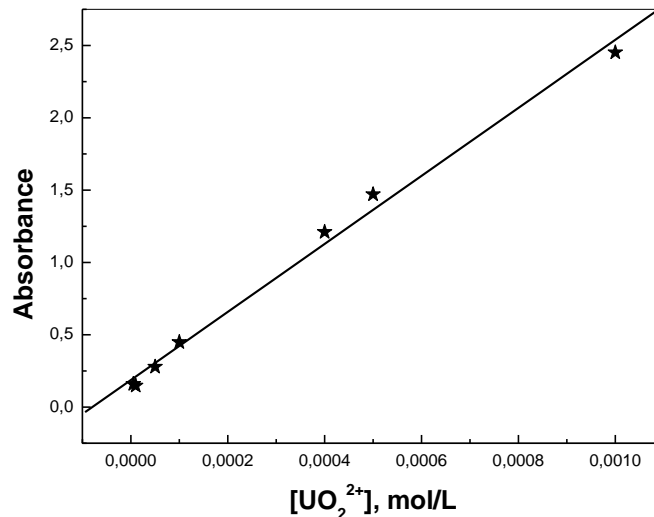
Où C<sub>éluion</sub> est la concentration du métal après traitement par les acides.

## II.1. Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, l'Arsenazo (III) de couleur mauve réagit avec l' $UO_2^{2+}$  rapidement pour former un complexe de couleur rose, qui absorbe dans le domaine du visible ( $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$ ). La courbe d'étalonnage a été réalisée par la mesure de l'absorbance de plusieurs solutions d' $UO_2^{2+}$  à des concentrations connues avec précision et sous les conditions opératoires suivantes :

- Un volume de 100  $\mu\text{L}$  de la solution d'uranyle à analyser,
- Un volume de 100  $\mu\text{L}$  de la solution d'Az (III) à une concentration de  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,
- Un volume de 2 mL de la solution tampon à  $\text{pH} = 2,0$ ,
- La mesure de l'absorbance est faite à  $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$ .

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 11 suivante :



**Figure 11** : Evolution de l'absorbance des solutions de  $UO_2^{2+}$  en fonction de leurs concentrations.

La courbe de la figure 11 ci-dessus, est linéaire sur l'intervalle de concentration choisie. La relation mathématique qui régit cette droite est de la forme :

$$\text{Absorbance} = 2351,50 [UO_2^{2+}] + 0,18752 \quad (4)$$

Avec un coefficient de corrélation ( $R^2$ ) = 0,99636.

L'expression qui donne directement la concentration en Uranyle, pour n'importe quelle concentration située dans l'intervalle de concentration [ $5,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ], est la suivante :

$$[UO_2^{2+}] = 4,2526 \times 10^{-4} \text{ Abs} - 7,9745 \times 10^{-5} \text{ en mol/L} \quad (5)$$

## II.2. Extraction de l'uranyle par la résine Amberlite IRA-93

### II.2.1. Introduction

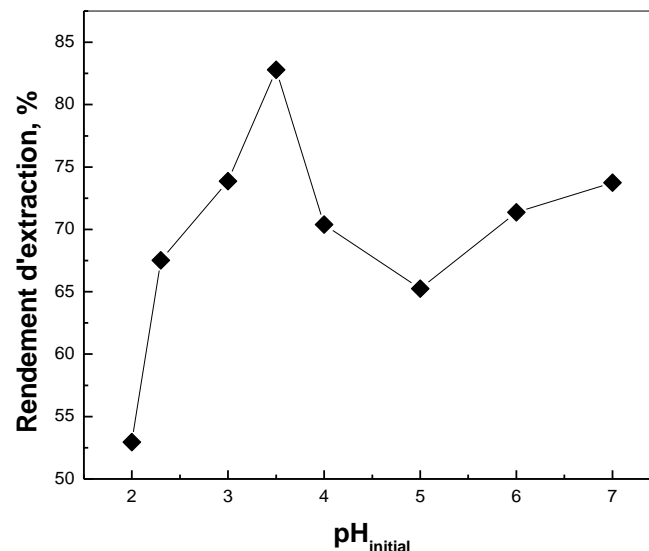
Dans cette partie, l'Amberlite IRA-93 est utilisée, dans une extraction phase solide, du cation  $UO_2^{2+}$  à partir d'une solution synthétique d'acétate d'uranyle. Afin d'optimiser les conditions d'extraction, une étude paramétrique a été menée.

L'Amberlite IRA 93 est une résine échangeuse faible de cations, macroporeuse, composée d'un squelette copolymère styrène-divinylbenzène avec des groupements amino.

### II.2.2. Effet du pH initial de la solution

La variation du pH est très importante, affectant la concentration et la procédure de récupération du métal, qui est associée à la formation de complexes métalliques solubles et par la suite leur stabilité dans des solutions aqueuses. Il est bien connu que la charge de surface d'adsorbant peut être modifiée par le changement du pH de la solution et l'espèce chimique [5].

Pour étudier cet effet, des solutions d'uranyle initialement de pH égal à 4,76 ( $C_0=1.10^{-4}$  mol/L) sont préparées à différents pH par l'ajout soit de l'acide acétique glacial ou de l'hydroxyde de sodium. La quantité de la résine A-IRA-93, la concentration initiale du métal et le temps de contact sont maintenus constants. La figure 12 illustre le rendement d'extraction de l'uranyle en fonction du pH initial.

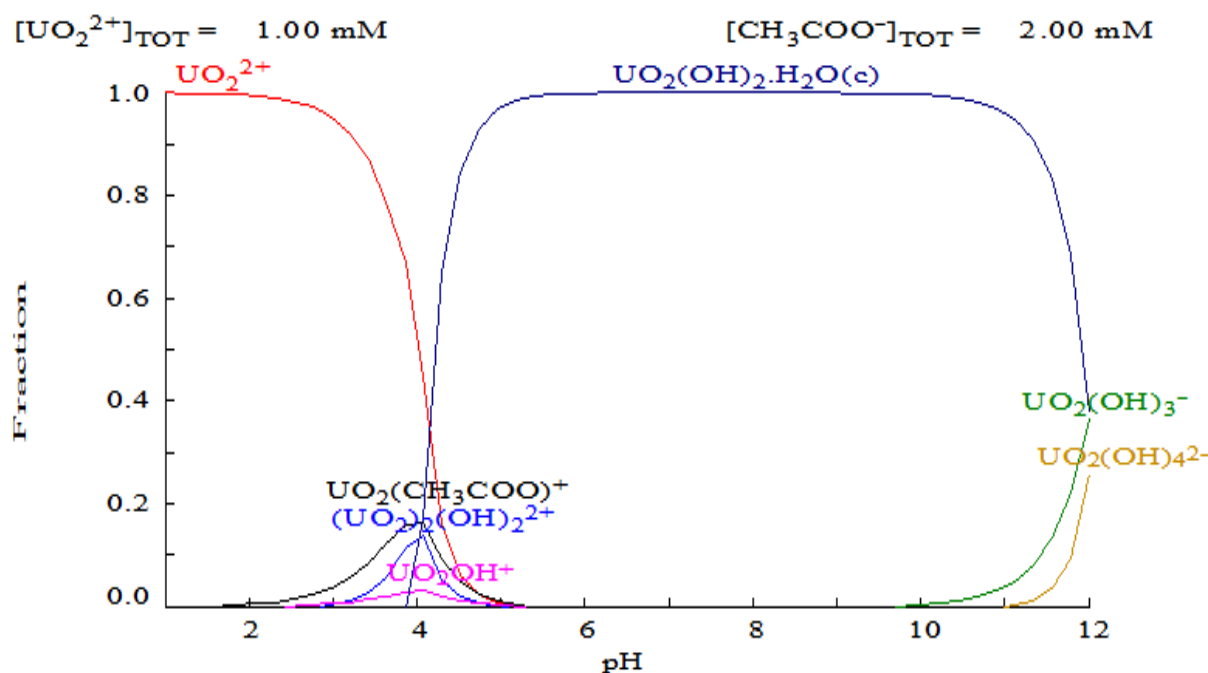


**Figure 12 :** Effet du pH de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par l'A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $m=0,03$  g,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

L'extraction de l'uranyle par l'Amberlite IRA-93 augmente en augmentant le pH de 2,0 à 3,5. Dans un tel milieu riche en  $H^+$ , on assiste à une compétition entre les ions métalliques et les protons  $H^+$  du milieu acide à se fixer sur les sites de fixation de la résine.

L'extraction des ions uranyle atteint son maximum autour de  $pH=3,5$ , cela peut être expliqué par la formation de nouveaux complexes tels que  $UO_2(CH_3COO)^+$  et  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$  qui sont en équilibre avec l' $UO_2^{2+}$  (Figure 13). Ces derniers engendrent une stabilité élevée avec les groupes fonctionnels de la résine et par conséquent, ils sont plus facilement extraits.

Pour des pH plus élevés ( $3,5 < pH < 7$ ), l'extraction devient moins efficace, ceci peut être expliqué par la formation des hydroxydes d'uranyle :  $UO_2(OH)^+$  et  $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$  plus stables en phase aqueuse [6], qui rendent l'adsorption de l'uranyle par l'intermédiaire du mécanisme d'échange d'ions difficile [7].



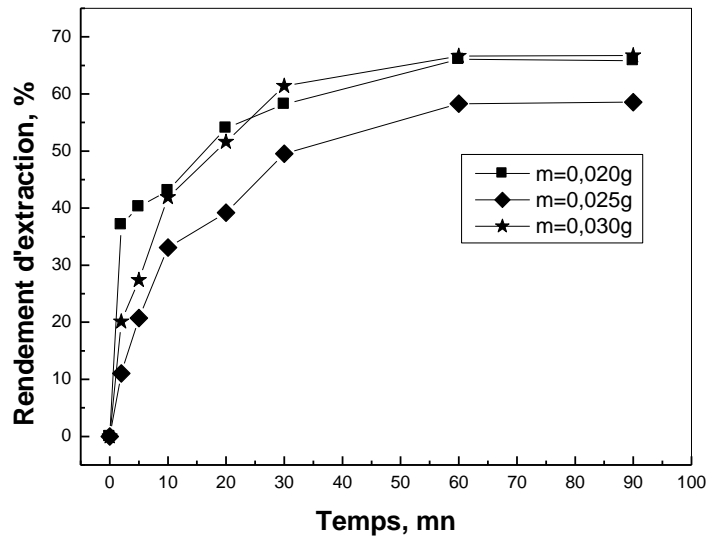
**Figure 13** : Distribution des complexes formés en phase aqueuse à différents pH, donnée par MEDUSA.

### II.2.3. Effet du temps de contact

Puisque la sorption est un procédé de transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle de facteur limitant. Ainsi, l'étude du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre reste une étape essentielle.

L'étude consiste à la mise en contact de 4 mL d'une solution d' $UO_2^{2+}$  avec une concentration initiale de  $[UO_2^{2+}]_0 = 1.10^{-4} \text{ mol/L}$ , avec différentes masses de résine, puis de soumettre ce mélange

à une forte agitation pendant des temps bien déterminés. La figure 14 représente l'évolution du rendement d'extraction en fonction du temps.



**Figure 14 :** Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par l'A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

Dans la figure 14 précédente, le rendement d'extraction des ions uranyle sur la résine Amberlite-IRA-93 augmente avec le temps, et ceci pour les trois masses de résine testées. L'équilibre est atteint après 60 mn d'agitation. Les capacités de sorption en ions  $UO_2^{2+}$  pour les trois masses  $m=0,020$ ,  $0,025$  et  $0,030$  g de résine, sont respectivement  $q_e= 5,60$ ,  $3,95$  et  $3,76$  mg/g.

D'après la figure précédente, on note que la sorption de l'uranyle peut être divisée en trois étapes [8]. La première étape ( $0 < t < 10$  mn) présente une cinétique de sorption très rapide due au gradient de concentration important établi entre la solution et la surface de l'extractant, de la disponibilité des sites fonctionnels sur la surface de la résine Amberlite IRA-93, en outre, la force motrice à la première étape est remarquable, paramètre indispensable pour empêcher les limitations diffusionnelles au tour de la phase solide. Durant la deuxième étape ( $10 < t < 60$  mn), la cinétique de sorption devient plus lente ce qui est probablement dû à la présence des limitations diffusionnelles et l'apparition de plusieurs mécanismes de sorption [9]. Dans la troisième étape ( $t > 60$  mn), le processus de sorption atteint l'équilibre. Ces données expérimentales ont montré que la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  sur la résine Amberlite IRA-93 est assez rapide et qu'un rendement de sorption de 66,65 % est atteint pour une masse de 0,03g de résine et après 60 mn d'agitation. Pour le reste du travail, un temps égal à 60 mn est considéré nécessaire afin d'atteindre l'équilibre de sorption.



### II.2.4. Modélisation de la cinétique de sorption des ions $UO_2^{2+}$

La cinétique de sorption décrivant la vitesse de sorption du soluté, ce qui, à son tour, régit le temps de contact de la réaction de sorption, est une des caractéristiques importantes qui définissent l'efficacité de sorption. Les modèles du pseudo premier ordre, modèle du pseudo second ordre et modèle de Morris Webber ont été appliqués pour décrire la cinétique du processus d'adsorption, pour les trois masses de résine testées.

La forme linéaire du modèle pseudo premier ordre est exprimée par l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \cdot t \quad (6)$$

La forme linéaire du modèle pseudo second ordre est exprimée par l'équation suivante :

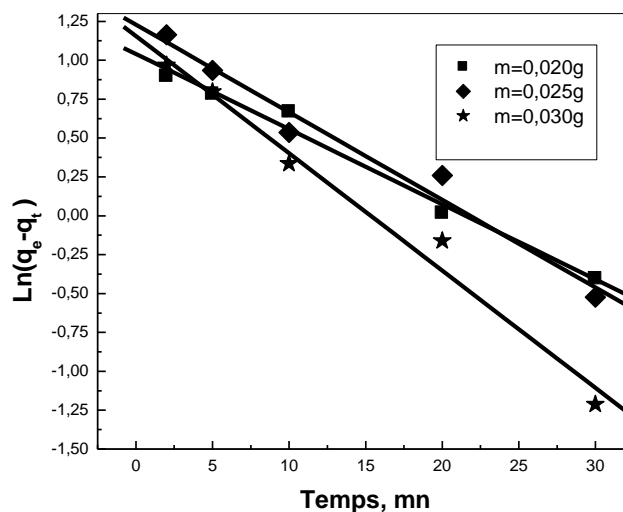
$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{1}{q_e} \cdot t\right) + \left[\frac{1}{K_2 \cdot (q_e^2)}\right] \quad (7)$$

Le modèle de Morris–Weber indique l'existence ou non d'une limitation diffusionnelle intraparticulaire. L'équation linéaire de Morris-Weber donne la relation de la capacité de sorption des ions  $UO_2^{2+}$ , ( $q_t$ ), en fonction de la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ) selon l'équation 8 :

$$q_t = K_3 \sqrt{t} + C \quad (8)$$

Où  $K_1$  ( $mn^{-1}$ ),  $K_2$  ( $mg \cdot g^{-1} \cdot mn^{-1}$ ) et  $K_3$  ( $mg \cdot g^{-1} \cdot mn^{0,5}$ ) sont les constantes de vitesse de chaque modèle,  $q_t$  and  $q_e$  sont les quantités de l' $UO_2^{2+}$  extraites ( $mg \cdot g^{-1}$ ), respectivement au temps  $t$  et à l'équilibre et  $C$  est une constante.

#### II.2.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre



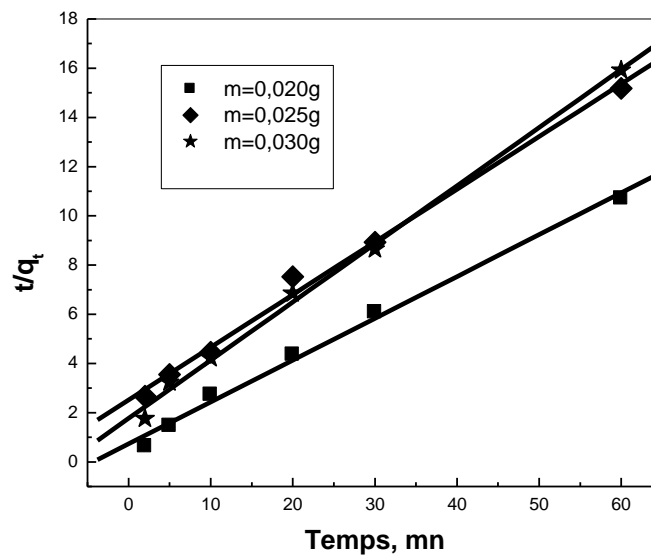
**Figure 15** : Application du modèle de pseudo-premier ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $C_0=1 \cdot 10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22 \pm 1^\circ C$ .

**Tableau 6 :** Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93.

<b>m(A-IRA-93), g</b>	0,020	0,025	0,030
<b><math>K_1, mn^{-1}</math></b>	0,0483	0,0563	0,0754
<b>Coefficients de régression <math>R^2</math></b>	0,9859	0,9725	0,9825
<b><math>q_e</math> Expérimentale, <math>mg.g^{-1}</math></b>	5,6023	3,9540	3,7689
<b><math>q_e</math> Théorique, <math>mg.g^{-1}</math></b>	2,8303	3,4179	3,1783

A partir du tracé logarithmique de l'équation du modèle du pseudo premier ordre (figure 15), on constate une légère différence entre le tracé théorique et les données expérimentales. Le tableau 6 montre, aussi, des valeurs relativement faibles des coefficients de corrélation ( $R^2= 0,9859, 0,9725$  et  $0,9825$  respectivement pour  $m = 0,020, 0,025$  et  $0,030g$  de résine. De plus, les valeurs de la capacité de sorption de l' $UO_2^{2+}$ , déterminées de ce modèle ne coïncident pas avec les valeurs expérimentales. Ces constatations montrent que ce modèle n'est pas adéquat pour décrire la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine Amberlite IRA-93.

#### II.2.4.2. Modèle du pseudo-second ordre



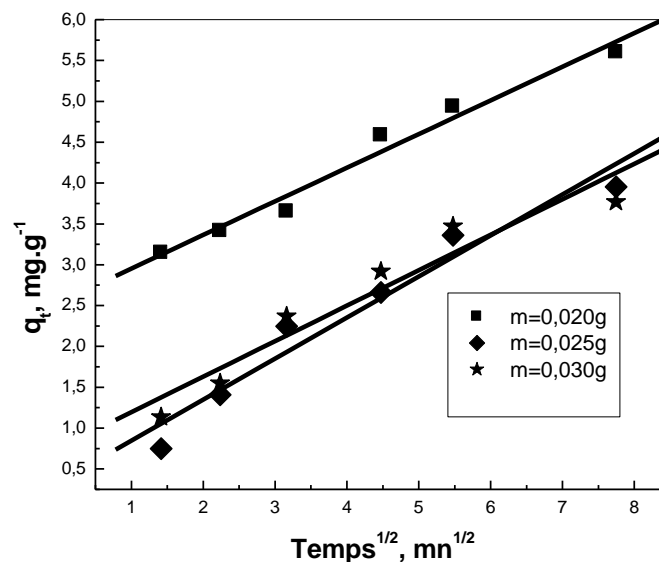
**Figure 16 :** Application du modèle de pseudo-second ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22 \pm 1^\circ C$ .

**Tableau 7 :** Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93.

<b>m (A-IRA-93), g</b>	0,020	0,025	0,030
<b><math>K_2, g.mg^{-1}.mn^{-1}</math></b>	0,0395	0,0181	0,0317
<b>Coefficients de régression <math>R^2</math></b>	0,9932	0,9937	0,9962
<b><math>q_e</math> Expérimentale, <math>mg.g^{-1}</math></b>	5,6023	3,9540	3,7689
<b><math>q_e</math> Théorique, <math>mg.g^{-1}</math></b>	5,8803	4,6720	4,2290

Concernant, le modèle du pseudo-second ordre, on remarque que ce dernier permet de représenter assez fidèlement les résultats expérimentaux. La majorité des points sont très proches du tracé théorique pour les masses de résine considérées (voir la figure 16). Les coefficients de corrélation obtenus sont acceptables (voir tableau 7), ce qui indique que le modèle du pseudo-second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine Amberlite IRA-93. Aussi, les capacités d'extraction de l' $UO_2^{2+}$ ,  $q_e$ , obtenues à partir de ce modèle sont très proches de celles trouvées expérimentalement (tableau 2). On peut dire alors que l'énergie de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  est constante et indépendante du taux de recouvrement des sites de la résine et qu'il n'a aucune interaction entre les ions fixés [10].

### II.2.4.3. Modèle de Morris-Weber



**Figure 17 :** Application du modèle de Morris Weber à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22 \pm 1^\circ C$ .

**Tableau 8 :** Paramètres cinétiques du modèle de Morris-Weber appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93.

<b>m (A-IRA-93), g</b>	0,020	0,025	0,030
<b><math>K_3, mg.g^{-1}.min^{-1/2}</math></b>	0,4118	0,5025	0,4343
<b>Coefficients de régression <math>R^2</math></b>	0,9753	0,9511	0,9221
<b>Ordonnée à l'origine</b>	2,5402	0,3437	0,7616

La figure 17 montre que l'application du modèle de Morris-Weber n'est pas adéquate avec les résultats expérimentaux vue les faibles coefficients de corrélation (Tableau 8), pour les trois masses  $m=0,020, 0,025$  et  $0,030g$  de résine, respectivement. Les courbes ne passent pas par l'origine, tout cela, montre que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape déterminante dans le processus d'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  par l'Amberlite IRA-93.

### II.2.5. Etude de la diffusion des ions $UO_2^{2+}$

La diffusion des ions métalliques de la phase liquide (solution) vers la phase solide (extractant) inclue plusieurs étapes [11] :

- ✓ Diffusion des ions de la solution aqueuse vers la surface de l'extractant (diffusion à travers le film liquide), si les données cinétiques seront adéquates avec l'équation (9) :

$$-\ln(1 - F) = K_1 t \quad (9)$$

F est le nombre unidimensionnel, calculé par la relation suivante :

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (10)$$

- ✓ Diffusion des ions de la surface des grains de l'extractant vers ces pores (diffusion intraparticulaire), si le processus de sorption est contrôlé par cette diffusion, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation (11)

$$-\ln(1 - F^2) = K_2 t \quad (11)$$

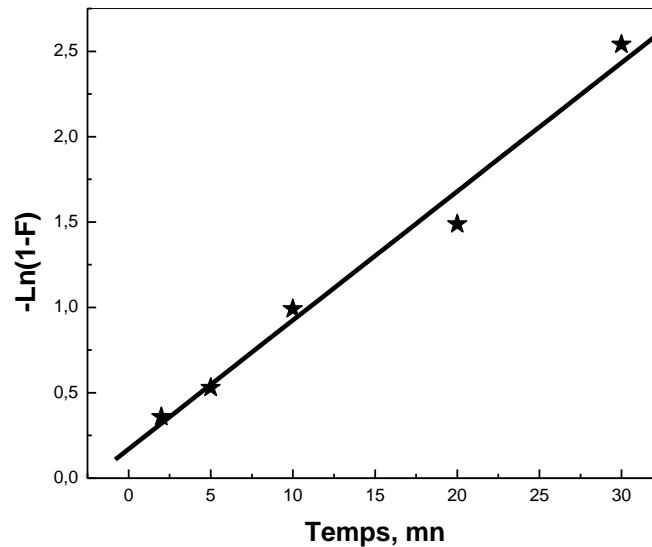
- ✓ Diffusion des ions métalliques sur les sites actifs de l'extractant (réaction chimique), si la réaction chimique avec les groupes fonctionnels des polymères contrôle le processus de diffusion, l'expression (12) est envisagée :

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = K_3 t \quad (12)$$

Où t est le temps et K est la constante de vitesse ( $min^{-1}$ ).

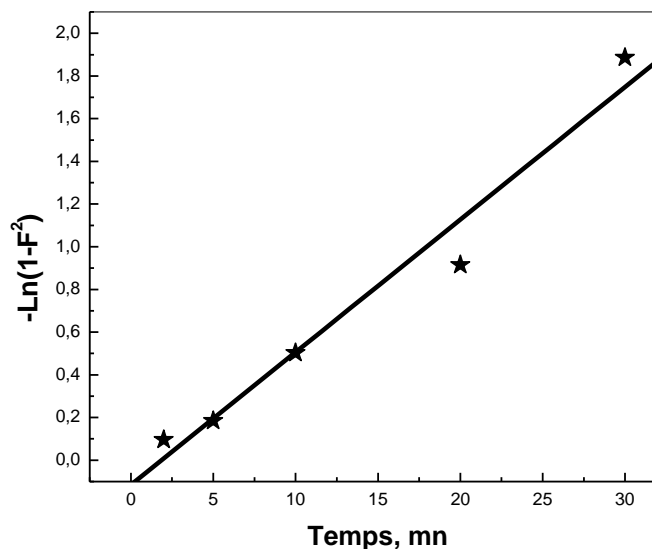
L'étude de la diffusion des ions  $UO_2^{2+}$  en milieu acétate est effectuée, avec  $m=0,030g$  de résine Amberlite IRA-93. Après avoir étudié, les trois modèles théoriques cités précédemment, à température ambiante, les résultats expérimentaux sont exprimés par le rapport de l'avancement de la sorption  $F$  en fonction du temps (figures 18, 19 et 20).

### II.2.5.1. Cas d'une diffusion à travers le film liquide (diffusion externe)



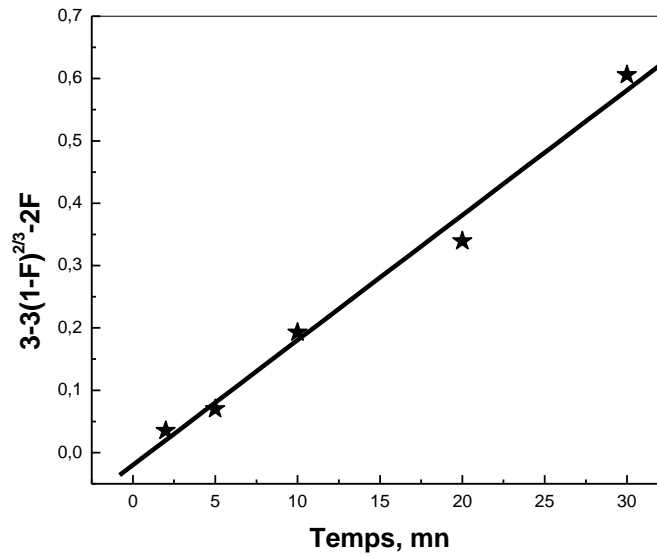
**Figure 18 :** Application du modèle de diffusion externe à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $m=0,030g$ ,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

### II.2.5.2. Cas d'une diffusion intraparticulaire (diffusion interne)



**Figure 19 :** Application du modèle de diffusion intraparticulaire à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $m=0,030g$ ,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

II.2.5.3. Cas d'une diffusion par réaction chimique



**Figure 20 :** Application du modèle de diffusion par réaction chimique à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $m=0,030g$ ,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

Les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de la sorption de l' $UO_2^{2+}$  sur l'Amberlite IRA-93 sont rapportés dans le tableau 9.

**Tableau 9 :** Paramètres cinétiques de la diffusion des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93.

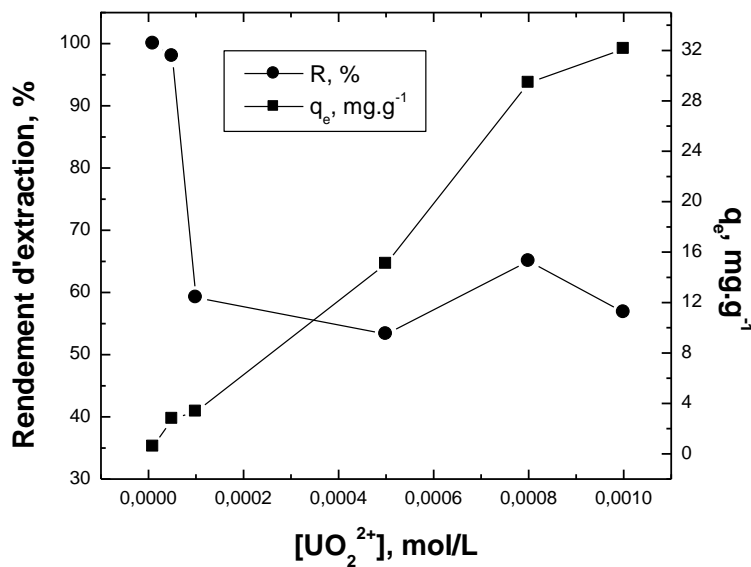
Type de diffusion	A travers le film	Intraparticulaire	Par réaction chimique
Coefficient de régression $R^2$	0,9912	0,9829	0,9935
Constante de vitesse, $min^{-1}$	$K_1=0,0754$	$K_2=0,0621$	$K_3=0,0201$

D'après le tracé linéaire des trois modèles de diffusion (figures 18, 19 et 20), et d'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 9, on constate que le modèle de diffusion par réaction chimique s'applique convenablement dans notre cas (confirmé par le coefficient de régression,  $R^2=0,9935$ ), donc, la diffusion par réaction chimique est considérée comme étape limitante de la sorption des ions d'uranyle.

### II.2.6. Effet de la concentration initiale en $UO_2^{2+}$

L'influence de la concentration initiale d' $UO_2^{2+}$  a été étudiée en variant les concentrations initiales de l' $UO_2^{2+}$  en phase aqueuse de  $10^{-5}$  à  $10^{-3}$  mol/L. La figure 21 montre la variation de la capacité de sorption et le rendement d'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  en fonction de la concentration initiale, sur la résine Amberlite IRA-93.

La quantité d' $UO_2^{2+}$  extraite par unité de masse de la résine augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en métal pour atteindre une valeur qui représente la saturation des groupes actifs disponibles sur la résine. La capacité désorption de la résine Amberlite IRA-93 pour l' $UO_2^{2+}$  est de  $32,12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  [12].



**Figure 21 :** Effet de la concentration initiale de  $UO_2^{2+}$  sur la capacité d'extraction de la résine A-IRA-93,  $m=0,030\text{g}$ ,  $V_{sol}=4 \text{ mL}$ ,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=60 \text{ mn}$ ,  $\Phi=250 \text{ tpm}$ .

### II.2.7. Isothermes d'adsorption des ions $UO_2^{2+}$

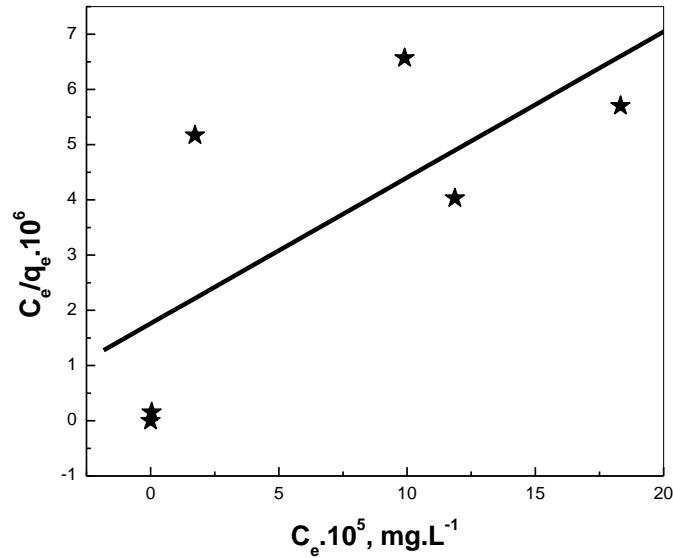
La modélisation de l'isotherme de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par l'Amberlite IRA-93 a été réalisée par les trois modèles présentés dans le chapitre II à savoir : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et celui de Sips.

#### II.2.7.1. Isotherme de Langmuir

L'expression mathématique du modèle de Langmuir est exprimée selon l'équation 13 :

$$\frac{c_e}{q_e} = \left(\frac{c_e}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m}\right) \quad (13)$$

Dans ce modèle, les constantes d'adsorption sont déterminées graphiquement en traçant la variation du rapport  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$ . La courbe obtenue (figure 22) est une droite de pente  $(1/q_m)$  et d'ordonnée à l'origine  $(1/K_L q_m)$ .



**Figure 22** : Application du modèle de Langmuir à l'isotherme d'extraction de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $m=0,030\text{g}$ ,  $V_{\text{sol}}=4\text{ mL}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}}=3,5$ ,  $t_{\text{agitation}}=60\text{ mn}$ ,  $\varnothing=250\text{ tpm}$ ,  $T=22\pm 1^\circ\text{C}$ .

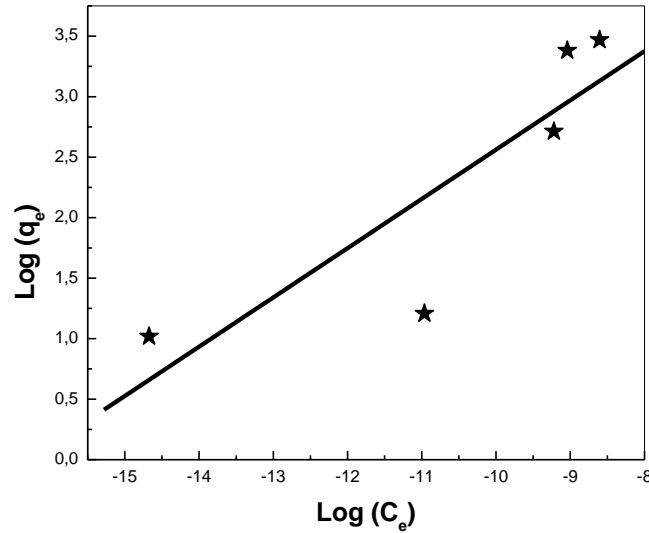
### II.2.7.2. Isotherme de Freundlich

L'expression mathématique linéarisée du modèle de Freundlich est exprimée selon l'équation 14.

$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}K_F + n \text{Log}(C_e) \quad (14)$$

$K_F$  et  $n$  peuvent être déterminés graphiquement par le tracé de  $\text{Log}(q_e)$  en fonction de  $\text{Log}(C_e)$ . L'application de l'équation linéarisée de Freundlich aux résultats expérimentaux est représentée sur la figure 23.





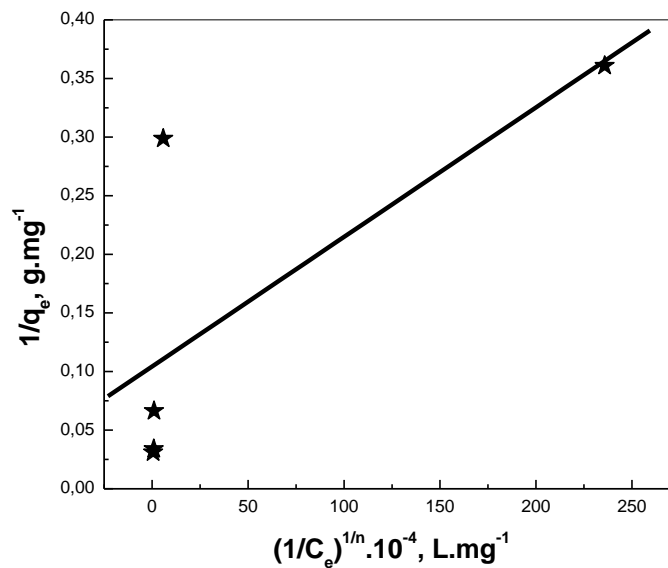
**Figure 23 :** Application du modèle de Freundlich à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $m=0,030g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=60 min$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

### II.2.7.3. Isotherme de Sips

L'expression mathématique du modèle de Sips est exprimée selon l'équation 15 :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{ms}K_S} \cdot \frac{1}{C_e^{1/n}} + \frac{1}{q_{ms}} \quad (15)$$

$K_S$ ,  $q_{ms}$  et  $1/n$  peuvent être déterminés graphiquement par le tracé de  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e^{1/n}$ . La courbe obtenue (figure 24) est une droite de pente  $(1/q_{ms}K_S)$  et d'ordonnée à l'origine  $(1/q_{ms})$ .



**Figure 24 :** Application du modèle de Sips à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $m=0,030g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

Les paramètres des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Sips sont rapportés dans le tableau 10.

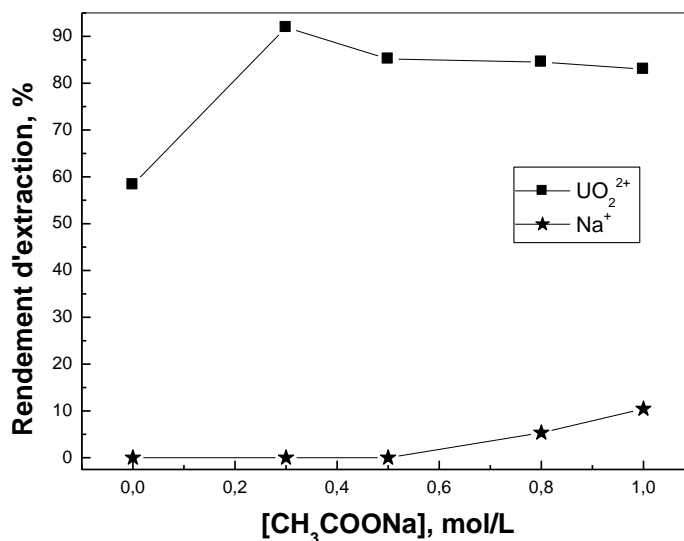
**Tableau 10** : Paramètres calculés des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Sips.

$q_m$ (exp), mg. g <sup>-1</sup>	Isotherme de Langmuir	Isotherme de Freundlich	Isotherme de Sips
<b>32,1208</b>	$K_L=1,5010 \times 10^4$ L.mg <sup>-1</sup>	$K_F=760,43$ g <sup>-1</sup>	$K_S=9,4362 \times 10^5$ L.mg <sup>-1</sup>
	$q_m=37,8358$ mg. g <sup>-1</sup>	$n=0,4072$	$q_{ms}=9,5877$ mg. g <sup>-1</sup>
	$R^2=0,4894$	$R^2=0,7501$	$R^2=0,5297$
			$1/n=1,4619$

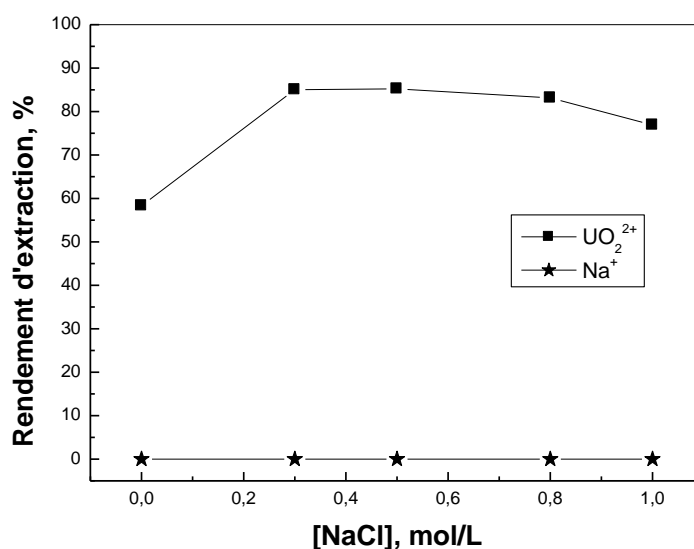
D'après les figures 22, 23 et 24, et d'après les résultats du tableau 10, il apparaît clairement que les données expérimentales coïncident avec les données théoriques du modèle de Freundlich. Le coefficient de corrélation  $R^2$ , ainsi que la valeur de  $0,1 < n < 0,5$  [13] confirment que le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption de l' $UO_2^{2+}$  sur la résine Amberlite IRA-93 indiquant une nature d'adsorption en multicouche de ces ions sur cette résine.

### *II.2.8. Effet de la force ionique*

Dans le but de tester la capacité de rétention de la résine Amberlite IRA-93 vis-à-vis des ions  $UO_2^{2+}$  en présence des électrolytes  $CH_3COONa$  (figure 25) et  $NaCl$  (figure 26), plusieurs tests d'extraction ont été menés en phase aqueuse et en présence de différentes quantités de ces sels : La concentration des sels varie de 0,3 à 1,0 mol/L.



**Figure 25:** Effet de l'ajout du sel  $\text{CH}_3\text{COONa}$  sur le rendement d'extraction de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,030\text{g}$ ,  $V_{\text{sol}}=4$  mL,  $\text{pH}_{\text{initial}}=3,5$ ,  $t_{\text{agitation}}=60$  min,  $\varnothing=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ\text{C}$ .



**Figure 26 :** Effet de l'ajout du sel  $\text{NaCl}$  sur le rendement d'extraction de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,030\text{g}$ ,  $V_{\text{sol}}=4$  mL,  $\text{pH}_{\text{initial}}=3,5$ ,  $t_{\text{agitation}}=60$  min,  $\varnothing=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ\text{C}$ .

D'après la figure 25, on constate que l'ajout du sel  $\text{CH}_3\text{COONa}$  n'influe que légèrement sur le rendement d'extraction de l'uranyle (de 91,91% à 82,99%) pour un intervalle de concentration en sel (0,3 à 1 mol/L). Ce résultat peut être expliqué par une légère compétition entre les cations  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  sur les sites actifs de la résine Amberlite IRA-93.

Cependant, la figure 26 montre qu'il n'y a aucune influence du sel NaCl sur le rendement d'extraction des ions  $UO_2^{2+}$ . Il en résulte que les cations  $Na^+$  en présence des anions  $Cl^-$  ne gênent pas l'extraction.

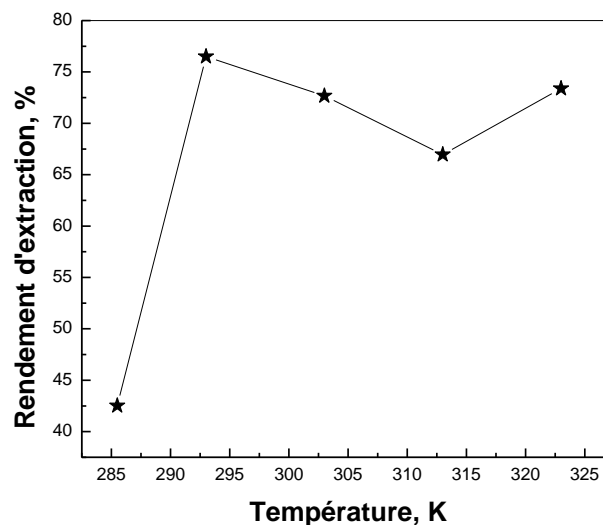
## II.2.9. Effet de la température

### II.2.9.1. Effet de la température sur l'efficacité d'extraction

Une étude a été lancée afin d'examiner l'effet de la température [285,5 – 323K] sur la sorption des ions  $UO_2^{2+}$  en milieu acétate par la résine Amberlite IRA-93, et sous agitation.

La figure 27 montre l'évolution du rendement d'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  en fonction de la température. On constate que le rendement d'extraction augmente de 42,52 % à 73,38%, lorsque la température passe de 285,5 à 323K. Ce résultat montre que le processus de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  sur la résine Amberlite IRA-93 est endothermique.

L'augmentation de la température provoque la dilatation et l'expansion de la résine qui rendra plus libre les sites chélatants [14]. En plus, la diffusion (externe et interne) des ions  $UO_2^{2+}$  devient plus rapide à des températures plus élevées.

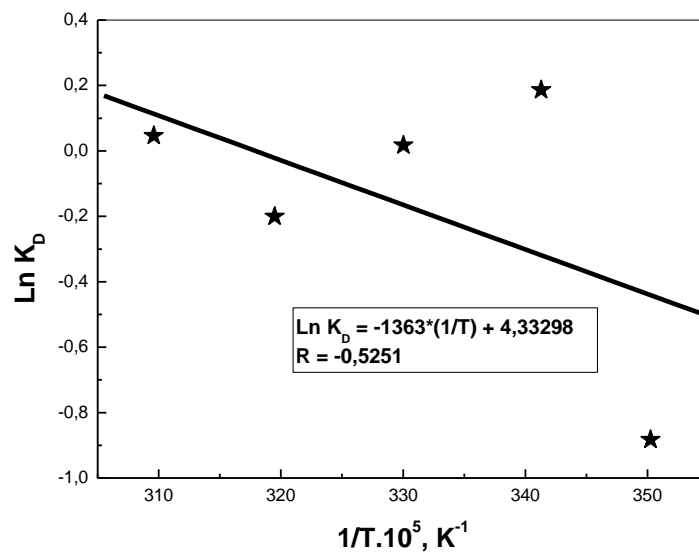


**Figure 27:** Effet de la température sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,030$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn.

### II.2.9.2. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques : l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ), et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) vont être déterminés comme reportée auparavant dans le chapitre II. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de  $\ln K_d$  en fonction de

1/T (éq. II.37). La droite obtenue (figure 28), a une pente égale à -0,0136 et un coefficient de corrélation,  $R^2 = 0,2756$ . Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau 11 et indiquent une valeur positive de  $\Delta H^\circ$ , confirmant ainsi que le processus d'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  sur l'Amberlite IRA-93, est endothermique. La valeur positive de  $\Delta S^\circ$ , indique que le désordre des ions  $UO_2^{2+}$  augmente au cours de l'extraction. La valeur positive de l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ) montre que le processus de sorption n'est pas spontané même à température ambiante. En plus, la diminution de  $\Delta G^\circ$  de  $1,0469 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (285,5 K) à  $-0,3039 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (323 K) montre que la sorption est beaucoup plus favorisée à température élevée.



**Figure 28:** Evolution de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  lors de l'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine A-IRA-93,  $C_0 = 1.10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $m = 0,030 \text{ g}$ ,  $V_{sol} = 4 \text{ mL}$ ,  $pH_{initial} = 3,5$ ,  $t_{agitation} = 60 \text{ mn}$ .

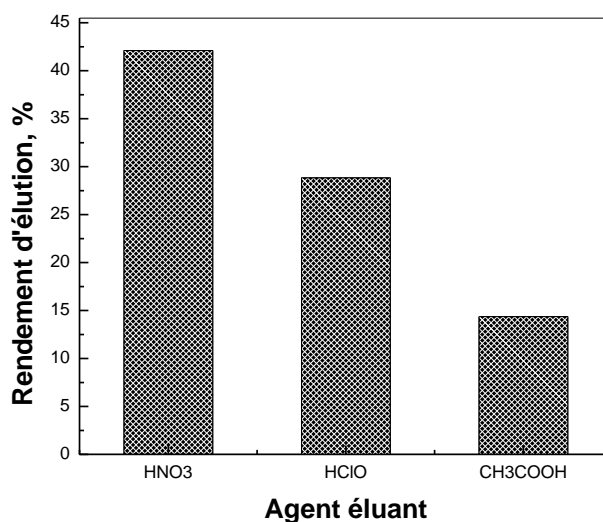
**Tableau 11 :** Paramètres thermodynamiques de l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  sur l'A-IRA-93.

T, K	$K_D$ , L. $g^{-1}$	$\Delta G^\circ$ , kJ. $mol^{-1}$	$\Delta H^\circ$ , kJ. $mol^{-1}$	$\Delta S^\circ$ , J. $mol^{-1} K^{-1}$	$R^2$
285,5	0,4136	+1,0469			
293	1,2046	+0,7768			
303	1,0171	+0,4165	+11,3319	+36,0243	0,2756
313	0,8182	+0,0563			
323	1,0477	-0,3039			

### II.2.10. Régénération de la résine A-IRA-93

La désorption de la résine Amberlite IRA-93 via les ions uranyle (II) a été étudiée en présence de différents agents éluants tels que : l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), l'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) et l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) à la concentration de 3 mol/L. Un volume égal à 4,0 ml d'une solution contenant l'agent éluant a été mis en contact avec 0,030 g de l'Amberlite IRA-93 saturée en  $\text{UO}_2^{2+}$ . Le mélange a été agité sur un banc vibrant pendant 2 heures, après la teneur en métal présent dans la phase aqueuse a été déterminée par dosage spectrophotométrique UV-Visible.

La figure 29 montre que le rendement d'éluion est meilleur en présence de  $\text{HNO}_3$  comme agent éluant (42,11 %), par contre l'éluion est faible lors de l'utilisation de  $\text{HClO}_4$  (28,82 %) et de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (14,35 %).



**Figure 29:** Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion de  $\text{UO}_2^{2+}$  à partir de la résine A-IRA-93 chargée en métal,  $[\text{Acide}] = 3 \text{ mol/L}$ ,  $m_{\text{résine chargée en métal}} = 0,030 \text{ g}$ ,  $V_{\text{Eluant}} = 4 \text{ mL}$ ,  $t_{\text{élution}} = 120 \text{ mn}$ ,  $\Phi = 250 \text{ tpm}$ .

## II.3. Extraction de l'uranyle par la résine Amberlite IRA-93 modifiée

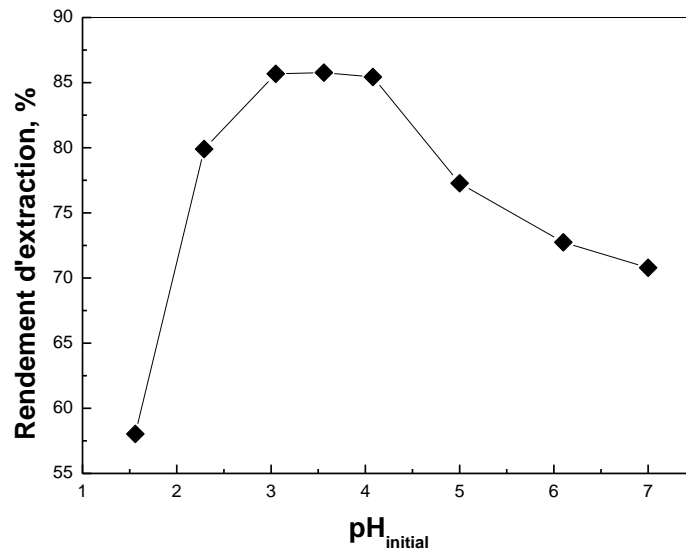
### II.3.1. Introduction

Dans cette partie, un extractant synthétisé par fonctionnalisation de l'Amberlite IRA-93 (mA-IRA-93), va être utilisé, dans une extraction phase solide, du cation  $UO_2^{2+}$  à partir d'une solution synthétique d'acétate d'uranyle. Afin d'optimiser les conditions d'extraction, une étude paramétrique a été menée.

### II.3.2. Effet du pH initial de la solution

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse sur la rétention des ions  $UO_2^{2+}$  a été réalisée en variant le pH de 1,5 à 7,0 par l'ajout soit d'une solution d'acide acétique glacial ou de l'hydroxyde de sodium, sur une solution d'uranyle initialement de pH égal à 4,76 ( $C_0=1.10^{-4}$  mol/L). La figure 30 montre l'évolution du rendement d'extraction de l' $UO_2^{2+}$  en fonction du pH initial :

- ❖ Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH de 1,5 à 4,0,
- ❖ La meilleure sorption est observée à pH = 3,5,
- ❖ A des pH supérieurs à 4,0, on remarque une diminution du rendement d'extraction.



**Figure 30:** Effet du pH de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $m=0,02$  g,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

Ces constatations peuvent être attribuées soit au comportement de l'extractant phosphonique (mA-IRA-93) vis-à-vis du changement du pH en phase aqueuse ou au comportement du cation  $UO_2^{2+}$  (apparition de nouvelles espèces d'uranyle), en phase aqueuse à différents pH.

**a- Comportement de l'extractant phosphonique**

- En milieu acide, les doublets électroniques (doublets libres) des atomes d'azote des fonctions amines primaires et du groupement P=O sont plus protonés, ce qui les rendent insensibles à une possible coordination avec les cations  $\text{UO}_2^{2+}$ .
- En milieu acide, l'acidité des groupements P-O-H est bloquée par la présence d'un acide légèrement plus fort ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{pK}_a=4,8$ ), rendant ainsi impossible un éventuel échange cationique entre les  $\text{H}^+$  de l'extractant et l' $\text{UO}_2^{2+}$  de la phase aqueuse.
- En milieu acide, les protons  $\text{H}^+$  entrent en compétition avec les ions métalliques, à se fixer sur les atomes d'oxygène et d'azote de la résine.
- Dans un milieu très acide, il y a plus de probabilité que des  $\text{H}^+$  s'adsorbent sur la surface de la résine. Cette adsorption donnera une charge positive au polymère ce qui empêchera l'approche des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  positifs par répulsion électrostatique,
- A pH égal à 3,5, on a la déprotonation des fonctions acide phosphonique, des doublets électroniques libres sur les atomes d'oxygène et d'azote, ce qui rend la coordination avec les ions  $\text{UO}_2^{2+}$  plus évidente.

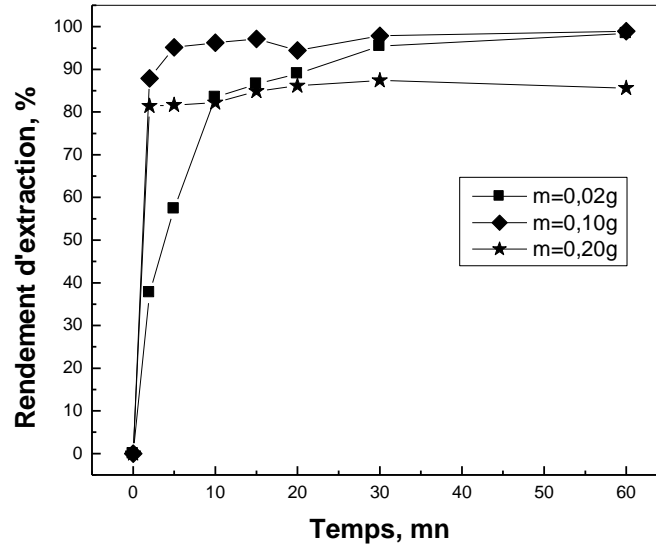
**b- Comportement du cation  $\text{UO}_2^{2+}$**

Le diagramme de prédominance des espèces tracé à l'aide du logiciel MEDUSA (figure 13), montre qu'à des  $\text{pH} > 3,5$  l'uranyle se présente sous la forme d'hydroxyde, une forme neutre, stable et insensible à une extraction par échange cationique.

***II.3.3. Effet du temps de contact***

Des études antérieures de l'extraction liquide-solide des ions métalliques ont montré que le temps de contact est un paramètre clé dans le processus d'extraction. L'effet du temps de contact a été étudié pour trois différentes masses de résine mAmberlite-IRA-93,  $m=0,02$ ,  $0,10$  et  $0,20\text{g}$ . La figure 31 représente l'évolution du rendement d'extraction des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  en fonction du temps.





**Figure 31:** Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\phi=250$  rpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

A partir des trois graphes de la figure 31, on remarque que le temps d'équilibre change en fonction du changement de la masse de la résine, le processus de sorption d' $UO_2^{2+}$  peut être séparé en trois étapes.

Pour une masse de 0,02g, la première étape ( $0 < t < 10$  mn) présente une cinétique de sorption très rapide due au gradient de concentration important établi entre la solution et l'extractant, de la disponibilité des sites fonctionnels sur la surface de la résine mA-IRA-93, en outre, la force motrice à la première étape est remarquable, paramètre indispensable pour empêcher les limitations diffusionnelles autour de la phase solide.

Durant la deuxième étape ( $10 < t < 30$  mn), la cinétique de sorption devient lente ce qui est probablement dû à la présence des limitations diffusionnelles, l'apparition de plusieurs mécanismes de sorption [9] et à la répulsion entre les ions  $UO_2^{2+}$  dans l'extractant. Dans la troisième étape ( $t > 30$  mn), le processus de sorption atteint l'équilibre. Ces données expérimentales ont montré que la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  sur la résine mA-IRA-93 est rapide et qu'un rendement de sorption de 95,43 % est atteint après 30 mn d'agitation ( $t_{1/2} = 4$  mn, intéressant à l'échelle industrielle). Pour le reste du travail, un temps égal à 30 mn est considéré nécessaire afin d'atteindre l'équilibre de sorption.

Cependant, en utilisant  $m=0,10$ g et  $m=0,20$ g de résine, le temps d'équilibre est atteint après 15 mn d'agitation ( $t_{1/2} = 2$  mn), donc il est de moitié par rapport au précédent.

II.3.4. Modélisation de la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$

L'application des modèles cinétiques est indispensable pour définir le mécanisme de sorption et d'évaluer la performance de l'adsorbant en termes de pouvoir de rétention. Trois modèles cinétiques ont été utilisés au cours de cette étude : le modèle du pseudo-premier ordre (éq. 6), le modèle du pseudo-second ordre (éq. 7) et le modèle de Morris Weber (éq. 8), pour modéliser la cinétique de sorption de l' $UO_2^{2+}$  réalisée à trois différentes masses de résine mA-IRA-93. Les figures 32, 33 et 34 montrent les tracés des modèles cités précédemment alors que les paramètres cinétiques, déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des équations 6, 7 et 8, sont donnés dans les tableaux 12, 13 et 14 respectivement.

II.3.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre

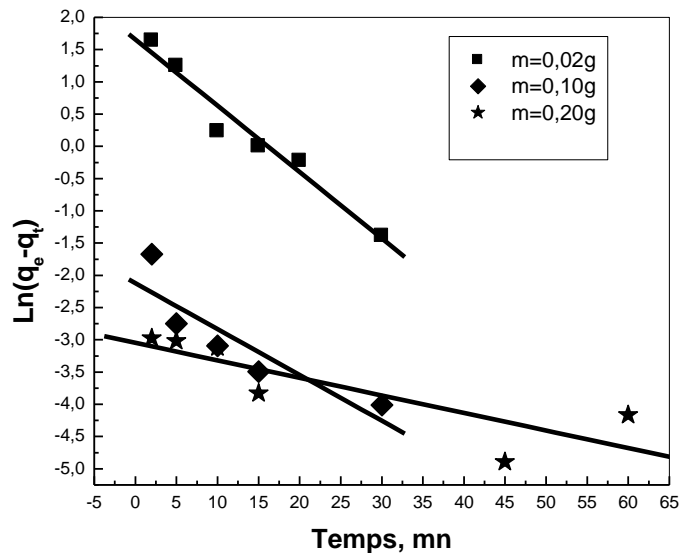


Figure 32: Application du modèle de pseudo-premier ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

Tableau 12 : Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93.

m (mA-IRA-93), g	0,02	0,10	0,20
$K_1, mn^{-1}$	0,1029	0,0711	0,0271
Coefficients de régression $R^2$	0,9583	0,7919	0,7073
$q_e$ Expérimentale, mg.g <sup>-1</sup>	8,3439	1,6782	0,7414
$q_e$ Théorique, mg.g <sup>-1</sup>	5,2493	0,1197	0,0475

II.3.4.2. Modèle du pseudo-second ordre

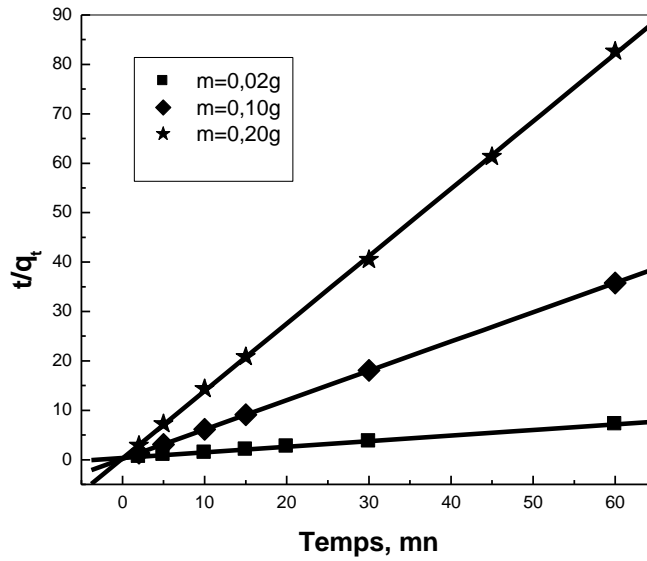


Figure 33 : Application du modèle de pseudo-second ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250$  rpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

Tableau 13 : Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93.

m (mA-IRA-93), g	0,02	0,10	0,20
$K_2, g.mg^{-1}.mn^{-1}$	0,0343	1,9866	6,8712
Coefficients de régression $R^2$	0,9992	0,9999	0,9997
$q_e$ Expérimentale, $mg.g^{-1}$	8,3439	1,6782	0,7414
$q_e$ Théorique, $mg.g^{-1}$	8,8448	1,6845	0,7330

II.3.4.3. Modèle de Morris-Weber

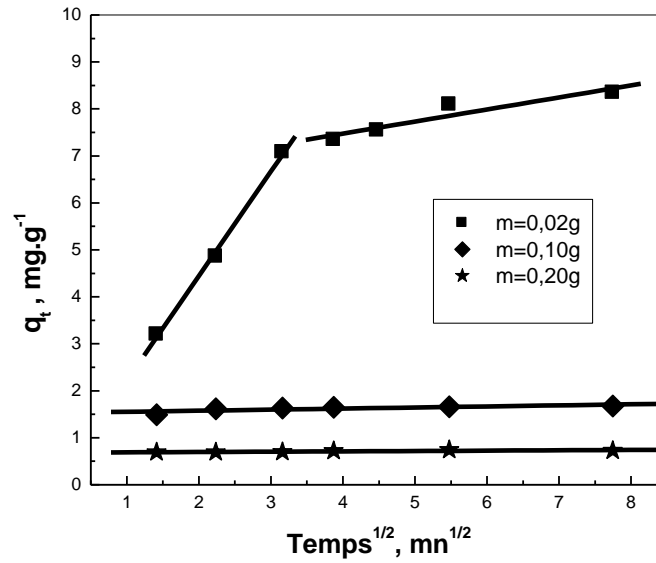


Figure 34 : Application du modèle de Morris Weber à la cinétique de sorption de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $V_{\text{sol}}=4 \text{ mL}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}}=3,5$ ,  $\Phi=250 \text{ tpm}$ ,  $T=22\pm 1^\circ\text{C}$ .

Tableau 14 : Paramètres cinétiques du modèle de Morris-Weber appliqué à la cinétique de sorption des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93.

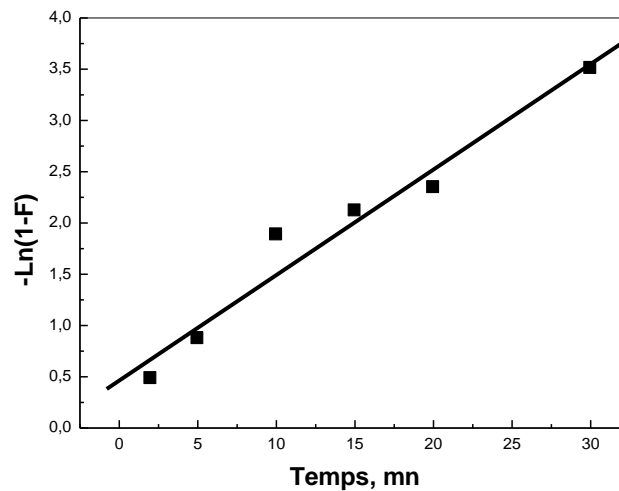
m (mA-IRA-93), g	0,02		0,10	0,20
	1 <sup>ere</sup> étape	2 <sup>eme</sup> étape		
$K_3, \text{mg.g}^{-1}.\text{mn}^{-1/2}$	2,2231	0,2568	0,0227	0,0075
Coefficients de régression $R^2$	0,9977	0,8793	0,6084	0,7215
Ordonnée à l'origine	0,0026	6,4465	1,5300	0,6814

Les tableaux 12, 13 et 14 montrent que les coefficients de corrélation du pseudo-second ordre ( $> 0,999$ ) sont meilleurs par rapport à ceux du pseudo-premier-ordre et de ceux de Morris-Weber, pour la sorption de l' $\text{UO}_2^{2+}$  sur la résine mA-IRA-93 à trois différentes masses de résine. On peut conclure que le pseudo-second-ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire l'adsorption des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  sur la résine mA-IRA-93 pour les trois masses testées. Ces données cinétiques nous ramènent à dire que la réaction chimique est peut-être l'étape déterminante dans le processus d'adsorption. Ce constat est une preuve supplémentaire sur la présence d'un échange cationique entre les ions  $\text{UO}_2^{2+}$  et les groupements actifs sur la résine, qui est renforcé par la présence des doublets libres sur les atomes N et O à la surface du polymère [15].

### II.3.5. Etude de la diffusion des ions $UO_2^{2+}$

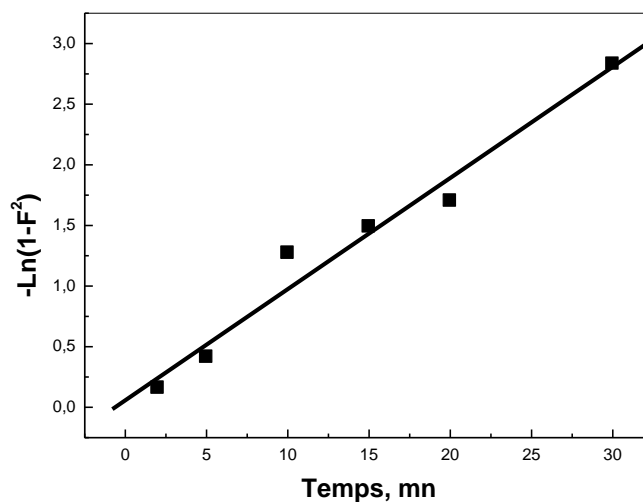
La sorption d'un analyte quelconque est régie par le modèle diffusionnel le plus lent. Afin de voir quel est le modèle adéquat pour décrire nos résultats expérimentaux, on a testé les trois modèles exprimés par les équations 9, 11 et 12. L'application de ces modèles à nos résultats expérimentaux de la sorption des ions  $UO_2^{2+}$  sur la résine mA-IRA-93, pour une masse de 0,02g, a donné les résultats présentés dans les figures 35, 36 et 37 et dans le tableau 15.

#### II.3.5.1. Cas d'une diffusion à travers le film liquide (diffusion externe)



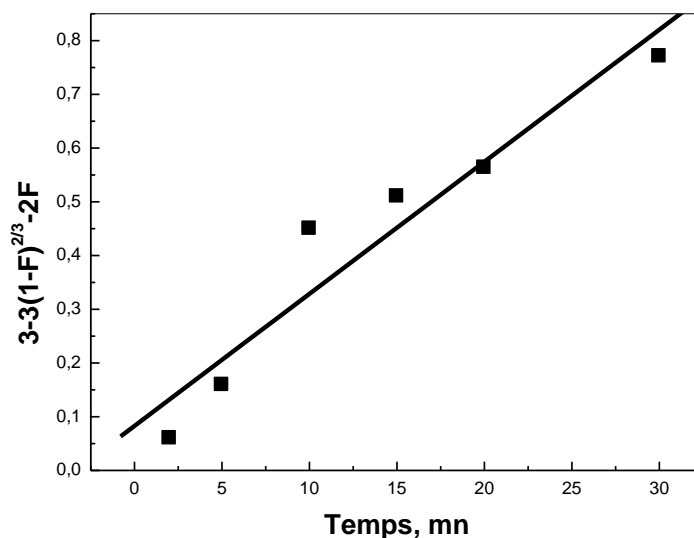
**Figure 35:** Application du modèle de diffusion externe à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $m=0,020g$ ,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

#### II.3.5.2. Cas d'une diffusion intraparticulaire (diffusion interne)



**Figure 36:** Application du modèle de diffusion intraparticulaire à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $m=0,020g$ ,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

### II.3.5.3. Cas d'une diffusion par réaction chimique



**Figure 37:** Application du modèle de diffusion par réaction chimique à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $m=0,020g$ ,  $C_0=1.10^{-4} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

Les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de la sorption de l' $UO_2^{2+}$  sur la mA-IRA-93 sont rapportés dans le tableau 15.

**Tableau 15 :** Paramètres cinétiques de la diffusion des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93.

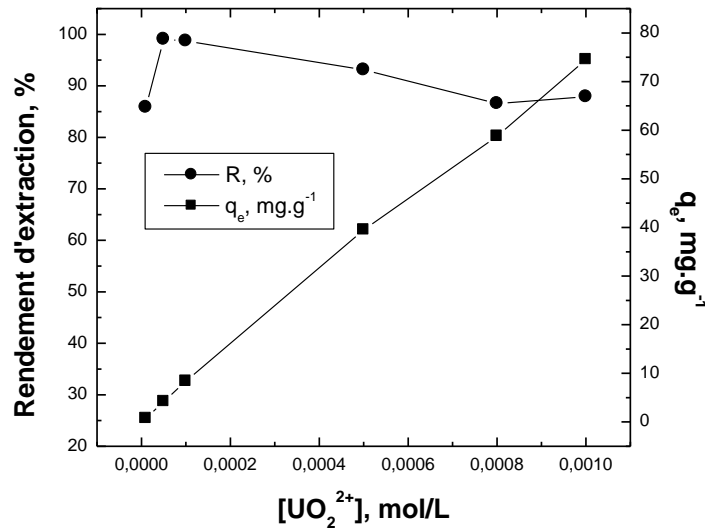
Type de diffusion	A travers le film	Intraparticulaire	Par réaction chimique
Coefficient de régression $R^2$	0,9790	0,9842	0,9600
Constante de vitesse, $mn^{-1}$	$K_1=0,1029$	$K_2=0,0917$	$K_3=0,0246$

Après avoir testé ces trois modèles de diffusion et d'après les coefficients de corrélations des droites des figures 35, 36 et 37, on remarque que la diffusion intraparticulaire (diffusion interne) contrôle mieux le processus de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  sur la résine mA-IRA-93.

### II.3.6. Effet de la concentration initiale en $UO_2^{2+}$

L'étude de l'extraction liquide-solide des ions  $UO_2^{2+}$  sur la résine mA-IRA-93 a été effectuée en variant les concentrations initiales de l' $UO_2^{2+}$  en phase aqueuse de  $10^{-5}$  à  $10^{-3} mol/L$ , avec une masse de résine égale à 0,02 g. L'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  est estimée en rendement (%) et en  $q_e$  ( $mg. g^{-1}$ ). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 38. Les isothermes montrent que la capacité de rétention de l' $UO_2^{2+}$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en

$UO_2^{2+}$ . A une concentration de  $10^{-3}$  mol/L, la capacité maximale de rétention déterminée expérimentalement est  $q_{max} = 74,54 \text{ mg. g}^{-1}$ .



**Figure 38:** Effet de la concentration initiale de  $UO_2^{2+}$  sur la capacité d'extraction de la résine mA-IRA-93,  $m=0,020$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=30$  mn,  $\Phi=250$  tpm.

La capacité de sorption maximale de l' $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93 étudiée dans ce présent travail ( $74,54 \text{ mg. g}^{-1}$ ), a été comparé à d'autres extractants rapportés dans la littérature, et il est à noter que cette résine, la mA-IRA-93, a montré une capacité de rétention assez importante par rapport à celles de la résine Lewatit TP 260 ( $58,33 \text{ mg. g}^{-1}$ ) [16], de l'alcool polyvinylique PVA fonctionnalisé avec l'acide vinyl phosphonique (PVA-VPA), ( $32,10 \text{ mg. g}^{-1}$ ) [17], de la mousse polyuréthane intégrée d'acide phosphonique, ( $0,825 \text{ mg. g}^{-1}$ ) [18], de la résine Merrifield greffée avec l'acide polyéthylène imine méthylène phosphonique (PEIPR), ( $47,30 \text{ mg. g}^{-1}$ ) [19], et des fibres d'alcool polyvinylique avec des groupements d'acide phosphonique fonctionnels, ( $32,1 \text{ mg. g}^{-1}$ ) [20].

### II.3.7. Isothermes d'adsorption des ions $UO_2^{2+}$

Pour mieux interpréter les données de l'effet de la concentration initiale en  $UO_2^{2+}$ , les modèles de Langmuir, Freundlich et Sips sont utilisés (éqs 13, 14 et 15). Les figures 39, 40 et 41 montrent respectivement l'isotherme de Langmuir, de Freundlich et de Sips.

II.3.7.1. Isotherme de Langmuir

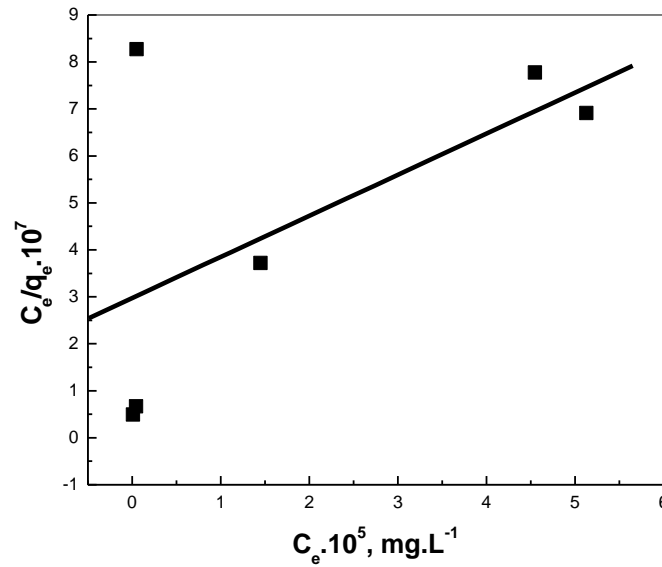


Figure 39: Application du modèle de Langmuir à l'isotherme d'extraction de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $m=0,02\text{g}$ ,  $V_{\text{sol}}=4\text{ mL}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}}=3,5$ ,  $t_{\text{agitation}}=30\text{ mn}$ ,  $\Phi=250\text{ tpm}$ ,  $T=22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

II.3.7.2. Isotherme de Freundlich

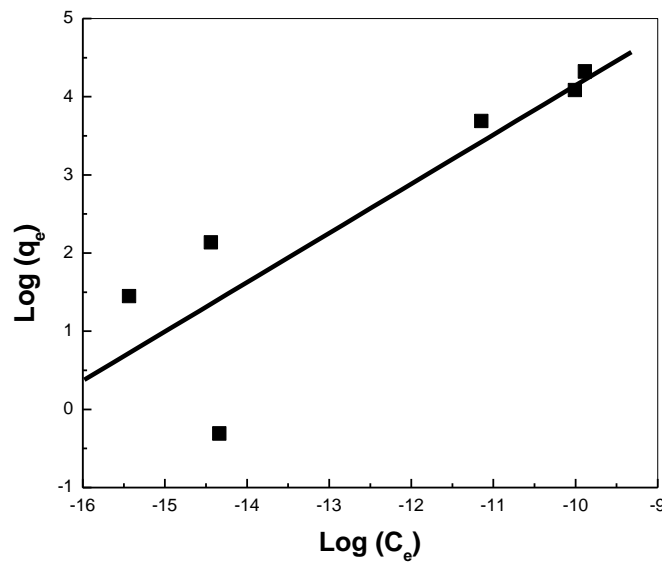
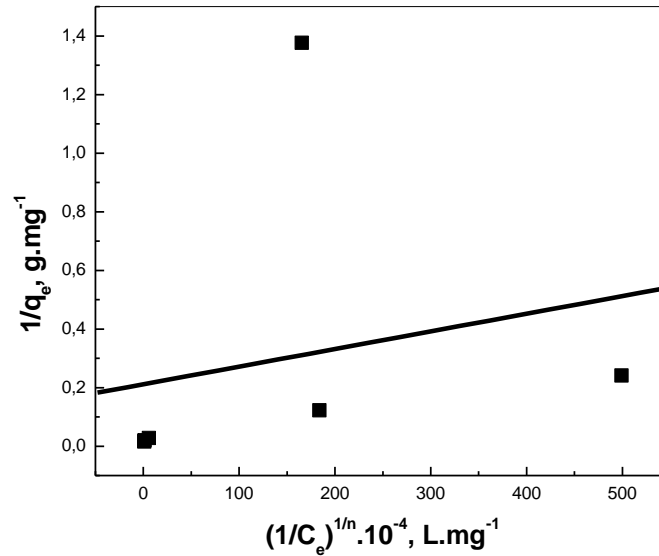


Figure 40: Application du modèle de Freundlich à l'isotherme d'extraction de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $m=0,02\text{g}$ ,  $V_{\text{sol}}=4\text{ mL}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}}=3,5$ ,  $t_{\text{agitation}}=30\text{ mn}$ ,  $\Phi=250\text{ tpm}$ ,  $T=22 \pm 1^\circ\text{C}$ .



II.3.7.3. Isotherme de Sips



**Figure 41:** Application du modèle de Sips à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $m=0,02g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=30 mn$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22 \pm 1^\circ C$ .

Les paramètres des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Sips sont rapportés dans le tableau 16.

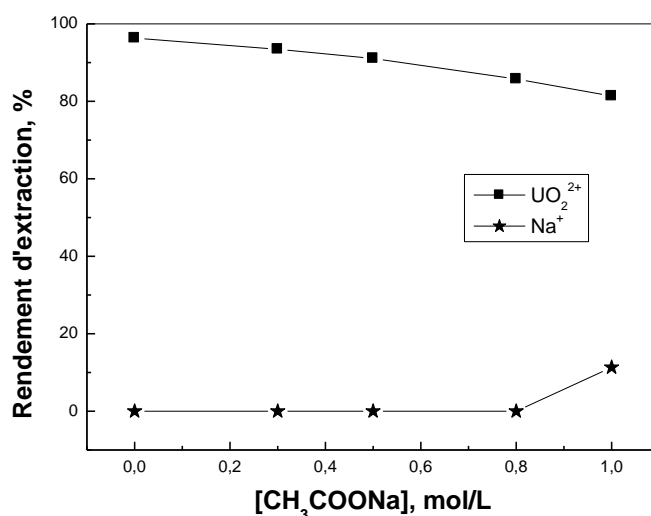
**Tableau 16 :** Paramètres calculés des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Sips.

$q_m (exp), mg. g^{-1}$	Isotherme de Langmuir	Isotherme de Freundlich	Isotherme de Sips
<b>74,5407</b>	$K_L=2,9413 \times 10^4 L.mg^{-1}$	$K_F=34282,49 g^{-1}$	$K_S=3,5138 \times 10^6 L.mg^{-1}$
	$q_m=114,2857 mg. g^{-1}$	$n=0,6298$	$q_{ms}=4,7317 mg. g^{-1}$
	$R^2=0,3462$	$R^2=0,7436$	$R^2=0,0477$
			$1/n=1,2482$

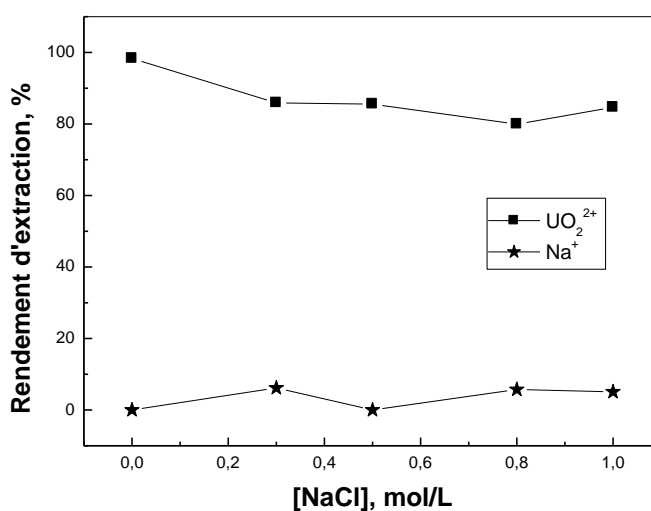
D'après la figure 40, il apparaît clairement que le modèle de Freundlich décrit de manière satisfaisante les données expérimentales de l'adsorption de l' $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93. On remarque d'après le tableau 16, que le coefficient de corrélation est très important par rapport à celui des deux autres modèles ( $R^2=0,7436$ ).

### II.3.8. Effet de la force ionique

Afin de voir l'effet de la présence d'un ion commun dans la solution aqueuse sur l'extraction de l' $UO_2^{2+}$ , des expériences sont faites pour voir le comportement de notre résine vis-à-vis de l'uranyle, en présence de quantités déterminées d'acétate de sodium ( $CH_3COONa$ ) et de chlorure de sodium ( $NaCl$ ) avec des concentrations qui varient de 0,3 à 1,0 mol/L. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 42 et 43 suivantes :



**Figure 42:** Effet de l'ajout du sel  $CH_3COONa$  sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,020$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=30$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .



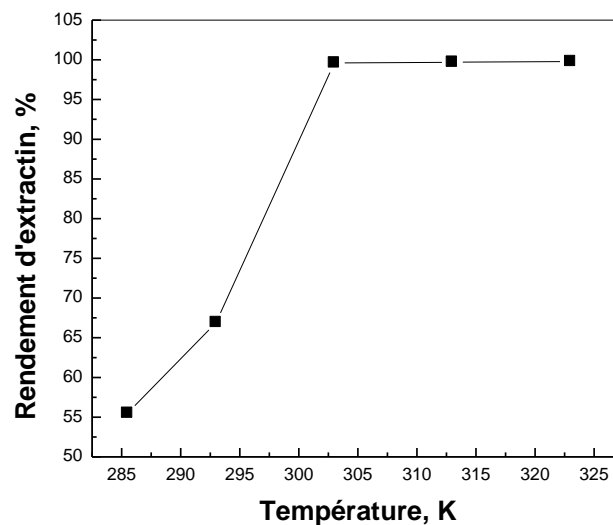
**Figure 43:** Effet de l'ajout du sel  $NaCl$  sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,020$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=30$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

D'après les figures 42 et 43, on constate que l'ajout du sel  $\text{CH}_3\text{COONa}$  influe légèrement sur le rendement d'extraction de l'uranyle (de 96,32% à 81,36%) pour un intervalle de concentration en sel (de 0,3 à 1 mol/L). Cependant, l'ajout du sel  $\text{NaCl}$  influe sur le rendement d'extraction (de 98,30% à 79,94%) pour un intervalle de concentration en sel (de 0 à 0,8 mol/L). Ce résultat peut être expliqué par une légère compétition entre les cations  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  sur les sites actifs de la résine mA-IRA-93.

### II.3.9. Effet de la température

#### II.3.9.1. Effet de la température sur l'efficacité d'extraction

Une étude a été menée sur l'influence de la température sur le processus de sorption afin de déterminer les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$ ) de l'extraction de l' $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93. Cette étude est réalisée en effectuant des extractions aux températures 285,5, 293,303, 313 et 323 K. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 44 suivante :



**Figure 44 :** Effet de la température sur le rendement d'extraction de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,020$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=3,5$ ,  $t_{agitation}=30$  mn.

La figure précédente montre que l'augmentation de la température favorise l'extraction de l' $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine mA-IRA-93 dans nos conditions opératoires. D'après la figure 44, on note que le rendement d'extraction passe de 55,5% à 99,8% lorsque la température augmente de 285,5 à 323 K. Cette augmentation peut être attribuée au gonflement de la résine sous l'action de la chaleur, ce gonflement provoque l'augmentation de la surface spécifique et la porosité de la résine. Ces deux variations conduisent à deux avantages :

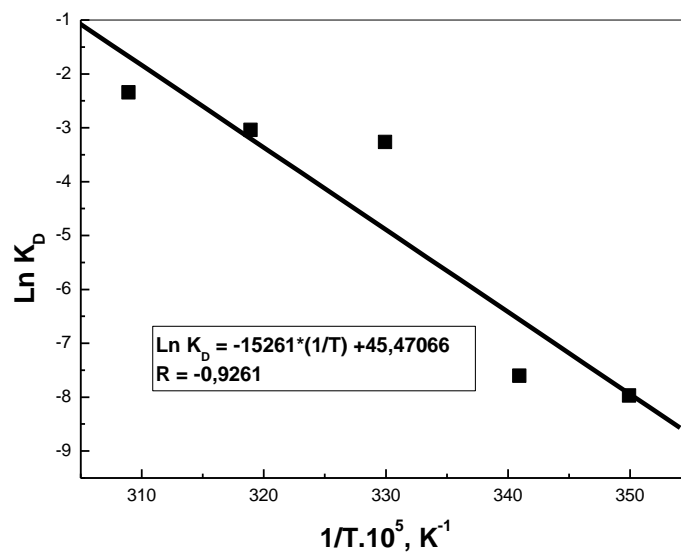
- ❖ Augmenter le taux d'extraction par adsorption,

- ❖ Rendre le groupement (O=P(OH)<sub>2</sub>) plus libre pour pouvoir :
  - ✚ Complexer par échange cationique et/ou par solvation plus d'UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>,
  - ✚ Augmenter l'hydrophilie de la résine.

On peut aussi expliquer cette augmentation dans l'efficacité de l'extraction par l'augmentation de la vitesse de diffusion des ions UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> à partir de la phase aqueuse vers les sites actifs de la résine sous l'effet de l'augmentation de la température.

### II.3.9.2. Détermination des paramètres thermodynamiques

La figure 45 montre l'évolution logarithmique du coefficient de distribution (Ln K<sub>d</sub>) en fonction de l'inverse de la température. Le tableau 17 résume les données thermodynamiques calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire. La valeur positive de ΔH° indique que le procédé d'extraction est de nature endothermique. La valeur de ΔS° s'est révélée positive en raison de formation de plus de complexes de nature et stabilité différentes. Les valeurs de ΔG° sont le critère fondamental de la spontanéité (voir le tableau 17), leurs valeurs positives indiquent que la sorption ne se produit pas spontanément dans l'intervalle de température étudié.



**Figure 45:** Evolution de Ln K<sub>D</sub> en fonction de 1/T lors de l'extraction de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> par la résine mA-IRA-93, C<sub>0</sub>=1.10<sup>-4</sup> mol/L, m=0,020g, V<sub>sol</sub>=4 mL, pH<sub>initial</sub>=3,5, t<sub>agitation</sub>=30 mn.

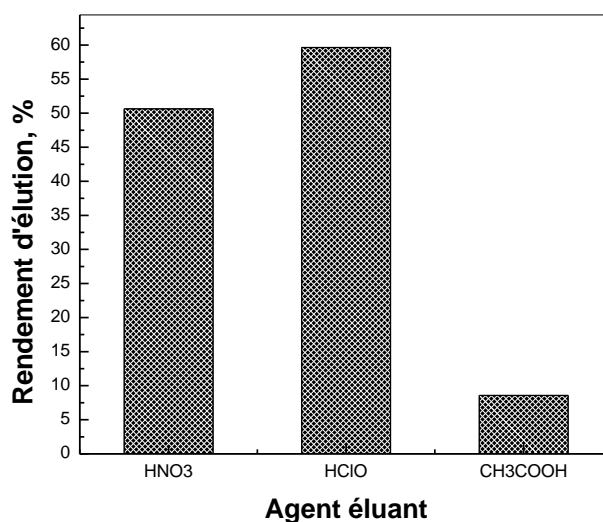
**Tableau 17 :** Paramètres thermodynamiques de l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  sur la mA-IRA-93.

T, K	$K_D$ , L. g <sup>-1</sup>	$\Delta G^\circ$ , kJ. mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ , kJ. mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ , J. mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
285,5	0,0003	+18,9495			
293	0,0005	+16,1142			
303	0,0376	+12,3338	+126,88	+378,04	0,8577
313	0,0471	+8,5534			
323	0,0942	+4,7729			

### II.3.10. Régénération de la résine Amberlite-IRA-93 modifiée

L'étude de l'éluion des ions  $UO_2^{2+}$  extraits sur la résine mA-IRA-93 a été réalisée séparément par les acides suivants : l'acide nitrique ( $HNO_3$ ), l'acide perchlorique ( $HClO_4$ ) et l'acide acétique ( $CH_3COOH$ ) à la concentration 3 mol/L, respectivement.

La figure 46 montre que le rendement d'éluion maximal 59,64% est obtenu avec le  $HClO_4$ , et est de 50,62 % avec  $HNO_3$  et de 8,57 % avec  $CH_3COOH$ , seulement en une seule étape.



**Figure 46 :** Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion de  $UO_2^{2+}$  à partir de la résine mA-IRA-93 chargée en métal,  $[Acide]=3$  mol/L,  $m$  résine chargée en métal=0,020 g,  $V_{Eluant}=4$  mL,  $t_{élution}=120$  mn,  $\Phi=250$  tpm.

## II.4. Extraction de l'uranyle par la résine Lewatit TP 214

### II.4.1. Introduction

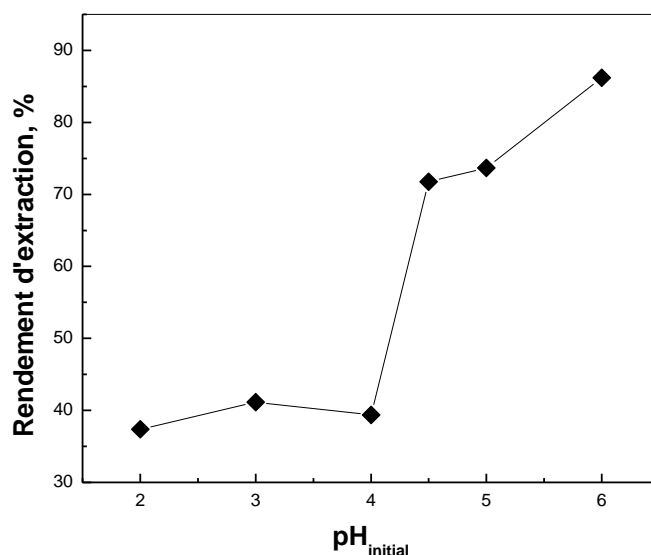
Dans cette partie, on s'est concentré sur l'étude de l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  à partir d'une solution d'acétate d'uranyle, par la résine Lewatit TP 214. Afin d'optimiser les conditions d'extraction, une étude paramétrique a été menée.

La Lewatit TP 214 est une résine chélatante fonctionnalisée par des groupes thio-urée qui présente une affinité élevée pour les métaux précieux tels que l'argent, l'or et le platine, et possède une matrice de polystyrène réticulé.

### II.4.2. Effet du pH initial de la solution

La variation du pH initial de la phase aqueuse joue un rôle très important sur la sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par un agent extractant, en effet le pH influe sur le comportement chimique des groupements fonctionnels accessibles sur la résine, ainsi que sur la nature des espèces présentes en solution à un pH donné.

L'étude de l'efficacité de la rétention des ions uranyles en fonction du pH va ainsi définir le pH optimal du processus de sorption. L'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  va être examinée dans l'intervalle de pH de 2,0 à 6,0, en ajoutant soit une solution d'acide acétique glacial ou d'hydroxyde de sodium, sur une solution d'uranyle initialement de pH égal à 5,42 ( $C_0=1.10^{-3}$  mol/L), avec la mise en contact de 4mL de solution d'uranyle avec une masse de 0,100 g de résine Lewatit TP 214 (Figure 47).



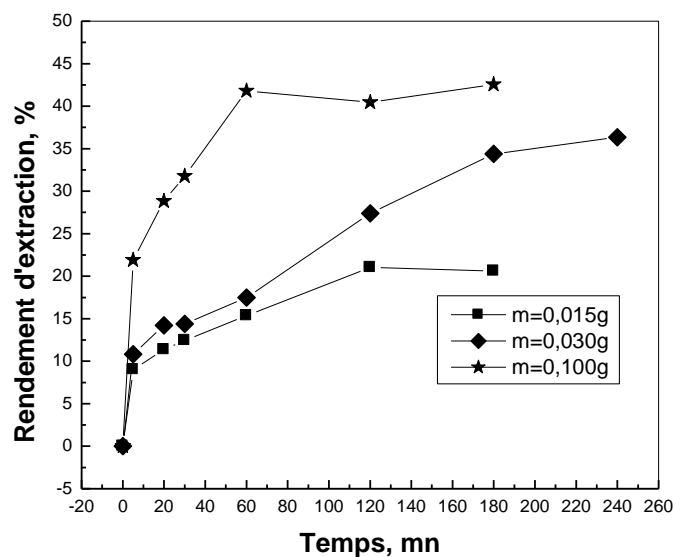
**Figure 47:** Effet du pH de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la Lewatit TP 214,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $m=0,100$  g,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

De la figure 47, on constate que le rendement d'extraction des ions uranyle augmente en fonction du pH et atteint un maximum de 86,20% à pH = 6. Ce comportement est attribué aux effets suivants :

- ❖ A des pH plus faibles, il y a plus d'ions  $H^+$  libres en solution, une grande concentration en ions  $H^+$  provoque une compétition d'extraction entre  $UO_2^{2+}$  et les protons.
- ❖ Dans un milieu acidifié, les doublets électroniques libres sur les atomes complexants (azote et soufre) de la résine Lewatit TP 214, seront bloqués par les  $H^+$  et ne seront plus disponibles pour former des liaisons avec  $UO_2^{2+}$ ,
- ❖ En milieu riche en  $H^+$ , les  $H^+$  s'adsorbent fortement sur la résine (adsorption chimique et physique). Cette opération confère à la résine une charge positive rendant ainsi toute approche d' $UO_2^{2+}$  difficile (répulsion électrostatique).
- ❖ La spéciation des espèces d' $UO_2^{2+}$  prédominantes en phase aqueuse à pH = 4,5, montre qu'il y'a quatre espèces présentes dans le milieu y compris l' $UO_2^{2+}$  libre (figure 13),
- ❖ A des pH supérieurs à 6,0 et à une concentration de  $1.10^{-3}$  mol/L d' $UO_2^{2+}$ , on assiste à une précipitation sous forme de  $UO_2(OH)_2.H_2O$ .

#### II.4.3. Effet du temps de contact

Pour déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre de sorption de l'uranyle par la résine Lewatit TP 214, la variation du rendement d'extraction a été étudié au cours du temps et à température ambiante en utilisant trois différentes masses de résine Lewatit TP 214,  $m=0,015$ ,  $0,030$  et  $0,100$ g. Les résultats trouvés sont présentés dans la figure 48 suivante :



**Figure 48:** Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la Lewatit TP 214,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

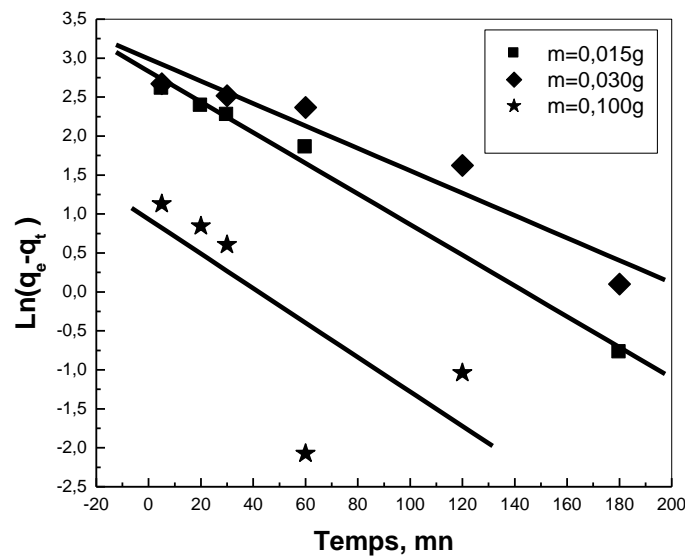
De la figure précédente, on observe que le rendement d'extraction augmente très rapidement (de 0 à 21,89 %), dans l'intervalle de temps  $0 < t < 5$  mn, puis la vitesse d'extraction commence à diminuer pour atteindre l'équilibre après un temps égal à 60 minutes. Le meilleur rendement d'extraction est de 41,80%, pour  $m = 0,100$ g de résine.

Les résultats obtenus montrent l'existence de trois étapes ; la première rapide, la seconde lente et la dernière indiquant l'obtention de l'équilibre. Ceci est dû à la grande disponibilité des sites actifs libres sur la résine Lewatit TP 214 et à une plus grande abondance des ions  $UO_2^{2+}$  au début du processus d'extraction et qui deviennent faibles au fur et à mesure qu'on avance dans le temps. Pour le reste du travail, un temps égal à 60 mn est considéré nécessaire afin d'atteindre l'équilibre de sorption.

#### II.4.4. Modélisation de la cinétique de sorption des ions $UO_2^{2+}$

Dans le but d'analyser la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP 214, on a testé les trois modèles cinétiques du pseudo-premier ordre (éq.7), du pseudo-second ordre (éq.8) et de Morris-Weber (éq.9). Les résultats obtenus de cette modélisation sont présentés respectivement sur les figures 49, 50 et 51 et dans les tableaux 18, 19 et 20, respectivement.

##### II.4.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre



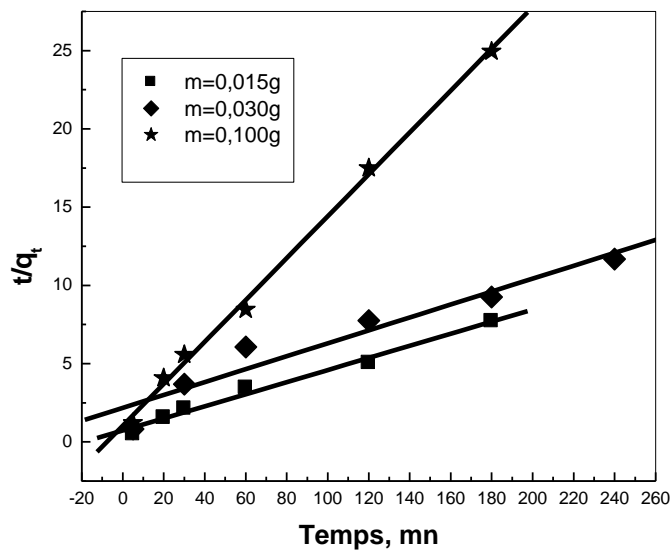
**Figure 49:** Application du modèle de pseudo-premier ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP 214,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .



**Tableau 18 :** Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214.

<b>m (Lewatit TP-214), g</b>	0,015	0,030	0,100
<b><math>K_1, mn^{-1}</math></b>	0,0196	0,0144	0,0221
<b>Coefficients de régression <math>R^2</math></b>	0,9916	0,9242	0,5281
<b><math>q_e</math> Expérimentale, <math>mg.g^{-1}</math></b>	23,7687	19,4505	7,2164
<b><math>q_e</math> Théorique, <math>mg.g^{-1}</math></b>	16,9638	19,9205	2,5388

**II.4.4.2. Modèle du pseudo-second ordre**



**Figure 50 :** Application du modèle de pseudo-second ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP 214,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^{\circ}C$ .

**Tableau 19 :** Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214.

<b>m (Lewatit TP-214), g</b>	0,015	0,030	0,100
<b><math>K_2, g.mg^{-1}.mn^{-1}</math></b>	$2,0470 \times 10^{-3}$	$7,8484 \times 10^{-4}$	$1,7173 \times 10^{-2}$
<b>Coefficients de régression <math>R^2</math></b>	0,9852	0,9318	0,9971
<b><math>q_e</math> Expérimentale, <math>mg.g^{-1}</math></b>	23,7687	19,4505	7,2164
<b><math>q_e</math> Théorique, <math>mg.g^{-1}</math></b>	25,8866	24,2189	7,4766

II.4.4.3. Modèle de Morris-Weber

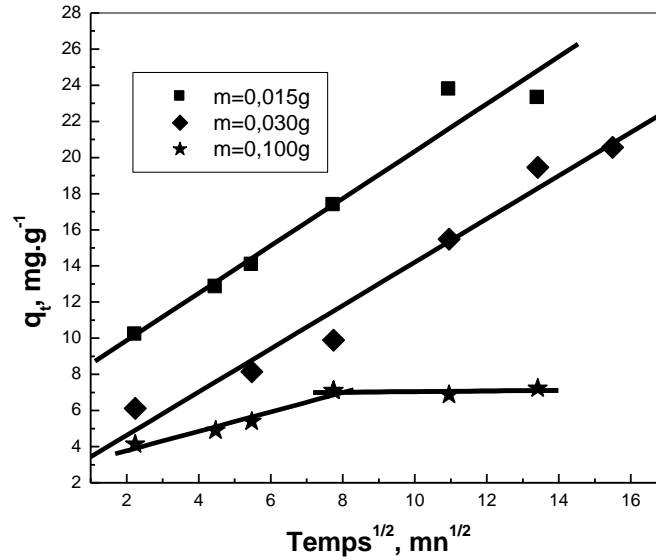


Figure 51 : Application du modèle de Morris-Weber à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP 214,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

Tableau 20 : Paramètres cinétiques du modèle de Morris-Weber appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214.

m (Lewatit TP-214), g	0,015	0,030	0,100	
			1 <sup>ere</sup> étape	2 <sup>eme</sup> étape
$K_3, mg.g^{-1}.mn^{-1/2}$	1,3092	1,1977	0,5365	0,0175
Coefficients de régression $R^2$	0,9543	0,9681	0,9549	0,0772
Ordonnée à l'origine	7,2581	2,2295	2,7018	6,8686

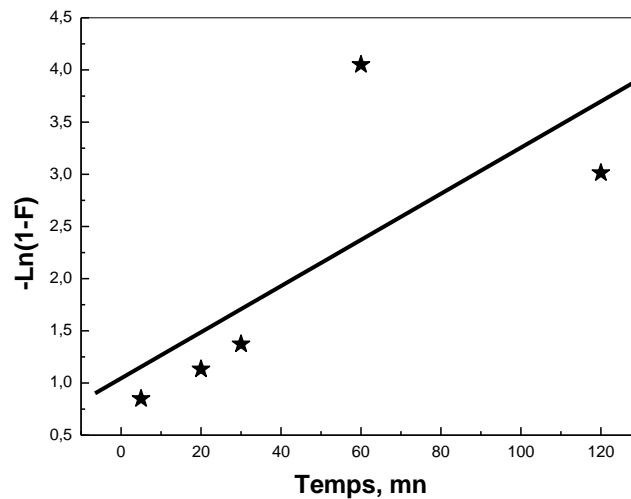
On remarque clairement que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire les résultats expérimentaux en utilisant une masse de résine Lewatit TP-214 de 0,100g, on obtient un  $R^2$  élevé et une valeur de  $q_e$  très proche de celle trouvée expérimentalement.

II.4.5. Etude de la diffusion des ions  $UO_2^{2+}$

Il est bien établi que la vitesse de l'extraction est contrôlée par la vitesse de diffusion de l'analyte dans les différents compartiments (dans le film liquide qui entoure la bille de la résine solide, à travers les pores et les cavités de la bille de la résine, et par réactions chimiques entre les sites actifs de la résine et l'analyte) [21].

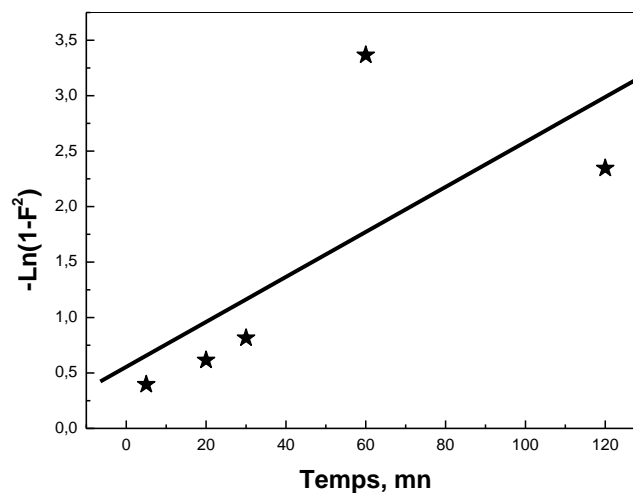
Pour identifier l'étape limitante de la diffusion des ions uranyle sur la résine Lewatit TP-214, trois modèles sont utilisés : le modèle de diffusion externe, le modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle de diffusion par réaction chimique, pour une masse de 0,100g de résine. Les résultats obtenus de l'application de ces trois modèles sont présentés respectivement dans les figures 52, 53 et 54 et dans le tableau 21.

#### II.4.5.1. Cas d'une diffusion à travers le film liquide (diffusion externe)



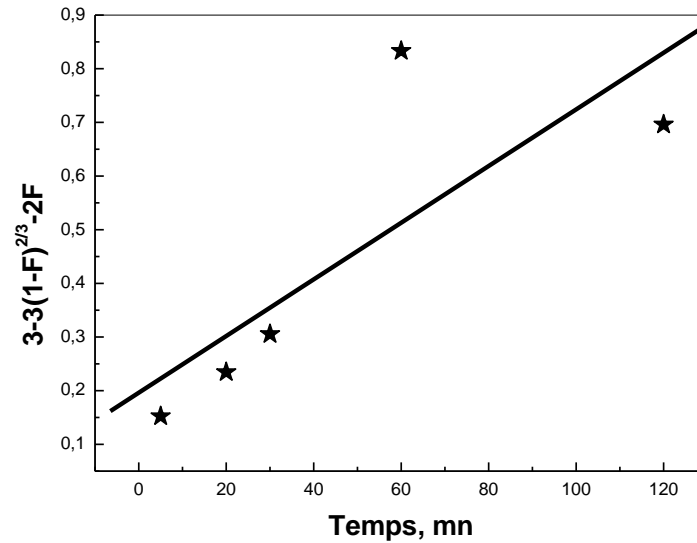
**Figure 52:** Application du modèle de diffusion externe à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $m=0,100g$ ,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

#### II.4.5.2. Cas d'une diffusion intraparticulaire (diffusion interne)



**Figure 53:** Application du modèle de diffusion intraparticulaire à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $m=0,100g$ ,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

II.4.5.3. Cas d'une diffusion par réaction chimique



**Figure 54:** Application du modèle de diffusion par réaction chimique à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $m=0,100g$ ,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

Les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de la sorption de l' $UO_2^{2+}$  sur la Lewatit TP-214 sont rapportés dans le tableau 21.

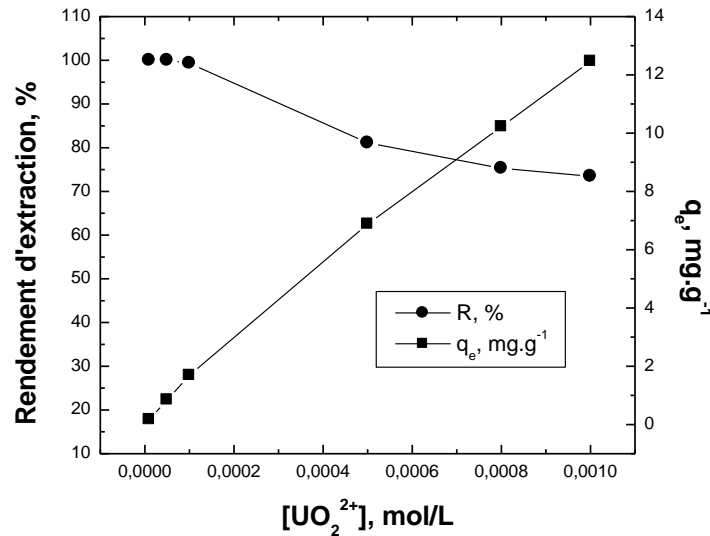
**Tableau 21 :** Paramètres cinétiques de la diffusion des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214.

Type de diffusion	A travers le film	Intraparticulaire	Par réaction chimique
Coefficient de régression $R^2$	0,5281	0,5106	0,6356
Constante de vitesse, $mn^{-1}$	$K_1=0,0221$	$K_2=0,0203$	$K_3=0,0053$

D'après le tracé linéaire des trois modèles de diffusion (figures 52, 53 et 54), et d'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 21, le processus qui contrôle la vitesse d'extraction de l' $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP 214 est une diffusion par réaction chimique. On peut conclure que l'application d'une agitation optimale (très forte) a permis de négliger les limitations diffusionnelles au cours de l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP 214.

#### II.4.6. Effet de la concentration initiale en $UO_2^{2+}$

La concentration initiale en ions  $UO_2^{2+}$ , en phase aqueuse, est un facteur qui influe très fortement sur le transfert de l' $UO_2^{2+}$  de la phase aqueuse vers la phase solide (résine). Dans cette partie de cette étude, on a effectué des tests d'extraction d'uranyle, par la résine Lewatit TP-214, à différentes concentrations comprises entre  $1.10^{-3}$  et  $1.10^{-5}$  mol/L. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 55 suivante :



**Figure 55:** Effet de la concentration initiale de  $UO_2^{2+}$  sur la capacité d'extraction de la résine Lewatit TP-214,  $m=0,100g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\Phi=250 tpm$ .

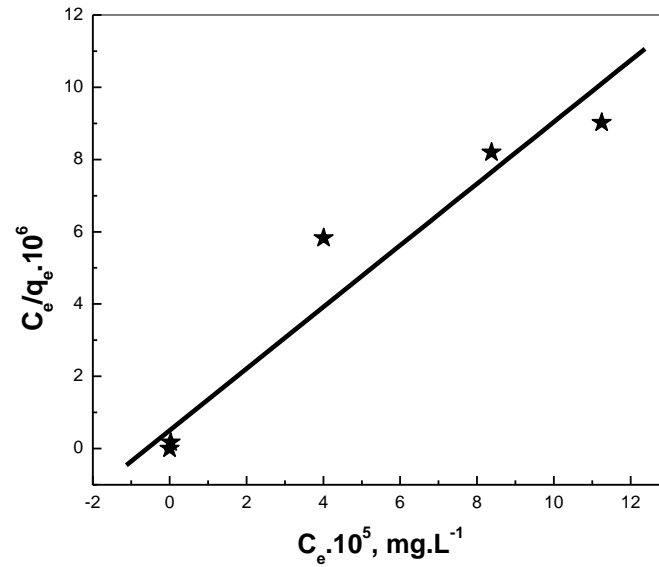
A partir de la figure 55, on remarque que :

Le rendement d'extraction de l' $UO_2^{2+}$  diminue de 100% à 73,48% dans l'intervalle de concentration [ $1.10^{-3}$ - $1.10^{-5}$  mol/L], et inversement, la capacité de rétention de l' $UO_2^{2+}$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en  $UO_2^{2+}$ . A une concentration de  $10^{-3}$  mol/L, la capacité maximale de rétention déterminée expérimentalement est  $q_{max} = 12,47 mg.g^{-1}$ . Pour le reste du travail, on va utiliser une concentration initiale d'uranyle égale à  $1.10^{-4}$  mol/L.

#### II.4.7. Isothermes d'adsorption des ions $UO_2^{2+}$

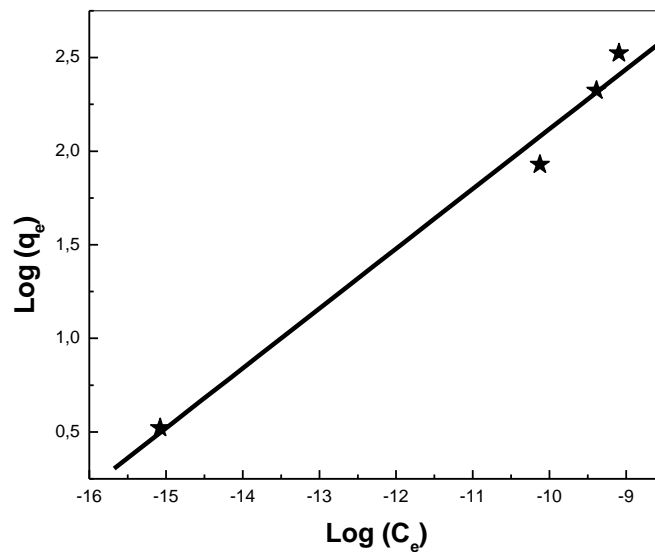
Les données de sorption, généralement appelées isothermes d'adsorption, sont des exigences de base pour la conception de systèmes d'adsorption. Des modèles d'adsorption classiques, Langmuir (éq.13), Freundlich (éq. 14) et Sips (éq. 15), ont été utilisés pour décrire l'équilibre entre les ions d'uranyle et l'extractant solide. Les figures 56, 57 et 58 montrent respectivement l'isotherme de Langmuir, de Freundlich et de Sips.

II.4.7.1. Isotherme de Langmuir



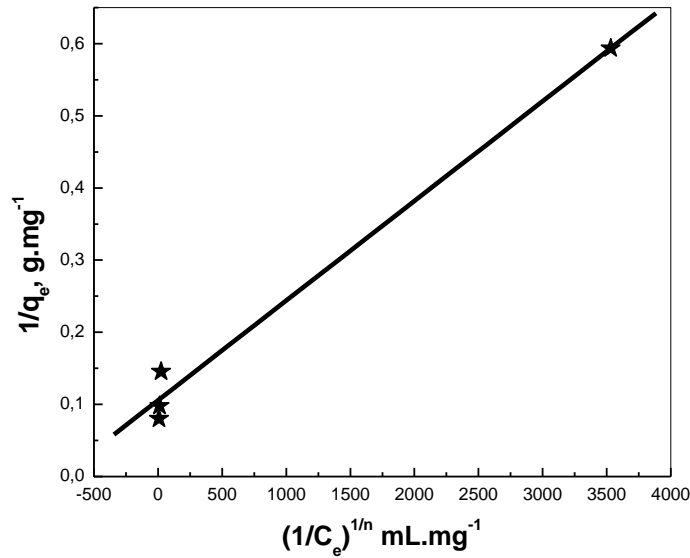
**Figure 56:** Application du modèle de Langmuir à l'isotherme d'extraction de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $m=0,100\text{g}$ ,  $V_{\text{sol}}=4\text{ mL}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}}=4,5$ ,  $t_{\text{agitation}}=60\text{ mn}$ ,  $\Phi=250\text{ tpm}$ ,  $T=22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

II.4.7.2. Isotherme de Freundlich



**Figure 57:** Application du modèle de Freundlich à l'isotherme d'extraction de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $m=0,100\text{g}$ ,  $V_{\text{sol}}=4\text{ mL}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}}=4,5$ ,  $t_{\text{agitation}}=60\text{ mn}$ ,  $\Phi=250\text{ tpm}$ ,  $T=22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

II.4.7.3. Isotherme de Sips



**Figure 58:** Application du modèle de Sips à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $m=0,100g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

Les paramètres des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Sips sont rapportés dans le tableau 22.

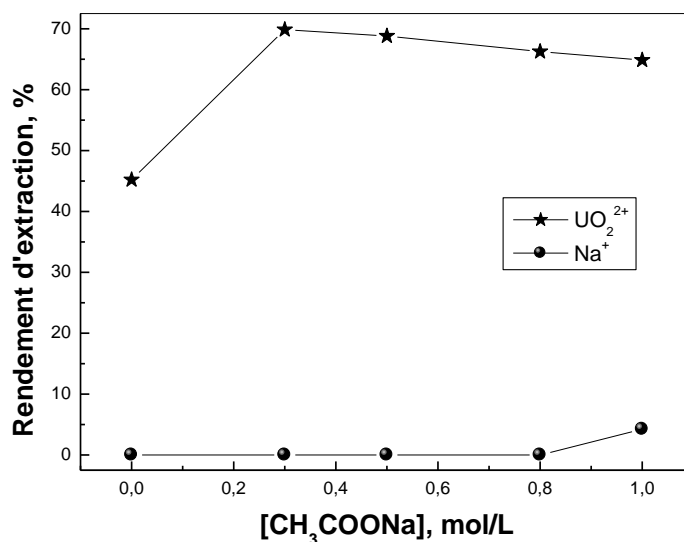
**Tableau 22 :** Paramètres calculés des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Sips.

$q_m$ (exp), $mg. g^{-1}$	Isotherme de Langmuir	Isotherme de Freundlich	Isotherme de Sips
	$K_L=1,6981 \times 10^5 L.mg^{-1}$	$K_F=203,02 g^{-1}$	$K_S=7,6461 \times 10^5 L.mg^{-1}$
<b>12,4656</b>	$q_m=11,7137 mg. g^{-1}$	$n=0,3195$	$q_{ms}=9,4643 mg. g^{-1}$
	$R^2=0,9383$	$R^2=0,9851$	$R^2=0,9882$
			$1/n=1,4688$

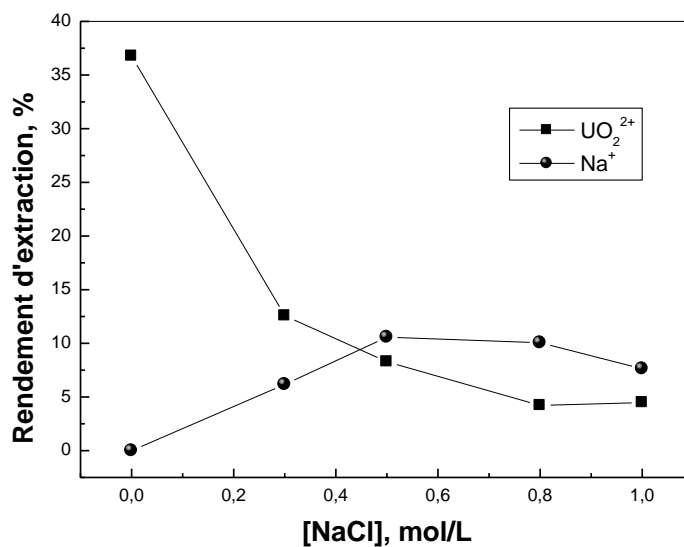
D'après la figure 58, il apparaît que les données expérimentales sont en accord avec celles attendues théoriquement par l'isotherme de Sips (tableau 22). Le coefficient de corrélation est de 0,9882. La valeur théorique de la capacité de rétention maximale ( $q_{max}$ ) est de  $9,4643 mg. g^{-1}$ , assez proche de la valeur expérimentale qui est de l'ordre de  $12,4656 mg.g^{-1}$ .

### II.4.8. Effet de la force ionique

Le but de cette partie est de voir l'influence de la force ionique, de la phase aqueuse, par l'ajout des sels  $\text{CH}_3\text{COONa}$  et  $\text{NaCl}$  à différentes concentrations, sur l'extraction de l'uranyle. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 59 et 60 suivantes :



**Figure 59:** Effet de l'ajout du sel  $\text{CH}_3\text{COONa}$  sur le rendement d'extraction de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,100\text{g}$ ,  $V_{\text{sol}}=4$  mL,  $\text{pH}_{\text{initial}}=4,5$ ,  $t_{\text{agitation}}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ\text{C}$ .



**Figure 60 :** Effet de l'ajout du sel  $\text{NaCl}$  sur le rendement d'extraction de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,100\text{g}$ ,  $V_{\text{sol}}=4$  mL,  $\text{pH}_{\text{initial}}=4,5$ ,  $t_{\text{agitation}}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ\text{C}$ .



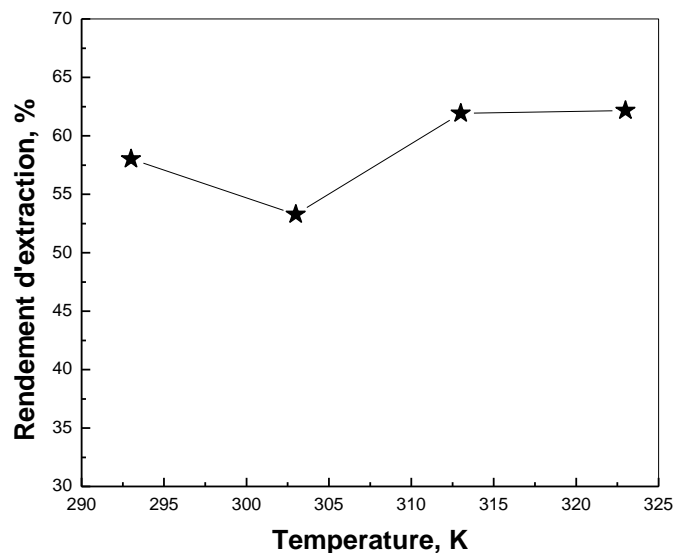
D'après la figure 59, on constate que l'ajout du sel  $\text{CH}_3\text{COONa}$  fait augmenter le rendement d'extraction des ions uranyle dans l'intervalle de concentration en sel compris entre 0 et 0,3 mol/L, ceci peut être expliqué par le fait que plus la force ionique augmente et plus les ions  $\text{UO}_2^{2+}$  s'adsorbent sur la résine. Ensuite, ce dernier diminue légèrement (de 69,86% à 64,85%) dans l'intervalle de concentration en sel (de 0,3 à 1,0 mol/L) où commence la compétition d'extraction.

Cependant, de la figure 60, on remarque que l'ajout du sel  $\text{NaCl}$  a une grande influence négative sur le rendement d'extraction, il le fait chuter de 36,77% à 4,47% dans l'intervalle de concentration en sel (de 0 à 1 mol/L). Ce résultat est expliqué par une compétition entre les cations  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  sur les sites actifs de la résine Lewatit TP-214.

### ***II.4.9. Effet de la température***

#### ***II.4.9.1. Effet de la température sur l'efficacité d'extraction***

La recherche de l'effet du chauffage sur le processus d'extraction est une étude importante pour minimiser l'utilisation d'énergie en essayant d'avoir la meilleure efficacité possible. Cette étude a été réalisée en effectuant des extractions aux températures 293, 303, 313 et 323± 1 K dans un bain marie et sur un agitateur magnétique muni d'un régulateur de température. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 61 suivante :



**Figure 61 :** *Effet de la température sur le rendement d'extraction de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP-214,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,100$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn.*

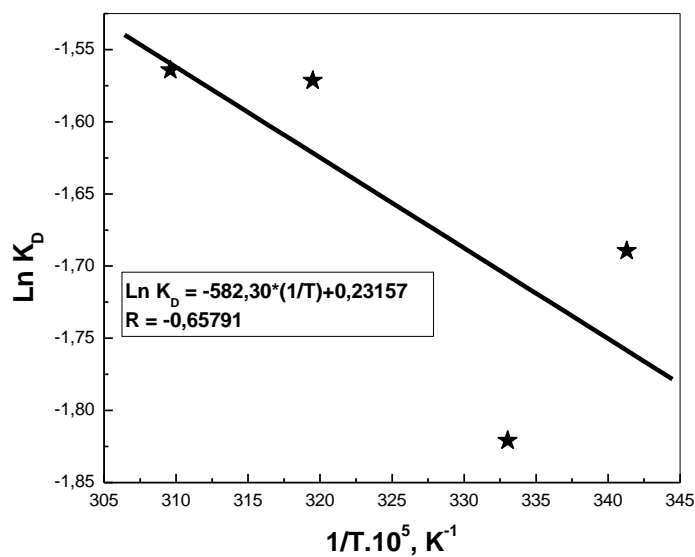
La figure 61 montre qu'une augmentation de la température, dans le domaine 293 – 323K fait augmenter le rendement d'extraction de 58,2 à 62,15% lorsque la température augmente de 293 à 323K. Ces résultats peuvent être attribués à :

- Une possible augmentation de l'hydrophilie de la résine avec le chauffage,
- La nature endothermique du processus d'extraction,
- Un possible gonflement des billes de la résine qui change la morphologie de la résine (changement dans la taille et le nombre des pores et cavités).

#### II.4.9.2. Détermination des paramètres thermodynamiques

L'étude réalisée pour suivre l'effet de la température sur l'efficacité de la résine Lewatit TP-214 dans la sorption de l' $UO_2^{2+}$  est utilisée pour le calcul des paramètres thermodynamiques tels que : la variation d'énergie libre standard de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), la variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et la variation de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) lors de la sorption de l' $UO_2^{2+}$  [22].

La figure 62 montre l'évolution logarithmique du coefficient de distribution ( $\ln K_D$ ) en fonction de l'inverse de la température. Le tableau 23 résume les données thermodynamiques calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire.



**Figure 62:** Evolution de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  lors de l'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine Lewatit TP 214,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,100$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn.

**Tableau 23 :** Paramètres thermodynamiques de l'extraction des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  sur la Lewatit TP 214.

T, K	$K_D$ , L. g <sup>-1</sup>	$\Delta G^\circ$ , kJ. mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ , kJ. mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ , J. mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
293	0,1846	+4,2760			
303	0,1619	+4,2567			
313	0,2077	+4,2375	+4,84	+1,93	0,4328
323	0,2092	+4,2182			

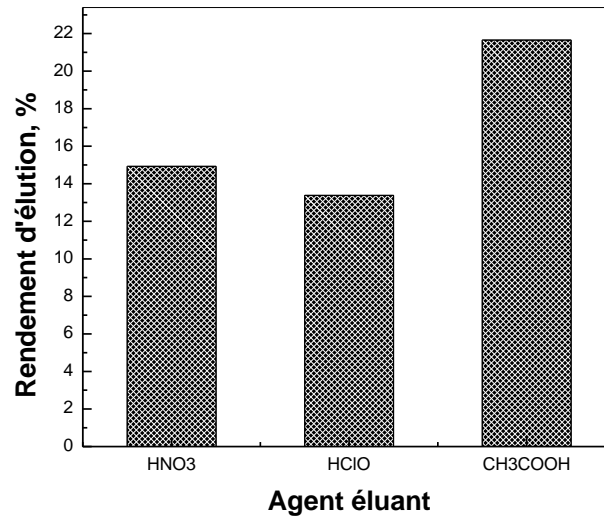
De ce tableau, on peut conclure que :

- La valeur positive de  $\Delta H^\circ$  montre le caractère endothermique de l'extraction,
- Les valeurs positives de  $\Delta G^\circ$  montrent que l'extraction de l'uranyle par la résine Lewatit TP 214 est un processus non spontané,
- La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  indique l'augmentation du désordre dans le milieu par la formation de complexes moins stables dans la phase solide (résine).

#### **II.4.10. Régénération de la résine Lewatit TP 214**

La plupart des métaux dont la sorption dépend du pH, peuvent être élués à l'aide d'acides ou par des solutions salines concentrées. Après avoir saturé la résine en uranyle (II), une étude de la possibilité de la régénérer a été effectuée. Pour l'éluion de  $\text{UO}_2^{2+}$ , on a choisi les acides  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à des concentrations égales à 3 mol/L et suivant le même mode opératoire. Un volume de 4 mL d'une solution d'éluant a été ajouté à 0,100 g de résine saturée en  $\text{UO}_2^{2+}$ . Le mélange a été agité pendant 2 heures. Après ce temps, on a séparé les deux phases et on a dosé le métal présent dans la phase aqueuse.

La figure 63 montre que le rendement d'éluion maximal est de 21,65 % en utilisant  $\text{CH}_3\text{COOH}$  comme agent éluant. Pour le  $\text{HNO}_3$  et le  $\text{HClO}$ , des rendements d'éluion relativement faibles ont été obtenus (14,92 et 13,37 %, respectivement), seulement en une seule étape. Plusieurs étapes sont nécessaires pour régénérer totalement la résine.



**Figure 63** : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion de  $UO_2^{2+}$  à partir de la résine Lewatit TP214 chargée en métal,  $[Acide]=3 \text{ mol/L}$ ,  $m_{résine \text{ chargée en métal}}=0,100\text{g}$ ,  $V_{Eluant}=4 \text{ mL}$ ,  $t_{élution}=120 \text{ mn}$ ,  $\Phi=250 \text{ tpm}$ .

## II.5. Extraction de l'uranyle par la résine Lewatit TP 214 modifiée

### II.5.1. Introduction

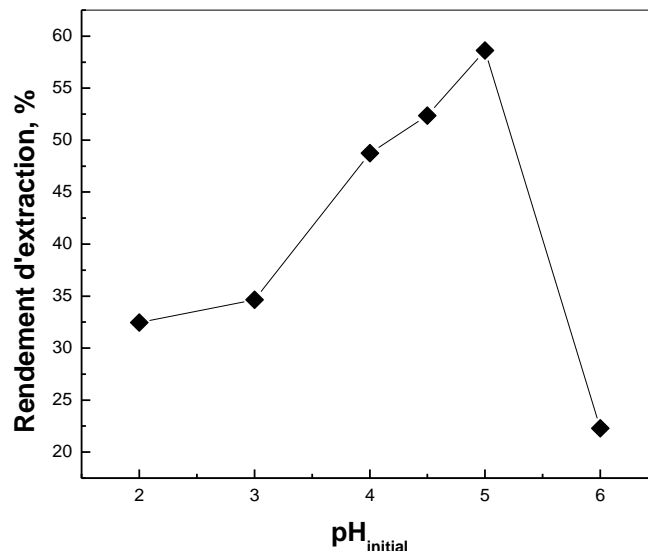
Dans cette partie, un extractant synthétisé par fonctionnalisation de la Lewatit TP-214 (mL-TP-214), va être utilisé, dans une extraction phase solide, du cation  $UO_2^{2+}$  à partir d'une solution synthétique d'acétate d'uranyle. Afin d'optimiser les conditions d'extraction, une étude paramétrique a été menée.

### II.5.2. Effet du pH initial de la solution

L'effet du pH initial sur l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  a été effectué en préparant des solutions d'uranyle à des pH qui varient entre 2,0 et 6,0 par ajout d'une solution d'acide acétique glacial ou d'hydroxyde de sodium, sur une solution d'uranyle initialement de pH égal à 5,42 ( $C_0=1.10^{-3}$  mol/L). Le volume de la solution traitée à chaque fois est égal à 4 mL, mis en contact avec 0,015 g de résine mL-TP-214 sous une forte agitation mécanique. La figure 64 montre l'évolution du rendement d'extraction en fonction du pH initial.

Cette figure montre que :

- ❖ Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH de 2,0 à 5,0,
- ❖ La meilleure sorption est observée à pH = 5,0,
- ❖ A des pH supérieurs à 5,0, on remarque une diminution brusque du rendement d'extraction.



**Figure 64 :** Effet du pH de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $m=0,015$ g,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\emptyset=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

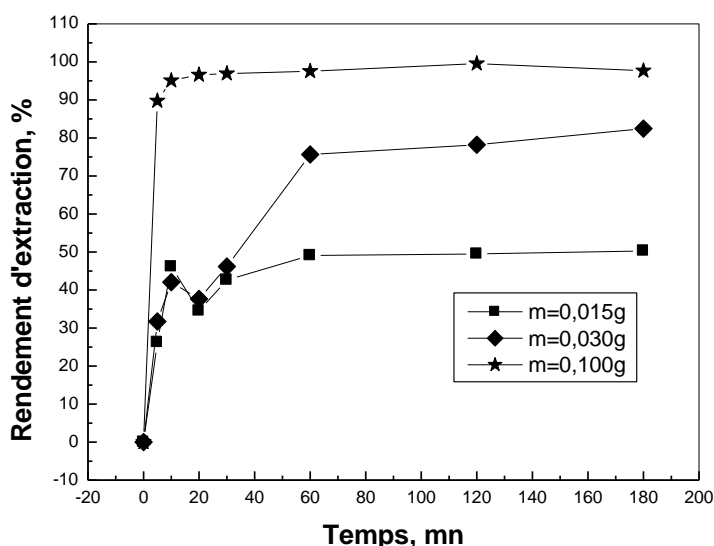
Ces résultats sont attribués au comportement de l'extractant phosphonique (mL-TP-214) vis-à-vis du changement du pH en phase aqueuse.

### Comportement de l'extractant phosphonique

- En milieu acide, Les doublets électroniques (doublets libres) des atomes d'azote des fonctions amines primaires, des atomes de soufre et du groupement P=O sont plus protonés, ce qui les rend insensibles à une possible coordination avec les cations  $UO_2^{2+}$ ,
- En milieu acide, les protons  $H^+$  entrent en compétition avec les ions métalliques, à se fixer sur les atomes d'oxygène, de soufre et d'azote de la résine,
- Dans un milieu très acide, il y a plus de probabilité que des  $H^+$  s'adsorbent sur la surface de la résine. Cette adsorption donnera une charge positive au polymère ce qui empêchera l'approche des ions  $UO_2^{2+}$  positifs par répulsion électrostatique,
- A pH égal à 5,0, on a la déprotonation des fonctions acide phosphonique, des doublets électroniques libres sur les atomes d'oxygène et d'azote, ce qui rend la coordination avec les ions  $UO_2^{2+}$  plus évidente.
- A des pH supérieurs à 6,0 et à une concentration de  $1.10^{-3}$  mol/L d' $UO_2^{2+}$ , on assiste à une précipitation sous forme de  $UO_2(OH)_2.H_2O$  (Voir Figure 13).

#### II.5.3. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur le rendement d'extraction de l' $UO_2^{2+}$  est étudiée avec trois différentes masses de résine mL-TP-214,  $m=0,015$ ,  $0,030$  et  $0,100$ g et à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 65.



**Figure 65 :** Effet du temps de contact sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

A partir du graphe, on remarque que le rendement d'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  augmente rapidement avec le temps, puis l'équilibre est atteint à environ 60 minutes d'agitation pour les masses  $m=0,015$  et  $0,030$ g et 10 mn ( $t_{1/2} = 5$  mn, intéressant à l'échelle industrielle) pour  $m=0,100$ g de résine. Les capacités maximales de sorption de l'uranyle pour les masses  $m=0,015$ ,  $0,030$  et  $0,100$ g sont  $56,87$ ,  $46,62$  et  $16,89$  mg.  $g^{-1}$ , respectivement. On remarque aussi que le processus de sorption d' $UO_2^{2+}$  peut être séparé en trois étapes.

Pour une masse de  $0,015$ g de résine, la première étape ( $0 < t < 10$  mn) présente une cinétique de sorption très rapide, le rendement d'extraction atteint  $46,13$  %. Ceci est dû au gradient de concentration important établi entre la solution et l'extractant, de la disponibilité des sites fonctionnels sur la surface de la résine mL-TP-214, en outre, la force motrice à la première étape est remarquable, paramètre indispensable pour empêcher les limitations diffusionnelles autour de la phase solide.

Durant la deuxième étape ( $10 < t < 60$  mn), la cinétique de sorption devient plus lente, le rendement d'extraction passe de  $46,13$  à  $49,09$  %.

Dans la troisième étape ( $t > 60$  mn), le processus de sorption atteint l'équilibre. Ces données expérimentales ont montré que la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  sur la résine mL-TP-214 est assez rapide et qu'un rendement de sorption de  $49,09$  % est atteint après 60 mn d'agitation. Pour le reste du travail, un temps égal à 60 mn est considéré nécessaire afin d'atteindre l'équilibre de sorption.

#### ***II.5.4. Modélisation de la cinétique de sorption des ions $UO_2^{2+}$***

Pour analyser la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214, trois modèles cinétiques sont utilisés au cours de cette étude : le modèle de pseudo-premier ordre (éq.7), le modèle de pseudo-second ordre (éq.8) et le modèle de Morris-Weber (éq.9). Les figures 66, 67 et 68 représentent les tracés des équations linéarisées des trois modèles cinétiques choisis et testés pour étudier la cinétique d'extraction de l' $UO_2^{2+}$  sur la résine mL-TP-214. Cependant, les paramètres cinétiques sont donnés dans les tableaux 24, 25 et 26, respectivement.

II.5.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre

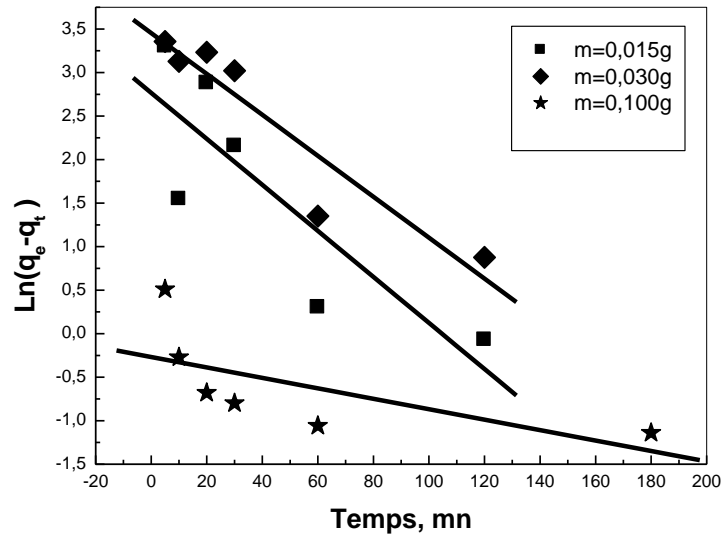


Figure 66 : Application du modèle de pseudo-premier ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

Tableau 24 : Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214.

<b>m (mL-TP-214), g</b>	0,015	0,030	0,100
<b><math>K_i, mn^{-1}</math></b>	0,0264	0,0235	0,0060
<b>Coefficients de régression <math>R^2</math></b>	0,7105	0,8840	0,4197
<b><math>q_e</math> Expérimentale, <math>mg.g^{-1}</math></b>	56,8723	46,6293	16,8919
<b><math>q_e</math> Théorique, <math>mg.g^{-1}</math></b>	15,9133	31,64	0,7648



II.5.4.2. Modèle du pseudo-second ordre

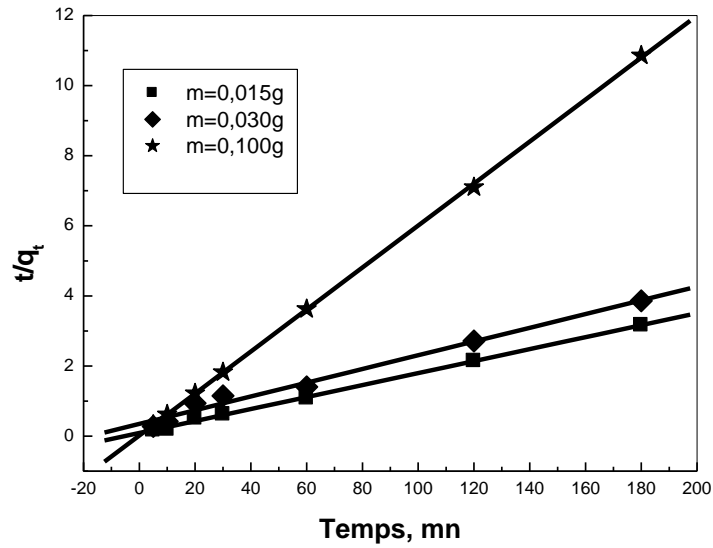


Figure 67: Application du modèle de pseudo-second ordre à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-3}$  mol/L,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\varnothing=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

Tableau 25 : Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214.

<b>m (mL-TP-214), g</b>	0,015	0,030	0,100
<b><math>K_2, g.m4g^{-1}.mn^{-1}</math></b>	$3,31\times 10^{-4}$	$1,10\times 10^{-3}$	$1,98\times 10^{-1}$
<b>Coefficients de régression <math>R^2</math></b>	0,9983	0,9859	0,9998
<b><math>q_e</math> Expérimentale, <math>mg.g^{-1}</math></b>	56,8723	46,6293	16,8919
<b><math>q_e</math> Théorique, <math>mg.g^{-1}</math></b>	58,4795	51,0204	16,6945

II.5.4.3. Modèle de Morris-Weber

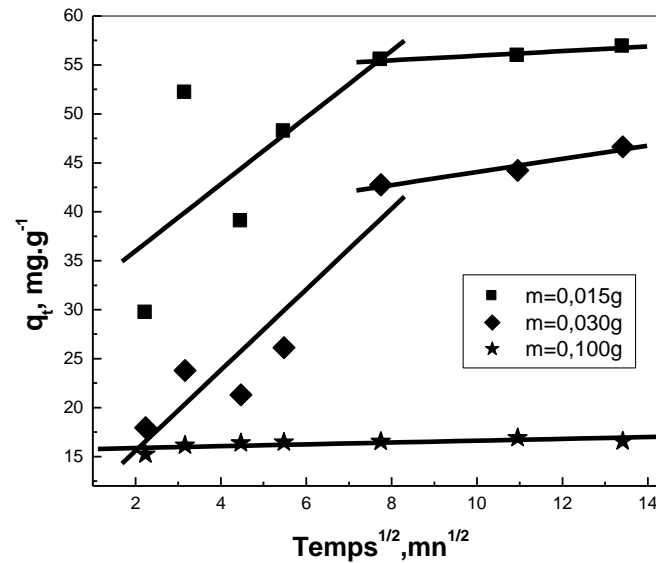


Figure 68 : Application du modèle de Morris-Weber à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\varnothing=250 tpm$ ,  $T=22 \pm 1^\circ C$ .

Tableau 26 : Paramètres cinétiques du modèle de Morris-Weber appliqué à la cinétique de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214.

m (Lewatit TP-214), g	0,015		0,030		0,100
	1 <sup>ere</sup> étape	2 <sup>eme</sup> étape	1 <sup>ere</sup> étape	2 <sup>eme</sup> étape	
$K_3, mg \cdot g^{-1} \cdot mn^{-1/2}$	3,4116	0,2338	4,1252	0,6695	0,0932
Coefficients de régression $R^2$	0,4828	0,9181	0,8380	0,9540	0,5310
Ordonnée à l'origine	29,1713	53,6068	7,3284	37,3747	15,6813

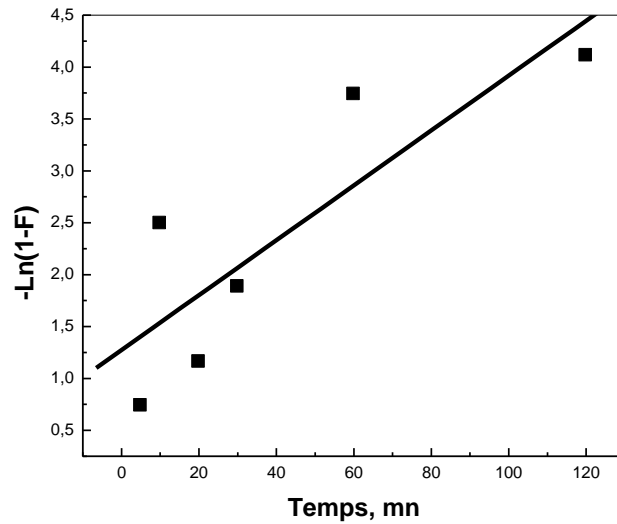
On remarque clairement que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire les résultats expérimentaux avec des  $R^2$  élevés et des valeurs de  $q_e$  proches de celles obtenues expérimentalement.

II.5.5. Etude de la diffusion des ions  $UO_2^{2+}$

La sorption d'un analyte quelconque est régie par le modèle diffusionnel le plus lent. Afin de voir quel est le modèle diffusionnel adéquat pour décrire les résultats expérimentaux, on a testé les trois modèles suivants : diffusion externe, diffusion intraparticulaire et la diffusion par réaction chimique. L'application de ces modèles aux données expérimentales de cinétique de sorption des

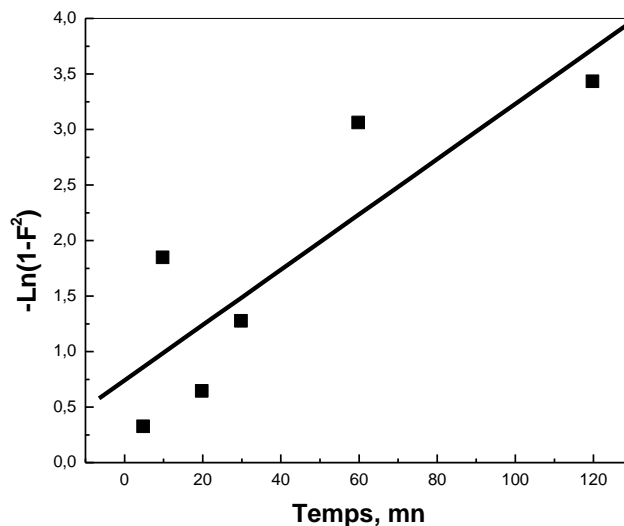
ions  $UO_2^{2+}$  par une masse de 0,015g de résine mL-TP-214, a donné les résultats montrés dans les figures 69, 70 et 71, et le tableau 27.

**II.5.5.1. Cas d'une diffusion à travers le film liquide (diffusion externe)**



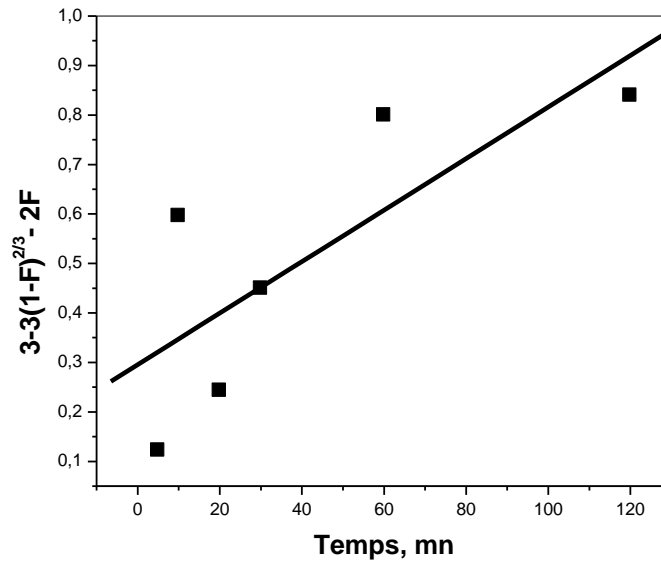
**Figure 69:** Application du modèle de diffusion externe à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $m=0,015g$ ,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22 \pm 1^\circ C$ .

**II.5.5.2. Cas d'une diffusion intraparticulaire (diffusion interne)**



**Figure 70 :** Application du modèle de diffusion intraparticulaire à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $m=0,015g$ ,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22 \pm 1^\circ C$ .

II.5.5.3. Cas d'une diffusion par réaction chimique



**Figure 71:** Application du modèle de diffusion par réaction chimique à la cinétique de sorption de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $m=0,015g$ ,  $C_0=1.10^{-3} mol/L$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $\Phi=250 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ .

Les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de la sorption de l' $UO_2^{2+}$  sur la mL-TP-214 sont rapportés dans le tableau 27.

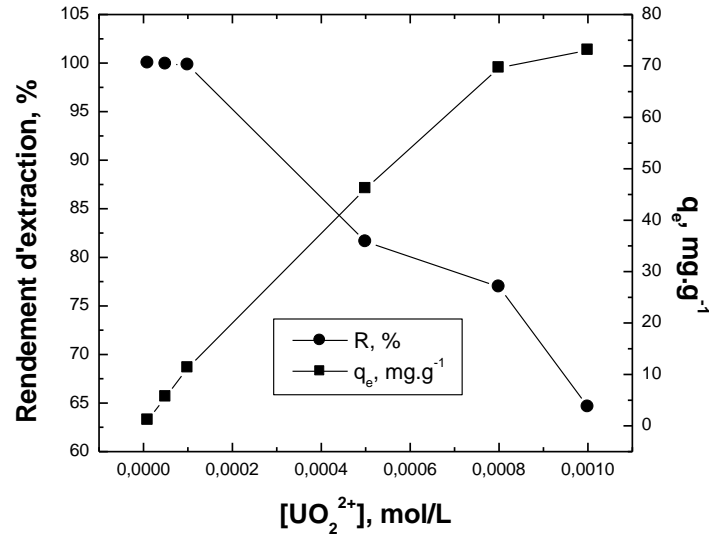
**Tableau 27 :** Paramètres cinétiques de la diffusion des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214.

Type de diffusion	A travers le film	Intraparticulaire	Par réaction chimique
Coefficient de régression $R^2$	0,7105	0,7262	0,6016
Constante de vitesse, $min^{-1}$	$K_1=0,0264$	$K_2=0,0249$	$K_3=0,0052$

Après avoir testé ces trois modèles de diffusion et d'après les coefficients de corrélations des droites des figures 69, 70 et 71, on remarque que la diffusion intraparticulaire contrôle mieux le processus de sorption des ions  $UO_2^{2+}$  sur la résine mL-TP-214.

II.5.6. Effet de la concentration initiale en  $UO_2^{2+}$

L'effet de la concentration initiale en  $UO_2^{2+}$  a été étudié en variant les concentrations initiales d'uranyle de  $1.10^{-3}$  à  $1.10^{-5} mol/L$ , tout en maintenant les autres paramètres opératoires constants. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 72 suivante :



**Figure 72:** Effet de la concentration initiale de  $UO_2^{2+}$  sur la capacité d'extraction de la résine mL-TP-214,  $m=0,015g$ ,  $V_{sol}=4 mL$ ,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60 mn$ ,  $\varnothing=250 tpm$ .

Le processus de rétention est très influencé par la concentration initiale en  $UO_2^{2+}$ . D'après la figure 72, on remarque que la capacité de rétention augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en  $UO_2^{2+}$ . La capacité de rétention maximale  $q_{max}=73,06 mg.g^{-1}$  est atteinte à la concentration initiale en  $[UO_2^{2+}] = 1.10^{-3} mol/L$ . Pour le reste du travail, on va utiliser une concentration initiale d'uranyle égale à  $1.10^{-4} mol/L$ .

### II.5.7. Isothermes d'adsorption des ions $UO_2^{2+}$

Les résultats expérimentaux de l'effet du changement de la concentration en  $UO_2^{2+}$  sur l'efficacité de son extraction, ont été décrits en utilisant encore une fois les trois modèles simples à savoir : le modèle de Langmuir (éq.13), de Freundlich (éq.14) et celui de Sips (éq.15). Les figures 73, 74 et 75 suivantes résultent de l'application de ces trois modèles aux résultats obtenus expérimentalement.

II.5.7.1. Isotherme de Langmuir

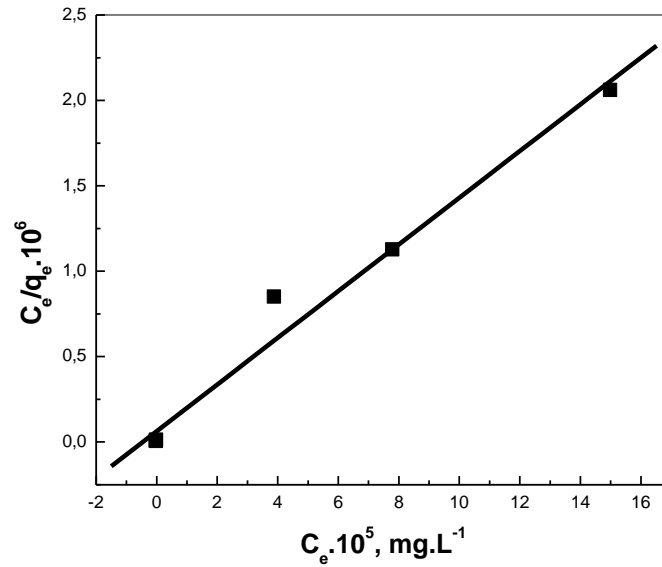


Figure 73: Application du modèle de Langmuir à l'isotherme d'extraction de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $m=0,015\text{g}$ ,  $V_{\text{sol}}=4\text{ mL}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}}=4,5$ ,  $t_{\text{agitation}}=60\text{ mn}$ ,  $\Phi=250\text{ tpm}$ ,  $T=22\pm 1^\circ\text{C}$ .

II.5.7.2. Isotherme de Freundlich

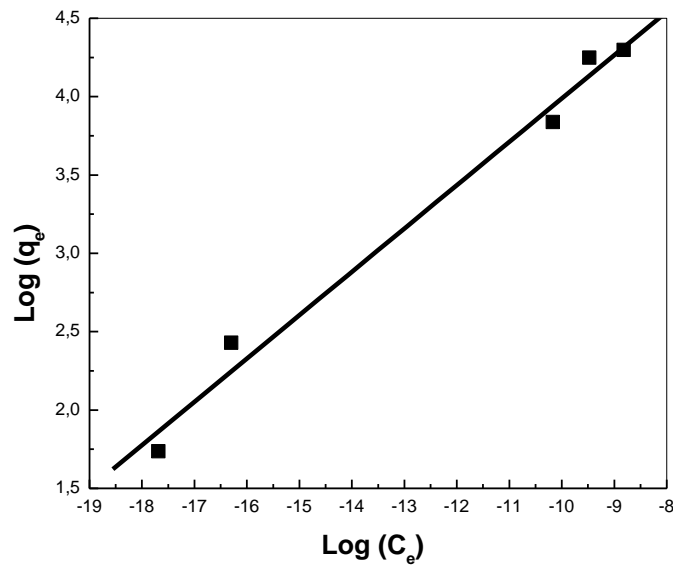
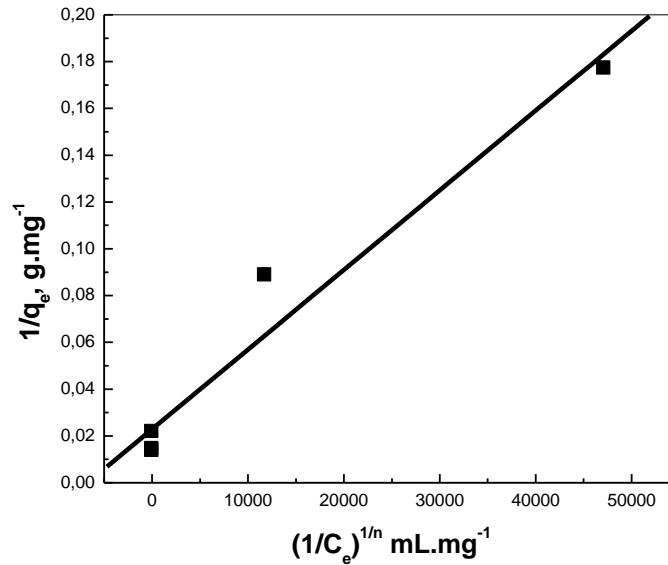


Figure 74 : Application du modèle de Freundlich à l'isotherme d'extraction de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $m=0,015\text{g}$ ,  $V_{\text{sol}}=4\text{ mL}$ ,  $\text{pH}_{\text{initial}}=4,5$ ,  $t_{\text{agitation}}=60\text{ mn}$ ,  $\Phi=250\text{ tpm}$ ,  $T=22\pm 1^\circ\text{C}$ .

II.5.7.3. Isotherme de Sips



**Figure 75:** Application du modèle de Sips à l'isotherme d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $m=0,015$  g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22 \pm 1^\circ C$ .

Les paramètres des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Sips sont rapportés dans le tableau 28.

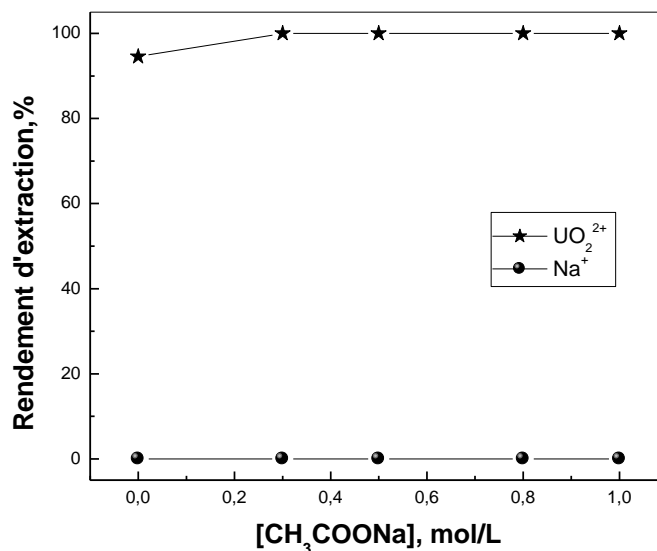
**Tableau 28 :** Paramètres calculés des isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Sips.

$q_m$ (exp), mg. g <sup>-1</sup>	Isotherme de Langmuir	Isotherme de Freundlich	Isotherme de Sips
<b>73,056</b>	$K_L=2,1600 \times 10^5$ L.mg <sup>-1</sup>	$K_F=856,5$ g <sup>-1</sup>	$K_S=6,7318 \times 10^6$ L.mg <sup>-1</sup>
	$q_m=73,153$ mg. g <sup>-1</sup>	$n=0,2765$	$q_{ms}=43,649$ mg. g <sup>-1</sup>
	$R^2=0,9780$	0,9864	$R^2=0,9576$
			$1/n=1,7287$

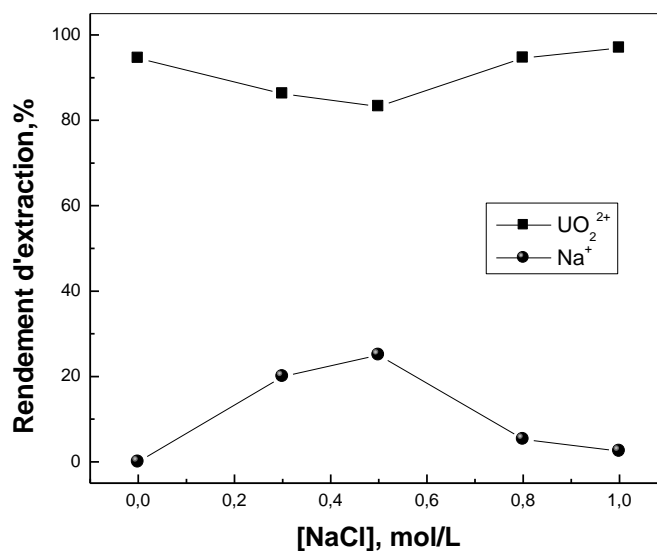
La figure 74, montre que l'isotherme d'adsorption des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214 est mieux décrite par le modèle de Freundlich, avec un coefficient de corrélation égal à 0,9864 et  $0,1 < n < 0,5$  [13]. Cependant, on remarque aussi que les deux autres modèles de Langmuir et de Sips ne décrivent pas aussi bien les données expérimentales, avec des coefficients de corrélation plus faibles.

### II.5.8. Effet de la force ionique

Dans le but de tester la capacité de rétention de la résine mL-TP-214 vis-à-vis des ions  $UO_2^{2+}$  en présence des électrolytes  $CH_3COONa$  et  $NaCl$ , on a mené plusieurs tests d'extraction en phase aqueuse et en présence de différentes quantités de ces sels : La concentration du sel varie de 0,3 à 1,0 mol/L. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 76 et 77 suivantes :



**Figure 76 :** Effet de l'ajout du sel  $CH_3COONa$  sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,015$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .



**Figure 77 :** Effet de l'ajout du sel  $NaCl$  sur le rendement d'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,015$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn,  $\Phi=250$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ .



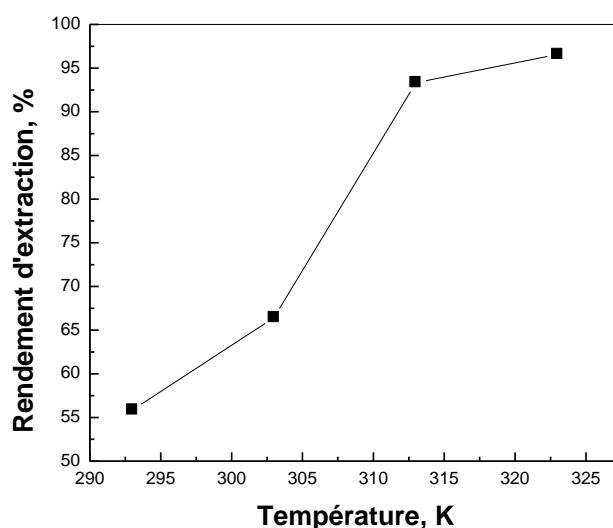
D'après la figure 76,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  n'a aucune influence sur le rendement d'extraction des ions  $\text{UO}_2^{2+}$ . Il en résulte que les cations  $\text{Na}^+$  en présence des anions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ne gênent pas l'extraction.

Cependant, la figure 77 montre que le rendement d'extraction des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  chute, lorsqu'on ajoute  $\text{NaCl}$  avec une concentration de 0,5 mol/L, de 94,54 à 83,27 %. Ce résultat peut être expliqué par une compétition entre les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{UO}_2^{2+}$  pour les sites actifs de la résine et par conséquent le rendement d'extraction diminue. Ensuite, on remarque que pour une augmentation de la concentration en sel de 0,5 à 1,0 mol/L, l'efficacité de l'extraction augmente de 83,27 à 96,95 %, ceci peut être attribué à l'augmentation de la force ionique de la solution aqueuse par la présence de  $\text{NaCl}$ . On conclut que les effets des deux anions  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{Cl}^-$  sont importants dans ce processus d'extraction.

### II.5.9. Effet de la température

#### II.5.9.1. Effet de la température sur l'efficacité d'extraction

La température est considérée comme un paramètre qui a beaucoup d'influence sur une sorption en agissant sur la mobilité des analytes et sur la morphologie de la résine [23]. L'effet de la température sur la sorption des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  a été étudié avec des températures comprises entre 293 et  $323 \pm 1$  K. La figure 78 montre l'évolution du rendement d'extraction des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214.



**Figure 78:** Effet de la température sur le rendement d'extraction de  $\text{UO}_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,015$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn.

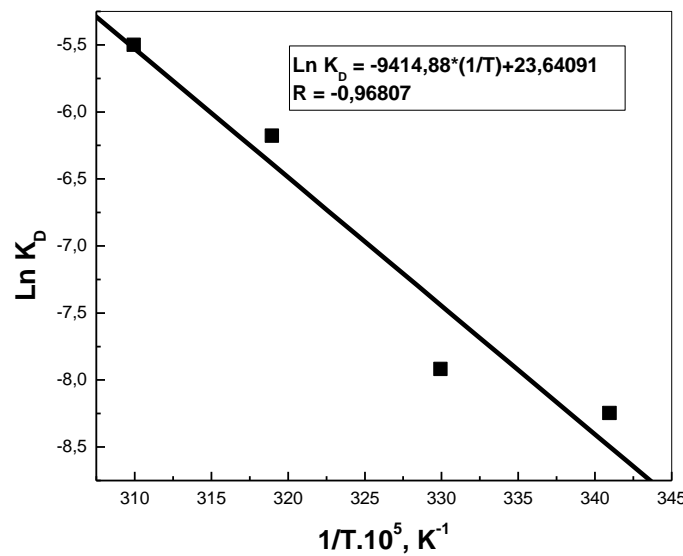
D'après la figure 78, une augmentation de la température favorise l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214, dans les conditions opératoires testées. Ainsi, le rendement d'extraction passe de 55,86 à 96,56 % lorsque la température augmente de 293 à 323K.

Ce comportement est attribué à :

- La présence d'un processus d'extraction endothermique,
- Une mobilité des ions  $UO_2^{2+}$ , dans les différentes phases, plus grande avec le chauffage,
- Un possible gonflement des billes de la résine rendant ses pores et ses cavités plus aptes à retenir les ions uranyle.

### II.5.9.2. Détermination des paramètres thermodynamiques

Le calcul des différents paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$ ) (tableau 29) a été réalisé par voie graphique en traçant de la courbe  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  (figure 79).



**Figure 79** : Evolution de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  lors de l'extraction de  $UO_2^{2+}$  par la résine mL-TP-214,  $C_0=1.10^{-4}$  mol/L,  $m=0,015$ g,  $V_{sol}=4$  mL,  $pH_{initial}=4,5$ ,  $t_{agitation}=60$  mn.

**Tableau 29** : Paramètres thermodynamiques de l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  sur la mL-TP-214.

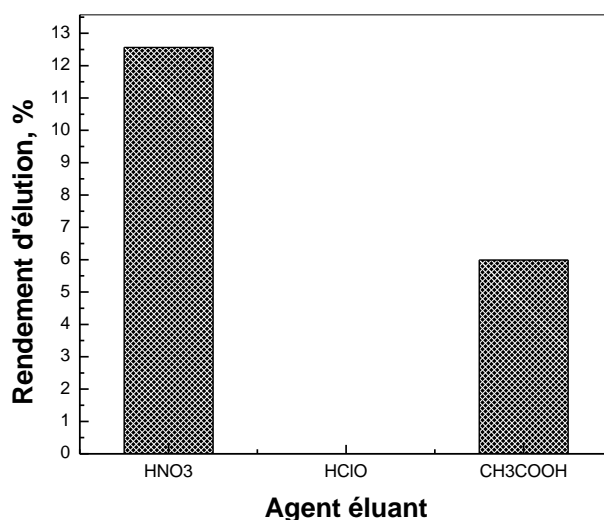
T, K	$K_D$ , L. g <sup>-1</sup>	$\Delta G^\circ$ , kJ. mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^\circ$ , kJ. mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\circ$ , J. mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
293	0,0002	+20,6861			
303	0,0003	+18,7206			
313	0,0021	+16,7551	+78,28	+196,55	0,9313
323	0,0041	+14,7896			

De ce tableau, on peut conclure que :

- La valeur positive de  $\Delta H^\circ$  confirme le caractère endothermique déjà supposé pour le processus d'extraction,
- Les valeurs positives de  $\Delta G^\circ$  montrent le caractère non spontané de l'extraction,
- La diminution de la valeur de  $\Delta G^\circ$  avec l'augmentation de la température, montre que l'extraction de l'uranyle par la résine mL-TP-214 est plus efficace à température élevée,
- La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  montre que l'avancement de l'extraction est accompagné par une augmentation dans l'entropie du milieu.

#### II.5.10. Régénération de la résine Lewatit TP 214 modifiée

L'étude de la désorption des ions  $UO_2^{2+}$  retenus par la résine mL-TP-214 a été réalisée en utilisant les éluants suivants :  $HNO_3$ ,  $HClO$  et  $CH_3COOH$  à 3 mol/L. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 80. Un rendement de désorption de 12,56 % est obtenu avec l'acide nitrique, 5,98 % est obtenu avec l'acide acétique, tandis que la désorption est négligeable en utilisant l'acide perchlorique. Ces résultats prouvent la grande affinité et l'importante force de liaison entre les ions  $UO_2^{2+}$  et la résine mL-TP-214.



**Figure 80 :** Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion de  $UO_2^{2+}$  à partir de la résine mL-TP-214 chargée en métal,  $[Acide]=3 \text{ mol/L}$ ,  $m_{résine \text{ chargée en métal}}=0,015 \text{ g}$ ,  $V_{Eluant}=4 \text{ mL}$ ,  $t_{élution}=120 \text{ mn}$ ,  $\Phi=250 \text{ tpm}$ .

## II.6. Etude Comparative

Afin d'évaluer l'efficacité de chaque résine utilisée dans la sorption des ions  $UO_2^{2+}$ , les conditions d'extraction et les principaux résultats expérimentaux trouvés sont présentés dans le tableau 30 suivant :

**Tableau 30** : Etude comparative des résultats trouvés lors de l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  par les quatre résines.

	<b>A-IRA-93</b>	<b>mA-IRA-93</b>	<b>L-TP 214</b>	<b>mL-TP 214</b>
<b>pH optimal</b>	3,5	3,5	4,5	4,5
<b>Masse utilisée, g</b>	0,03	0,02	0,100	0,015
<b>Temps d'équilibre, mn</b>	60	30	60	60
<b>Modèle cinétique</b>	Pseudo second ordre	Pseudo second ordre	Pseudo second ordre	Pseudo second ordre
<b>Modèle diffusionnel</b>	Réaction chimique	Intraparticulaire	Réaction chimique	Intraparticulaire
<b><math>[UO_2^{2+}]_0</math> optimale, mol/L</b>	$1.10^{-4}$	$1.10^{-4}$	$1.10^{-4}$	$1.10^{-4}$
<b>Isotherme d'adsorption</b>	Freundlich	Freundlich	Sips	Freundlich
<b>Thermodynamique</b>	Endothermique et non spontané	Endothermique et non spontané	Endothermique et non spontané	Endothermique et non spontané
<b>Eluant</b>	$HNO_3$	$HClO$	$CH_3COOH$	$HNO_3$

Nous constatons des similitudes ainsi que des différences entre les résultats trouvés de l'extraction de  $UO_2^{2+}$  par les quatre résines,

- ❖ Après modification des résines commerciales (Amberlite IRA-93 et Lewatit TP 214), le temps d'équilibre de l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  passe de 60 à 30 mn dans le cas de l'Amberlite IRA-93, et est de 60 mn dans le cas de la Lewatit TP 214 mais en diminuant la masse.
- ❖ Le pH optimal de l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  est de 3,5 en utilisant l'A-IRA-93 et mA-IRA-93, et est de 4,5 en utilisant la Lewatit TP 214 et mL-TP 214.
- ❖ Le modèle cinétique le plus adéquat, la concentration initiale de l' $UO_2^{2+}$  optimale ainsi que les paramètres thermodynamiques ont montré des résultats similaires pour les quatre résines.

- ❖ La diffusion intraparticulaire contrôle mieux la vitesse d'extraction des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  avec les résines : mA-IRA-93 et mL-TP 214, tandis que la réaction chimique est meilleure avec les résines : A-IRA-93 et Lewatit TP 214.
- ❖ L'isotherme d'adsorption des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  est mieux décrite par le modèle de Freundlich dans le cas des résines A-IRA-93, mA-IRA-93 et mL-TP 214, tandis que le modèle de Sips décrit de manière satisfaisante les données expérimentales de l'adsorption des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  par la Lewatit TP 214.
- ❖ Le meilleur éluant parmi les acides utilisés ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) est l'acide nitrique pour les résines A-IRA-93 et mL-TP 214, l'acide perchlorique pour mA-IRA-93 et l'acide acétique pour la Lewatit TP 214.

## **Références**

- [1] D. Villemin, C. Monteil, N. Bar, M.A. Didi, Phosphorus Sulfur., 190, (2015) 879–890.
- [2] M.C. Zenobi, C.V. Luengo, M.J. Avena, E.H. Rueda, Spectrochim. Acta. A., 70, (2007) 270–276.
- [3] W. Kuang, Y.N. Liu, J. Huang, J. Col. and Interface Sci., 487, (2017) 31–37.
- [4] S. Brunauer, P. Emmett, Journal of the American chemical society 62, (1940) 1732-1746.
- [5] O. Abderrahim, N. Ferrah, M.A. Didi, D. Villemin, J Radioanal. Nucl. Chem. 290, (2011) 267–275.
- [6] F. Granados-Correa, J. Vilchis-Granados, M. Jimenez-Reyes, L.A. Quiroz-Granados, J. Chemistry, 1, (2013), 751696.
- [7] A. Idris, N. Ismail, N. Hassan, E. Misran, A.F Ngomsik, J Ind Eng Chem 18, (2012), 1582–1589.
- [8] Y. Tian, P. Yin, R. Qu, C. Wang, H. Zheng, Z. Yu, Chemical Engineering. Journal, 162 (2010) 573-579.
- [9] C.W. Oo, M.J. Kassim, A. Pizzi, Industrial Crops and Products 30, (2009), 152–161.
- [10] Y. S. Ho, G. Mckay, Process Biochemistry, 34, (1999), 451-465.
- [11] N. Ferrah, O. Abderrahim, M.A. Didi, D. Villemin, Desalination 269, (2011) 17–24.
- [12] Y. Benmansour, M.A. Didi, O. Abderrahim, Desalination and Water Treatment, (2022) 281-296.
- [13] O. Hamdaoui, Hazardous Materials, 135, (2006), 264-273.
- [14] O. Abderrahim, M. A. Didi, D. Villemin, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 279, (2009) 237–244.
- [15] Y.S. Ho, G. McKay, Water Res. 34 (3), (2000), 735–742.
- [16] A. Kadous, M.A. Didi, D. Villemin, J.Radioanal. Nucl. Chem. 288, (2011) 553-561.
- [17] F. Chi, X. Wang, J. Xiong et al, J. Radioanal. Nucl. Chem. 296, (2013) 1331–1340.
- [18] S. Katragadda, H.D. Gesser, A. Chow, Talanta. 44(10), (1997) 1865-1871.
- [19] H. Bendiaf, O. Abderrahim, D. Villemin, M.A. Didi, J. Radioanal. Nucl. Chem. 312, (2017) 587–597.
- [20] F. Chi, X. Wang, J Xiong, S. Hu, J.Radioanal. Nucl. Chem. 296, (2013) 1331–1340.
- [21] F. Ramade, Ecotoxicologie. (2ème édition). Masson, Paris, France (1979).
- [22] J. Romero-Gonzalez, J.R. Peralta-Videa, E. Rodriguez, S.L. Ramirez, J.L. Gardea- Torresdey, J. Chem.Thermodyn, 37 (2005) 343–347.

[23] V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, *Process Biochemistry* 40, (2005) 3267–3275.

## **CONCLUSION GENERALE**

---



## **Conclusion Générale**

La pollution est la dégradation d'un milieu naturel par des substances extérieures, introduites de manière directe ou indirecte. La santé humaine, la qualité des écosystèmes et de la biodiversité aquatique ou terrestre peuvent être affectés et modifiés de façon durable par la pollution.

Dans le but d'apporter une contribution à la protection de l'environnement en général et au traitement des eaux en particulier, nous avons orienté ce travail vers la fixation des ions uranyle (II) en milieu acétate par des agents extractants organiques et inorganiques, en utilisant le processus d'extraction en phase solide, et ceci afin de déterminer les meilleurs paramètres d'extraction.

La première partie de ce mémoire a été consacrée à l'extraction Liquide-Solide de  $\text{UO}_2^{2+}$  par deux types de résines : Amberlite IRA-93 et Lewatit TP 214 et leurs formes fonctionnalisées par l'acide phosphoreux.

Nous sommes parvenus à déterminer l'efficacité d'extraction en fonction de plusieurs paramètres, tels que : l'effet du  $\text{pH}_{\text{initial}}$  de la phase aqueuse, l'effet du temps de contact, l'effet de la concentration initiale en ions uranyle (II), l'effet de la force ionique et l'effet de la température. Les capacités maximales de rétention de l'uranyle (II) ont été déterminées pour chaque résine ;  $32,12 \text{ mg.g}^{-1}$  en utilisant l'Amberlite IRA-93,  $74,54 \text{ mg.g}^{-1}$  pour l'Amberlite IRA-93 modifiée,  $12,47 \text{ mg.g}^{-1}$  dans le cas de la Lewatit TP-214, et  $73,06 \text{ mg.g}^{-1}$  avec la Lewatit TP-214 modifiée.

Les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Sips ont été étudiées, ainsi que leurs paramètres déterminés, le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  sur les résines : A-IRA-93, mA-IRA-93 et mL-TP-214. En revanche, le modèle de Sips est plus adéquat dans le cas de la résine Lewatit TP 214.

L'étude diffusionnelle nous renseigne sur l'étape déterminante du processus d'extraction. Ainsi, dans le cas de l'A-IRA-93 et de la lewatit TP 214, le processus qui contrôle mieux la vitesse d'extraction des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  est une diffusion par réaction chimique, alors que pour mA-IRA-93 et mL-TP-214, ce dernier est mieux contrôlé par une diffusion intraparticulaire. On conclut aussi que le modèle du pseudo-second ordre est le plus adéquat pour décrire l'extraction.

Durant l'étude thermodynamique, sur les quatre résines, la valeur positive de  $\Delta H^\circ$  indique que le procédé d'extraction est de nature endothermique. La valeur de  $\Delta S^\circ$  s'est révélée positive en raison de la formation de plus de complexes de nature et de stabilité différentes. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont le critère fondamental de la spontanéité, leurs valeurs positives indiquent que la sorption ne se produit pas spontanément dans l'intervalle de température étudié. En plus, la diminution des valeurs de  $\Delta G^\circ$  en fonction de la température montre que la sorption est beaucoup plus efficace à température élevée.

La deuxième partie vise la modélisation de l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  par des plans d'expériences, en utilisant trois types de bentonites : bentonite sodique, bentonite magnétique et bentonite-Aliquat-336. Ce travail a pour objectif d'optimiser les conditions expérimentales, qui nous mènent à avoir les meilleurs rendements d'extraction possibles.

L'extraction a été effectuée selon un plan d'expériences fractionnaire  $3^{(3-1)}$  à trois facteurs (la masse de l'extractant : BS, BM et BA noté « **Q** », la concentration molaire du métal [ $UO_2^{2+}$ ] noté « **C** » et la concentration molaire d'acétate de sodium noté « **S** »), et à trois niveaux dont les modèles mathématiques sont représentés ci-dessous.

➤ Cas de l'extraction par la bentonite sodique :

$$R (\%) = 62,20 + 85,95*Q - 425,85*C - 16,60*S + 5475*QC + 284,75*CS + 398,24*QS - 7375*QCS$$

➤ Cas de l'extraction par la bentonite magnétique :

$$R (\%) = 66,99 - 14,40*Q - 421,18*C - 15,51*S + 6542,5*QC + 270,38*CS + 329,56*QS - 8062,5*QCS$$

➤ Cas de l'extraction par la bentonite-Aliquat 336 :

$$R (\%) = 71,49 - 661,54*Q - 407,3*C - 27,32*S + 5395*QC + 280*CS + 1130,79*QS - 7925*QCS$$

Cela nous a mené à classer et à prédire que l'extraction des ions  $UO_2^{2+}$  est favorisée dans le sens  $BM > BS > BA$ .

Les résultats obtenus sont prometteurs et méritent d'être exploités à l'échelle industrielle, ce qui nous encourage vers de nouvelles perspectives pour la continuité des travaux effectués au cours de cette thèse, et ceci afin de toujours viser l'augmentation du pouvoir extractif et de contribuer à la protection de l'environnement...

## **ANNEXES**

---



Figure 1 : Spectre FTIR de l'Amberlite IRA 93 avant et après modification.

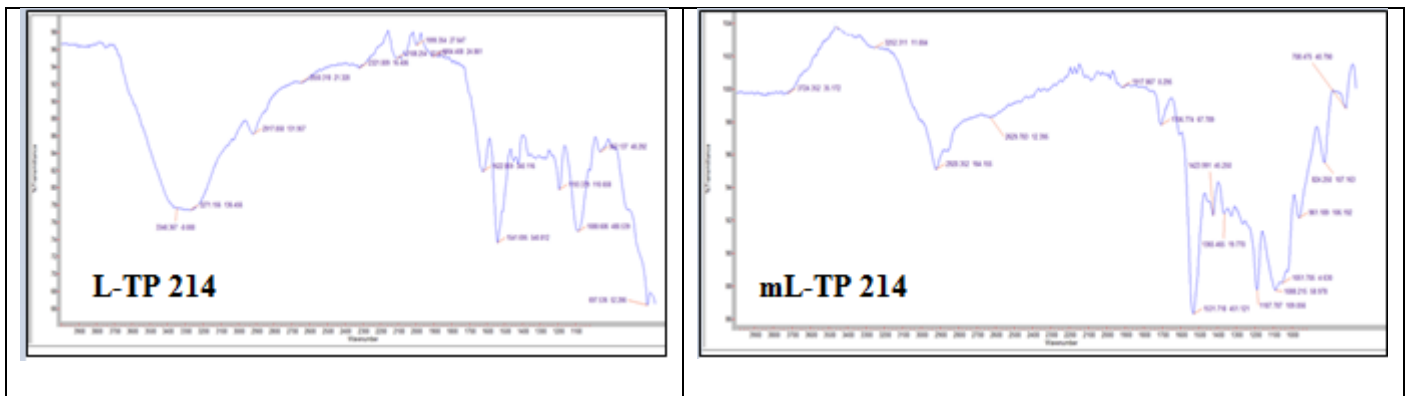


Figure 2 : Spectre FTIR de la Lewatit TP 214 avant et après modification.

## ملخص

يركز هذا العمل على دراسة استخلاص ثاني أكسيد اليورانيوم بواسطة تقنية الاستخلاص سائل - صلب باستخدام مواد عضوية وغير عضوية. يتم توصيف هذه المواد عن طريق التحليل الطيفي IRTF والمجهر الإلكتروني لمسح SEM و DRX و BET. تم تحديد الظروف المثلى لاستخراج  $UO_2^{2+}$  من خلال دراسة تأثير المعلمات (عامل الحموضة، زمن المزج، التركيز الأولي لأيونات  $UO_2^{2+}$ ، إلخ). من أجل تقييم أداء المستخلصات المستخدمة، قمنا بدراسة الجانب الديناميكي الحراري والحركي والانتشاري لامتناسص اليورانيل في الأوساط الصلبة. أخيراً، تم إجراء دراسة إحصائية من خلال العوامل الجزئية لإظهار تأثير كل المعامل بشكل مستقل و غير مستقل.

**الكلمات المفتاحية:** يورانيل (II)، استخلاص سائل - صلب، مواد عضوية وغير عضوية، دراسة حركية، نموذج انتشار، دراسة حرارية، نمذجة.

## Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction en phase solide de  $UO_2^{2+}$  en utilisant des matériaux organiques et inorganiques. La caractérisation de ces matériaux est faite par spectroscopie IRTF, microscopie électronique à balayage MEB, diffraction des rayons X DRX et BET. Les conditions optimales d'extraction de  $UO_2^{2+}$  ont été déterminées par l'étude de l'influence des paramètres (pH, temps de contact, concentration initiale en ion  $UO_2^{2+}$ , etc). Afin d'évaluer la performance des extractants utilisés, on a étudié l'aspect thermodynamique, cinétique et diffusif de sorption de l'uranyle dans les phases solides. Enfin une étude par un plan factoriel fractionnaire a été menée pour montrer l'influence de chaque paramètre dépendamment et indépendamment.

**Mots clés:** Uranyle(II), Extraction liquide-solide, Matériaux organiques et inorganiques, Cinétique, Diffusion, Thermodynamique, Modélisation.

## Abstract

This work focuses on the study of solid phase extraction of  $UO_2^{2+}$  using organic and inorganic materials. The characterization of these materials is made by FTIR spectroscopy, SEM scanning electron microscopy, X-ray diffraction DRX and BET. The optimal conditions for the extraction of  $UO_2^{2+}$  were determined by studying the influence of the parameters (pH, contact time, initial concentration of  $UO_2^{2+}$  ions, etc.). In order to evaluate the performance of the extractants used, we studied the thermodynamic, kinetic and diffusional aspect of uranyl sorption in the solid phases. Finally, a study by a fractional factorial plan was carried out to show the influence of each parameter dependently and independently.

**Keywords:** Uranyl(II), Liquid-solid extraction, Organic and inorganic materials, Kinetics, Diffusion, Thermodynamics, Modeling