



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

École Nationale Polytechnique
Département Génie Chimique
Centre de Recherche Nucléaire Draria
Laboratoire de Valorisation des Énergies Fossiles



Mémoire de Projet de Fin d'Études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

Récupération de l'uranium à partir des effluents aqueux par la bentonite Algérienne

Réalisé par :

M. Mohammed BESSALAH

Supervisé par :

Mme. Sabrina BERKANI (CRND)

Mme. Ouardia REBAS (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le 29 Juin 2022

Membres du jury

Présidente	Mme F. MOHELLEBI	Professeur	ENP
Promotrices	Mme O. REBAS	Maitre de conférences A	ENP
	Mme S. BERKANI	Chercheur confirmé	CRND
Examinatrices	Mme F.K. KIES	Maitre de conférences A	ENP
	Mme A. AMRI	Maitre de conférences A	ENP
Invitée	Mme N. KAOUS	Ingénieure	CRND

ENP 2022



École Nationale Polytechnique
Département Génie Chimique
Centre de Recherche Nucléaire Draria
Laboratoire de Valorisation des Énergies Fossiles



Mémoire de Projet de Fin d'Études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

Récupération de l'uranium à partir des effluents aqueux par la bentonite Algérienne

Réalisé par:

Mr. BESSALAH Mohammed

Supervisé par:

Mme. BERKANI Sabrina (CRND)

Mme. REBAS Ouardia (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le 29 Juin 2022

Membres du jury

Présidente	Mme MOHELLEBI. F	Professeur	ENP
Promotrices	Mme REBAS. O	Maitre de conférences A	ENP
	Mme BERKANI. S	Chercheur confirmé	CRND
Examinatrices	Mme KIES. F	Maitre de conférences A	ENP
	Mme AMRI. A	Maitre de conférences A	ENP
Invitée	Mme KAOUS. N	Ingénieure	CRND

ملخص

ينتج عن استخدام اليورانيوم نفايات مشعة تشكل خطراً حقيقياً على الإنسان ومصدراً للتدهور البيئي بسبب نشاطه. وعليه يجب فحص النفايات السائلة الحاملة لليورانيوم ومعالجتها مسبقاً ، بغرض المطابقة لمعايير الحماية من الإشعاع. الهدف من دراستنا هو تسليط الضوء على فعالية عملية امتصاص اليورانيوم بواسطة البنتونايت في معالجة مخلفات اليورانيوم السائلة. إن الدافع وراء اختيار هذا طين هو توفره بكميات كبيرة وتكلفته المميزة من جهة ، والخصائص التي تقاربها مع اليورانيوم ، من جهة أخرى. انطلاقاً من اختبارات الامتصاص، التي أجريت في مفاعلات مغلقة ، والتخطيط التجريبي لها ، اتضح أن الامتصاص عبارة عن حركية من الدرجة الثانية ويستجيب لنموذج Langmuir. بالإضافة إلى ذلك ، أتاح تحليل التخطيط العملي بواسطة برنامج JMP PRO 16 تحديد تأثير المعاملات التالية: pH للمحلول ، تركيز لليورانيوم ونسبة نسبة السائل-الصلب. **الكلمات المفتاحية:** الامتزاز ، اليورانيوم ، البنتونايت ، المخطط العملي ، التحسين ، الخواص الحركية ، ايزوثرم الامتزاز.

Abstract

The use of uranium produces radioactive waste which present a real danger to the mankind contribute to the environmental degradation because of its activity and toxicity. Uranium-bearing effluents must be checked and treated beforehand in order to meet radiation protection standards.

The objective of our study is to highlight the effectiveness of the process of adsorption of uranium by bentonite in the treatment of uranium effluents. The choice of this clay is motivated by its availability in large quantities and by its advantageous cost, on the one hand, and the properties that its affinity with aqueous uranium gives it, on the other hand.

From the adsorption tests, carried out in batch mode, and their experimental planning, it turns out that the adsorption follows a pseudo-second order kinetics and responds to the Langmuir model. In addition, the analysis of the design of experiments by the JMP PRO 16 software, made it possible to identify the influence of the following parameters: the pH of the solution, the initial concentration of uranium and the proportion of the adsorbent in the system adsorbent-adsorbate.

Keywords: Adsorption, uranium, bentonite, factorial plane, optimization, kinetics, isotherm.

Résumé

L'utilisation de l'uranium produit des déchets radioactifs qui présentent un véritable danger pour l'Homme et une source de dégradation de l'environnement, en raison de leur activité. Les effluents uranifères doivent être contrôlés et traités au préalable, afin de répondre aux normes de radioprotection.

L'objectif de notre étude est de mettre en évidence l'efficacité du procédé d'adsorption de l'uranium par la bentonite dans le traitement des effluents uranifères. Le choix de cette argile est motivé par sa disponibilité en grande quantité et par son coût avantageux, d'une part, et les propriétés que lui procure son affinité avec l'uranium aqueux, d'autre part. A partir des essais d'adsorption, menés en mode batch, et leur planification expérimentale, il s'avère que l'adsorption est d'une cinétique de pseudo-second ordre et répond au modèle de Langmuir.

Par ailleurs, l'analyse de la planification factorielle par le logiciel JMP PRO 16, a permis d'identifier l'influence des paramètres suivants : le pH de la solution, la concentration initiale en uranium et la proportion de l'adsorbant dans le système adsorbant-adsorbate.

Mot clés : Adsorption, uranium, bentonite, plan factoriel, optimisation, cinétique, isotherme.

Dédicaces

“

Je dédie ce travail,

À mes parents qui m'ont soutenu et encouragé durant ces années d'études. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

À mes deux frères qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail.

À ma défunte grand-mère et grands-parents qui m'ont toujours donné de l'amour et de la vivacité.

”

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience nécessaires à mener ce travail à son terme.

Mes vifs remerciements à mes parents qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours d'études et qui n'ont cessé de croire en ce travail.

Ce travail de recherche a été réalisé au Centre de Recherche Nucléaire de Draria « CRND » et plus précisément au laboratoire du département de purification et d'exploitation du pilote de la Division du Génie des Procédés des Matériaux « DGPM».

Je tiens à témoigner mes plus chaleureux remerciements à mes encadrantes M^{me} S. BERKANI et M^{me} O. REBAS ainsi que M^{me} N. KAOUS pour l'encadrement efficace, leur aide précieuse, leurs critiques judicieuses, leur disponibilité tout au long de ce travail ainsi que pour tous les conseils et les informations qu'elles m'ont prodigués avec un degré de patience et de professionnalisme sans égal sans lesquels je n'aurais pu le mener à bien.

Je remercie aussi toutes les personnes ayant contribué à réaliser le travail : M^{me} M. CHABANE SARI, M^{me} L. MOHELLEBI, M^{me} F. BENDJERIOU, M^{me} F. OUDJER ainsi que Mr. M. BENNEMLA, ainsi que tout le personnel du CRND pour leur aide et bienveillance.

Je remercie les membres du jury M^{me} F. MOHELLEBI pour avoir accepté de présider le jury, M^{me} F.K. KIES et M^{me} A. AMRI de m'avoir fait l'honneur de consulter mon modeste travail.

Je remercie l'ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE qui m'as donné l'occasion de faire un grand pas dans la vie ainsi que l'ensemble des enseignants du département génie chimique pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

TABLES DES MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES SYMBOLES

LISTE DES ABRÉVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE	13
PARTIE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	16
CHAPITRE 1 : URANIUM	16
Introduction	16
1.1. Qu'est-ce que l'uranium ?	16
1.2. Propriétés physicochimiques de l'uranium	17
1.3. Minerai d'uranium	18
1.3.1. Les minerais d'uranium en Algérie	18
1.3.2. Gisement de Tahaggart	18
1.4. Spéciation aqueuse de l'uranium	19
1.5. Cycle du combustible nucléaire	20
1.6. Toxicité de l'uranium	22
1.7. Les effluents issus du cycle du combustible	22
CHAPITRE 2 : ADSORPTION ET MATÉRIAUX ADSORBANTS	26
Introduction	26
2.1. Théorie d'adsorption	26
2.1.1. Types d'adsorption	27
a. Physisorption	27
b. Chimisorption	28
2.1.2. Facteurs influant sur l'adsorption	28
a. Structure de l'adsorbant	28
b. Adsorbat	29
c. Polarité et polarisation	29
d. pH	30
e. Température	30
2.1.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	30
a. Classification des isothermes d'adsorption	31
b. Modèles des isothermes d'adsorption	32
2.1.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption	34

a. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre	34
b. Modèle cinétique de pseudo-second ordre	35
2.2. Matériaux adsorbant	35
2.2.1. Critères du choix d'un adsorbant	36
2.2.2. Structure des matériaux adsorbants	36
a. Les réseaux poreux	37
b. Structure des grains	37
c. Surface spécifique	38
2.2.3. Principaux matériaux adsorbants	38
a. Charbon actif	38
b. Gel de silice	39
c. Alumine active	39
d. Argiles	39
PARTIE 2 : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE	46
Chapitre 3 : ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE L'URANIUM SUR LA BENTONITE	46
3.1. Caractérisation de la bentonite	46
3.1.1. Nature et origine de l'échantillon d'argile	46
3.1.2. Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite	46
3.1.3. Détermination du point de charge nulle	48
a. Mode opératoire	48
b. Résultats et calculs	49
c. Discussion et interprétation des résultats	49
3.2. Cinétique d'adsorption	50
3.2.1. Étude de la cinétique	50
a. Mode opératoire	50
b. Résultats et calculs	51
c. Discussion et interprétation des résultats	53
3.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption	54
a. Modèle cinétique-pseudo premier ordre	54
b. Modèle cinétique pseudo-second ordre	55
c. Discussion et interprétation des résultats	56
3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	56
3.3.1. Isotherme d'adsorption	57
3.3.2. Application des modèles isothermes d'adsorption	58

3.3.3. Résultats et calculs	58
3.3.4. Discussion et interprétation des résultats	61
Chapitre 4 : MODÉLISATION ET OPTIMISATION	63
Introduction	63
4.1. Plan factoriel et planification des expériences	63
4.1.1. Variables réduites	64
4.1.2. Choix des paramètres opératoires	64
4.1.3. Choix du modèle de réponse	64
4.1.4. Construction du plan factoriel	65
4.2. Réalisation des essais du plan d'expériences	68
4.3. Analyse des résultats	69
4.3.1. Estimation des coefficients du modèle	69
4.3.2. Expression de la prévision	71
4.3.3. Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues	71
4.3.4. Analyse des résidus	72
4.3.5. Analyse de la variance	74
4.3.6. Effets des facteurs	75
4.3.7. Diagramme de Pareto et Daniel	77
4.3.8. Recherche de l'optimum	78
4.3.9. Vérification des optimums	78
 CONCLUSION GÉNÉRALE	 82
 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 84
 ANNEXES	 90

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Minerai radioactif d'uraninite [4]	16
Figure 1.2 : Diagramme de spéciation de l'uranium dans l'eau pure en fonction du pH [15]	20
Figure 1.3 : Cycle simplifié du combustible nucléaire [16]	21
Figure 1.4 : Concentré d'uranium naturel <i>-yellow cake-</i> [9]	21
Figure 1.5 : Organigramme du cycle du combustible et les différentes provenances des effluents liquides référence	24
Figure 2.1 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll [37]	32
Figure 2.2 : Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes [27]	37
Figure 2.3 : Représentation de couches tétraédrique ou octaédrique [38]	41
Figure 3.1 : Bentonite provenant du gisement Rouse (Maghnia)	46
Figure 3.2 : Protocole suivi pour le point de charge nulle	48
Figure 3.3 : Graphe représentant la variation du ΔpH ($\text{pH}_2 - \text{pH}_1$) en fonction pH_1	49
Figure 3.4 : Adsorption en réacteur batch	50
Figure 3.5 : Échantillon prélevé avant et après centrifugation	51
Figure 3.6 : Suivi de la quantité adsorbée de la solution uranifère 100 ppm par 1g de bentonite en fonction du temps de contact	52
Figure 3.7 : Suivi de la cinétique lors des trente premières minutes	53
Figure 3.8 : Représentation linéaire de la cinétique du pseudo-premier ordre	55
Figure 3.9 : Représentation linéaire de la cinétique du pseudo-second ordre	55
Figure 3.10 : protocole suivie pour les expériences d'adsorption	57
Figure 3.11 : Tracé de la courbe isotherme d'adsorption	57
Figure 3.12 : Linéarisation du modèle de Langmuir	59
Figure 3.13 : Linéarisation du modèle de Freundlich	59
Figure 3.14 : Linéarisation du modèle de Temkin	60
Figure 3.15 : Linéarisation du modèle de Dubinin – Radushkevich	60
Figure 4.1 : Représentation du plan de Box-Behnken [67]	66
Figure 4.2 : Agitation des échantillons par la secoueuse	68
Figure 4.3 : Réponse observée en fonction de la réponse prévue	72
Figure 4.4 : Résidu en fonction des valeurs prévues	73
Figure 4.5 : Résidu de Student	73

Figure 4.6 : Profileur de prévision traduisant les effets simples	76
Figure 4.7 : Profils d'interaction	76
Figure 4.8 : Diagramme de Pareto	77
Figure 4.9 : Droite de Henry	77

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Les propriétés physiques de l'uranium ^[1]	17
Tableau 1.2 : Période radioactive, activité et abondance des isotopes primordiaux de l'uranium ^[7]	18
Tableau 2.1 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels ^[34]	37
Tableau 3.1 : Caractéristiques physicochimiques de la bentonite de Maghnia	46
Tableau 3.2 : Résultats de la cinétique	52
Tableau 3.3 : Constantes de vitesse et les coefficients de corrélation des modèles du pseudo- premier et pseudo-second ordre	56
Tableau 3.4 : Linéarisation des modèles isothermes	58
Tableau 3.5 : Valeurs des paramètres et des coefficients de corrélation des modèles	61
Tableau 4.1 : niveaux de variation des facteurs étudiés	66
Tableau 4.2 : Méthode de calcul des facteurs adimensionnels au centre	66
Tableau 4.3 : Matrice d'expériences	67
Tableau 4.4 : Résultats du programme expérimental	68
Tableau 4.5 : Estimation des coefficients	70
Tableau 4.6 : Test des effets de Fisher	71
Tableau 4.7 : Résumé de l'ajustement	72
Tableau 4.8 : Sommes des carrées des résidus	74
Tableau 4.9 : Résultats de l'analyse de la variance	74
Tableau 4.10 : Paramètres minimaux de l'adsorption de l'uranium proposés par JMP	78
Tableau 4.11 : Fiche technique de l'effluent uranifère	79

LISTE DES SYMBOLES

A	Absorbance	/
C_e	Concentration du soluté en phase liquide à l'équilibre	mg. L ⁻¹
C₀	Concentration initiale du soluté en phase liquide	mg. L ⁻¹
E	Energie moyenne d'adsorption	kJ. mol
I	Intensité transmise avec échantillon	Cd
I₀	Intensité transmise avec échantillon	Cd
k₁	Constante de vitesse d'adsorption d'ordre 1	min ⁻¹
k₂	Constante de vitesse d'adsorption d'ordre 2	g. mg ⁻¹ . min ⁻¹
K_{DR}	Constante liée à l'énergie d'adsorption	mol ² . kJ ⁻²
K_F	Constante de Freundlich	mL. mg ⁻¹
K_L	Constante de Langmuir	L. mg ⁻¹
l	Longueur du trajet optique	cm
m	Masse de l'adsorbant	g
n_F	Exposant de Freundlich	/
ppm	Partie par million	µg. mL ⁻¹
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg. g ⁻¹
Q_m	Quantité maximale d'adsorption d'une monocouche	mg. g ⁻¹
Q_t	Quantité d'adsorption à l'instant « t »	mg. g ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits	J. K ⁻¹ . mol ⁻¹
R²	Coefficient de corrélation	/
R_{s/L}	Rapport solide-liquide	g. L ⁻¹
t	Temps de contact	min
t_{rot}	Temps de rotation de la centrifugeuse	min
T	Température	K
[U]	concentration en uranium	µg. mL ⁻¹
V	Volume de la solution	L
v_{rot}	Vitesse de rotation de la centrifugeuse	tr. min ⁻¹
x_i	Variable réelle	/
X_i	Variable réduite	/
X_m	Quantité maximale d'adsorption de D-R	mg. g ⁻¹
Z	Numéro atomique	/
α	Rayonnement alpha	/
β	Rayonnement beta	/
γ	Rayonnement gamma	/
ε	Potentiel de Polanyi	J. L. mol ⁻²
η	Rendement d'adsorption	%

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ADN	Acide Désoxyribonucléique
ADU	Ammonium Diurate
AIEA	Agence Internationale de l'Energie Atomique
AUC	Ammonium Uranyle Carbonate
CAG	Charbon actif sous forme de granulés
CAP	Charon Actif sous forme de Poudre
CEC	Capacité d'échange cationique
CRND	Centre de Recherche Nucléaire de Draria
DGPM	Division de Génie des Procédés et des Matériaux
D-R	Dubinin–Radushkevich
EDTA	éthylènediaminetétraacétique
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
pH	Potentiel hydrogène
PUREX	<i>Plutonium uranium refining by extraction</i>
PZC	<i>Point of zero charge</i>
SAS	<i>Statistical analysis system</i>
UV	Ultraviolet

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, tout le monde s'accorde, à tous les niveaux, sur la nécessité de réduire la quantité des rejets dans l'environnement. En effet, les activités industrielles et les techniques nucléaires utilisées dans la recherche, génèrent des rejets d'effluents, polluant ainsi l'écosystème naturel.

Cette prise de conscience de la vulnérabilité de l'environnement a conduit les dirigeants mondiaux, gouvernements et experts à prendre et mettre en œuvre des mesures visant à traiter et éliminer, à défaut réduire, les déchets dangereux de toute nature, afin de protéger l'environnement. Dans cette optique, nous nous sommes intéressés au traitement des effluents uranifères au niveau de la Division de Génie des Procédés et des Matériaux « DGPM » du Centre de Recherche Nucléaire de Draria « CRND ». Notre thème d'étude a porté sur le procédé relatif à la séparation de l'uranium par adsorption.

L'adsorption comme procédé représente une opération fondamentale du génie chimique. Cette dernière exploite des matériaux solides poreux qui concentrent à leur surface les éléments à séparer de l'effluent. La rétention par adsorption est liée à la sélectivité du matériau adsorbant vis-à-vis de l'élément à valoriser, à savoir l'uranium. C'est pour cela que l'apport d'un matériau argileux, en particulier la bentonite, permet de caractériser une récupération d'uranium aqueux dans l'effluent.

Le but recherché de cette étude est d'atteindre le maximum d'adsorption des ions uranyles à partir des solutions réelles radioactifs issus de l'étape de purification des concentrés uranifères sur la bentonite.

Notre mémoire d'étude est structurée en deux parties : partie théorique et partie expérimentale. La partie théorique s'articule autour de deux chapitres. Le premier chapitre traite de l'uranium, ses propriétés, son cycle de combustible et les effluents issus de ce dernier. Le deuxième chapitre aborde le phénomène d'adsorption, les facteurs influençant l'adsorption ainsi que divers matériaux adsorbant, plus précisément la bentonite

S'agissant de la partie expérimentale, celle-ci est composée de deux chapitres. Le premier est consacré à l'étude de l'adsorption de l'uranium sur la bentonite. Dans le deuxième chapitre, nous effectuons une modélisation et optimisation de nos résultats à l'aide de logiciel JMP pro 16. Avec les optimums obtenus, nous avons traité un effluent uranifère. Enfin, nous terminerons avec une conclusion générale comportant l'ensemble des résultats obtenus.

Partie 1

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : URANIUM

Introduction

Dans ce premier chapitre, on parlera de l'uranium, de ses propriétés physicochimiques, du cycle du combustible qu'il suit et des effluents générés par ce dernier.

1.1. Qu'est-ce que l'uranium ?

L'uranium est un élément chimique de symbole U et de numéro atomique 92 qui a été découvert dans la pechblende par Martin-Heinrich Klaproth en 1789 (figure 1.2) ^[1].

Cet élément naturel est plus abondant que l'argent, autant que le molybdène ou l'arsenic. On le trouve presque partout dans le sol et les rochers, dans les rivières et les océans. On trouve même des traces d'uranium dans les aliments et les tissus humains ^[2].

L'uranium a été mis en exergue en 1789 par le chimiste allemand Martin-Heinrich Klaproth en chauffant un fragment de minerai d'uranium s'agissant d'uraninite (UO_2) (figure 1.1). Par la suite, le chimiste français Eugène-Melchior Péligot fût le premier à avoir isolé le métal d'uranium en 1841 ^[3].



Figure 1.1 : Minerai radioactif d'uraninite ^[4]

Les propriétés radioactives des sels d'uranium furent découvertes en 1896 par Henri Becquerel par accident, lors 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. C'est à partir de 1939 que l'uranium connaisse un large développement de ses applications comme élément de combustible ^[5].

Les plus importantes ressources d'uranium se trouvent en Australie (26%), au Kazakhstan (17%), au Canada (12%), en Afrique de sud (9%), au Brésil (6,4%), en Namibie (5,7%), en Russie (5,5%), aux Etats-Unis (4,1%), en Ouzbékistan (3,6%), en Mongolie (2,4%), en Ukraine (1,7%), au Niger (1,2%) et en Algérie (1%) ^[6].

1.2. Propriétés physicochimiques de l'uranium

L'uranium est un métal gris pyrophorique très dense à l'état pur, il se retrouve toujours en combinaison avec d'autres éléments et notamment l'oxygène ^[1].

Cet élément possède quatre (04) valences possibles de (+III) à (+VI), qui sont ^[7] :

- U (+III) : très réducteur (sels de couleur rouge brun)
- U (+IV) : facilement oxydable (sels de couleur verte)
- U (+V) : très instable (réaction de dismutation pour donner U(+IV) et U(+VI))
- U (+VI) : état le plus stable (sels de couleur jaune fluorescent).

Les valences (+IV) et (+VI) sont les plus répandues dans les minerais. L'uranium hexavalent est beaucoup plus soluble que l'uranium tétravalent ; il forme des complexes, les plus fréquents sont le carbonate d'uranyle (UO_2CO_3) et le sulfate d'uranyle (UO_2SO_4).

Le tableau 1.1 informe sur certaines propriétés atomiques et physiques de l'uranium :

Tableau 1.1 : Les propriétés physiques de l'uranium ^[1]

Propriétés physiques	
État ordinaire	Solide
Température de fusion (K)	1405
Température d'ébullition (K)	2070
Énergie de fusion ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	15,48
Énergie de vaporisation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	477
Volume molaire ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$14,49 \times 10^{-6}$
Pression de vapeur (à 453,7 K) (Pa)	$1,63 \times 10^{-8}$
Vitesse du son (à 20 °C) ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	3155
Chaleur spécifique ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	0,12

L'uranium possède des températures de fusion et d'ébullition très élevées. A la température de fusion de 1405 K, l'élément possède une structure cubique centrée.

L'uranium est un radioélément qui possède trois (03) principaux isotopes naturels (^{234}U , ^{235}U et ^{238}U) qui se désintègrent principalement par rayonnement α . Il possède également plusieurs isotopes artificiels ^{[5][7]}. Le tableau 1.2 nous résume les périodes, les activités spécifiques et l'abondance naturelle des principaux isotopes de l'uranium utilisés ou étudiés par l'Homme ^{[7][8]}.

Tableau 1.2 : Période radioactive, activité et abondance des isotopes primordiaux de l'uranium ^[7]

Isotope	Période radioactive [années]	Activité [Bq. g ⁻¹]	Abondance naturelle (%)
²³² U	68,9	$8,25 \times 10^{11}$	0
²³³ U	$1,9 \times 10^5$	$3,56 \times 10^8$	0
²³⁴ U	$2,455 \times 10^5$	$2,3 \times 10^8$	0.005
²³⁵ U	$7,04 \times 10^8$	8×10^4	0.72
²³⁶ U	$2,34 \times 10^7$	$2,4 \times 10^8$	0
²³⁸ U	$4,47 \times 10^9$	$1,24 \times 10^4$	99.275

1.3. Minerai d'uranium

1.3.1. Les minerais d'uranium en Algérie

L'Algérie dispose de réserves prouvées en uranium métal de l'ordre de 30.000 tonnes (rapports de l'A.I.E.A), localisés essentiellement au Hoggar. Les gisements de Timgaouine, Abankor, et Tahaggart constituent une richesse, dont la valorisation et l'exploitation sont affectées par des contraintes liées à l'hydrométallurgie vu l'éloignement des gisements situés à 2500 km de la côte ^{[9][10]}.

En Algérie la valorisation des matières premières nucléaires, passe par la recherche, le développement et la mise en œuvre de procédés technologiques pour l'élaboration des matériaux répondant aux spécifications nucléaires ^[11].

En matière de développement durable et valorisation des ressources en uranium, la politique de l'Algérie est orientée vers le développement intégré de la filière nucléaire et ses principales applications.

La maîtrise du cycle de l'uranium et de ses applications, implique une maîtrise technologique qui ne peut être acquise que dans le cadre de programmes de recherche, de développement et de formation.

1.3.2. Gisement de Tahaggart

Le gisement de Tahaggart est situé à environ 300 km au sud-est de la ville de Tamanrasset. Ses ressources sont représentées par les produits secondaires d'uranium riche en phosphore (autunite, torbernite) sous forme d'agrégats lamellaires fins, sous forme de nids, de plages et en fines imprégnations dans les ciments et veinules.

Les ressources globales dans la zone de Tahaggart sont estimées à 800.000 tonnes de minerai à une teneur de 0,215%, U soit 1700 tonnes d'uranium métal ^[10].

1.4. Spéciation aqueuse de l'uranium

La spéciation chimique d'un élément est la distinction entre les différentes formes de liaisons formées, à savoir des espèces, de cet élément dans un environnement donné ^[12]. Pour l'uranium, sa spéciation en solution aqueuse dépend du type de complexes formés avec les ligands présents et de son état d'oxydation. Dans l'étude de spéciation, la détermination des différents complexes se fait par des méthodes de mesure, telles que la potentiométrie, la voltampèrométrie et la chromatographie.

En spéciation de l'uranium dans l'eau pure, des complexes uranyles hydroxylés se forment par hydrolyse, dont la taille et la stœchiométrie (mononucléaire ou polynucléaire) dépendent de la concentration initiale en uranium, de la force ionique et du pH ^[13]. Les diagrammes de spéciation de l'U (+VI) peuvent être découpés en plusieurs parties selon le pH ^{[14][15]} (figure 1.2) :

- $\text{pH} < 3$: prédominance de l'ion UO_2^{2+} .
- $3 < \text{pH} < 6$: l'hydrolyse de l'ion UO_2^{2+} , par conséquent, la formation de complexes hydroxylés mononucléaire ou polynucléaire, soient chargés positivement ou bien neutres.
 - Á des concentrations faibles en U, les complexes formés sont mononucléaires, dont l'espèce $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (aqueux) est majoritaire ;
 - Á des concentrations plus élevées en U, les complexes polynucléaires formés en majorité sont $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$.
- $6 < \text{pH} < 8$: dans ce domaine de pH, deux phénomènes surgissent :
 - $6 < \text{pH} < 7$: les complexes prédominants cationiques ou neutres vont atteindre leur concentration maximale ;
 - $\text{pH} \geq 7$: disparition progressive des complexes cationiques au profit de la formation de complexes anioniques, tels que $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_8^-$.
- $\text{pH} > 8$: les complexes anioniques sont majoritaires quelle que soit la force anionique. La nature des complexes formés dépend de la concentration initiale en U :
 - Á faible concentration : formation des complexes anioniques mononucléaires, tels que $(\text{UO}_2)(\text{OH})_3^-$;
 - Á plus forte concentration : formation des complexes anioniques polynucléaires, tels que $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_8^{2-}$.

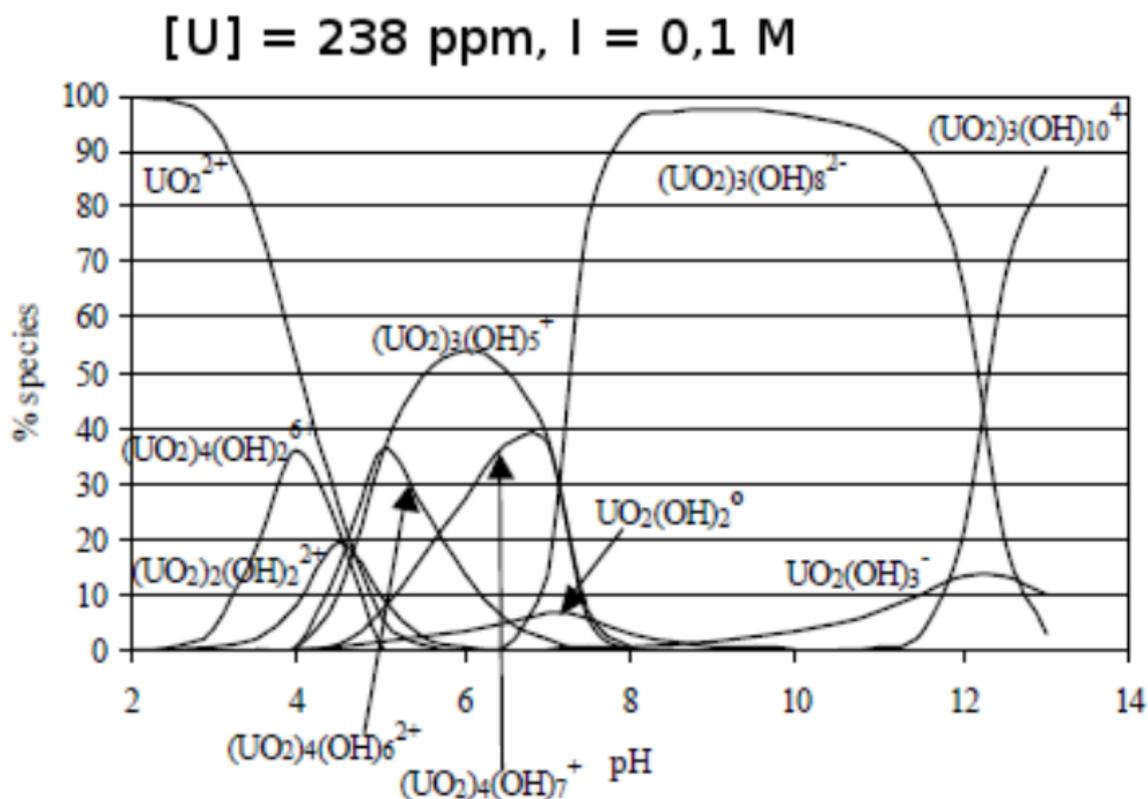


Figure 1.2 : Diagramme de spéciation de l'uranium dans l'eau pure à une concentration initiale en uranium de 238 ppm et force ionique de 0,1 M ^[14]

1.5. Cycle du combustible

La fabrication du combustible, son irradiation en réacteur puis la gestion du combustible usé constituent le cycle du combustible. De manière conventionnelle, le cycle débute avec l'extraction du minerai d'uranium et s'achève avec le stockage des combustibles usés ou celui des divers déchets radioactifs provenant de leur traitement et le recyclage des matières valorisables issues de ce traitement ^[16]. La figure 1.3 résume le cycle du combustible nucléaire.

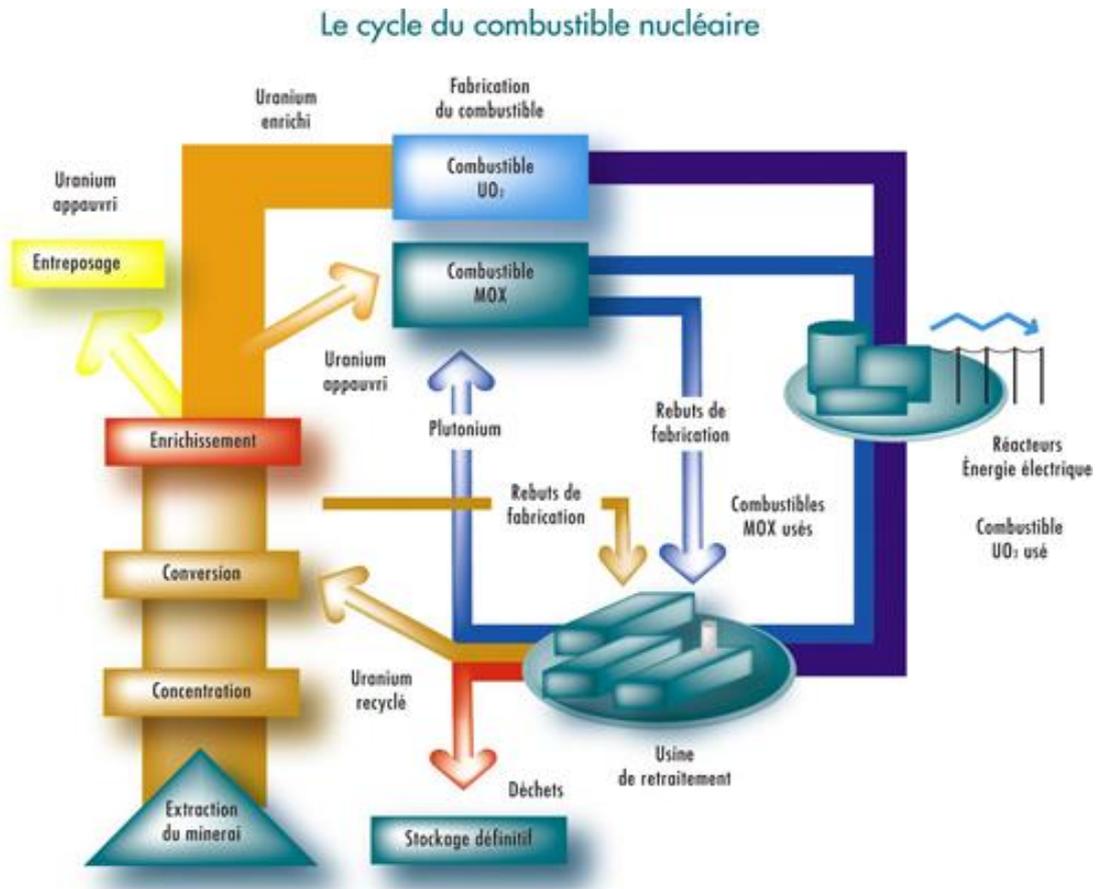


Figure 1.3 : Cycle simplifié du combustible nucléaire ^[16]

Le combustible nucléaire le plus répandu est le dioxyde d'uranium (UO₂) qui est obtenu à partir de minerai d'uranium ayant subi de nombreux traitements physicochimiques, rentrant dans le cycle du combustible nucléaire ^[17]. En effet le premier traitement consiste à produire un concentré uranifère « *Yellow cake* » (voir figure 1.4) contenant au moins 60% d'uranium à partir d'un minerai titrant entre 0,1 et 0,5%.

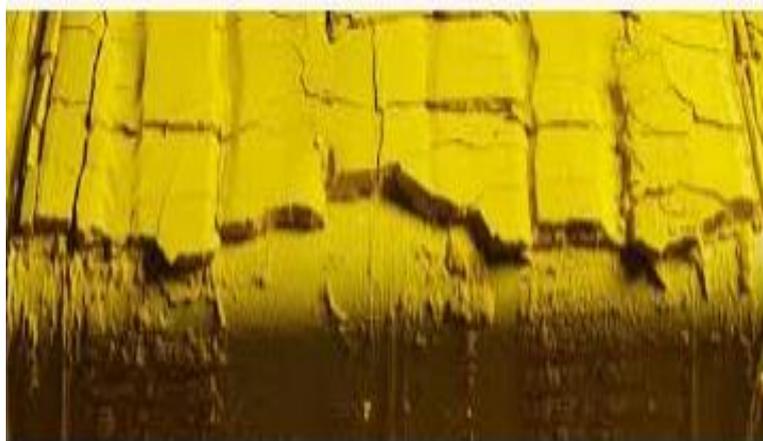


Figure 1.4 : Concentré d'uranium naturel -*yellow cake*- ^[9]

Le *Yellow cake* n'a pas de degré de pureté nucléaire suffisant ni la forme chimique appropriée pour pouvoir être utilisé, tel quel, comme combustible dans le réacteur. Il fait donc l'objet d'un traitement supplémentaire, la purification, afin d'obtenir un composé chimique adapté. Cette dernière se situe en aval de l'activité de traitement des minerais d'uranium et en amont de l'activité de développement des éléments combustibles ^{[18][19]}.

Le traitement de purification passe par les étapes suivantes ^[20] :

- La dissolution du *yellowcake* ;
- L'extraction de l'uranium par solvant ;
- La précipitation de l'ammonium uranyle carbonate (AUC) ou de l'ammonium diurate (ADU).

1.6. Toxicité de l'uranium

La toxicité concerne la capacité intrinsèque d'une substance chimique à provoquer des effets nocifs chez toute forme de vie et qui en font d'elle une substance dangereuse ^[21].

A forte concentration, les émissions de rayonnements ionisants, peuvent provoquer des lésions de l'ADN, qui dans certains cas, aboutissent à la formation de mutation à l'origine de cancers. Partant de ces faits, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a préconisé une réglementation au sujet de la concentration en uranium dans l'eau potable, en particulier dans les régions dont le sol est naturellement riche en uranium ou ayant des activités minières et industrielles relatives à l'uranium. Cette réglementation a établi une valeur guide de concentration maximale autorisée dans l'eau potable, à savoir $15 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^{[22][23]}.

1.7. Les effluents issus du cycle du combustible

Selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), est considérée comme déchet radioactif, « toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle » ^[23].

Les déchets nucléaires sont produits par l'industrie nucléaire à toutes les étapes du cycle du combustible nucléaire. Les radionucléides présents dans ces déchets peuvent être revalorisés pour être réutilisés dans le cycle en tant que combustible. C'est le cas de l'uranium et le plutonium qui sont séparés des autres radionucléides par le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction) ^{[24][25]}.

Les déchets nucléaires ne constituent qu'une part minime de la masse des déchets produits par la société. Mais comme toute substance radioactive, ils présentent des dangers liés à la nocivité des rayonnements émis par les éléments radioactifs qu'ils renferment. L'une des particularités des déchets radioactifs réside dans l'épuisement progressif de leur dangerosité, à mesure que les sources de leur rayonnement s'éteignent. Mais cet épuisement, en relation avec la période radioactive des éléments contenus, peut être très lent pour les déchets dits "à vie longue".

L'objectif de la gestion des déchets est de protéger l'homme et son environnement contre ces dangers aussi longtemps qu'ils perdurent. Les déchets radioactifs peuvent également induire des risques chimiques.

Les déchets radioactifs se présentent sous trois (03) formes différentes ^[25] :

- **Forme solide** : les déchets solides de procédé comprennent principalement ceux produits dans les opérations de tête : résines échangeuses d'ions du traitement des eaux de piscine, matériaux de structure des combustibles usés, fines insolubles de dissolution ...
- **Forme liquide** : les effluents liquides issus des différentes étapes du cycle du combustible peuvent être classés selon leur nature : effluents acides ou basiques et selon leur activité. Ils contiennent la quasi-totalité des produits de fission et des actinides mineurs présents dans les solutions de dissolution.
- **Forme gazeuse** : Les effluents gazeux les plus importants proviennent des opérations de tête du procédé, de dégainage et de dissolution. Ces gaz sont traités et filtrés avant leur rejet dans l'atmosphère.

La figure 1.5 montre les différentes provenances des effluents liquides du cycle du combustible :

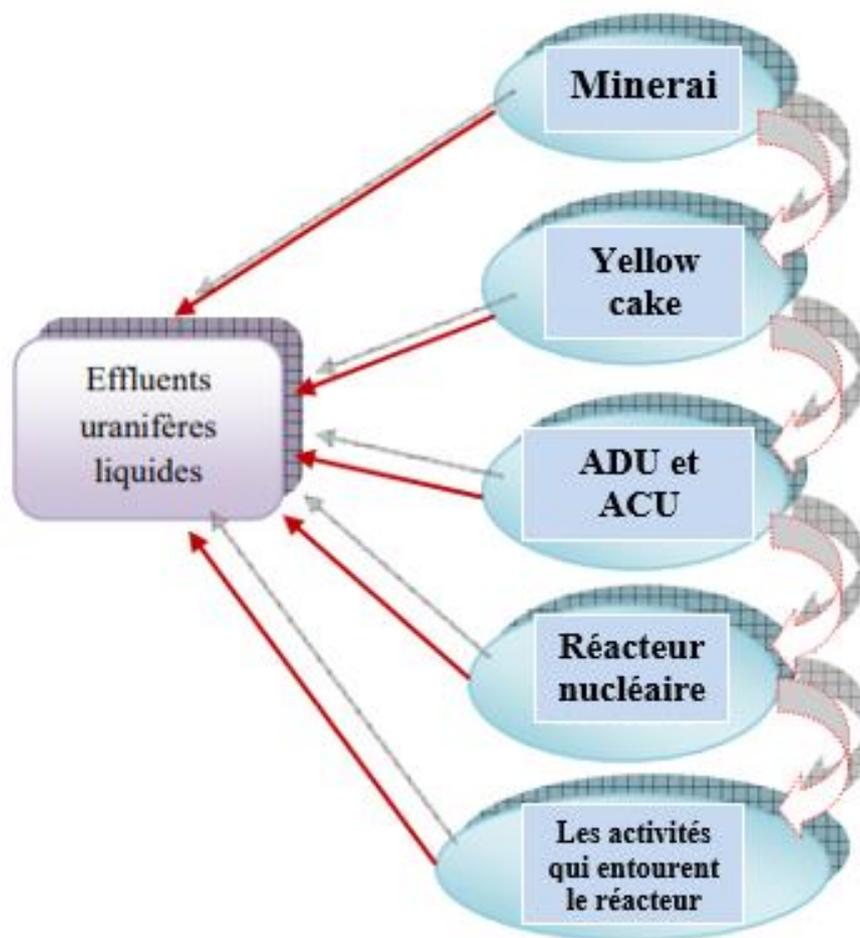


Figure 1.5 : Organigramme du cycle du combustible et les différentes provenances des effluents liquides référence ^[15]

CHAPITRE 2 : ADSORPTION ET MATÉRIAUX ADSORBANTS

Introduction

L'adsorption est un phénomène physicochimique qui consiste en l'accumulation d'un ou plusieurs substances fluides, à l'état liquide ou gazeux, sur la surface d'un adsorbant solide [28].

L'adsorption est utilisée pour effectuer la séparation et la purification, c'est donc une option intéressante pour le traitement des effluents uranifères. Le processus de séparation est au cœur du milieu du solide poreux. Les matériaux poreux sont utilisés comme adsorbants grâce à leur microporosité et leur structure, procurant donc une grande surface spécifique ou un volume de micropore élevé qui augmente la capacité d'adsorption [29].

2.1. Théorie d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui se produit spontanément, de manière plus ou moins intense, dès que la surface solide est mise en contact avec des molécules, atomes ou ions en phase aqueuse ou gazeuse. Les espèces adsorbées, constituant l'adsorbat, mettent en place des interactions sous forme de liaisons au niveau de l'interface fluide/solide [30]. Cela dit, selon la nature de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons caractérisant les divers mécanismes d'adsorption peuvent être formées simultanément. Ci-dessous les liaisons les plus fréquentes :

- Liaison de Van der Waals ;
- Liaison ionique ;
- Liaison hydrogène ;
- Liaison covalente ;
- Liaison par transfert de charge.

Comme un ou plusieurs composants restent adsorbés, tandis que d'autres ne restent pas adsorbés (ou adsorbés plus longtemps), la séparation par adsorption n'est que le résultat des interactions adsorbant-adsorbat [30][31].

Les constituants à séparer se trouvent liés de façon chimique ou physique aux pores jusqu'à saturation des sites d'adsorption. Et comme l'adsorption est un processus plus ou moins réversible [31], les molécules se détachent de la surface des matériaux poreux suivant le phénomène inverse, qui est la désorption. La désorption intervient essentiellement lors de la régénération de l'adsorbant permettant donc la restitution totale ou partielle de sa capacité d'adsorption [29].

Entant que processus de séparation, l'adsorption est une pratique d'ingénierie largement utilisée dans de nombreux domaines. Avec la disponibilité croissante de différents types d'adsorbant, le phénomène d'adsorption est largement utilisé dans les applications scientifiques et industrielles, y compris dans ^[32] :

- Les techniques d'analyse ;
- Les réactions de catalyse hétérogène ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Les traitements avancés des eaux usées ;
- Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- Les nombreuses technologies d'épuration et de décoloration ;
- La récupération des substances présentes en faibles concentration dans un mélange.

De plus, l'avancement des intérêts les plus récents pour la biotechnologie et les technologies vertes a augmenté la pertinence de l'adsorption au développement durable ^[32].

2.1.1. Types d'adsorption

La sélectivité du processus de séparation par adsorption est due aux interactions spécifiques, adsorbat-adsorbant. Mettant en jeu différents mécanismes, il existe deux grands types d'adsorption.

a. Physisorption

C'est une adsorption de type physique dont l'interaction est le résultat des forces intermoléculaires d'attraction qui fixent l'adsorbat dans une couche monomoléculaire ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant ^[33]. La formation d'une couche des molécules adsorbées compense une partie le déséquilibre des forces en surface du solide, suite à la dissymétrie de la répartition des atomes. C'est pourquoi ces interactions sont les plus souvent de nature statique ^[34], faisant donc de l'adsorption physique un phénomène facilement fiable de par sa réversibilité, l'absence de spécificité et la mise en jeu de liaisons, relativement faibles, de type Van der Waals ^[35].

La rapidité d'établissement d'équilibre entre phases est due au fait que le mécanisme ne nécessite aucune énergie d'activation. En plus de cette caractéristique, l'adsorption physique est parfaitement réversible, ce qui permet d'orienter le mécanisme au sens de la désorption en diminuant la pression ou en augmentant la température ^[35].

S'agissant d'une adsorption gaz-solide ; dans le cas où les forces intermoléculaire gaz-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du gaz lui-même, la condensation du gaz sur la surface du solide peut avoir lieu à la température opératoire, sans que sa pression ne soit supérieure à sa tension de vapeur. La chaleur libérée de cette condensation est supérieure à la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé, voire du même ordre [36].

b. Chimisorption

C'est un type d'adsorption chimique où les molécules d'adsorbat adhèrent à la surface d'adsorbant par des liaisons ioniques ou covalentes, qui sont plus intenses que les forces de Van der Waals. Les forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons, rendant possible la liaison seulement entre les éléments ayant une configuration électronique adaptée, d'où la spécificité du mécanisme chimique d'adsorption [31].

Par opposition à la physisorption, le phénomène est difficilement réversible, considéré même irréversible dans certains cas, et engendre une couche monomoléculaire avec modification de la structure moléculaire du soluté [46]. La chimisorption est dite complète quand tous les centres actifs du solide ont établi une liaison avec les molécules d'adsorbat [35].

Du point de vue thermodynamique, l'équilibre entre phase adsorbée et le milieu fluide est long à atteindre, et du fait que le processus est une réaction chimique nécessitant une énergie d'activation, l'adsorption est favorisée pour des températures élevées [35]. Pour ce qui est de la chaleur dégagée durant l'adsorption, elle est comparable aux chaleurs de réactions (de 40 à 100 KJ/mol), grandeur dix fois ($\times 10$) supérieure à celle l'adsorption physique [37].

Quand les conditions sont acquises, la chimisorption peut, habituellement, se superposer à la physisorption [37].

2.1.2. Facteurs influents sur l'adsorption

L'adsorption est un processus qui résulte, en global, d'une interaction complexe entre un grand nombre de paramètres qui entrent en jeu lors du mécanisme de séparation. Ces paramètres sont alors les facteurs qui influent sur l'équilibre d'adsorption et plus particulièrement sur la capacité et la cinétique de rétention du soluté sur le solide.

a. Structure de l'adsorbant

La structure interne de l'adsorbant est caractérisée par sa texture poreuse -porosité- dont la taille, forme et surface des pores [38].

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique, qui donne lieu à une forte interaction, qu'est elle-même d'autant plus importante que la taille des particules est petite. Et pour que l'adsorption soit efficace, l'adsorbant doit comporter un volume poreux important avec une taille de pore légèrement plus grande que celle des espèces à adsorber [38].

C'est donc la distribution de taille des pores et volume poreux du solide qui représentent les éléments cruciaux au conditionnement des différentes étapes du processus d'adsorption. La compréhension du phénomène et de sa cinétique revient alors à la connaissance de ces caractéristiques, qui permettent par la suite d'optimiser les capacités d'adsorption et concevoir des adsorbants adaptés à la molécule visée.

b. Adsorbat

Les propriétés physicochimiques de l'adsorbat sont décisives lors de son adsorption sur la surface de l'adsorbant. Effectivement, la structure moléculaire est un principal paramètre qui influe sur rétention des adsorbats, car plus la structure moléculaire des espèces à adsorber est volumineuse, plus la rétention par le solide est difficile [34].

En outre, l'adsorption augmente avec la concentration des substances à adsorber. Cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration vue qu'elle se produit lentement [12] et cela avant saturation des sites d'adsorption.

Dans les travaux de Tchobanoglous et col, 2002, la règle de Lundenius a été énoncée montrant ainsi l'influence de la solubilité : moins une substance est soluble dans le solvant et mieux elle est adsorbée.

c. Polarité et polarisation

L'adsorption d'une molécule se fait principalement par les forces de Van der Waals. Ainsi, les molécules de l'adsorbant interagissent sur une molécule polaire ou apolaire.

À l'approche d'une molécule polaire, elle crée autour d'elle un champ électronique et les molécules apolaires voisines subissent l'influence de ce champ et acquièrent un moment dipolaire induit sous l'influence du champ du dipôle permanent. Il s'agit de la force de Debye [39].

Une interaction est possible entre deux molécules polaires, on parle de forces de Keesom. Les forces sont d'autant plus fortes que les moments dipolaires sont élevés [39]. En effet, Le soluté polaire a plus d'affinité pour l'adsorbant le plus polaire.

L'action spécifique suivant la polarité de la surface externe caractérise la nature des adsorbants en adsorbants polaires hydrophiles et adsorbants apolaires hydrophobes. C'est ainsi que le taux d'adsorption diffère suivant la polarité de l'adsorbant et d'adsorbat.

d. pH

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption, il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption, comme il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et l'adsorbat en conditionnant le taux de protonation des composés [40].

Dans la plupart des cas, le pH acide favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations [40].

e. Température

L'adsorption de type physique s'accompagne toujours par un dégagement de chaleur, c'est un phénomène exothermique. Quand la température diminue, les quantités adsorbées et la cinétique augmentent alors qu'en l'augmentant la désorption devient dominante. À l'inverse, en adsorption chimique, l'augmentation de la température favorise l'adsorption [41].

2.1.3. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La performance d'un adsorbant dépend jusqu'à un certain point de l'équilibre entre phases, qui fixe la capacité maximale pouvant être atteinte dans les conditions opératoires. Et comme pour un couple adsorbant-adsorbat, la quantité adsorbée dépend de la température, l'équilibre a été représenté sous forme graphique décrivant, à une température donnée constante, la quantité de soluté retenu par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration du même soluté en solution [42]. Cette représentation est appelée isotherme d'adsorption.

La quantité adsorbée est définie comme étant la quantité de soluté adsorbée par masse d'adsorbant à l'instant t. En général, elle est exprimée par la relation suivante [31] :

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad \dots (2.1)$$

Sachant que :

Q_t : Quantité adsorbée de soluté à l'instant t (mg. g⁻¹) ;

C_0 : Concentration initiale du soluté en phase liquide (mg. mL⁻¹) ;

C_t : Concentration du soluté à l'instant t (mg. mL⁻¹) ;

V : Volume de la phase liquide (mL) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

a- Classification des isothermes d'adsorption ^[37]

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées en quatre principales classes représentées dans la figure 2.1.

- **Classe L**

Les isothermes de classe L à faible concentration de l'adsorbat en solution présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

- **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

- **Classe H**

La partie initiale de cette isotherme est presque verticale. La quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

- **Classe S**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constante 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 de substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. Il s'agit d'absorption.

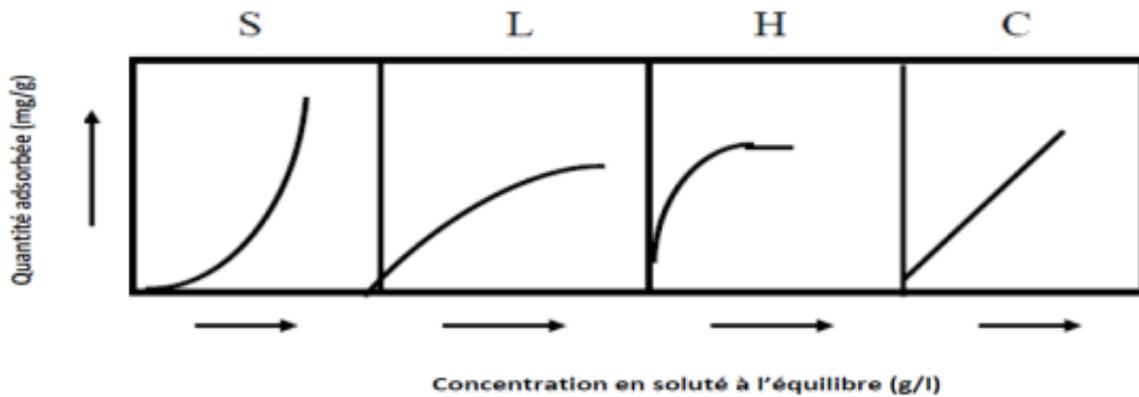


Figure 2.1 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll ^[37]

b- Modèles d'isotherme

Les interactions adsorbant-adsorbant peuvent être caractérisées, à partir des données expérimentales, par des modèles mathématiques développés pour décrire les courbes d'isothermes d'adsorption en milieu aqueux ou gazeux. Nombreux modèles ont été déployés. Les expressions mathématiques de ces modèles ont l'avantage d'être simples et le plus souvent appropriées à la modélisation de l'adsorption aqueuse ^[35].

- **Modèle de Langmuir**

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits, pour le cas des gaz ^[44].

L'isotherme de Langmuir peut être déduite selon plusieurs approches différentes, où la plus simple est l'approche cinétique décrite précédemment. L'isotherme est donnée par ^[45] :

$$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \dots (2.2)$$

Où :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

Q_m : Capacité d'adsorption maximale monocouche ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

K_L : Constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), égal au rapport des constantes de vitesse d'adsorption et de désorption ;

C_e : Concentration en phase liquide à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$).

La relation du modèle de Langmuir permet de déterminer empiriquement une capacité d'adsorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée à partir la linéarisation sous la forme suivante :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \dots (2.3)$$

• Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes ^[46]. L'équation de Freundlich s'exprime comme suit ^[47] :

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad \dots (2.4)$$

Où :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e : Concentration en phase liquide à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

K_F : Constante de Freundlich ($\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1}$) dépendant du nombre total de sites d'adsorption ;

n_F : Exposant de Freundlich (inférieur à 1), une fonction de distribution des énergies d'adsorption.

La linéarisation de l'équation donne :

$$\ln Q_e = \ln K_F + n_F \ln C_e \quad \dots (2.5)$$

• Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. Le modèle de Temkin est présenté par l'équation suivante ^{[48][49]} :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T C_e \quad \dots (2.6)$$

Où :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

K_T et b_T : Constantes d'isotherme de Temkin ;

R : constante universelle de gaz parfait ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

C_e : La concentration à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

T : Température absolue (K).

La formule linéaire de (2.6) est :

$$Q_e = B_T \ln C_e + B_T \ln K_T \quad \dots (2.7)$$

Avec : $B_T = \frac{RT}{b_T}$

- **Modèle de Dubnin-Radushkevich**

Le modèle de Dubnin-Radushkevich (D-R) suppose que la surface est hétérogène. L'expression du modèle est la suivante ^{[50][51]} :

$$Q_e = X_m e^{-K_{DR} \epsilon^2} \quad \dots (2.8)$$

Où :

Q_e : Quantité adsorbée à la surface (mg. g⁻¹) ;

ϵ : Potentiel de Polanyi (J. L. mol⁻²) ; avec : $\epsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$

X_m : La capacité d'adsorption (mg. g⁻¹) ;

C_e : Concentration à l'équilibre (mol. L⁻¹) ;

K_{DR} : Une constante liée à l'énergie d'adsorption (mol². kJ⁻²) ;

R : Constante de gaz parfait (J. K⁻¹. mol⁻¹) ;

T : Température (K).

Le modèle de Dubnin-Radushkevich est utilisé sous sa forme linéaire suivante :

$$\ln Q_e = \ln X_m - K_{DR} \epsilon^2 \quad \dots (2.9)$$

Le modèle D-R, contrairement au modèle de Langmuir, il explique les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique ^[50]. En effet le calcul de l'énergie moyenne d'adsorption ($E = \sqrt{\frac{1}{2 K_{DR}}}$) permet de distinguer entre :

- $E < 8 \text{ kJ. mol}^{-1}$: Adsorption dominée par une physisorption ;
- $8 < E < 16 \text{ kJ. mol}^{-1}$: Adsorption dominée par l'échange ionique ;
- $E > 16 \text{ kJ. mol}^{-1}$: Adsorption dominée par une diffusion intra-particule.

2.1.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface solide-liquide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, on retient les deux modèles de Lagergren et celui de Ho et Mc Kay connus sous les noms de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, respectivement.

a. Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique pseudo premier ordre adapté par Lagergren est communément exprimé par l'équation suivante ^[52] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \dots (2.10)$$

Où :

Q_t : Quantité adsorbée à un temps t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

Après intégration on obtient la formule linéaire suivante :

$$\ln \frac{Q_e}{Q_e - Q_t} = k_1 t \quad \dots (2.11)$$

b. Modèle du pseudo-second ordre

Ce modèle correspond à une cinétique d'adsorption de deuxième ordre. Il permet la caractérisation d'une fixation rapide de soluté sur les sites les plus réactifs, comme pour une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Le modèle a été exprimé par Ho et Mc Kay comme suit ^[53] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \dots (2.12)$$

Où :

Q_t : Quantité adsorbée à un temps t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Après intégration et réarrangement, l'équation du modèle est sous sa forme linéarisée :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \dots (2.13)$$

2.2. Matériaux adsorbants

Les adsorbants, par leur structure microporeuse, possèdent une très grande surface active par unité de masse leur permettant de réaliser la séparation des composants par une rétention d'efficacité variée selon la nature des molécules présentes dans le mélange ^[37].

Un nombre relativement important de matériaux adsorbants, de nature organique ou minérale, peuvent être utilisés dans des procédés d'adsorption solide-liquide. Chaque type d'adsorbant, conventionnel ou non conventionnel, possède des avantages et des inconvénients ^[35].

Face aux contraintes dictées par les considérations techniques, il n'existe pas de matériau idéal capable de répondre à toutes les caractéristiques essentielles du processus d'adsorption. À cet effet, des modifications de la capacité d'adsorption sont apportées par différents traitements chimiques ou thermiques. Ainsi, posséder un matériau adsorbant avec un champ d'application couvrant le plus grand nombre de secteurs industriels.

2.2.1. Critère du choix d'un adsorbant ^[35]

La caractérisation complète d'un adsorbant peut se concevoir comme la connaissance de quatre entités :

- La surface spécifique ;
- La distribution de tailles des grains ;
- Le facteur de forme ou de rugosité ;
- La distribution des tailles de pores.

Ces quatre grandeurs ne sont pas indépendantes à priori. La surface spécifique par exemple est déductible des trois autres grandeurs. En pratique, la détermination de ces grandeurs est relative et dépendant de la méthode de mesure, et par conséquent les relations sont assez approximatives.

Chacune de ces grandeurs donne une information de nature différente du point de vue pratique. La surface spécifique est une mesure de capacité de sorption de l'adsorbant. La distribution de tailles de particules détermine les facteurs technologiques, tel que la perte de charge lors de l'écoulement. Le facteur de forme est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide, en particulier sa résistance à l'attention. La distribution des tailles de pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption.

2.2.2. Structure des matériaux adsorbants

Tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique.

Le tableau 2.1 présente la structure de certains matériaux adsorbants utilisés en industrie.

Tableau 2.1 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels ^[34]

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 3000	1 à 4	0,4 à 0,8
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2 à 5	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 500	1 à 6	0,3 à 0,6

a. Les réseaux poreux

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée « IUPAC » est fondée sur leur taille. Selon cette classification, il existe trois catégories de pores ^[37] :

- Les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- Les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

b. Structure des grains

La figure 2.2 permet de distinguer deux grandes classes d'adsorbants selon leur structure ^[37] :

- Les adsorbants homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain (tels que les charbons actifs) ;
- Les adsorbants hétérogènes dont les grains sont constitués de microparticules d'adsorbant homogènes agglomérées par un liant (telles que les zéolites).

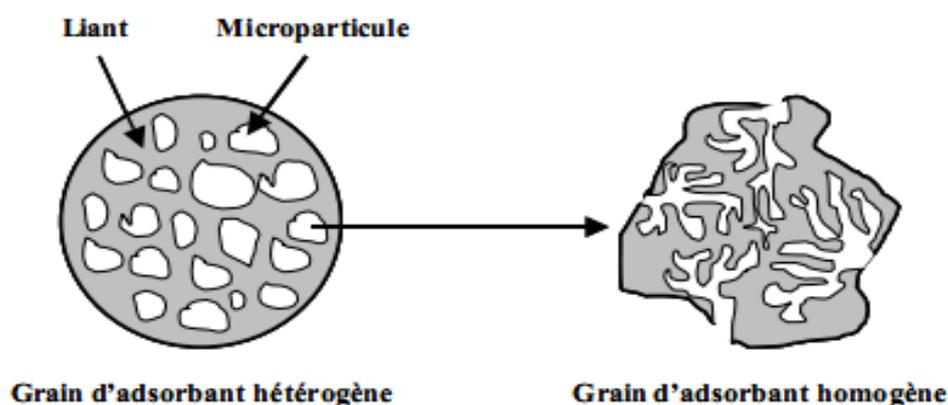


Figure 2.2 : Représentation schématique de la structure de grains d'adsorbants hétérogènes et homogènes ^[27]

c. Surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant ; elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que la surface non poreuse. La surface interne est uniquement la surface des parois des micropores. Cette distinction vient du fait qu'en raison de la proximité des parois, de multiples interactions peuvent se créer entre une molécule et l'adsorbant, et l'adsorption est donc beaucoup plus forte que sur la surface externe ^[37].

2.2.3. Principaux matériaux adsorbants

À l'échelle industrielle, on trouve seulement les adsorbants qui sont pourvus d'une microporosité élevée et bien contrôlée et qui peuvent être manufacturés en quantités adaptée ^[56]. Les plus utilisées sont : le charbon actif, gel de silice, alumines et les argiles.

a. Charbon actif

Le charbon actif est un support de diffusion connu pour ses propriétés adsorbantes sur plusieurs éléments organiques et minéraux. Il se présente sous forme de poudre (CAP) ou de granulés (CAG) ^[35].

Les charbons actifs sont produits à partir de différentes ressources comme le bois, les coques de noix de coco, la houille bitumeuse. En fait, toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant carboné ^[35].

L'activation de ce solide poreux peut être réalisée par voie chimique ou par traitement thermique en atmosphère contrôlée de divers matériaux ^[4]. Cette activation confère au charbon une surface spécifique de l'ordre de 500 à 3000 m²/g avec des pores de 10 à 60 Å, lui procurant un pouvoir adsorbant et un pouvoir catalyseur ^[35].

Cet adsorbant trouve ainsi de nombreuses applications dans différents domaines, mais il est principalement utilisé comme traitement de finition pour ramener les teneurs à des valeurs conformes ou sur des effluents rejetés à faible débit ^[29].

Le problème rencontré avec ce type d'adsorbant est la saturation rapide, dont la régénération est très coûteuse, ce qui pose des problèmes économiques en traitement des effluents concentrés.

b. Gel de silice

Le gel de silice est un polymère synthétique, préparé à partir de silicate de sodium par l'action de chlorure d'hydrogène sur ce dernier. Il se présente sous forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m²/g répartie en un nombre infini de pores microscopiques de taille varie de 20 à 50 Å^o [37].

Les silices étant des adsorbants conventionnels commerciaux, elles sont utilisées à la déshydratation des gaz et liquides et également en fractionnement des hydrocarbures. Comme on retrouve le gel de silice, principalement, employé comme phase stationnaire en chromatographie en phase liquide [54].

c. Alumine activée

Les aluminés activés sont obtenues par traitement thermique de l'oxyde d'alumine précipité ou de bauxite. Elles disposent d'une surface de 200 à 500 m²/g avec des pores de 20 à 140 Å^o, couverte de groupement Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène [55].

d. Argiles

Dans la littérature, on trouve fréquemment le terme « minéraux argileux » qui n'est pas synonyme d'argile, mais qui est souvent confondu avec. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des minéraux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques.

Les minéraux argileux sont présents dans des territoires étendus et variés de la surface terre. Du fait de leur formation liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phase minérale et organique [31].

Les argiles ne représentant que la fraction minérale du sol, elles sont composées principalement d'au moins 50% de silicate d'alumine, qui sont sous forme de minéraux cristallines en grains fins, dont la taille est de diamètre inférieur à 2 µm, et de poudre essentiellement. Ce sont des adsorbants minéraux possédant des propriétés plastiques quand elles contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire, devenant dures lorsqu'elles sont séchées [55][56].

En outre à la plasticité, grâce à diverses propriétés physicochimiques comme la grande surface spécifique, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement et la perméabilité, les argiles jouent un rôle important dans certains domaines d'activité, tels que la fabrication des matériaux de construction et de médicaments, la cosmétique et surtout le traitement des eaux polluées ou le stockage des déchets, en y incluant les déchets nucléaires [55][57].

Pour des meilleures propriétés adsorbant, l'activation chimique se fait généralement par le carbonate de sodium ou des acides forts ^[63]. Cependant, l'activation génère des effluents toxiques non valorisables et nécessitent d'énormes quantités d'eau pour le lavage des argiles activées.

- **Structure des matériaux argileux**

Les argiles sont caractérisées par une structure feuilletée ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). Dans la plupart des cas, il s'agit bien d'une structure feuilletée, d'où leur appellation de phyllosilicates.

Les minéraux argileux peuvent être schématisés par une cristallite, qui est une unité structurale composée d'un feuillet et un espace inter-foliaire. Généralement, le feuillet est formé de deux ou trois couches sous forme de charpente, dont les ions de charges négatives occupant les sommets et les cations pouvant être logées afin d'assurer la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure. Il en existe deux types de couches :

- Couche tétraédrique : formée de tétraèdre Si^{4+} , l'atome central, entouré quatre ions O^{2-} aux sommets. Chaque tétraédrique est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles. L'association de six tétraèdres conforme une cavité hexagonale. L'épaisseur de la couche est de 4.6 \AA .
- Couche octaédrique : constituée par Al^{3+} ou Mg^{2+} comme atome central, entouré de six groupe hydroxyle OH^- . Chaque octaédrique est connecté aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement les arrêts entre eux. Cette couche octaédrique est d'une épaisseur de 5.05 \AA .

- **Classification des matériaux argileux**

La distinction des minéraux argileux est généralement basée sur le type de feuillets, plus précisément de l'ordre d'empilement des couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) (voir figure 2.3). Selon l'épaisseur du feuillet, les minéraux argileux sont classés comme suit ^[57] :

- Minéraux de type 1:1 (TO) : le feuillet, d'épaisseur de 7 \AA , est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'unité structurale de base de ces argiles est dissymétrique. Ce type est représenté par les groupes des kaolinites $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

- Minéraux de type 1:2 (TOT) : la structure du feuillet, d'épaisseur de 10 Å, est plus complexe que celle du précédent type ; une couche tétraédrique est en plus où la couche octaédrique se trouve entourée de deux couches tétraédriques. Ces argiles, qui possèdent une unité structurale de base symétrique, comportent de nombreux groupes, entre autres les illites et smectites, dont la structure est très variable [34].
- Minéraux de types 2:1:1 (TOTO) : ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles, ils sont donc constitués d'une alternance de feuillet T-O-T et d'une couche octaédrique inter-foliaire. L'épaisseur du feuillet est variable [38], mais la distance caractéristique est d'environ 14 Å. La famille de chlorite appartient à ce type de minéraux.

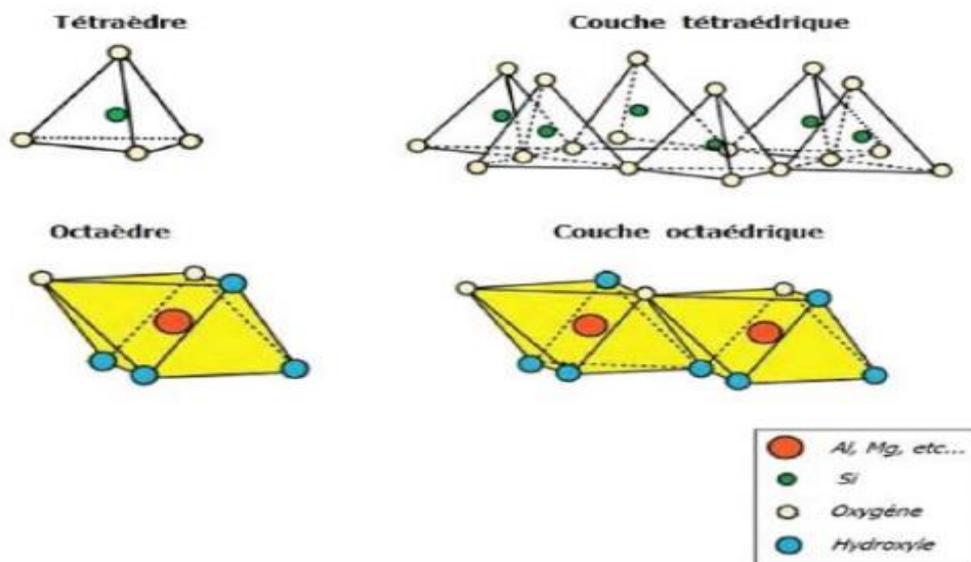


Figure 2.3 : Représentation de couches tétraédrique ou octaédrique [38]

- **Bentonite**

Les bentonites sont des matériaux argileux, s'avèrent comme des silicates d'alumine hydratées appartenant au groupe des montmorillonites. Elles sont en partie amorphes avec une composition variable, dont la montmorillonite -un phyllosilicate 2:1 de la famille des smectites, de formule générale $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{Al}, \text{Mg})_2, n \text{H}_2\text{O}$ - représente le constituant principal avec 85 %, accompagnée d'autres minerais d'argiles telles que l'illite et la kaolinite, de même qu'une quantité de minerais détritiques non argileux [57].

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique ; de nombreux gisements sont généralement issus de la transformation en place de cendres volcaniques vitreuses, en milieu aqueux, ou bien qui proviennent de l'altération hydrothermale de roches volcaniques. Les roches argileuses, ainsi formées, portent le nom de bentonite d'après des gisements situés près de Fort Benton aux États-Unis.

Les principaux gisements de bentonite dans le monde sont localisés aux Etats-Unis (Floride, Géorgie, Alabama, Californie), France (Montmorillon), Allemagne et au Japon. En Algérie, les gisements sont exploités depuis plus de cinquante (50) ans, les plus importants économiquement se trouvent à l'ouest du pays. En particulier, la carrière de Maghnia dont les réserves ont été estimées à un million de tonnes et celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux (02) millions de tonnes ^[37], en 2005. Actuellement, l'Algérie recèle d'importantes réserves de ces argiles, soit 20 milliards de tonnes dont 20.000 tonnes/an produit pour les forages et les exportations sporadiques vers d'autres pays producteurs de pétrole.

La bentonite, tout comme l'argile, est douée de propriétés de surface. Premièrement, sa capacité d'adsorption est à l'origine de sa grande surface spécifique, de l'ordre de 450 à 800 m²/g. Deuxièmement, la capacité d'échange cationique intensifie les échanges entre les éléments de la solution et l'adsorbant, d'où la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par des cations échangeables situés entre les couches silicatées. Enfin, l'affinité pour l'eau lui procure une capacité de gonflement.

Selon leur origine et en fonction de la nature du cation échangeable, on distingue, à l'état naturel, deux (02) types de bentonites :

- ***Bentonites sodiques*** : Le sodium est le cation échangeable majoritaire. Elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption ;
- ***Bentonites calciques*** : Le cation échangeable majoritaire est le calcium. Leur pouvoir de gonflement et d'adsorption est plus faible que les bentonites sodiques

Les différents types de bentonite se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc, pour les produits les plus purs, au gris, beige ou vert pour les autres.

Les bentonites ont de larges applications, mais avant leur mise en œuvre, elles doivent être soumises à un traitement d'activation puis séchées et broyées pour être commercialisées. Comme les bentonites sodiques sont activées naturellement, ce sont les bentonites calciques qui sont concernées par l'activation, afin d'améliorer les propriétés d'adsorption et la capacité de gonflement pour qu'elles soient égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Toutefois, ces propriétés sont moins stables dans le temps et dépendent de l'activation (par la soude ou par un acide fort) et des taux de magnésium, calcium et sodium.

De par les avantages de la bentonite qui se montrent par sa non toxicité, dilution rapide de l'eau, recyclabilité et sa biodégradation naturelle, elle est utilisée comme un fluide de forage dans des multiples applications ^[41]. La bentonite s'avère être très profitable dans la décoloration des huiles, la fabrication des moules de fonderie en l'ajoutant au sable de silice ^[68]. D'autre part, les bentonites couvrent l'humidité plus longtemps que les autres argiles, ce qui fait d'elles un élément essentiel en création de voile d'étanchéités. La bentonite est également cherchée comme charge minérale dans les insecticides, pesticides et les engrais ^[38].

Partie II
PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE 3

ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE L'URANIUM SUR LA BENTONITE

3.1. Caractérisation de la bentonite

3.1.1. Nature et origine de l'échantillon d'argile

L'argile utilisée est une bentonite provenant du gisement Roussel (Maghnia). C'est une poudre de coloration blanche, douce au toucher happant légèrement à la langue ^[62].

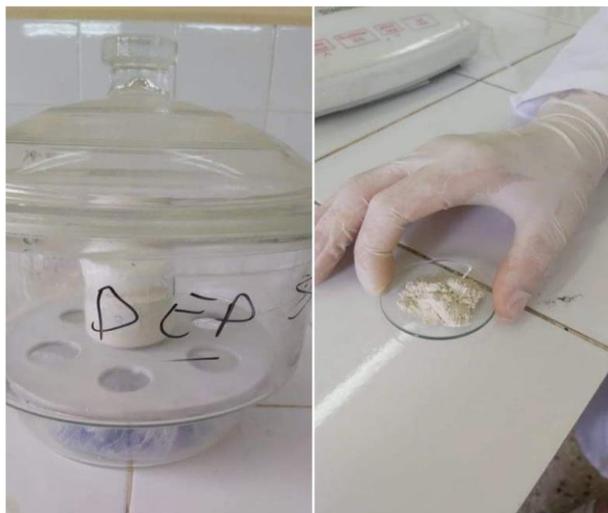


Figure 3.1 : Bentonite provenant du gisement Roussel (Maghnia)

3.1.2. Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite

Dans cette partie on s'intéressera aux résultats de la caractérisation de la bentonite déjà élaborée dans un travail ultérieur ^[62]. Le tableau 3.1 résume les résultats des caractéristiques physicochimiques de la bentonite dont la surface spécifique, la capacité d'échange cationique, et la composition chimique de la bentonite brute.

Tableau 3.1 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia ^[62]

Surface spécifique [m ² .g ⁻¹]		Cations échangeables (m _{eq} /100g)				pH	
56,44		K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	10,24	
		27	36,70	46	11		
Constituants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO
(%)	48,09	12,80	12,60	8,22	2,02	0,83	0,52

- Surface spécifique :

La surface spécifique a été déterminée par la méthode la plus fréquente pour la caractérisation de la bentonite, la méthode BET. Cette dernière porte sur un mode d'adsorption multicouche de molécules d'azotes où la surface accessible à l'azote ne dépendra que de la texture et de la taille des particules de la bentonite [57].

La valeur de la surface spécifique de notre bentonite, de $56,44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, est faible par rapport aux valeurs cosignées dans le tableau 2.1 parce qu'il s'agit d'un matériau argileux non activé.

- Capacité d'échange cationique :

La capacité d'échange cationique (CEC) est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs de charge pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile [57].

Les mesures de la CEC ont montré que le Mg^+ est l'élément échangeable prépondérant dans l'argile. Cette quantité est quatre fois plus grande que celle du Ca^+ . Pour les cations monovalents, nous constatons que l'élément échangeable prépondérant est Na^+ [62].

- Composition chimique :

Les résultats du tableau 3.1 concernant la composition chimique de la bentonite brute ont été obtenus par une analyse chimique par la fluorescence X.

Du tableau 3.1, on constate que le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la bentonite est de 3.75, ce qui reflète la grande teneur en silice libre (SiO_2) [62]. Ce rapport massique convient à une argile constituée en montmorillonite de structure correspondant à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argile 2 :1) [63].

De plus, les teneurs en MgO , Na_2O et K_2O sont élevées, ce qui fait et le magnésium, le sodium et le potassium peuvent faire partie respectivement de la structure et de l'espace inter-foliaire de la montmorillonite [62].

En outre, l'argile donne une suspension basique. Cela peut être dû à la présence des carbonates, des bicarbonates alcalins ou des silicates. Ces éléments rentrent généralement dans la composition des bentonites [62].

La présence de la montmorillonite constitue le critère principal du choix de la bentonite dans notre étude. En effet, la montmorillonite est la phase réactive de cette argile déterminant l'adsorption d'ions uranyle à la surface en quantité proportionnelle à la capacité d'échange cationique. Par exemple, pour un $\text{pH} = 2,5$, la montmorillonite présente une capacité de saturation en cations UO_2^{2+} égale à $82,5 \text{ meq}/100\text{g}$ d'argile calcinée à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. En pratique, les cations adsorbés peuvent se faire désorber par HNO_3 [64].

3.1.3. Détermination du point de charge nulle

L'état de charge d'une surface d'adsorbant décrit la fixation des espèces anioniques ou cationiques sur les matériaux argileux suivant les caractéristiques de la solution en contact, en particulier le pH. En réactions acido-basiques, le pH impose à la surface son état de charge en conditionnant le taux de protonation, modifiant ainsi les groupements fonctionnels en porteurs de charge électrostatique positive, négative ou nulle.

L'adsorbant auquel notre étude d'adsorption a porté, la bentonite, présente un caractère acido-basique en contact d'un solvant. Pour connaître son comportement en solution, l'étude de caractérisation fait l'objet de la détermination du point de charge nulle (PZC), correspondant au pH du milieu pour lequel la charge nette portée par la surface est neutre. La détermination du pH_{PZC} s'opère suivant des essais de pH dont la mesure s'effectue par pH-métrie.

a. Mode opératoire

Préparer une série de neuf (09) erlenmeyers de 100 mL, contenant une solution de KNO_3 (0,1 M) d'un pH initial de 6,4. Par addition des solutions HNO_3 (0,1 M) et KOH (0,1 M), ajuster la valeur du pH pour chaque erlenmeyer de sorte à avoir des valeurs comprises entre 1 et 12 (pH_1). Après ajustement du pH, introduire une masse de 0,1 g de bentonite dans les erlenmeyers.

A la suite d'une agitation, pendant 24H, par un agitateur magnétique à une vitesse de 250 tr/min, les solutions passent par un système de filtration comme montré dans la figure 3.2, pour ensuite mesurer la valeur du pH final (pH_2).



Figure 3.2 : Protocole suivi pour le point de charge nulle

b. Résultats et calculs

Le pH_{PZC} est le point d'intersection de la courbe $(\text{pH}_2 - \text{pH}_1)$ en fonction du pH_1 avec l'axe des abscisses.

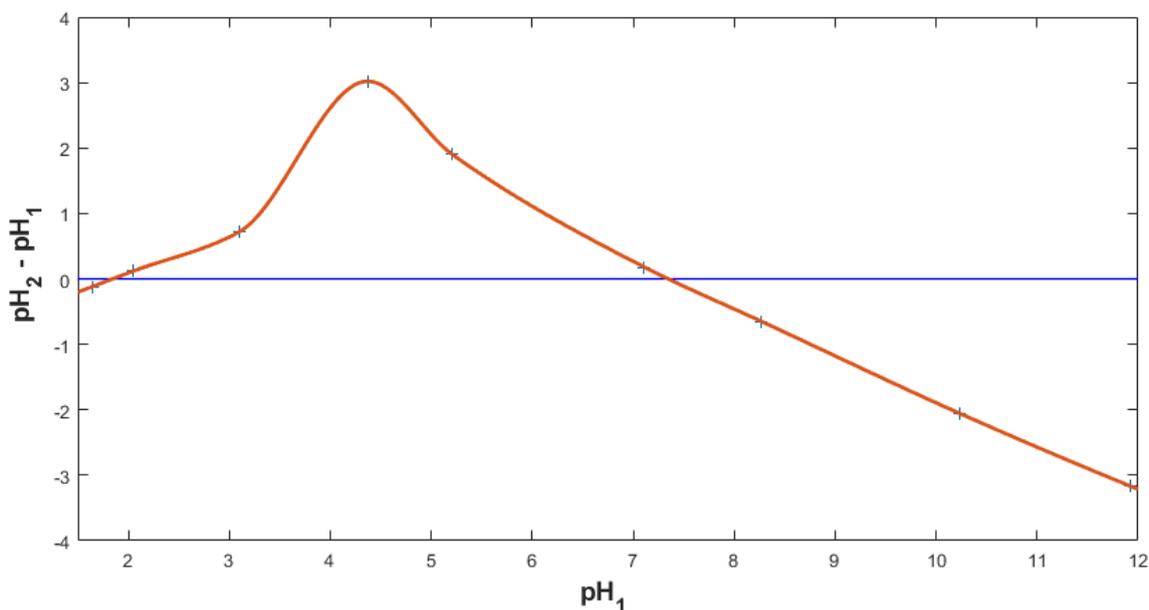


Figure 3.3 : Graphe représentant la variation du ΔpH ($\text{pH}_2 - \text{pH}_1$) en fonction pH_1

A partir de la figure 3.3, il se s'avère que la bentonite possède deux points de charge nulle. L'un est faible à $\text{pH} = 1,926$, l'autre élevée à $\text{pH} = 7,344$.

c. Discussion et interprétation des résultats

Comme le point de charge nulle est une propriété intrinsèque de l'adsorbant, le pH de point de charge nulle pris en compte doit être de même nature que le pH à l'équilibre, qui est de 10,24 (voir tableau 3.1), donnant ainsi un $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7,344$.

La Figure 3.1 ci-dessus a permis d'obtenir le pH_{PZC} de notre bentonite ainsi que les résultats suivants :

- $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$: La bentonite se trouve en un milieu plus acide. La diminution du pH est due à la présence de protons H^+ issus de la déprotonation des groupements fonctionnels de l'adsorbant, à savoir le caractère acide de ce dernier. La surface de la bentonite est de charge positive, favorisant ainsi l'adsorption des anions ;
- $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}}$: Les proportions des ions négatifs et positifs sont équivalentes, soit une surface de bentonite électriquement neutre ;
- $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$: Au-delà du pH_{PZC} , il y a protonation des groupements fonctionnels de la surface. La protonation n'est qu'une manifestation de la charge négative régnant en surface, faisant preuve du caractère basique de la bentonite. L'état de charge de la surface, avantage l'adsorption des espèces cationiques.

3.2. Cinétique d'adsorption

3.2.1. Étude de la cinétique

Cette partie a porté sur l'étude de la cinétique d'adsorption de l'uranium sur notre adsorbant argileux, qui est la bentonite, tamisée à 100 μm et séchée à 105-110 $^{\circ}\text{C}$. L'équilibre thermodynamique de l'adsorbat entre phases, liquide-solide, est atteint avec une vitesse dépendant de la diffusion dans l'adsorbant et dans le fluide, ainsi que de l'interaction adsorbant-adsorbant. L'étude de la cinétique nous permet de déterminer le temps de contact nécessaire pour une fixation d'un liquide sur un solide, appelé le temps d'équilibre.

a. Mode opératoire

Une masse de 1g de bentonite est mise en contact avec une solution uranifère de 100 ppm dans un bécher de 250 mL (voir figure 3.4). L'homogénéité du mélange est assurée par un agitateur à barreau magnétique fonctionnant à 250 tr/min, à température ambiante du laboratoire, de sorte à éviter les turbulences et l'apparition de vortex qui peuvent être la cause d'une perturbation du transfert de matière lors du phénomène d'adsorption.



Figure 3.4 : Adsorption en réacteur batch

Pendant les six (06) heures d'agitation, les prélèvements sont effectués à des intervalles de temps bien précis [3 ; 5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 45 ; 60 ; 120 ; 240 ; 360] min. Par la suite, dérouler une centrifugation des échantillons en insérant les paramètres de fonctionnement de la centrifugeuse :

$$v_{\text{rot}} = 3500 \text{ tr. min}^{-1} ; t_{\text{rot}} = 4 \text{ min}$$

Après séparation (voir figure 3.5), les échantillons sont immédiatement analysés par UV-visible.



Figure 3.5 : Échantillon prélevé avant et après centrifugation

b. Résultats et calculs

Le calcul de la quantité d'uranium fixée sur la bentonite Q_t (mg. g^{-1}) s'est fait par le biais de l'équation (3.1) :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m_{\text{bentonite}}} V \dots (3.1)$$

Où :

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant « t » (mg. g^{-1}) ;

C_t : Concentration de la solution en uranium à l'instant « t » (mg. L^{-1}) ;

C_0 : Concentration initiale en uranium de la solution (mg. L^{-1}) ;

$m_{\text{bentonite}}$: Masse de bentonite (g) ;

V : Volume de la solution (L).

Le rendement (taux d'élimination) est déterminé par la relation (3.2) :

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \dots (3.2)$$

Le Tableau 3.2 regroupe les résultats de la cinétique :

Tableau 3.2 : Résultats de la cinétique

t [min]	Q_t [mg. g ⁻¹]	Rendement d'adsorption (%)
3	6,293	62,93
4	6,869	68,69
6	7,403	74,03
10	7,218	72,18
20	7,364	73,64
30	6,672	66,72
40	6,589	65,89
60	6,645	66,45
120	6,348	63,48
240	6,30	63,30
360	6,110	61,10

Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe de quantité adsorbée en fonction du temps, $Q_t = f(t)$ (Figure 3.6).

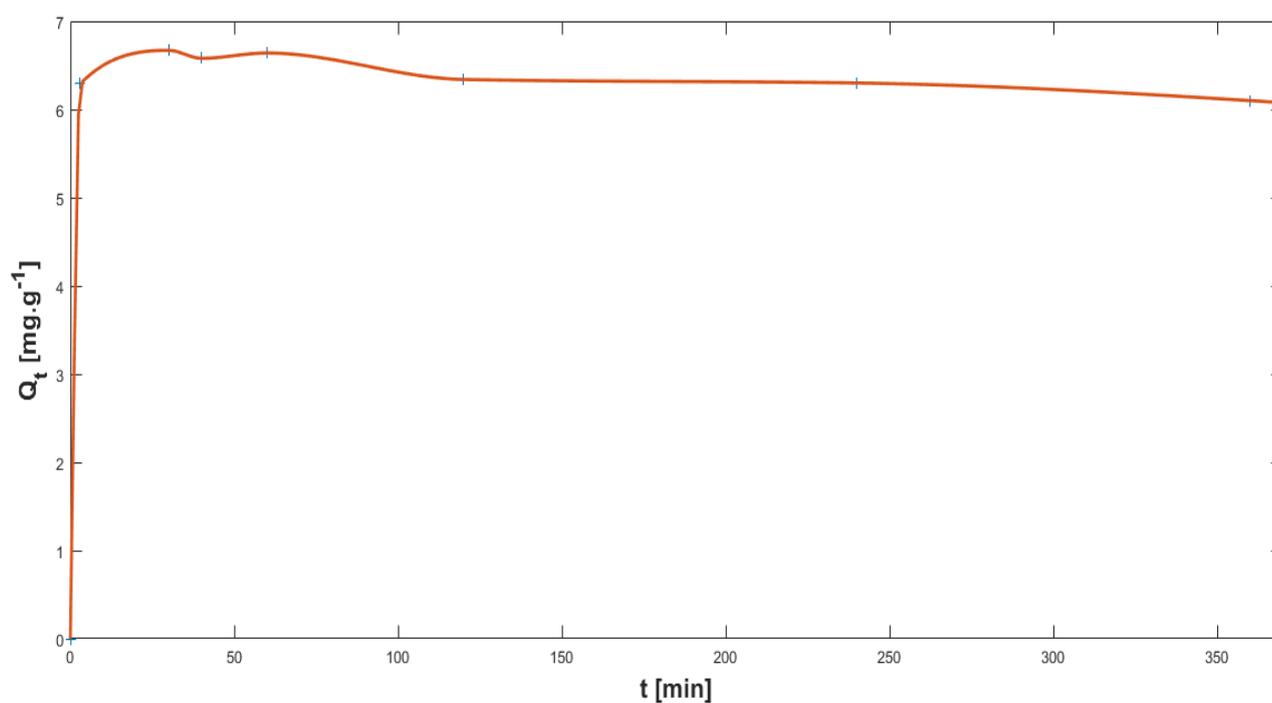


Figure 3.6 : Suivi de la quantité adsorbée de la solution uranifère 100 ppm par 1g de bentonite en fonction du temps de contact

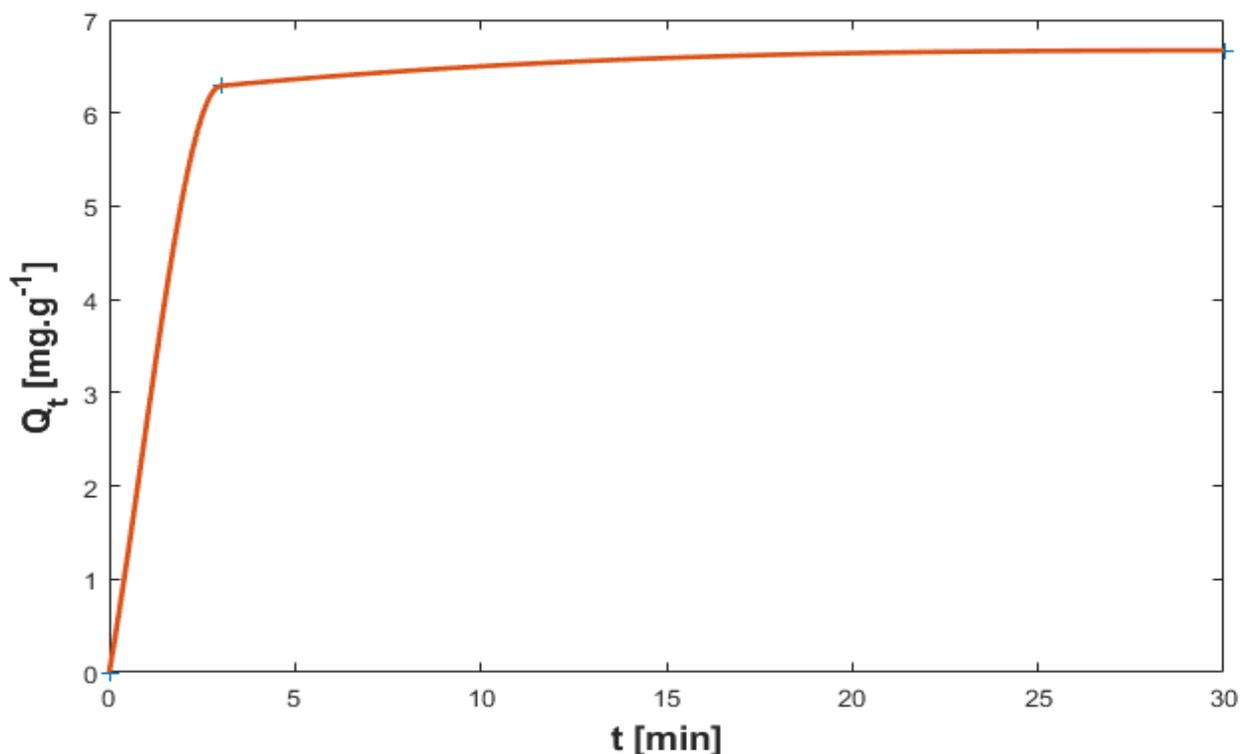


Figure 3.7 : Suivi de la cinétique lors des trente premières minutes

c. Discussion et interprétation des résultats

Le tracé de la figure 3.6 relate les résultats et observations suivants :

- ✓ La bentonite fixe l'uranium en solution en un temps très court de trois (03) minutes, avec un rendement d'adsorption de 62,93%. Une adsorption rapide, en ce laps de temps, se dévoile, graphiquement, par une droite inclinée de l'axe des ordonnées (voir figure 3.7) ;
- ✓ Suivant la phase d'adsorption rapide de trois (03) minutes, la cinétique fait preuve d'une limitation de croissance de la quantité adsorbée jusqu'à $t = 50$ min. Au-delà de ce temps, après avoir atteint un rendement maximal de 66,725%, la quantité adsorbée reste pratiquement stable avec quelques légères fluctuations, d'où l'apparition d'un palier continu jusqu'à la fin du temps d'agitation. Le temps d'équilibre est estimé à $t_e = 50$ min.

De ce qui précède, on déduit qu'au cours de la cinétique d'adsorption de l'uranium sur la bentonite, deux étapes peuvent se distinguer :

- ✓ La première, où il a été constaté que l'adsorption est rapide lors des premières minutes de contact et freinée par la suite, donnant une explication à l'interprétation fondée sur la disponibilité de sites actifs de bentonite. En effet, au début d'agitation, les sites actifs se font occuper au fur et à mesure jusqu'à ce que leur nombre soit considérablement inférieur après quelques minutes de contact, incitant ainsi à une adsorption moins importante (étape de diffusion limitante) ;
- ✓ La deuxième, dans laquelle l'adsorption se trouve en phase stationnaire, représentée par un palier horizontal correspondant au maximum de rétention, avec 6,67 g d'uranium aqueux adsorbée par un gramme de bentonite. L'atteinte de l'équilibre adsorbant-adsorbat s'affirme par cette valeur plafonnée et maintenue constante au-delà du temps fixé comme temps d'équilibre (50 min).

3.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Modéliser la cinétique revient à faire intervenir l'ordre de la réaction dans la détermination des mécanismes réactionnels du phénomène d'adsorption. Alors, deux modèles pseudo-premier et pseudo-second ordre réactionnel ont été appliqués, basés par défaut sur l'absence de toute résistance aux transferts de masse interne et externe.

La validité des modèles est vérifiée par l'application représentative sous forme linéaire. Les paramètres cinétiques sont ensuite déterminés graphiquement.

a. Modèle cinétique-pseudo premier ordre

La formule linéaire de ce modèle est la suivante :

$$\ln \frac{Q_e}{Q_e - Q_t} = k_1 t \dots (3.3)$$

Il suffit de tracer $\ln \frac{Q_e}{Q_e - Q_t} = f(t)$ pour déterminer la constante cinétique k_1 .

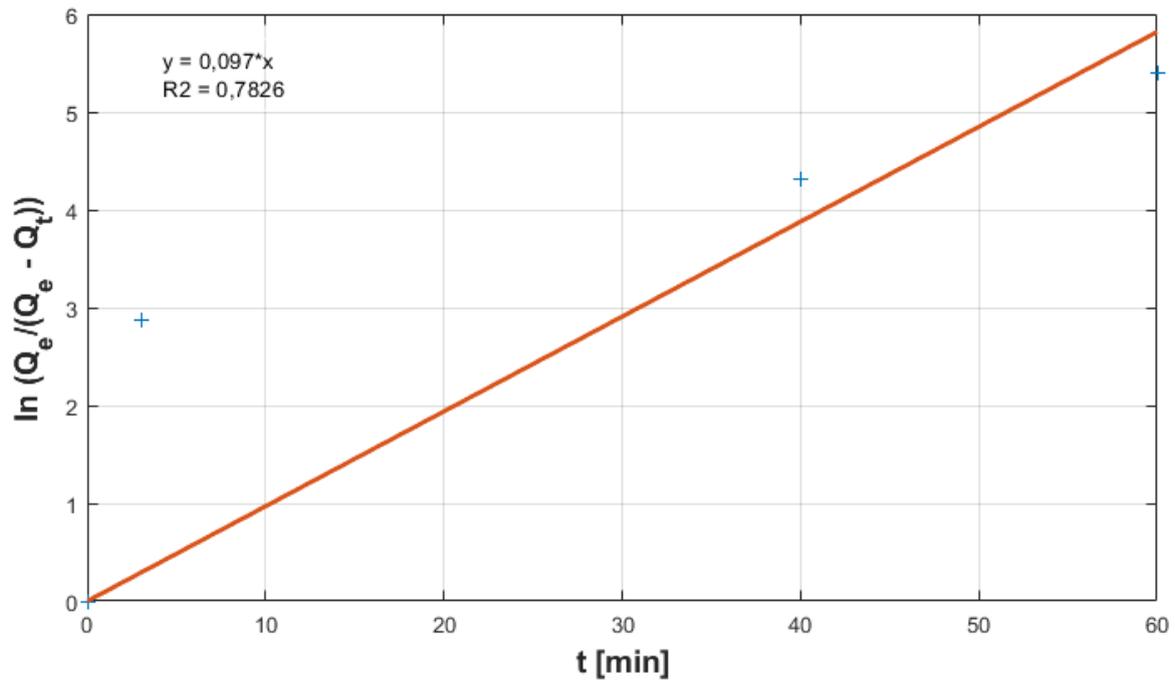


Figure 3.8 : Représentation linéaire de la cinétique du pseudo-premier ordre

b. Modèle cinétique pseudo-second ordre

L'équation (3.4) résulte de la linéarisation du modèle pseudo-second ordre :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \dots (3.4)$$

Le tracé de $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ permet de représenter le modèle pseudo-second ordre, avec lequel nous tirons les différentes constantes expérimentales. (Voir figure 3.9)

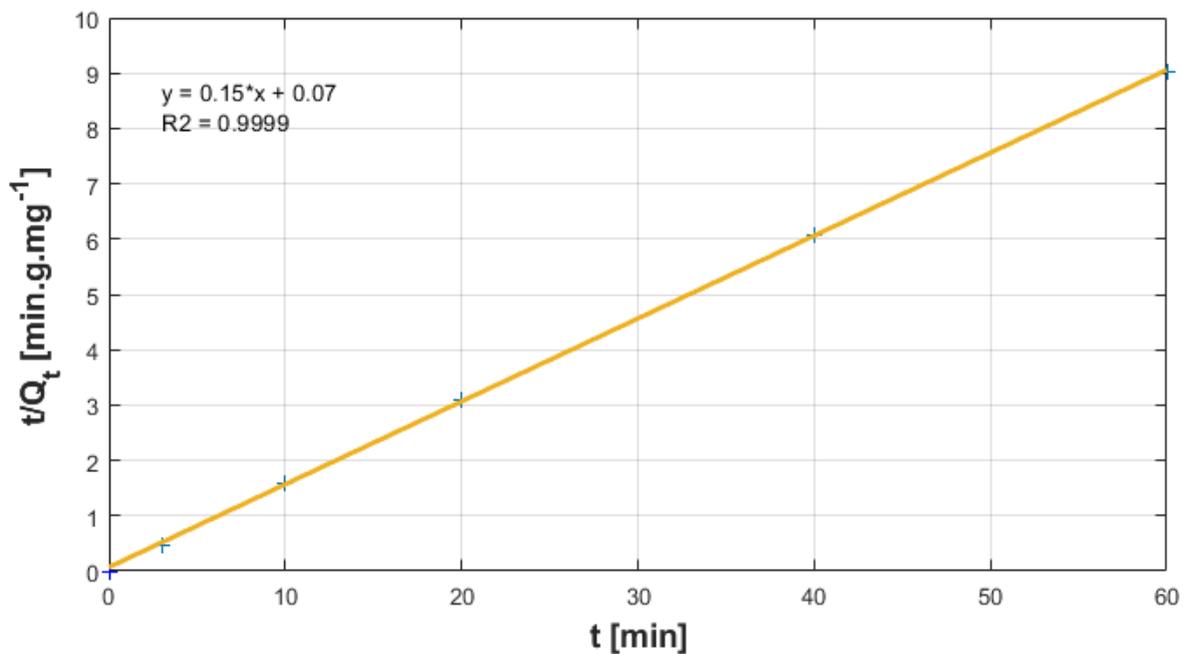


Figure 3.9 : Représentation linéaire de la cinétique du pseudo-second ordre

c. Discussion et interprétation des résultats

Le coefficient de corrélation est l'outil statistique de comparaison de la validité des deux modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

La valeur du coefficient de corrélation, lié au modèle cinétique de pseudo-second ordre, surpasse nettement celle obtenue avec le modèle pseudo-premier ordre. Cette valeur de 0,9997 étant très proche de 1, traduisant ainsi la forte liaison linéaire qu'apporte ce modèle de pseudo-second ordre sur l'ensemble des points expérimentaux. Les constantes de vitesse d'adsorption de premier (k_1) et second ordre (k_2) ont été déterminées graphiquement. La valeur de la constante k_2 a permis de calculer la quantité adsorbée en équilibre d'adsorption. Les valeurs des constantes de vitesse de réaction de pseudo 1^{er} et 2^{ème} ordre ainsi que la valeur de Q_e sont données dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Constantes de vitesse et les coefficients de corrélation des modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordre

Modèle Pseudo-premier ordre		Modèle pseudo-second ordre		
R^2	k_1 [min^{-1}]	R^2	k_2 [$\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$]	$Q_e^{(2)}$ [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]
0,7826	0,097	0.9999	0,3208	6,675

Nous remarquons que la valeur de la quantité adsorbée par le modèle pseudo-second ordre ($Q_e^{(2)} = 6,675 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) se rapproche de la valeur attendue ($Q_e = 6,672 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), obtenue lors du suivi de la cinétique.

3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude de l'équilibre adsorbant-adsorbat réside en l'identification des mécanismes impliqués lors de l'adsorption de l'uranium sur la bentonite. Une représentation, en équilibre, de la quantité adsorbée en fonction de la concentration, à une température donnée, nous permet une meilleure compréhension du phénomène. D'ailleurs, plusieurs modèles isothermes ont été développés pour décrire :

- L'affinité entre molécules d'adsorbant et leur interaction en surface ;
- La type d'adsorption (physique ou chimique) ;
- La capacité d'adsorption ;
- L'énergie de liaison.

Chapitre 3. ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'URANIUM SUR LA BENTONITE

Chacun des modèles isothermes : Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich, modélise l'un ou plusieurs de ces mécanismes. Le modèle ayant la meilleure adéquation à l'isotherme d'adsorption, nous informera sur les principaux mécanismes d'adsorption.

3.3.1. Isotherme d'adsorption

Pour tracer la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre, nous effectuons plusieurs essais d'adsorption à différentes concentrations initiales [25 ; 68 ; 104 ; 137 ; 200 ; 286] ppm. Les différentes solutions sont à 10 mL, en contact avec une masse de bentonite avec un $R_{S/L} = 10 \text{ g. L}^{-1}$. A la température ambiante, l'agitation est assurée pendant 50 min par la secoueuse, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.



Figure 3.10 : Protocole suivi pour les expériences d'adsorption

La concentration à l'équilibre (C_e) est obtenue par analyse UV-visible. Le tracé de $Q_e = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption obtenue (voir figure 3.10).

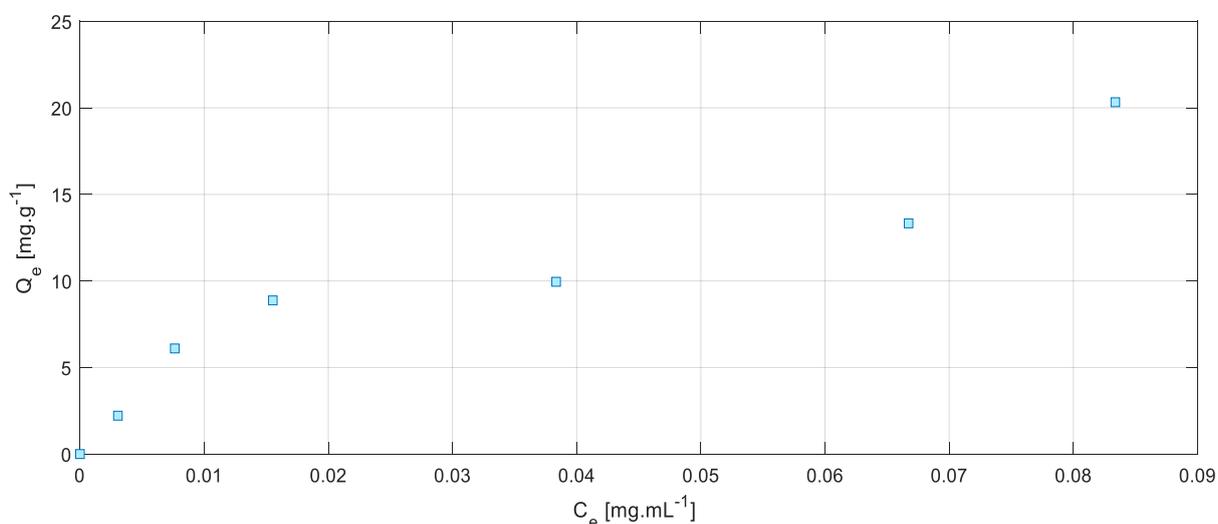


Figure 3.11 : Tracé de la courbe isotherme d'adsorption

Au domaine des faibles concentrations, l'isotherme représentée dans la figure 3.11 prend une forme concave, ce qui correspond graphiquement à une allure d'isotherme de type L.

3.3.2. Application des modèles isothermes d'adsorption

Modéliser l'isotherme d'adsorption convient à appliquer les différents modèles isothermes sous leur forme linéaire, comme montré dans le tableau 3.4, pour déterminer lequel des modèles correspondent le mieux aux résultats expérimentaux.

Tableau 3.4 : Linéarisation des modèles isothermes

Modèle d'isotherme	Équation linéaire	Tracé du graphe
Langmuir	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$	$\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Freundlich	$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln Q_e = f(\ln C_e)$
Temkin	$Q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$	$Q_e = f(\ln C_e)$
Dubinin – Radushkevich	$\ln Q_e = \ln X_m - K_{DR} \epsilon^2$	$\ln(Q_e) = f(\epsilon^2)$

Où :

K_L : Constante de Langmuir ($\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1}$) ;

Q_m : Capacité d'adsorption maximale monocouche ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

K_F : Constante de Freundlich ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

n_F : Exposant de Freundlich ;

B_T : Constante de Temkin relative à la chaleur de sorption ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

K_T : Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale ;

X_m : Capacité d'adsorption maximale de D-R ;

ϵ : Potentiel Polanyi ($\text{J} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-2}$) ; avec $\epsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

T : Température (K).

3.3.3. Résultats et calculs

Le tracé des différents modèles linéaires se présente dans la figure 3.12, figure 3.13, figure 3.14 et figure 3.15 qui suivent :

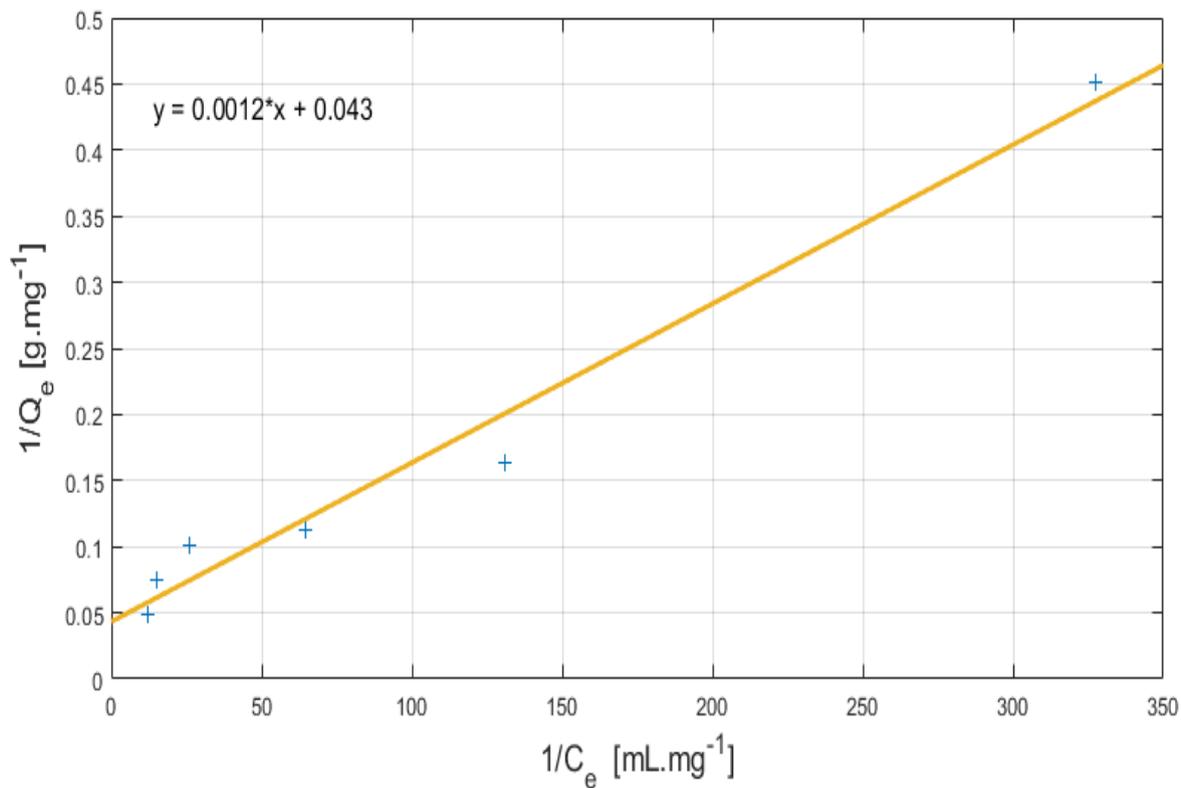


Figure 3.12 : Linéarisation du modèle de Langmuir

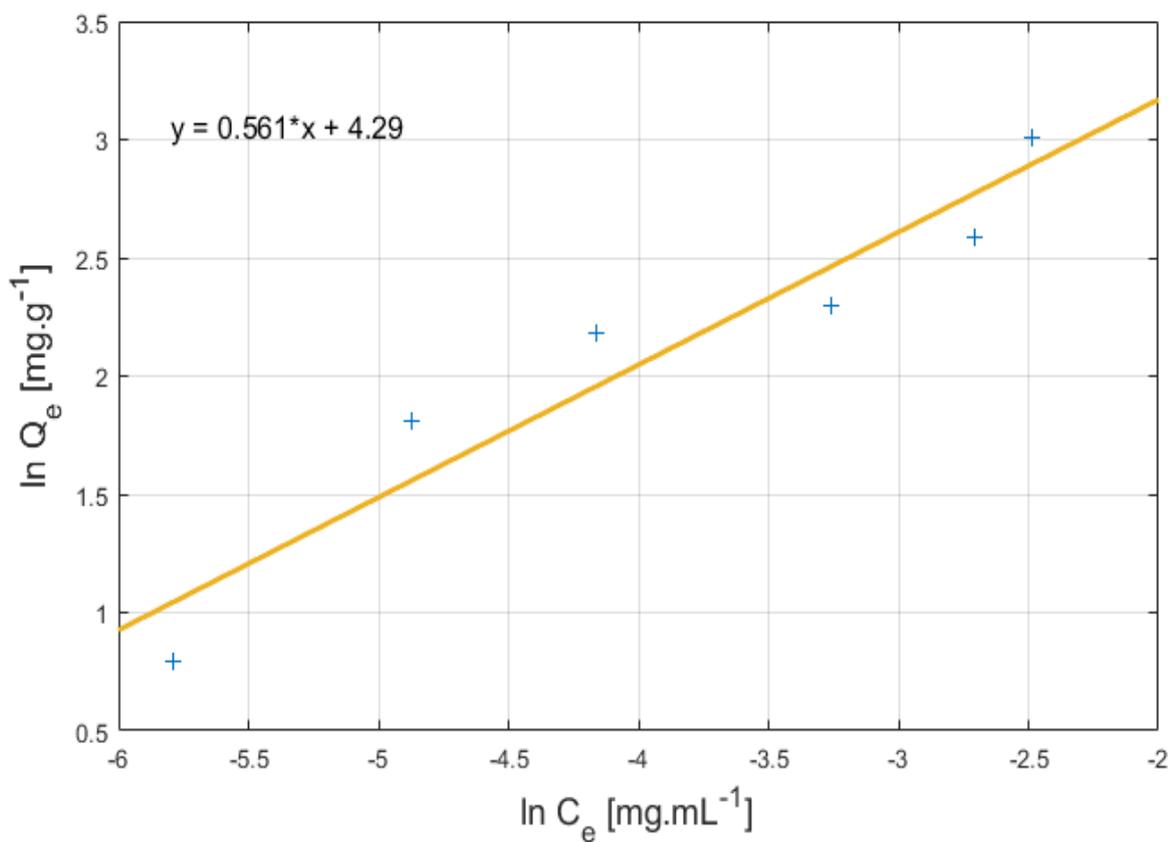


Figure 3.13 : Linéarisation du modèle de Freundlich

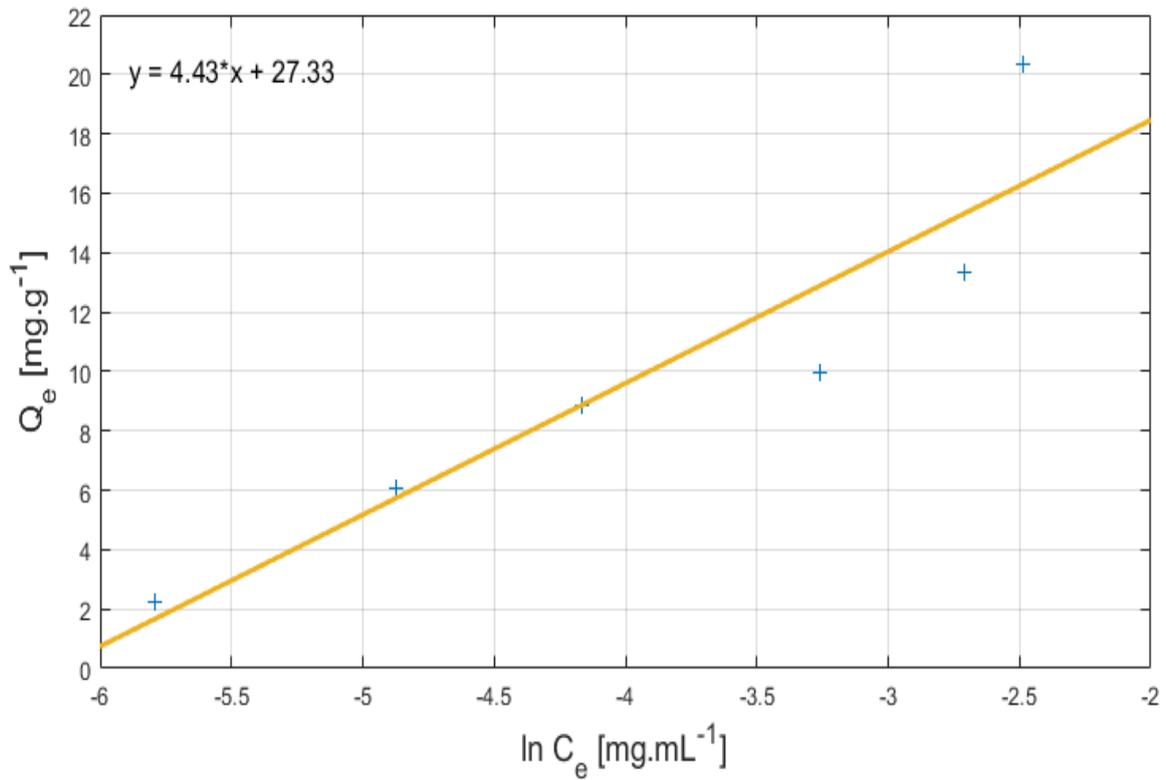


Figure 3.14 : Linéarisation du modèle de Temkin

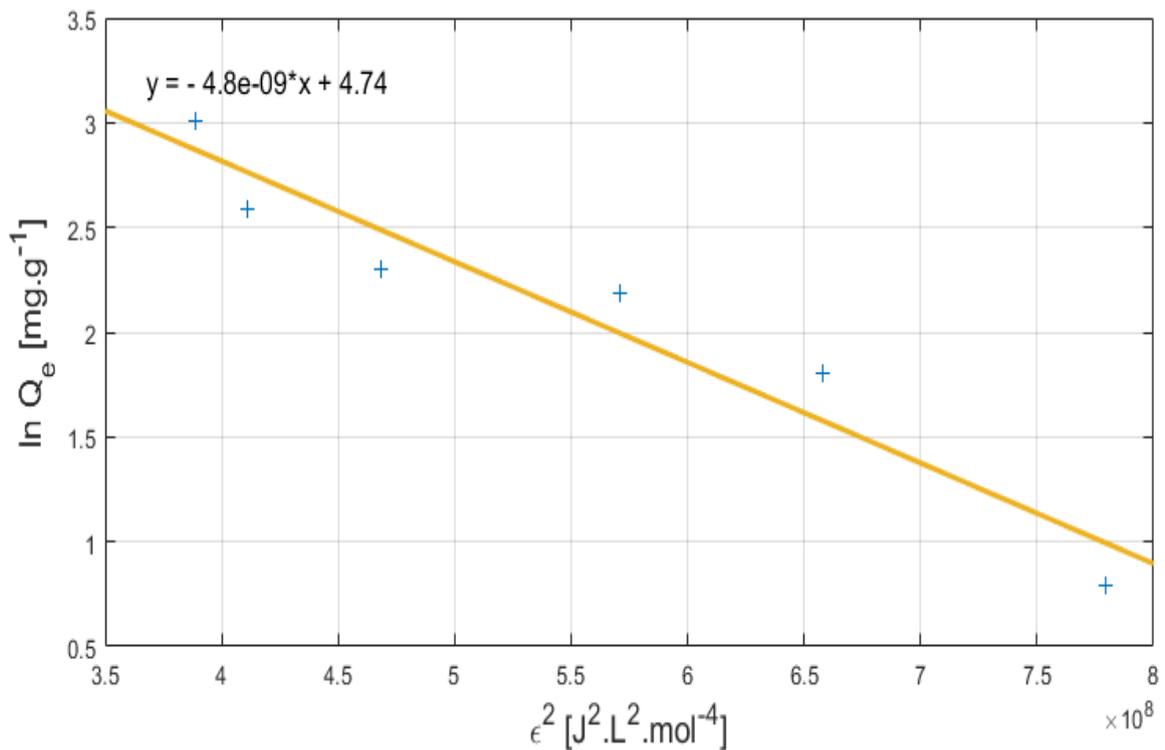


Figure 3.15 : Linéarisation du modèle de Dubinin – Radushkevich

À partir des différentes représentations graphiques, on tire les paramètres de chaque modèle, qui sont consignés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Valeurs des paramètres et des coefficients de corrélation des modèles

Modèle	(R ²)	Paramètres du modèle
Langmuir	0,9768	$Q_m = 23,1 \text{ mg. g}^{-1}$ $K_L = 36 \text{ mL. mg}^{-1}$
Freundlich	0,9139	$K_F = 73,0395 \text{ mg. g}^{-1}$ $n_F = 1,7832$
Temkin	0,8506	$K_T = 477,8516 \text{ mg. mL}^{-1}$ $B_T = 4,43 \text{ mL. g}^{-1}$
Dubinin-Radushkevich	0,9266	$X_m = 114,2056 \text{ mg. g}^{-1}$ $K_{DR} = 4,8 \times 10^{-9} \text{ mol}^2. \text{KJ}^{-2}$

3.3.4. Discussion et interprétation des résultats

En comparant les différents coefficients de corrélations des modèles isothermes, nous remarquons que le modèle de Langmuir s'adapte mieux aux données expérimentales de l'isotherme d'adsorption de type L, ce qui signifie que l'adsorption est de type monomoléculaire.

L'adéquation au modèle de Langmuir est due à la distribution homogène des sites actifs de la bentonite, ce qui fait que la fixation des ions uranyles par l'argile se fait en monocouche à une capacité de $23,1 \text{ mg. g}^{-1}$, sans qu'il n'y ait d'interactions latérales entre molécules adsorbées.

CHAPITRE 4

MODÉLISATION ET OPTIMISATION

Introduction

Ce chapitre est consacré aux deux questions qui se manifestent sur le résultat du rendement : la première, la possibilité d'améliorer le rendement d'adsorption, la deuxième est le choix du meilleur ensemble de paramètres permettant d'améliorer ce rendement.

La réponse à ces questions consiste à mener une étude à l'aide de la méthode des plans d'expériences, afin d'élaborer une fonction objective permettant de déterminer l'optimum en un plan pour surfaces de réponse.

4.1. Plan factoriel et planification des expériences ^[65]

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les tries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, Y , et des variables, x_i .

L'expérimentation coûte chère, il faut avoir pour objectif d'obtenir les informations les plus fiables et les plus efficaces possibles en un minimum d'essais.

Un plan d'expériences efficace se propose donc de faire varier plusieurs facteurs à la fois selon des règles d'organisation précises et rigoureuses. L'étude du phénomène se propose de déterminer une fonction qui lie la grandeur étudiée appelée également grandeur d'intérêt ou réponse (Y) aux variables (qui sont aussi appelés facteurs).

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne à priori une loi d'évolution dont la formulation générale prend un développement limité de Taylor-Mac Laurin où les dérivées sont considérées comme des constantes :

$$Y = A_0 + \sum A_i X_i + \sum A_{ij} X_i X_j + \sum A_{ii} X_i^2 + \sum A_{ijk} X_i X_j X_k \quad \dots (4.1)$$

Avec :

Y : La grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur ; il s'agit de la réponse ou bien de la grandeur d'intérêt ;

X_i : Représente un niveau du facteur i ;

X_j : Représente un niveau du facteur j ;

X_k : Représente un niveau du facteur k ;

$A_0, A_i, A_{ii}, A_{ij}, A_{ijk}$: Les coefficients du polynôme.

4.1.1. Variables réduites

La particularité de la planification factorielle des expériences réside dans la définition de variables dites réduites (X_i).

Elles prennent les valeurs (-1) et (+1). Un niveau (-1) correspond à la valeur la plus basse de la variable x_i , le niveau (+1) correspond à la valeur haute de la variable.

Soit x_i une variable prenant ses valeurs dans l'intervalle $[x_{i,\min}; x_{i,\max}]$. On appelle variable réduite associée à x_i , la variable X_i qui est défini comme suit :

$$X_i = \frac{x_i - x_{i,0}}{\Delta x_i} \quad \dots (4.2)$$

Avec :

$x_{i,0}$: Valeur moyenne du facteur x_i , elle est égale à :

$$x_{i,0} = \frac{x_{i,\max} + x_{i,\min}}{2} \quad \dots (4.3)$$

Δx_i : Appelé le pas de la variation du facteur x_i , il est égal à :

$$\Delta x_i = \frac{x_{i,\max} - x_{i,\min}}{2} \quad \dots (4.4)$$

4.1.2. Choix des paramètres opératoires

Les essais d'adsorption dépendent d'un nombre considérable de paramètres variables plus ou moins susceptibles d'influer sur le rendement de rétention. Parmi ces variables, celles qualifiées de facteurs doivent être facilement contrôlables et modifiées sans difficulté pour être adaptées aux diverses valeurs données par le programme expérimental.

Dans notre étude, nous avons choisi trois (03) facteurs qui peuvent influencer sur le rendement :

- Le pH de la solution uranifère ;
- Le rapport solide/liquide $R_{S/L}$;
- La concentration initiale en uranium [U].

4.1.3. Choix du modèle de réponse

Il existe de nombreux plans factoriels selon lesquels un programme expérimental doit être réalisé. Le choix du plan pour surface de réponse est motivé par l'objectif fixé de l'étude, qui est de maximiser la réponse, des variantes d'un ou de plusieurs facteurs et la combinaison de ces derniers.

Les modèles choisis sont pour la plupart un modèle polynomial pour lequel la réponse Y est exprimée par une relation mathématique faisant intervenir des coefficients constants (A_i, A_j, A_{ii}, A_{ij}) et les niveaux des facteurs que nous appelons les variables centrées réduites X_i .

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^n A_i X_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n A_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n A_{ii} X_i^2 \quad \dots (4.5)$$

Avec :

n : Nombre de variables étudiées ;

A_0 : Effet moyen ;

A_i : Effet principal de la variable réduite X_i ;

A_j : Effet quadratique de la variable réduite X_i ;

A_{ij} : Effet d'interaction entre les variables réduites X_i et X_j .

- **Plan de surface**

Les plans du premier degré (avec ou sans interactions) par rapport à chaque facteur sont les plus employés, car ils permettent le criblage des facteurs et conduisent parfois à des modélisations simples mais suffisantes.

Pourtant, il existe de nombreux cas où il est nécessaire d'avoir une bonne modélisation des phénomènes étudiés et où il faut passer à des modèles mathématiques du second degré. On fait alors appel aux plans pour surfaces de réponse. Ces plans utilisent des modèles polynomiaux du second degré. Nous pouvons citer : les plans composites, les plans de Box-Behnken et les plans de Doehlert.

Dans notre étude d'optimisation, nous avons choisi le plan de Box-Behnken pour les raisons suivantes :

- Étude de l'influence d'au moins trois (03) facteurs ;
- Estimation efficace des coefficients de premier et second degré ;
- Avantage en termes de coût : la composition à trois (03) niveaux [-1 ; 0 ; +1] avec moins d'expériences qu'un plan composite centré qui comporte cinq (05) niveaux ^[66].

4.1.4. Construction du plan factoriel

La construction d'un plan de Box-Behnken permet d'étudier l'influence de nos trois facteurs (pH, $R_{S/L}$, [U]) sur la réponse à optimiser. Le domaine d'étude est représenté géométriquement par un cube centré à l'origine où le plan possède un point au centre de chaque arête ^[66].

La combinaison des trois niveaux de facteur supérieur, inférieur et du centre fait que les points ne se situent pas aux sommets du cube, évitant ainsi des combinaisons extrêmes aux sommets du cube (voir figure 4.1).

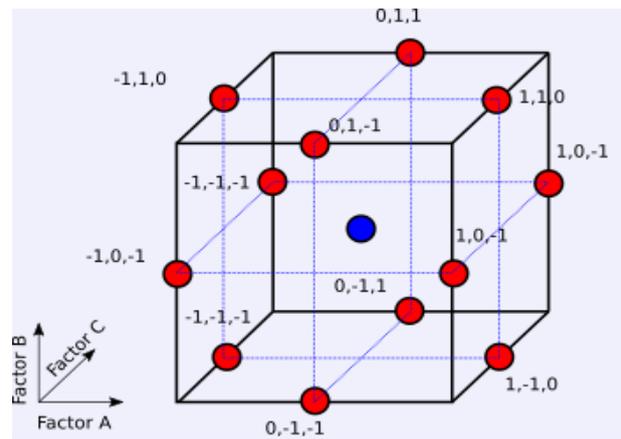


Figure 4.1 : Représentation du plan de Box-Behnken [67]

Ce plan comporte douze (12) points accompagnés d'un point central auquel nous pouvons associer un ou plusieurs essais. Dans la pratique, nous avons réalisé trois essais répétitifs au centre [0 ; 0 ; 0] ce qui nous fait un total de quinze (15) essais d'adsorption.

Les niveaux de variation des facteurs étudiés et la méthode du calcul adimensionnel au centre sont donnés dans les tableaux 4.1 et 4.2.

Tableau 4.1 : niveaux de variation des facteurs étudiés

Facteur	Niveau bas (-1)	Niveau central (0)	Niveau haut (+1)
pH	1	3,5	6
$R_{S/L}$ [g. L ⁻¹]	5	10	15
[U] [ppm]	10	80	150

Tableau 4.2 : Méthode de calcul des facteurs adimensionnels au centre

Effets	pH	Δ pH	$R_{S/L}$	$\Delta R_{S/L}$	[U]	Δ [U]
Valeurs	$\frac{6+1}{2}=3,5$	$\frac{6-1}{2}=2,5$	$\frac{15+5}{2}=10$	$\frac{15-5}{2}=5$	$\frac{150+10}{2}=80$	$\frac{150-10}{2}=70$
X_i	$\frac{\text{pH} - 3,5}{2,5}$		$\frac{R_{S/L} - 10}{5}$		$\frac{[U] - 80}{70}$	

Avec :

X_1 : pH initial de la solution aqueuse ;

X_2 : Rapport solide liquide de la solution aqueuse (g. L⁻¹) ;

X_3 : Concentration en U (ppm).

Les niveaux limites ont été déterminés en tenant compte des critères suivants :

- Les concentrations usuelles des effluents traités au département ;
- La plage de concentration en U détectable par l'instrument de mesure UV-visible ;
- Les résultats des travaux ultérieurs réalisés au laboratoire du département qui ont montré que le rapport solide/liquide idéal de l'adsorption de l'uranium est de dix (10) ;
- L'étude du point de charge (figure 3.3) et le diagramme de spéciation aqueuse de l'uranium (figure 1.2).

La conception du plan de Box-Behnken se résume par une matrice d'expériences qui fournit le programme expérimental auquel nous devons tenir pour piloter nos expériences, dans le cadre d'une méthodologie de surface pour réponse.

Tableau 4.3 : Matrice d'expériences

Expérience	Combinaison	pH	R _{S/L}	[U]
1	[-1 ; -1 ; 0]	1	5	80
2	[-1 ; +1 ; 0]	1	15	80
3	[+1 ; -1 ; 0]	6	5	80
4	[+1 ; +1 ; 0]	6	15	80
5	[-1 ; 0 ; -1]	1	10	10
6	[-1 ; 0 ; +1]	1	10	150
7	[+1 ; 0 ; -1]	6	10	10
8	[+1 ; 0 ; +1]	6	10	150
9	[0 ; -1 ; -1]	3.5	5	10
10	[0 ; -1 ; +1]	3.5	5	150
11	[0 ; +1 ; -1]	3.5	15	10
12	[0 ; +1 ; +1]	3.5	15	150
13	[0 ; 0 ; 0]	3.5	10	80
14	[0 ; 0 ; 0]	3.5	10	80
15	[0 ; 0 ; 0]	3.5	10	80

4.2. Réalisation des essais du plan d'expérience

À partir du plan de Box-Behnken, nous réalisons les quinze (15) essais d'adsorption dictés par le tableau 4.3 cité précédemment, selon le protocole expérimental suivant :

Pour chaque essai, une masse de bentonite est mise en contact avec une solution uranifère de 10 mL, sous l'agitation de la secoueuse pendant 50 min (figure 4.2). Le système se trouve à la température ambiante.



Figure 4.2 : Agitation des échantillons par la secoueuse

Après centrifugation, les échantillons se font analyser par spectroscopie UV-visible afin de doser la concentration résiduelle en U. Les réponses du rendement observées lors du déroulement du programme expérimental sont consignées dans le tableau 4.4 :

Tableau 4.4 : Résultats du programme expérimental

Expérience	Combinaison	η (%)
1	[-1 ; -1 ; 0]	15,96
2	[-1 ; +1 ; 0]	32,71
3	[+1 ; -1 ; 0]	85,33
4	[+1 ; +1 ; 0]	67,47
5	[-1 ; 0 ; -1]	6,77
6	[-1 ; 0 ; +1]	26,49
7	[+1 ; 0 ; -1]	50,22
8	[+1 ; 0 ; +1]	78,44
9	[0 ; -1 ; -1]	95,58
10	[0 ; -1 ; +1]	51,77
11	[0 ; +1 ; -1]	60,65
12	[0 ; +1 ; +1]	87,98
13	[0 ; 0 ; 0]	69,70
14	[0 ; 0 ; 0]	69,07
15	[0 ; 0 ; 0]	69,03

4.3. Analyse des résultats par le logiciel JMP

Les résultats obtenus lors du déroulement des essais, c'est-à-dire la réponse, devront être traités de sorte à ajuster le modèle polynomial de second ordre par l'estimation de ses coefficients qui dépendent de notre objectif de maximisation du rendement d'adsorption de l'uranium. L'estimation des coefficients se fait par l'évaluation des effets individuels et quadratiques qui traduisent l'influence des facteurs sur le rendement [65].

Les insuffisances de l'étude paramétrique pour évaluer les interactions entre paramètres et effectuer les calculs en un temps limité font de l'outil informatique une nécessité pour la réalisation rapide et précise de l'étude à l'aide des plans d'expériences. Tout cela pour établir un modèle décrivant au mieux le phénomène d'adsorption observé pour ensuite optimiser les paramètres opératoires conduisant à l'optimum.

Le recours à un logiciel ne se limite à calculer les coefficients du modèle, il est principalement exploité pour effectuer tous les calculs statistiques de variances et d'écart-types, en plus des tests statistiques et des représentations graphiques riches en informations [66].

Le traitement des résultats a été effectué par le logiciel JMP 16, spécialisé en statistique et en plan d'expériences. Compte tenu de ses performances et de la variété des commandes (fonctionnalités) de SAS (Statistical Analysis System), JMP est un logiciel largement utilisé dans des entreprises de différents secteurs industriels, ce qui nous a incité à traiter l'analyse présentée dans cette partie à l'aide de ce logiciel [68].

4.3.1. Estimation des coefficients du modèle

Les coefficients du modèle d'adsorption de l'uranium sont calculés par le logiciel JMP Pro 16. Le tableau 4.5 regroupe l'ensemble des résultats du calcul et de la vérification de ces paramètres.

Tableau 4.5 : Estimation des coefficients

Terme	Estimation	Erreur standard	t ratio	Prob, > t
Constante	69,272	5,940	11,66	<,0001*
pH(1,6)	24,940	3,637	6,86	0,0010*
S/L(5,15)	0,0215	3,637	0,01	0,9955
[U](10,150)	3,930	3,637	1,08	0,3293
pH*S/L	-8,650	5,144	-1,68	0,1535
pH*[U]	2,124	5,144	0,41	0,6967
S/L*[U]	17,786	5,144	3,46	0,0181*
pH*pH	-26,207	5,354	-4,89	0,0045*
S/L*S/L	7,3064	5,354	1,36	0,2306
[U]*[U]	-2,579	5,354	-0,48	0,6503

La constante représentant l'effet général moyen (Constante = 69,2720) est considérée comme le coefficient le plus significatif avec celui du pH à (pH = 24,940398). En comparant les valeurs du « t ratio », qui sont disproportionnelles à « Prob, t », nous constatons que la constante est plus significative.

Les termes significatifs restants représentant un effet du pH d'ordre 2 et un effet quadratique de $R_{S/L} * [U]$, sont classés par ordre de signification :

$$R_{S/L} * [U] = 17,786705 < \text{pH}^2 = | - 26,20747 |$$

Une remarque pertinente qui porte sur l'influence du pH : le terme d'ordre 2, contrairement au terme d'ordre 1, agit en défaveur du rendement,

Le test de Student nous a permis de déterminer les effets simples et quadratiques significatifs. On procède maintenant à un test de Fisher qui permet de tester la validité du modèle portant ces coefficients significatifs (tableau 4.6).

Tableau 4.6 : Test des effets de Fisher

Source	Nombre de coefficients	Degré de liberté	Somme des carrés	Rapport F	Prob, > F
pH(1,6)	1	1	4976,1874	47,0034	0,0010*
S/L(5,15)	1	1	0,0037	0,0000	0,9955
[U](10,150)	1	1	123,5999	1,1675	0,3293
pH*S/L	1	1	299,2987	2,8271	0,1535
pH*[U]	1	1	18,0569	0,1706	0,6967
S/L*[U]	1	1	1265,4675	11,9532	0,0181*
pH*pH	1	1	2535,9935	23,9542	0,0045*
S/L*S/L	1	1	197,1090	1,8618	0,2306
[U]*[U]	1	1	24,5707	0,2321	0,6503

À partir du test des effets, nous avons pu affirmer les coefficients à effet lourd sur le modèle :

- Un seul effet simple : pH (d'ordre 1 et 2) ;
- Un seul effet quadratique : $R_{S/L} * [U]$.

4.3.2. Expression de la prévision

- **Expression de la prévision en coordonnées réduites**

Par résolution du système linéaire, le logiciel génère l'expression du modèle de prédiction entre les facteurs et la réponse. Cette expression est en fonction des variables réduites suivantes :

$$\eta = 69,27 + 24,9 X_1 + 0,0215 X_2 + 3,93 X_3 - 8,65X_1X_2 + 2,13 X_1X_3 + 17,7867 X_2X_3 - 26,207 X_1^2 + 7,306 X_2^2 - 2,58 X_3^2 \quad \dots (4.6)$$

- **Expression de la prévision en coordonnées réelles**

$$\eta = -72,93 + 3,74 \text{pH} + 2,2038 \frac{R_S}{L} - 0,4044 [U] + 0,051 \frac{R_S}{L} * [U] - 4,19 \text{pH}^2 + 0,29 \frac{R_S^2}{L} - 0,00056 [U]^2 - 3,46 \text{pH} * \frac{R_S}{L} + 0,012 \text{pH} * [U] + 0,051 \frac{R_S}{L} \quad \dots (4.7)$$

4.3.3. Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues

Le tracé des réponses observées en fonction des réponses estimées par le modèle mathématique, regroupe des points s'approchant de la première bissectrice, ce qui montre que les résultats expérimentaux et théoriques sont assez proches (figure 4.3).

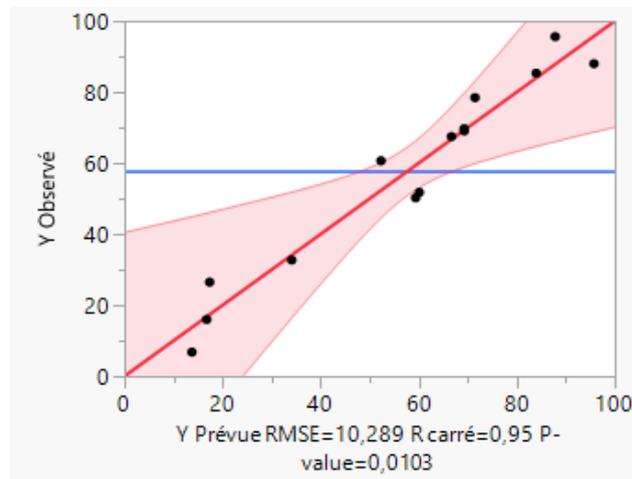


Figure 4.3 : Réponse observée en fonction de la réponse prévue

Le rapprochement des points de la droite est exprimé par un coefficient de corrélation ($R^2 = 0,94$), quantifiant la très bonne qualité d'ajustement.

L'écart des points de la droite de régression représente une erreur de prévision, qui est quantifiée par l'erreur quadratique moyenne (RMSE). Le tableau 4.7 résume l'état d'ajustement.

Tableau 4.7 : Résumé de l'ajustement

R^2	0,947467
R^2 ajusté	0,852908
Racine de l'erreur quadratique moyenne	10,28925
Moyenne de la réponse	57,81566
Observations (ou sommes pondérées)	15

La RMSE de 10,28925 correspond seulement à 18% de la moyenne des observations (ligne horizontale bleue dans la figure 4.3). La valeur de l'erreur quadratique est donc minime dans le cadre de la régression multiple.

4.3.4. Analyse des résidus

Le logiciel JMP vérifie la qualité de l'ajustement par la vérification des valeurs résiduelles, expérience par expérience. Une représentation des résidus, dans la figure 4.4, permet de visualiser les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs estimées.

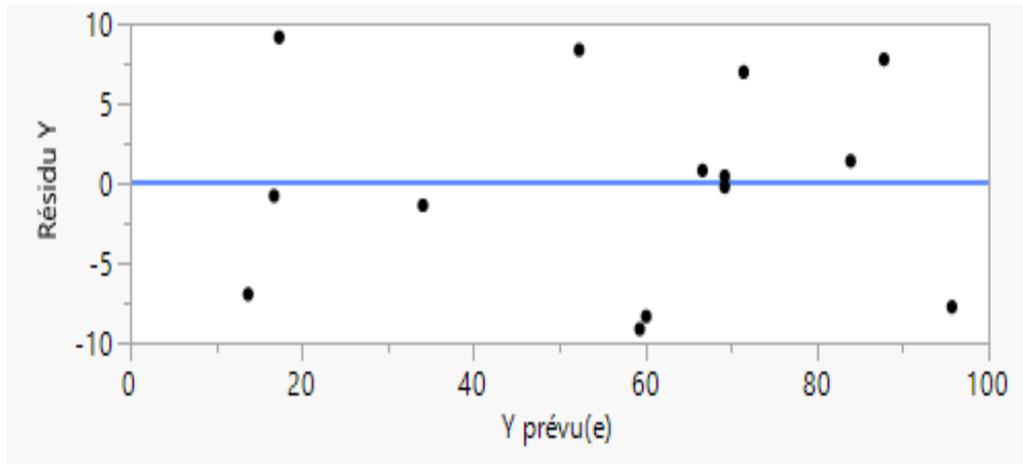


Figure 4.4 : Résidu en fonction des valeurs prévues

Nous remarquons que les résidus prennent une distribution aléatoire, ce qui signifie que le modèle est sans biais et qu'il aboutit à des valeurs estimées correctes.

Pour rendre les valeurs du résidu plus facile à interpréter, une transformation en résidus studentisés est effectuée par le logiciel, comme montré dans la figure 4.5 :

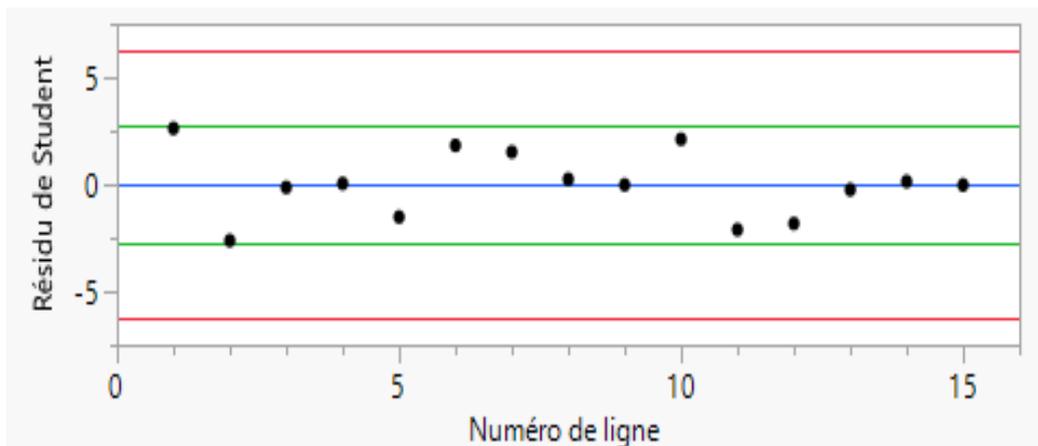


Figure 4.5 : Résidu de Student

Nous constatons que tous les résidus studentisés ne dépassent pas le seuil de signification de 5%, ce qui traduit un défaut d'ajustement très faible. D'autre part, la somme des carrés du résidu se compose d'une erreur pure et d'un défaut d'ajustement. Le tableau 4.8 regroupe ces différentes valeurs.

Tableau 4.8 : Sommes des carrées des résidus

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	3	529,0616	176,354	1253,291
Erreur pure	2	0,2814	0,141	Prob, > F
Erreur totale	5	529,34311		0,0008*
				R carré
				max,
				1,0000

Les différentes sommes des carrés permettent de valider le modèle en effectuant un test de Fisher, la valeur « Prob, F » est nettement inférieure à la valeur critique du test de Fisher (0,05).

4.3.5. Analyse de la variance

L'analyse de la variance est une analyse statistique essentielle pour juger la signification du modèle de régression linéaire. Le principe repose sur le calcul de l'écart entre les différentes valeurs de la réponse du plan d'expériences et la moyenne des valeurs que prend la réponse.

Tableau 4.9 : Résultats de l'analyse de la variance

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	9	9547,048	1060,78	10,0198
Erreur	5	529,343	105,87	Prob, > F
Total corrigé	14	10076,391		0,0103*

L'écart total se décompose en deux parties, une partie modélisable représentant l'écart de régression et l'autre représentant l'erreur. Cette dernière considère l'écart résiduel.

Les résultats de l'analyse de la variance montrent que la somme des carrés due à l'erreur est très faible devant la somme totale, ce qui fait preuve d'une régression conséquente adaptée au modèle du second ordre en un plan pour surface de réponse.

La valeur de « Prob, F » $\ll 0,05$, supporte l'idée d'une régression linéaire aboutissant à un modèle significatif.

4.3.6. Effets des facteurs

Les termes polynomiaux du modèle d'ordre 2, modélisent la courbure en surface de réponse, de même que les interactions entre facteurs. La détermination des coefficients de notre modèle revient, tout d'abord, à déduire la nature des effets qu'apportent les facteurs entre eux et sur la surface.

- **Effets simples**

L'effet simple d'un facteur représente la contribution de ce dernier à influencer sur la réponse tandis que les autres facteurs sont à un niveau différent.

La figure 4.6 permet de suivre l'effet simple des trois (03) facteurs, correspondant à l'inclinaison de la réponse lorsque l'un des facteurs change de niveau, de (-1) à (+1), et les deux (02) autres facteurs sont fixés à leurs niveaux centraux.

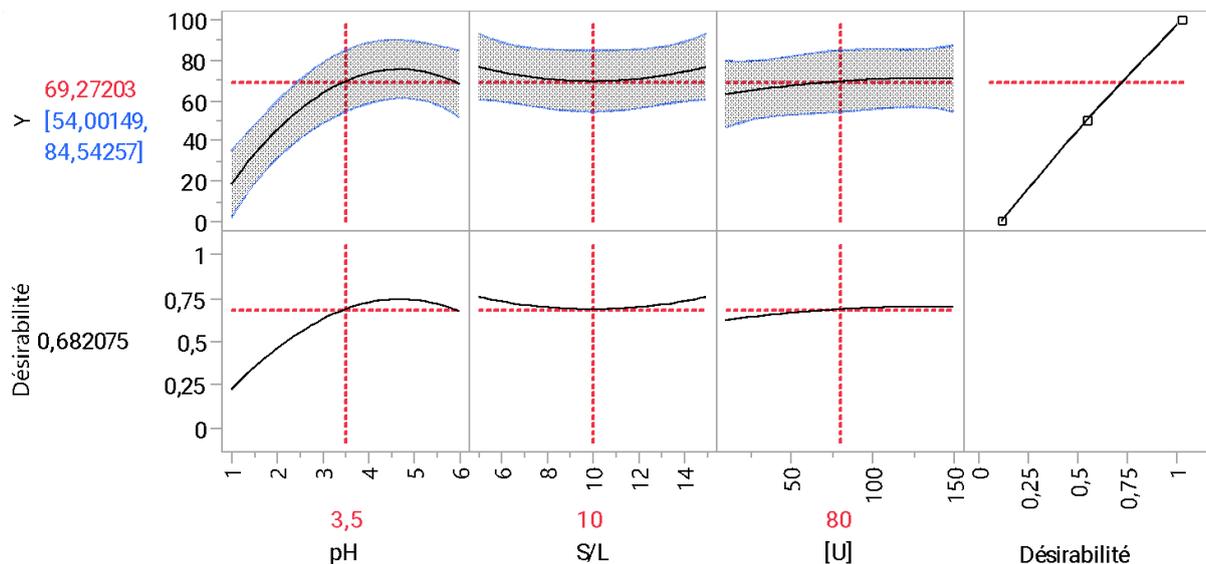


Figure 4.6 : Profiler de prévision traduisant les effets simples

L'allure des inclinaisons donne les indications suivantes sur l'effet des trois (03) facteurs sur le rendement :

- Pour le pH : l'inclinaison est très remarquable, ce qui reflète le fort effet apporté par ce facteur sur le rendement. Le passage du niveau (-1) au niveau (+1) a fait que le rendement augmente ;
- Pour le $R_{S/L}$: nous remarquons une inclinaison sous forme d'arc, mais la valeur du rendement est pratiquement la même qu'au niveau bas et haut. L'effet du facteur n'est pas très remarquable ;

- Pour [U] : le rendement suit une allure légèrement croissante au voisinage du niveau bas. La suite de l'évolution est horizontale jusqu'au niveau haut. Cela nous indique que l'effet de la concentration en U sur le rendement d'adsorption est relativement faible, comparant à celui du pH.

- **Effets d'interaction**

Après avoir effectué l'analyse de la variance en évaluant la signification statistique des effets, il faut tenir compte des interactions qui se trouvent indispensables pour avoir une interprétation complète et pour illustrer l'influence d'un paramètre sur un autre lorsque ce dernier est à son niveau inférieur puis supérieur, nous le faisons varier en gardant le troisième à son niveau zéro. En partant du principe suivant :

- Lignes parallèles : Aucune interaction ;
- Lignes non parallèles : Il existe une interaction. Moins les lignes sont parallèles, plus l'interaction est forte.

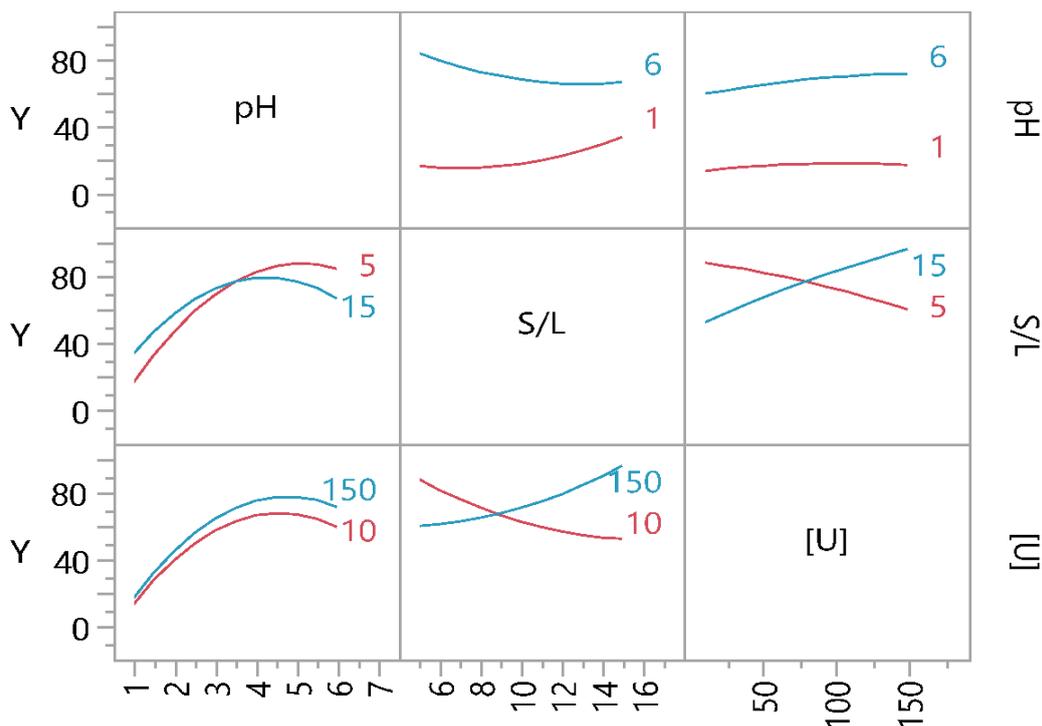


Figure 4.7 : Profils d'interaction

La figure 4.7 montre qu'il existe deux interactions : le couple $R_{S/L}$ et [U] et le couple pH et $R_{S/L}$.

4.3.7. Diagramme de Pareto et Daniel

Nous pouvons résumer les différents types d'effets, simples et quadratiques, en un diagramme de Pareto. Cette représentation graphique en barres, accompagnée d'une courbe de valeurs cumulées de tous les barres, fait manifester les facteurs/interactions les plus importants en les classant par ordre d'influence.

Le diagramme de Pareto met en évidence la loi de 20-80, qui stipule que des 20% des causes possibles produisent à elles seules 80% des effets, donc il suffit de travailler prioritairement sur ces 20 % de causes pour influencer fortement ce phénomène. La figure 4.8 représente le diagramme de Pareto.

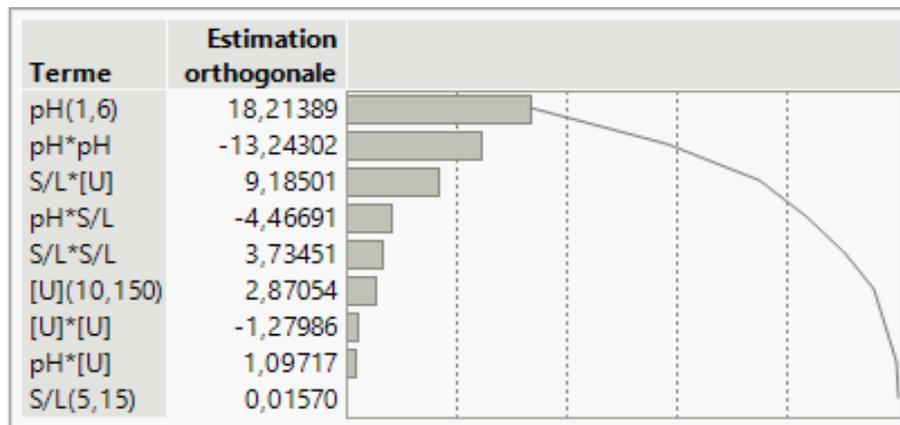


Figure 4.8 : Diagramme de Pareto

L'examen du diagramme de Pareto montre que l'on peut retenir comme facteurs influant : le pH de la solution, à deux degrés différents.

Nous allons confirmer nos résultats par l'analyse de la distribution des points autour de la droite d'Henry (figure 4,9). Les coefficients à effet sur le rendement s'écartent de cette droite, tandis que ceux à effet moins élevé se rassemblent autour d'elle.

L'examen de la distribution des termes montre que le pH est le facteur le plus influant, comparativement à l'interaction $R_{S/L}*[U]$.

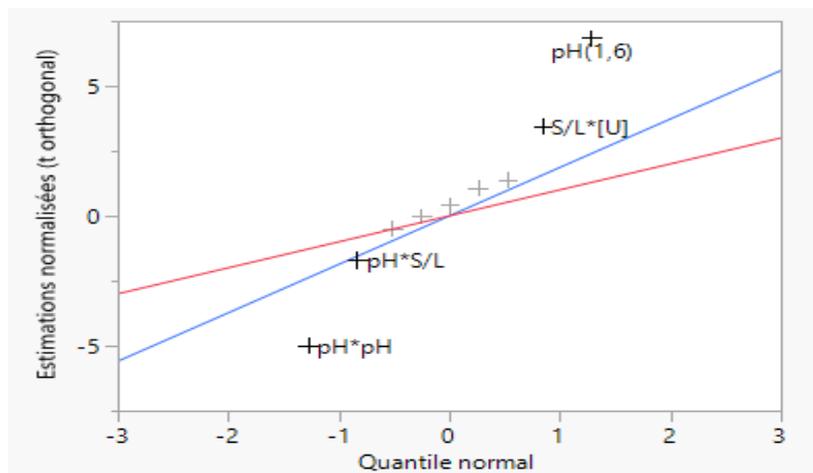


Figure 4.9 : Droite de Henry

4.3.8. Recherche de l'optimum

Au moyen du modèle établi, nous effectuons l'optimisation du rendement afin de déterminer les meilleures conditions pour un rendement maximal. Les résultats de l'optimisation du rendement sont présentés dans le tableau 4.10 :

Tableau 4.10 : Paramètres minimaux de l'adsorption de l'uranium proposés par JMP

Facteurs	Valeur critique	Rendement (%)
pH	4,79	76,51
$R_{S/L}(\text{g. L}^{-1})$	9,15	
[U] (ppm)	107,36	

4.3.9. Vérification des optimums

- **Application sur une solution synthétique**

Sous les conditions optimales tirées du tableau 4.10, un essai d'adsorption est réalisé sur une solution synthétique d'uranium de 107 ppm.

Une masse de 0,0915 g de bentonite est mise en contact de la solution synthétique, à pH = 4,88, sous agitation d'une secoueuse en un temps de 50 min. Après centrifugation, l'échantillon analysée par UV-Visible a donné un rendement d'adsorption de : 76,18 %.

- **Application sur un effluent réel**

Une solution d'effluent issue du traitement du département de purification a fait l'objet d'un essai d'adsorption sous les conditions optimales. L'effluent utilisé dans notre cas, a une fiche caractéristique (Tableau 4.11).

Tableau 4.11 : Fiche technique de l'effluent uranifère

Elément	Concentration [ppm]
Fer (Fe)	4,594
Cadmium (Cd)	-
Cuivre (Cu)	0,331
Magnésium (Mg)	2,033
Zinc (Zn)	1,500
Nickel (Ni)	0,001
Manganèse (Mn)	0,21
Chrome (Cr)	-
Plomb (Pb)	-
Cobalt (Co)	-
Uranium	116,76

Le résultat du rendement obtenu par analyse UV-visible est de 75,6 %.

• Discussion et interprétation des résultats

Nous avons établi l'équation (4.7) du modèle représentant le rendement d'adsorption en fonction du pH, du rapport solide/liquide et de la concentration de la solution en U.

Les tests de signification des coefficients ont permis d'évaluer l'influence des effets et interactions de chaque terme du modèle. Par la suite, le modèle a été validé par les différents calculs de variances et de résidus. Ces résultats ont été confirmés dans différentes représentations graphiques obtenues via le logiciel JMP.

Les conditions optimales obtenues par le logiciel JMP sont :

- pH = 4,79 ;
- $R_{S/L} = 9,15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;
- [U] = 107,36 ppm.

L'application de ses conditions sur une solution synthétique et un effluent uranifère réel nous ont donné des valeurs de rendement de 76,18 % et 75,6 %, respectivement. Ces valeurs étant très proches du rendement optimal de notre modèle, et ne font que confirmer la fiabilité et l'efficacité du modèle établi.

La légère différence entre les deux valeurs obtenues lors des deux essais sur la solution synthétique et réelle, s'explique par le fait que l'uranium dans effluent se trouve avec d'autres métaux toxiques.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Tout au long de cette étude, l'épuration des effluents uranifères a été mise en évidence quant à la performance de l'argile utilisée comme adsorbant, la bentonite, sur la rétention de l'uranium dans le procédé d'adsorption.

L'étude de caractérisation de la bentonite a révélé le comportement amorphe de cette argile, avec un pH au point de charge nulle, principalement de 1,92. Par ailleurs, le suivi de la cinétique d'adsorption de l'uranium aqueux sur la bentonite montre que notre adsorbant a atteint en un laps de temps, trois (03) min, les 74,03% de la capacité de fixation des ions uranyles. L'équilibre est établi en un temps de contact de 50 min.

D'autre part, la modélisation des résultats expérimentaux de l'équilibre cinétique a permis de constater que l'adsorption suit un modèle cinétique pseudo-second ordre et une isotherme de type Langmuir. Il est important aussi de noter que le modèle de Langmuir nous a informé sur la quantité maximale d'adsorption de 23,0947 mg. g⁻¹.

La planification factorielle des essais d'adsorption, nous a conduit à identifier l'impact des différents paramètres intervenant dans l'adsorption de l'uranium par la bentonite, à savoir le pH de la solution, le rapport solide/liquide et la concentration initiale de l'uranium. En effet, par le biais de la modélisation, une optimisation du rendement d'adsorption à 77,51 % a conditionné les valeurs optimales suivantes :

$$\text{pH} = 4,79 ; R_{S/L} = 9,15 ; [U] = 107,36 \text{ ppm}$$

Le test d'adsorption effectué sur un effluent synthétique et réel, dans les conditions optimales a donné respectivement les rendements d'adsorption de 76,18 % et 75.6 %. Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de la bentonite et du plan factoriel pour le traitement des effluents en termes de temps et de coût.

Comme perspective, nous pouvons emmener cette étude à une plus grande échelle notamment celle d'une colonne semi-pilote. En termes de perspective économique, les résultats de cette étude menée à l'échelle laboratoire pointent du doigt l'intérêt pratique de l'utilisation de la bentonite et du plan de Box-Behnken pour surface de réponse.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Quelles sont les caractéristiques de l'uranium ? [En Ligne]. Disponible à l'adresse : <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/tout-niveau/tableau-periodique/pecheblende-element.html>.
- [2] Gascoyne, M., Geochemistry of the Actinides and their daughters. In uranium-Series Disequilibrium Applications to Earth, Marine, and Environmental Science, Clarendon Press 1992, 34-61.
- [3] A. Turpain. Les taches solaires et la précision du temps, la nature n°2897, 15 janvier 1933.
- [4] Harold D,Wright. Minerological study of certain Colorado and tario uranite deposits, Thèse doctorat, Columbia University, 1952.
- [5] René BIMBOT. Histoire de la radioactivité : L'évolution d'un concept et de ses application, Collection Culture Scientifique, 2006.
- [6] Olivier DUBOUDIEU, Pierre THOMAS, « Uranium : Des gisements aux usages », Planet Terre, 2021.
- [7] M. Jeambrun, « L'uranium et Ses Descendants dans la Chaîne Alimentaire », Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, Strasbourg, 2012.
- [8] P. RIGNY, « Le cycle du combustible », CEA, 2010.
- [9] C. SALHI, « Contribution à la valorisation des minerais d'uranium en Algérie », juin 2012.
- [10] Abdelkader SEMIANI, Ahmed ABED, Mohamed BELLAL, Office National de Recherche géologique et minière.
- [11] R. CHAHDANE, « L'uranium : gisements et indices en Algérie ». Exposé, juin 2005.
- [12] Sigg, I. ; Stumm, W. ; Behra, P, « Chimie des milieux aquatiques », Chap 6, Masson,1992.
- [13] S. Berto, F. Crea, A. Gianguzza, A. Pettignano, S. Sammattano. «Advances in the investigation of dioxourium (VI) complexes of interest for natural fluids». Coordination Chemistry Review 2012, 256, 61-63.
- [14] J. Huynh, « Mécanisme d'adsorption des espèces en solution de l'uranium sur matériaux poreux à haute capacité », Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2016.
- [15] S. KHEMAISSIA, « Synthèse et caractérisation de matériaux de types zéolithes et leurs applications dans le traitement des déchets radioactifs », Thèse de doctorat, USTHB, Alger, 2007.
- [16] Le cycle du combustible nucléaire. [En Ligne]. Disponible à l'adresse : https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/cycle_combustible/cycle/Pages/sommaire.aspx#.YrHXXXZBzDc.
- [17] Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies, « Livret Combustible », Collection CEA jeunes, ISSN 1637-5408.
- [18] E. HASSAN YOUSIF, « Extraction and purification of Yellowcake», Thèse de doctorat, Sudan Academy of Science, 2006.
- [19] L. PATRARIN et Coll, « Le cycle du combustible nucléaire ». Collection Génie Atomique, 2002.
- [20] Louis RIGO Louis, Albert FAROUR, « Raffinage et conversion des concentrés d'uranium », Technique de l'ingénieur B3590, 2005.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [21] Giles LAPOINTE, « Notions de toxicologies », Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail du Québec, 2^{ème} édition, (2022).
- [22] WHO, « Guidelines for Drinking-water Quality », Fourth Edition. WHO, Ed. Genova : World Health Organization (WHO), 2012, P-564.
- [23] Bhalara, P.D ; Punetha, D. ; Balasubramanian, K., A review of potential remediation techniques for uranium (VI) ion retrieval from contaminated aqueous environment. Journal of Environmental Chemical Engineering 2014, 2, 1621-1634.
- [24] Agence pour pour l'Énergie Nucléaire. Les déchets radioactifs : mise en perspective, Les déchets radioactifs : mise en perspective Agence pour l'énergie Nucléaire, Paris, OCDE 2011, AEN n°6354, ISBN 978-92-64-09263-1.
- [25] W.L.Lenneman, « Gestion des déchets radioactifs », AIEA BULLETIN VOL 18,1978.
- [26] BOURGEOIS (M.), « Retraitement du combustible ». Techniques de l'ingénieur, B-3650.
- [27] V. EFREMENKOV, « La gestion des déchets radioactifs des centrales nucléaires : généralité sur l'origine et le traitement des diverses sortes de déchets de faibles et moyenne activité », AIEA BULLETIN, 1986.
- [28] A. ADAMS, « Physical Chemistry of surfaces », 3rd Edition, 1976.
- [29] Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances technique. [En ligne]. Disponible à l'adresse : <http://docplayer.fr/23458755-Etude-sur-les-couts-de-la-reduction-des-rejets-de-substances-toxiques-fiches-traitements-adsorption.html>.
- [30] Adsorption. [En Ligne]. Disponible à l'adresse : <https://boowiki.info/art/chimie-de-surface/adsorption.html>.
- [31] N. BOULLA, A. BENZIANE, « Etude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la Sebkhah d'Oran », Afrique SCIENCE, 56-73, 2011, ISSN 1813-548X.
- [32] CHI TIEN, « Introduction to adsorption basics : analysis and applications », Ed. Elsevier, 2019.
- [33] A. MANCEAU, M.A. MACUS, N, TAMURA., « Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron x-ray techniques. In application of synchrotron radiation in low temperature », Geochemistry Society of America, 49, 341-428, 2002.
- [34] L.M. Sun, F. Meunier, « Adsorption, aspects théoriques ». Les techniques de l'ingénieur, J2730, 2001.
- [35] B.Sancy, « Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental », Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2001.
- [36] M. R. BABAA, « Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono et multiparois », Thèse de doctorat, Université de Poincaré, Nancy I, 2016.
- [37] E. Koller, « Aide-mémoire, Génie Chimique », 2^{ème} Edition Dunod, 2005.
- [38] Y. BENTAHAR, « Caractérisation physicochimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Thèse de doctorat, Université Abdelmalek ESSAADI, 2016.
- [39] R. OUAHED, B. DEVALLEZ, « Chimie générale », 4^{ème} Edition, 1997.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [40] S. I. Penchenyuk, « The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides », *Russ. Chem. Bull.*, 48,6.p.1017-1023, 1999.
- [41] E. ERRAIS, « Réactivité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques », Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2011
- [42] S. MASSON, « Etude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé », Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2006.
- [43] I. LANGMUIR, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361, 1918.
- [44] C. E. CHITOUR, *Physico-chimie des surfaces*. 2004, Algérie : Alger, Office des publications universitaires,491p.
- [45] C. TSYMBAL, « Contribution à la chimie de l'uranium (VI) en solution », Thèse de doctorat, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, Rapport CEA-R-3476, 1967.
- [46] A. MELLAH, S. CHEGROUCHE, The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite, 1997, *Water Research* 31,621-629pp.
- [47] A. O. Sanchez, « Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux à la séparation de gaz : modélisation, caractérisation et méthodologie de sélection », Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 2019.
- [48] B. RUSCH. Etude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minéral-solution, Doctorat d'état 2010, *Chimie et Physicochimie Moléculaires*, Nancy, 251p.
- [49] D. Kavitha, C. Namasivayam, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, 2007, *Bioresource Technology*, 98: 14–21.
- [50] M. POLANY, *Active carbon manufacture properties and application in adsorption cooling systems*, 1970, Elsevier Publishers.
- [51] M.M. DUBININ, L.V. RADUSHKEVICH, 1998, *Proc.AcadSciTechnol* 32, 1721-1726 pp.
- [52] WEBER. W. J, VANVLIET. B. M, In, *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I. H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [53] Yuh Shun. HO, Citation review of Lagergren Kinetic rate equation on adsorption reactions, 2004, *Scientometrics*, 171-177 pp.
- [54] L. AVEROUSA, M. MORO, P. DOLE, C. FRINGANT. Properties of thermoplastics blends : starch polycap olactone. *Polymer*. 41, 2000
- [55] *Industrial Alumina Chemicals. ALSMONOGRAPH* 184. 1986.
- [56] M. E. TUCKE, « Sedimentary petrology. An introduction », 1981.
- [57] N. Jozja, « Etude de matériaux argileux albanais : caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2003.
- [58] C. ABDELOUAHEB, H. AIT AMAR, T.Z. OBRETENOV, A. Gaid, « Fixation sur des argiles bentoniques présentes dans les eaux résiduelles cas du Cd (II) et du Zn (II) », *Rev. Sci. Eau*. 13,2,33-40, 1988.
- [59] PRAETORIUS, STEFFEN, SCHOSSER, BRITTA, STURGE, « Bentonite handbook: lubrication for pipe jacking », Ed. Ernst & Sohn, 2017.
- [60] R.E. GRIM, N. GÜVEN, "Bentonite : geology, mineralogy, properties and uses", Ed. Elsevier sciences, 1978
- [61] P. STENGEL, S. GELIN, « Sol, interface fragile », Ed. INRA, Paris, 213p, 1998.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [62] S. BERKANI, « Traitement des eaux chargées en nickel par une bentonite algérienne »
Thèse de magister, Ecole nationale polytechnique, Alger, 2009.
- [63] M.B. McBride, P.R. BLOOM, « Adsorption of aluminium by a smectite : II. An Al^{+3} - Ca^{+2} exchange model ». *Soil Science Society of America Journal*, 1977, 41, 1073-1077.
- [64] M. L. NUSS, R. WEY, “Sur l’adsorption des cations uranyles par la montmorillonite », *Bulletin du Groupe français des argiles*, Tome 7, nouvelle série n°2, 1956, 15-19 pp.
- [65] J. GOUPY, L. CREIGHTEN, « Introduction aux plans d’expériences », Paris, Dunod, 2006.
- [66] Walter TINSSON, « Plans d’expériences : constructions et analyses statistiques », MATHEMATIQUES & APPLICATION, 2011.
- [67] D. C. MONTGOMERY, « Design and analysis of experiments solutions manual », 6th Edition, 2004.
- [68] C. OLSEN, « Teaching elementary statistics with JMP », NC, SAS Press, 2011.
- [69] G.Schwedt, “Atlas de poche des méthodes d’analyse », Ed., Flammarion Médecine-Sciences, 1993.
- [70] T. C. Zerarka, « Méthode spectroscopique d’analyses chimiques », Office des publications universitaires, Alger, 1994.

ANNEXES

**ANNEXE 1 : PRÉSENTATION DU
CENTRE DE RECHERCHE
NUCLEAIRE DE DRARIA**

Le Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND) est une entité opérationnelle d'études et de recherche chargée de la réalisation des programmes et de développement dans le domaine de l'énergie et des techniques nucléaires, créée par décret présidentiel n° 99-86 du 29 Dhou El Hidja 1419 correspondant au 15 avril 1999 portant création des centres de recherche nucléaire.

De par ses missions, le CRND est chargé : d'élaborer et de mettre en œuvre les programmes de recherche dans les domaines de la valorisation des matériaux liés au développement des procédés de fabrication d'éléments combustibles pour les réacteurs nucléaires, au développement de la physique, des techniques et du génie nucléaires et à l'exploitation sûre du réacteur NUR.

Les missions de la division de génie des procédés des matériaux (DGPM) La division de génie des procédés des matériaux a pour objectif le développement des processus technologiques intervenant dans le cycle du combustible, la purification des concentrés uranifères et l'élaboration des oxydes d'uranium de pureté nucléaire. Elle a également pour mission la maîtrise et le cas échéant, la mise au point de méthodes d'analyse et de caractérisation des concentrés uranifères. Elle a notamment pour missions principales :

- Le traitement des minerais uranifères jusqu' à obtention du *Yellowcake* ;
- Le développement des processus technologiques de purification de concentrés uranifères de différentes provenances ;
- L'exploitation du pilote destiné à la purification des concentrés uranifères ;
- L'élaboration et la conversion des oxydes d'uranium de pureté nucléaire ;
- Le développement des techniques de caractérisation des concentrés uranifères et des produits élaborés ;
- Le traitement des déchets uranifères engendrés par les activités de ses différents laboratoires.

ANNEXE 2 : ANALYSE PAR UV- VISIBLE

1. Principe de la spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible correspond à l'excitation des électrons de valence soumis à des rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre 200 et 800 nm. Le spectre obtenu ne permet généralement pas l'identification d'un produit précis, mais plutôt celle de son groupement chromophore [69].

En revanche, ces techniques sont couramment employées en vue d'une analyse quantitative grâce à la loi de Beer-Lambert qui est une relation donnant la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la distance parcourue dans un milieu transparent (généralement une solution mais peut aussi se faire sur des lames de verre). Cette loi stipule que si un faisceau de photon d'intensité initiale I_0 (figure 1) traverse une cuve de longueur l (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration C (mol.L^{-1}), l'intensité I , une fois la cuve traversée, aura comme valeur [69] :

$$I = I_0 e^{-klC}$$

Où :

I_0 : L'intensité lumineuse de la radiation incidente ;

I : L'intensité lumineuse de la radiation transmise ;

l : longueur de la cellule (cm) ;

k : Coefficient molaire d'absorption.

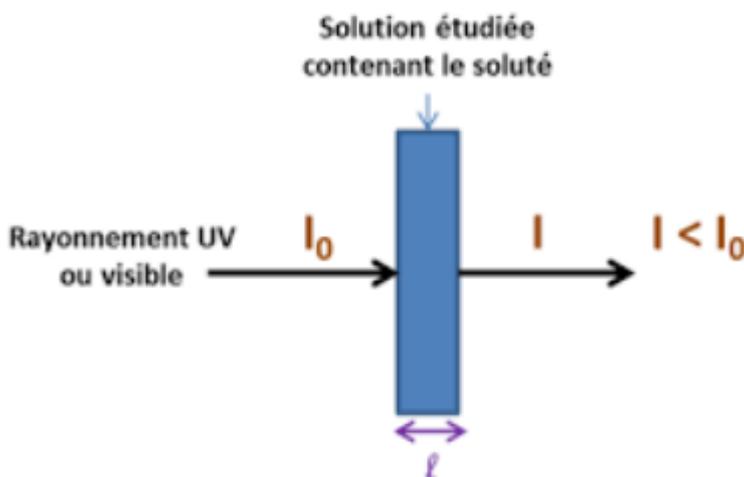


Figure 1 : Principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible [70]

On rencontre aussi l'absorbance, unité utilisée en spectrophotométrie UV-visible, définie par :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme :

$$A = \epsilon I C$$

Où :

ϵ : est appelé coefficient d'absorbance (anciennement coefficient d'extinction molaire) qui dépend de la température, du solvant et de la longueur d'onde ;

l : épaisseur de la solution traversée ;

C : concentration molaire de l'espèce colorée dans la solution.

2. Appareillage

Un spectrophotomètre est un dispositif qui permet de connaître les longueurs d'onde (ou les fréquences) absorbées par un échantillon et de mesurer quantitativement cette absorption. La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre. L'appareil utilisé au niveau du département de la DGPM est un spectrophotomètre à double faisceau, de marque GBC.

Un spectrophotomètre est constitué de quatre parties essentielles à savoir : une source lumineuse, un monochromateur, un compartiment d'échantillon (cuve) et un détecteur composé d'une photodiode (semi-conducteur) et d'un photomultiplicateur.

- **La source lumineuse** : en tungstène pour le visible, de domaine (400 nm-700 nm) et en deutérium ou mercure pour l'ultraviolet, de domaine (200 nm-400 nm). La qualité essentielle d'une source lumineuse est sa stabilité, c'est-à-dire que son énergie ne doit pas varier au cours d'une mesure.
- **Le monochromateur** : il permet de séparer une radiation de longueur d'onde défini à partir d'un mélange complexe de radiations électromagnétiques.
- **La cuve** : les cuves en verre ne sont pas utilisables que dans le visible. Pour l'UV, il faut utiliser des cuves en quartz. Les plus courantes ont une base carrée de 1 cm de côté mais on peut utiliser aussi des cuves avec un trajet optique plus grand.
- **Le détecteur** : Les détecteurs couramment employés sont des tubes photomultiplicateurs et, plus récemment, des photodiodes.

Dans les spectromètres à absorption, les détecteurs mesurent l'intensité I de la lumière non absorbée par l'élément à doser. Cette lumière passe donc à travers la cuve sans que les photons agissent sur les électrons de l'élément. Dans de tels spectromètres, tous les éléments sont situés sur la même ligne.

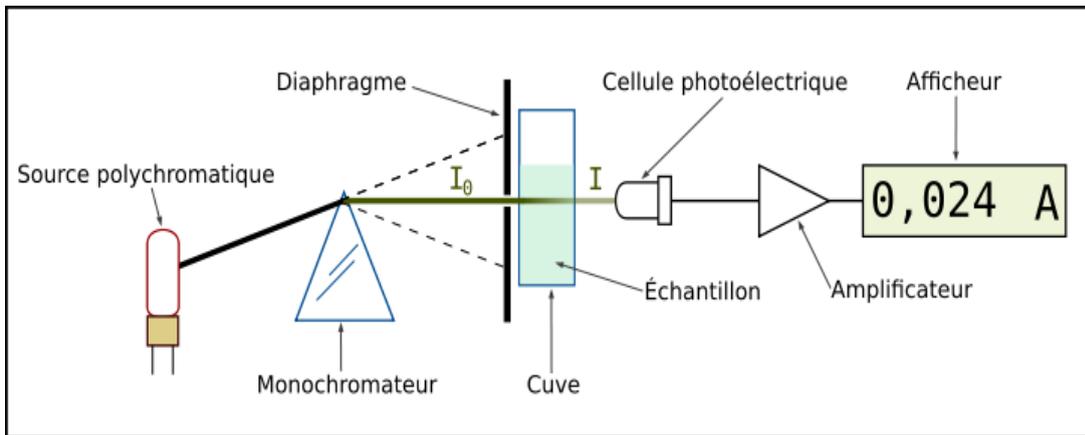


Figure 2 : Les composants d'un spectrophotomètre UV visible

3. Dosage de l'uranium par l'Arsenazo

- **Principe**

L'Arsenazo III possède une caractéristique principale de former des complexes exceptionnellement stables dans des milieux très acides. L'uranium en présence de l'Arsenazo III forme un complexe de couleur vert et présente un maximum d'absorption à 665 nm. Certains éléments tels que Th, Zr, V, Cr peuvent avoir une grande interférence, à cet effet, on doit ajouter certains réactifs afin de les masquer tel que EDTA, permettant ainsi d'augmenter la sélectivité de la méthode.

- **Courbe d'étalonnage**

Préparer à partir de la solution mère à 10 μ g/ml, des solutions étalons de 0 à 30 μ g d'uranium, dans des fioles de 25ml. A l'aide de l'indicateur para-nitrophénol, ajuster le pH des solutions avec NaOH et HCl jusqu'à décoloration. Ajouter 1ml de la solution tampon, 1ml de la solution d'EDTA et 2 ml de la solution d'Arsenazo III, diluer au trait de jauge, puis mesurer la densité optique à 652 nm dans des cuves de 1cm.