

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

*Ecole Nationale Polytechnique*



*Département de Génie Chimique*

*Mémoire de Magister*

*Présenté par : CHABANE-SARI Meriem Ep FERROUKHI*  
*Ingénieur d'Etat en Chimie Industrielle, option Génie des Matériaux*

*Thème*

*Elaboration de matériaux solides microporeux.*  
*Caractérisation et application au traitement des effluents*  
*uranifères.*

*Soutenu le 16 décembre 2008 devant le jury composé de :*

Pr. EH. Benyoussef	Professeur (ENP)	Président
Dr. A. Mefti	Chargée de cours (ENP)	Examinatrice
M <sup>me</sup> S. Haddoum	Chargée de cours (ENP)	Examinatrice
Pr. A. Selatnia	Professeur (ENP)	Examineur
Pr. C.E. Chitour	Professeur (E.N.P)	Promoteur
Mr. M. Attou	Maître de Recherche (C.R.N.D)	Co-promoteur

Année: 2007/2008

«تحضير مواد صلبة ذات مسام دقيقة»  
تميز و تطبيق في معالجة محلول يحتوي علي اليورانيوم.»

ملخص

يهدف هذا العمل إلي تركيب عن طريق الماء الحراري لمواد من نوع فوجازيت NaX، NaY، ألـمـينو فوسفات AIPO<sub>4</sub>-11، سيليكو ألـمـينو فوسفات SAPO-31 و تحديد مميزاتهم عن طريق عدة تقنيات التحليل (DRX، MEB، FTIR، ATG، ATD، BET....).  
المواد التي تم تحضيرها خضعت لاختبارات تطبيقية خاصة لمعالجة محلول يحتوي علي اليورانيوم. أيضا، لقد تمت دراسة عدة من العوامل خاصة مدة التواصل، pH المحلول و نسبة كمية الصلب / سائل.  
كلمات مفاتيح : مواد ذات مسامات دقيقة، زيوليت، تركيب، فوجازيت، AIPO<sub>4</sub>-11، SAPO-31، اليورانيوم، تبادل ايوني، ادمصاص.

« *Elaboration de matériaux solides microporeux.*

**Caractérisation et application au traitement des effluents uranifères. »**

**Résumé**

Le présent travail a pour objectif la synthèse par voie hydrothermale des matériaux de type faujasites NaX, NaY, aluminophosphate AIPO<sub>4</sub>-11, silicoaluminophosphate SAPO-31 et leur caractérisation par différentes techniques d'analyse (DRX, MEB, FTIR, ATG, ATD, BET....).

Les matériaux élaborés ont fait l'objet de tests d'application notamment dans le traitement des effluents uranifères. Ainsi, il a été procédé à l'étude d'un certain nombre de paramètres, en particulier le temps de contact, le pH de la solution uranifère et le rapport solide / liquide.

**Mots clés :** Matériaux micoporeux, Zéolite, Synthèse, Faujasite, AIPO<sub>4</sub>-11, SAPO-31, Uranium, Echange ionique, Adsorption.

« *Elaboration of microporous solid materials.*

***Characterization and application to the uranyl wastes treatment.. »***

**Abstract**

The objective of the present work is hydrothermal synthesis of some microporous solid materials of the NaX, NaY faujasites, AIPO<sub>4</sub>-11 aluminophosphate, SAPO-31 silicoaluminophosphate type and their characterization by different techniques (DRX, MEB, FTIR, ATG, ATD, BET.)

The elaborated materials were tested in some applications, mainly in the treatment of the uranyl wastes. Thus, certain of the most important parameters were studied, such as the time of contact, the pH of the uranyl solution and the solid / liquid ratio.

**Keywords:** Microporous materials, Zeolite, Synthesis, Faujasite, AIPO<sub>4</sub>-11, SAPO-31, Uranium, Ion exchange, Adsorption.

## **Remerciements**

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherche Nucléaire de Draria (C.R.N.D) en collaboration avec le Laboratoire de Valorisation des énergies fossiles de l'Ecole Nationale Polytechnique (E.N.P).

*Tout d'abord je tiens à remercier vivement Messieurs C.E. Chitour et M. Attou d'avoir accepté de diriger ce travail et de m'avoir prodigué conseils et encouragements. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

*Je tiens à remercier Monsieur EH. Benyoussef, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.*

*Mes remerciements s'adressent également à Madame A. Mefti, Madame S. Haddoum et Monsieur A. Selatnia, pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail en acceptant de prendre part au jury.*

*Je remercie également Messieurs A.Magnouche, Directeur Général ; S.Chegrouche, Secrétaire Général; A.Aknoun, Chef de Département, du C.R.N.D, pour les facilités qu'ils m'ont accordé pour la réalisation de ce travail.*

*Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser le travail d'analyse et de caractérisation, en particulier mes collègues de la D.G.P.M, du C.R.N.A et du C.D.T.A.*

*Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée et soutenue, de près ou de loin, pour la réalisation de cette étude.*

*Mes vifs remerciements vont également à mes amis et collègues, M<sup>me</sup> A. Benzekri, M<sup>me</sup> H. Guettaf, Mr A. Saggou, Mr S. Koreichi, Mr A. Bensebaa et L. Guergour pour leur aide et leur inestimable soutien moral.*

*Finalement, j'adresse mes chaleureux remerciements à toute ma famille, pour son soutien et ses encouragements constants, durant la réalisation de ce mémoire, qu'elle trouve ici, ma profonde et chaleureuse gratitude.*

*D é d i c a c e*

*A tous ceux qui me sont chers.*

## Liste des abréviations

SBU: Secondary Building Units.

IZA : International Zéolites Association.

FAU : zéolite de type faujasite.

AEL : aluminophosphate de type 11 (eleven).

ATO: aluminophosphate de type 31 (thirty one).

CHA : zéolite de type chabazite.

BEA : zéolite de type beta.

FCC : craquage fluide catalytique.

LTA : linde type A

M: cation échangeable de valence n.

m: nombre de molécules d'eau.

x, y: fractions molaires.

R : structurant organique.

AlPO<sub>4</sub>-n : aluminophosphate de type n.

SAPO : silicoaluminophosphate.

MeAPO : métalloaluminophosphate.

ElAPO-n: aluminophosphate de type n (El = B, As, Ga, Ge, Be..)

MeAPSO-n : métallosilicoaluminophosphate de type n.

ElAPSO-n: silicoaluminophosphate de type n (El = B, As, Ga, Ge, Be..)

UCC : Union Carbide Corporation.

AFI : aluminophosphate de type de type 5 (five).

AST : aluminophosphate de type de type 16 (sixteen).

ERI: erionite.

SOD: sodalite.

ATT : aluminophosphate de type de type 12 (twelve).

LEV :levynite.

AFT : aluminophosphate de type de type 52 (fifty two).

AFS : aluminophosphate de type de type 46 (forty six).

AFR : aluminophosphate de type de type 40 (fourteen).

DRX : diffraction des rayons X.

MEB : microscopie électronique à balayage.

RMN : résonance magnétique nucléaire.

FTIR : infrarouge à transformée de Fourier.

ATG : analyse thermique gravimétrique.

ATD : analyse thermique différentielle.

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

$\lambda$  : longueur d'onde de la source de rayons X.

k : l'ordre de la diffraction.

$\theta$ : angle de diffraction.

$d_{hkl}$ : distance inter-réticulaire entre les plans (hkl).

I : intensité des pics de cristallisation.

$V_{ads}$  : volume adsorbé ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

$V_m$  : volume de la monocouche.

$P_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbât à la température de l'expérience.

C : constante caractéristique du couple adsorbât-adsorbant

$P/P_0$  : pression relative mesurée.

$n_a$  : constante d'Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$ ).

$a_m$  : l'aire de la section transversale occupée par la molécule d'azote ( $16,2 \text{ \AA}^2$  à 77 K).

V : volume molaire du gaz ( $22414 \text{ cm}^3$ ).

PTFE : polytétrafluoréthylène.

f.e : fraction engagée.

T : température ( $^{\circ}\text{C}$ ).

[U] : concentration en uranium (ppm).

R : rendement de sorption de l'uranium (%)

$C_i$  : concentration initiale en uranium (ppm).

$C_f$  : concentration finale en uranium (ppm).

S/L : Rapport solide/ liquide (g/ml).

t : temps de contact (min).

V : vitesse d'agitation (tr/min).

## Liste des figures

Figure 1 : Enchaînement de tétraèdres et SBUs constituant la charpente zéolitique (symbole et nombre de structures contenant ce SBU).....	6
Figure 2 : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités de la structure faujasite.....	12
Figure 3 : Familles des $AlPO_4$ -n et dérivés.....	13
Figure 4 : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités de la structure AEL.....	15
Figure 5 : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités de la structure ATO.....	16
Figure 6: Vue stéréographique suivant [001] de la structure CHA.....	17
Figure 7: Autoclave en acier inoxydable.....	25
Figure 8: Chemise en PTFE.....	25
Figure 9: Procédure de préparation du gel réactionnel de faujasite NaX selon la 1 <sup>ère</sup> composition.....	27
Figure 10: Procédure de préparation du gel réactionnel de faujasite NaX selon la 2 <sup>ème</sup> composition.....	28
Figure 11: Procédure de préparation du gel réactionnel de la NaY selon la 2 <sup>ème</sup> composition.....	30
Figure 12: Procédure de préparation du gel réactionnel de l' $AlPO_4$ -11 et SAPO-31.....	32
Figure 13: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E <sub>1</sub> .....	35
Figure 14: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E <sub>3</sub> .....	35
Figure 15: Spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon E <sub>1</sub> et celui de référence.....	36
Figure 16: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E <sub>3</sub> et celui de référence.....	36
Figure 17: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E <sub>5</sub> .....	38
Figure 18: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E <sub>5</sub> avec ceux de références.....	39
Figure 19: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E <sub>9</sub> .....	40
Figure 20: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E <sub>9</sub> calciné.....	41
Figure 21: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E <sub>9</sub> calciné avec celui de référence.....	41
Figure 22: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E <sub>13nc</sub> .....	44
Figure 23: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E <sub>13</sub> calciné.....	44
Figure 24: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E <sub>13c</sub> avec celui de référence.....	45

---

Figure 25: Micrographies (a, b) du matériau NaX ( $E_1$ ) obtenues par MEB avec différents grossissements.....	47
Figure 26: Micrographies (a, b) du matériau NaP1 ( $E_3$ ) obtenues par MEB avec différents grossissements.....	48
Figure 27: Micrographies (a, b) du matériau NaY ( $E_5$ ) obtenues par MEB avec différents grossissements.....	49
Figure 28: Micrographies (a, b) de l'AlPO <sub>4</sub> -11 ( $E_{9c}$ ) obtenues par MEB avec différents grossissements.....	50
Figure 29: Micrographies (a, b) du silicoaluminophosphate SAPO-31 ( $E_{13}$ ) obtenues par MEB avec différents grossissements.....	51
Figure 30: Spectres FTIR (a, b, c) des matériaux NaX, NaP1 et NaY .....	53
Figure 31: Spectre FTIR du matériau AlPO <sub>4</sub> -11.....	55
Figure 32: Spectre FTIR du matériau SAPO-31.....	55
Figure 33: Courbes ATG/ATD des différents matériaux (NaX, NaP1, NaY, AlPO <sub>4</sub> -11, SAPO-31) respectivement.....	56
Figure 34 : Distribution granulométrique des différents matériaux : a) NaX, b) NaP1, c) NaY, d) AlPO <sub>4</sub> -11, e) SAPO-31.....	59
Figure 35 : Isothermes d'adsorption /désorption des différents matériaux élaborés.....	61
Figure 36 : Effet du temps de contact sur le rendement de sorption de l'uranium pour les différents matériaux [a) :NaX, b) : NaP1, c) :NaY, d) :AlPO <sub>4</sub> -11, e) :SAPO-31].....	67
Figure 37 : Effet du pH sur le rendement de sorption de l'uranium pour les différents matériaux [a) :NaX, b) : NaP1, c) :NaY, d) :AlPO <sub>4</sub> -11, e) :SAPO-31].....	70
Figure 38: Effet du rapport solide /liquide sur le rendement de sorption de l'uranium pour les différents matériaux [a) :NaX, b) : NaP1, c) :NaY, d) :AlPO <sub>4</sub> -11, e) :SAPO-31].....	74

## Liste des tableaux

Tableau 1: Zéolites utilisées industriellement.....	10
Tableau 2: Différentes structures des $\text{AlPO}_4\text{-n}$ .....	14
Tableau 3 : Les différents templates pour la formation des structures aluminophosphates $\text{AlPO}_4\text{-n}$ .....	18
Tableau 4 : Réactifs et quantités utilisé.....	26
Tableau 5 : Réactifs et quantités utilisés.....	29
Tableau 6: Résultats de la DRX du matériau NaX .....	34
Tableau 7: Valeurs des distances inter-réticulaires et intensités des pics de cristallisation des échantillons $E_1$ , $E_3$ et de référence.....	37
Tableau 8: Résultats de la DRX du matériau faujasite NaY .....	38
Tableau 9: Valeurs des distances inter-réticulaires et intensités des pics de cristallisation de l'échantillon $E_5$ et celles de référence.....	39
Tableau 10 : Résultats de la DRX du matériau $\text{AlPO}_4\text{-11}$ .....	40
Tableau 11: Valeurs des distances inter-réticulaires et intensités de l'échantillon $E_{9nc}$ , $E_{9c}$ et celles de référence.....	42
Tableau 12: Résultats de la DRX du matériau silicoaluminophosphate SAPO-31.....	43
Tableau 13: Valeurs des distances inter-réticulaires et intensités des pics de cristallisation des échantillons $E_{13nc}$ , $E_{13c}$ et du spectre de référence.....	46
Tableau 14: Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des échantillons élaborés $E_1$ , $E_3$ et $E_5$ .....	52
Tableau 15 : Taille des grains des matériaux élaborés .....	60
Tableau 16: Données obtenues à partir des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote....	60
Tableau 17 : Résultats de l'essai de sorption de l'uranium sur les différents matériaux.....	65

## Sommaire

Introduction générale.....	2
<b>Chapite I : partie théorique</b>	
I. Introduction.....	5
II. Structure des zéolites.....	5
III. Propriétés des zéolites .....	7
III.1. L'échange cationique.....	7
III.2. L'adsorption.....	7
III.3. La catalyse.....	7
IV. Applications.....	7
IV.1. Applications liées à l'environnement.....	8
IV.2. Applications liées à la catalyse.....	9
IV.3. Applications liées au domaine de l'agriculture.....	9
IV.4. Applications liées au domaine médical.....	9
IV.5. Applications liées au bâtiment.....	9
V. Différents types de zéolites.....	11
V.1. Zéolites type aluminosilicate.....	11
V.2. Zéolites de type aluminophosphate et dérivés.....	13
V.2.1. Nomenclature.....	14
V.2.2. Structure des $AlPO_4-n$ .....	14
V.2.2.1. Structure AEL.....	15
V.2.2.2. Structure ATO.....	16
V.2.2.3. Structure CHA.....	17
VI. Synthèse des matériaux microporeux aluminosilicates et aluminophosphates et leurs dérivés.....	17
➤ Préparation du gel.....	19
➤ Mûrissement.....	19
➤ Germination.....	19
➤ Nucléation et cristallisation.....	19
➤ Lavage et séchage.....	19
➤ Calcination.....	19

VII. Techniques d'analyse et de caractérisation.....	20
VII.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	20
VII.2. Microscopie électronique à balayage MEB.....	20
VII.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR).....	21
VII.4. Analyse par fluorescence X.....	21
VII.5. Analyse thermique .....	21
VII.6. Adsorption d'azote BET.....	22

## **Chapitre II: Partie expérimentale**

II.1.Introduction.....	24
II.2. Synthèses des aluminosilicates .....	25
II.2.1 Synthèse de faujasite NaX.....	25
II.2.2. Synthèse de faujasite NaY.....	28
II.3. Synthèse des aluminophosphates et leurs dérivés.....	30
II.3.1. Synthèse de l'aluminophosphate type $AlPO_4-11$ .....	30
II.3.2. Synthèse de silicoaluminophosphate type SAPO-31.....	30

## **Chapitre III : Analyse et caractérisation**

III.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	33
III.1.1. Analyse de la Faujasite NaX.....	33
III.1.2. Analyse de la faujasite NaY .....	36
III.1.3. Analyse de l'aluminophosphate de type $AlPO_4-11$ .....	39
III.1.4. Analyse du silicoaluminophosphate de type SAPO-31.....	42
III.2. Analyse par microscope électronique à balayage MEB.....	46
III.2.1. Faujasite NaX.....	46
III.2.2. Zéolite NaP1.....	47
III.2.3. Faujasite NaY.....	48
III.2.4. Aluminophosphate $AlPO_4-11$ .....	49
III.2.2. Silicoaluminophosphate SAPO-31.....	50
III.3. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier FTIR.....	51
III.3.1. Analyse des aluminosilicates.....	51
III.3.2. Analyse de l'aluminophosphate $AlPO_4-11$ et du silicoaluminophosphate SAPO-31...53	
III.4. Analyse thermique.....	55
III.5. Analyse granulométrique.....	57

---

III.6. Analyse de la surface spécifique adsorption d'azote des différents matériaux élaborés.....	59
---	----

#### **Chpaitre IV : Application des zéolites dans le traitement des effluents uranifères**

IV.1. Introduction .....	63
IV.2. Etude de la sorption de l'uranium sur les différents matériaux.....	63
IV.2.1. Procédure expérimentale.....	63
IV.2. 2. Essai de sorption de l'uranium sur les différents matériaux.....	64
IV.2.3. Etude du temps de contact .....	64
IV.2.4. Etude du pH .....	67
IV.2.5. Effet du rapport solide/liquide.....	71
Conclusion générale.....	75

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Le terme zéolite (ou zéolithe), trouvé pour la première fois dans la littérature scientifique au XVIII<sup>ème</sup> siècle, est dérivé des deux mots grecs zéo (bouillir) et lithos (pierre) [1]. La première zéolite, la stilbite, a été découverte en 1756 par le minéralogiste suédois Axel Fredrik Cronstedt. Il reconnaît alors les zéolites comme une nouvelle classe de matériaux poreux constitués d'aluminosilicates hydratés et de terres alcalines [2]. Compte tenu de leur porosité régulière Mc Bain les a nommées "tamis moléculaires"[3].

Ces matériaux sont formés naturellement dans les eaux alcalines et dans les sédiments. A l'échelle laboratoire, ils sont élaborés par cristallisation hydrothermale.

En raison de leurs propriétés d'adsorption, d'échange cationique et de leur pouvoir catalytique, les zéolites trouvent plusieurs champs d'application. Elles sont utilisées dans la protection de l'environnement comme décontaminants pour les traitements des déchets radioactifs (U, Cs, Sr) [4,5], la récupération des métaux lourds (Pb, Cu, Zn) [6-8], le traitement des eaux usées ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) [9], la purification et la séparation des gaz [10,11]. Elles sont également utilisées comme catalyseurs dans les procédés chimiques et pétrochimiques. Elles trouvent aussi des applications dans les domaines médical et biomédical.

Le présent travail, fruit d'une collaboration entre le Centre de Recherche Nucléaire de Draria (C.R.ND) et le laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles de l'E.N.P, consiste essentiellement à synthétiser par voie hydrothermale des matériaux zéolitiques et les tester dans le traitement des effluents uranifères. Il fait suite au travail de l'utilisation de bentonite dans le traitement des effluents uranifères [12]

Dans cette étude, nous nous proposons dans une première étape, d'élaborer par cristallisation hydrothermale un certain nombre de matériaux microporeux tels les faujasites X et Y, l'aluminophosphate  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  et le silicoaluminophosphate SAPO-31. L'influence de paramètres à savoir, la source des réactifs, le temps de cristallisation et le rapport Si/Al, a été étudiée.

Dans une deuxième étape, les produits de synthèse, ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes techniques d'analyse à savoir, diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse thermique (ATG/ATD) et autre granulométrie laser.

Dans une dernière étape, il a été procédé à des tests d'application des différents matériaux élaborés dans le traitement des effluents uranifères. Ainsi la sorption de l'uranium contenu dans une solution synthétique titrant 100 ppm en U, par les matériaux précédemment élaborés (NaX, NaP1, NaY,  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ , SAPO-31), a été réalisée. L'influence du temps de contact, du pH de la solution uranifère et du rapport solide/liquide sur le rendement de la sorption, a été également considérée.

# **Chapitre I**

## **Partie théorique**

## I. Introduction

La première synthèse hydrothermale a été réalisée en 1862 par De Sainte Claire Deville. L'étude systématique des propriétés des zéolites naturelles et la synthèse de la première zéolite synthétique (analogue de la mordénite), ont été commencées par R.M. Barrer et ses collaborateurs vers 1930 sous des températures et pressions élevées ( $T > 200^{\circ}\text{C}$ ,  $P > 100$  bars) [13].

L'utilisation de mélanges réactionnels du type  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 / \text{H}_2\text{O}$  sous des conditions bien déterminées (température, pression et temps de cristallisation), a permis l'obtention d'une grande variété de zéolites synthétiques [14]. L'introduction de molécules organiques (amines, ammoniums quaternaires,...) comme agents structurants fut une étape déterminante dans l'histoire de la préparation de ces matériaux. Cette nouvelle voie a permis d'obtenir des matériaux riches en silicium (augmentation du rapport Si / Al) et thermiquement plus stables que les zéolites naturelles.

Actuellement, toutes les zéolites naturelles (environ une cinquantaine) sont synthétisées et près de 135 architectures zéolitiques différentes sont répertoriées dans l'atlas des zéolites [15].

## II. Structure des zéolites

Du point de vue structurale, les zéolites appartiennent à la famille des tectosilicates [16], caractérisées par une charpente résultant de l'enchaînement tridimensionnel de tétraèdres "TO<sub>4</sub>" mettant en commun des atomes d'oxygène, "T" représente généralement les éléments silicium et aluminium. L'introduction d'aluminium (au degré d'oxydation + III) à la place d'un atome de silicium (+ IV) dans la charpente, induit un défaut de charge qui est compensé par des cations alcalins ou alcalino-terreux (Na, K, Li, Ca). Les zéolites se distinguent alors des autres tectosilicates, comme le feldspath, par la présence de canaux et cavités contenant les cations de composition échangeables ainsi que de l'eau.

Les zéolites sont ainsi des aluminosilicates hydratés de composition :



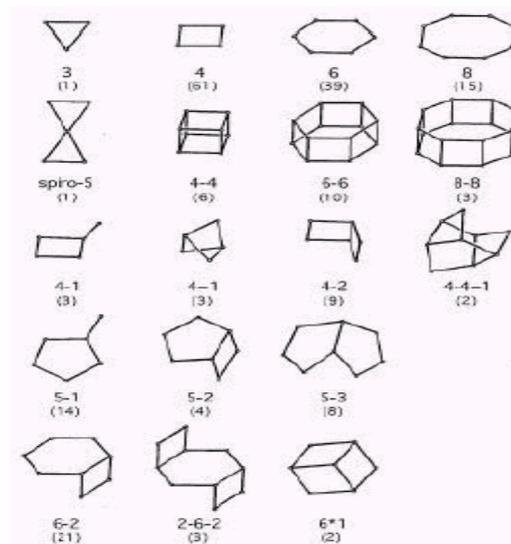
Où :

M: cation échangeable de valence n,

Z: nombre de molécules d'eau,

x+y: nombre total de tétraèdres dans la maille élémentaire.

Les chaînes de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  ou  $\text{AlO}_4^-$  forment des arrangements caractéristiques (des anneaux, des polyèdres), qui se retrouvent dans plusieurs types de zéolites. La structure est décrite comme un assemblage de briques élémentaires de construction topologique appelées SBUs (Secondary Building Units), l'unité primaire étant le tétraèdre  $\text{TO}_4$ . Cette classification, proposée par Meier [17], est composée des motifs donnés à la figure 1. Dans cette représentation, chaque segment symbolise une liaison T–O–T (T = Si, Al), l'atome d'oxygène étant au milieu du segment.



**Figure 1 : Enchaînement de tétraèdres et SBUs constituant la charpente zéolitique  
(symbole et nombre de structures contenant ce SBU)**

Grâce à leur structure poreuse les zéolites sont classées en trois catégories :

- zéolites à petits pores ayant un diamètre libre compris entre 3- 4.5 Å ;
- zéolites de taille de pore intermédiaire ayant un diamètre libre compris entre 4.5- 6 Å ;
- zéolites à larges pores dont le diamètre est compris entre 6 – 8 Å.

Pour désigner les structures zéolitiques, la commission de l'Association Internationale des Zéolites (IZA) a défini un code composé de trois lettres majuscules. Par exemple, FAU correspond à la structure faujasite à la quelle les zéolites bien connues X et Y appartiennent.

### **III. Propriétés des zéolites**

La composition chimique et la structure particulière des zéolites confèrent à ces matériaux plusieurs propriétés à savoir :

#### **III.1. L'échange cationique**

La propriété d'échange cationique des zéolites est due à la présence des cations de compensation (Na, K, Li, Ca...), qui peuvent être facilement échangés par d'autres cations de valences différentes présents dans les solutions aqueuses [18]. L'échange dépend de plusieurs facteurs à savoir : la nature du cation échangé, son diamètre et sa valence, la nature de la zéolite, la nature du milieu d'échange cationique, la concentration de la solution d'échange et la température d'échange.

#### **III.2. L'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface, elle fait intervenir des interactions dipolaires entre la zéolite et des molécules ayant une taille adéquate pour entrer dans les pores et rester dans les cavités. Cette sélectivité de forme et/ou de taille confère aux zéolites leur utilisation comme tamis moléculaires lors des processus de séparation [19].

L'adsorption par mécanisme de complexation de surface fait intervenir des liaisons chimiques entre les ions en solution et les sites de surface, groupements anioniques (OH<sup>-</sup>), se trouvant à la surface des matériaux [20].

#### **III.3. La catalyse**

Les zéolites ont la capacité d'agir comme catalyseurs grâce à leur sélectivité de forme et de dimensions ainsi que leurs acidités (Bronsted et Lewis) très prononcées [21].

### **IV. Applications**

Grâce à leurs propriétés d'adsorption, d'échange cationique et leur pouvoir catalytique, les matériaux zéolitiques trouvent plusieurs domaines d'application, à savoir :

- l'environnement;
- la catalyse ;
- la médecine ;
- l'agriculture ;
- le bâtiment.

## IV.1. Applications liées à l'environnement

Les zéolites sont des matériaux très utilisés dans la protection de l'environnement et leur utilisation ne cesse d'augmenter, cela est dû à leurs capacités d'échange cationique élevées ainsi qu'à leurs propriétés d'adsorption (sélectivité dimensionnelle, hydrophobicité et capacité d'adsorption).

Les zéolites sont utilisées dans :

- le traitement des eaux, à titre d'exemple, la zéolite A et la faujasite X sont utilisées dans l'adoucissement de l'eau (fixation de calcium et de magnésium) [9], les zéolites naturelles telles la mordenite, la clinoptilolite, l'erionite et la chabazite, dans le traitement des eaux résiduaires [22]. D'autres zéolites à base de métaux (Fe-clinoptilolite, Fe-NaY..), sont appliquées pour l'élimination de cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) [6-8].

- l'adsorption, la purification et la séparation des gaz, à titre d'exemple, les faujasites X et Y, sont utilisées dans l'adsorption du  $\text{CO}_2$  [23,24] ; la Linde, type A dans l'adsorption des CO, NO [25,26], les pentasilis métalliques (CuZSM-5, CoZSM-5, GaZSM-5), la faujasite Y et BaNaY pour la réduction des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) [27]. D'autre part, les membranes zéolitiques sont largement utilisées dans la purification de l'hydrogène (SAPO-34) [10] et la séparation des gaz (P/NaX et Pd-A) [11; 28].

- la décontamination, plusieurs travaux de recherche ont montré que les zéolites (zéolite A, clinoptilolite, faujasites, erionite), peuvent fixer l'ion uranyle et piéger des ions radioactifs ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^+$ ), d'où leur utilisation pour la décontamination et le traitement des effluents radioactifs [4,5].

En 1986 près de  $1.5 \cdot 10^6$  tonnes de zéolites ont été utilisées afin de fixer le  $^{137}\text{Cs}$  et le  $^{90}\text{Sr}$ , suite à l'accident de Tchernobyl. Lors de l'incident de Three miles Island,  $0.6 \cdot 10^6$  gallons de zéolites ont été utilisés pour traiter l'eau contaminée. De plus, après l'accident de l'atoll de Bikini, des sols contaminés par le  $^{137}\text{Cs}$  ont été traités par des zéolites riches en potassium [29].

Les avantages de l'utilisation des zéolites naturelles pour le traitement des eaux de rejets nucléaires, sont liées à leur résistance à la dégradation en présence de radiation et à leur faible solubilité, d'où leur application pour le stockage des radionucléides [30].

## **IV.2. Applications liées à la catalyse**

Vue leur acidité de Bronsted très prononcée, associée à leur sélectivité de forme et leur capacité de support de métaux de transition, les zéolites sont des catalyseurs multifonctionnels très utilisés dans les procédés chimiques et pétrochimiques (séparation d'hydrocarbures, craquage et reformage catalytique, raffinage du pétrole et du gaz naturel....) [31-34].

## **IV.3. Applications liées au domaine de l'agriculture**

Dans l'agriculture, les zéolites telles la clinoptilolite, sont employées comme engrais pour la fertilisation des sols, car elles fournissent une source de potassium. Elles servent également d'additifs pour l'alimentation de bétail (cochon, volaille) [35,36].

## **IV.4. Applications liées au domaine médical**

Les zéolites sont utilisées dans les domaines médical et biomédical, à titre d'exemple, la clinoptilolite riche en zirconium est employée dans la fabrication d'antibiotiques servant au traitement de problèmes d'acné [37]. De plus, les zéolites sont employées dans la préparation de produits accélérant la coagulation dans les cas de saignements graves (QuikClot) [38].

## **IV.5. Applications liées au bâtiment**

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques (résistance à la chaleur, stabilité chimique ...), les zéolites trouvent plusieurs champs d'application dans le domaine du bâtiment à savoir : additifs dans la technologie des ciments, interviennent dans la fabrication de porcelaines et de divers matériaux de construction (briques réfractaires, agrégats légers...) [40].

Dans le tableau suivant sont présentés les différents types de zéolites utilisées industriellement.

**Tableau 1:** Zéolites utilisées industriellement [21].

<b>Zéolites à larges pores</b>		
<b>Types</b>	<b>Formule et structure</b>	<b>Applications</b>
Beta	$[\text{Na}_2^+][\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}] \cdot$ BEA tétragonal, $a = 12.66 \text{ \AA}$ , $c=26.406\text{\AA}$	Catalyse (synthèse du cumène, acétylation de l'anisole)
Faujasite (X,Y)	$[\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}_2^+]_{20}(\text{H}_2\text{O})_{240} \text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}$ FAU cubic, $a = 24.74\text{\AA}$	X: séchage, purification, séparation (p-xylène) Y : Séparation, catalyse, hydrocraquage.
Linde Type L	$[\text{K}^+ \text{Na}^+ (\text{H}_2\text{O})_{21}][\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]$ , LTL hexagonal, $a=18.40 \text{ \AA}$ , $c=7.52\text{\AA}$	Catalyse (aromatization)
Mordénite	$[\text{Na}_8^+(\text{H}_2\text{O})_{24}[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$ MOR orthorombic, $a=18.1\text{\AA}$ , $b=20.5\text{\AA}$	Catalyse (isomérisation, $\text{C}_5\text{-C}_6$ alcanes, $\text{C}_8$ aromatiques)
<b>Zéolites de taille de pores intermédiaire</b>		
AEL (SAPO-11)	$[\text{Al}_2\text{OP}_{20}\text{O}_{80}]$ , AEL orthorombic, $a = 19.156\text{\AA}$ , $c=8.370\text{\AA}$	Catalyse ( isodewaxing)
Ferrierite	$[\text{Mg}^{2+}_2\text{Na}_2^+(\text{H}_2\text{O})_{48} \text{Al}_6\text{Si}_{36}\text{O}_{72}]$ , FER orthorombic, $a=19.156\text{\AA}$ , $B=14.127\text{\AA}$ , $c=7.489\text{\AA}$	Catalyse ( $\text{C}_4$ isomérisation)
MFI (ZSM-5)	$[\text{Na}_n^+(\text{H}_2\text{O})_{16} \text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$ , $n<27$ , MFI orthorombic, $a=20.07\text{\AA}$ , $b=19.92\text{\AA}$ , $c=15.42\text{\AA}$	Catalyse (FCC, aromatique..)
<b>Zéolites à petits pores</b>		
Chabazite (SAPO-34)	$[\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{40} \text{Al}_{24}\text{Si}_{12}\text{O}_{72}]$ , CHA rhombohedral, $a= 9.42\text{\AA}$ , $\alpha=94.47^\circ$	Catalyse (MTO)
Linde Type A	$[\text{Na}_{12}^+(\text{H}_2\text{O})\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$ , LTA cubic, $a=34.61\text{\AA}$	Détergent, séparation (n-isoalcanes), dessiccation

## V. Différents types de zéolites

Parmi les différents types de zéolites, on distingue :

- zéolite type aluminosilicate,
- zéolite type aluminophosphate et dérivés.

### V.1. Zéolites type aluminosilicate

La formule chimique générale des aluminosilicates est donnée par :



M: Cation échangeable de valence n,

m: nombre de molécules d'eau,

x, y: fractions molaires.

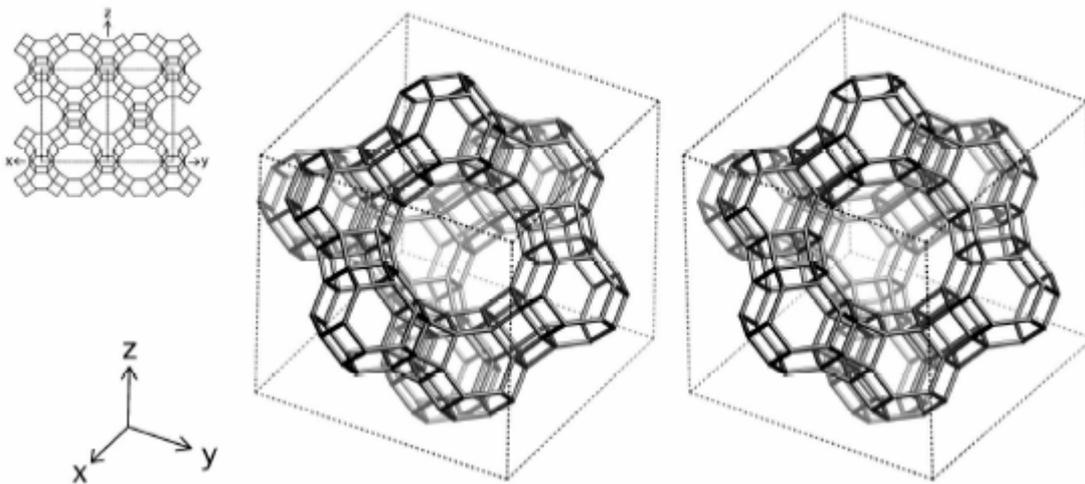
Les aluminosilicates sont classées selon le rapport molaire Si/Al comme suit [41] :

- zéolites à faible rapport Si/Al (1 à 1.5) telles la faujasite X et la zéolite A ;
- zéolites à moyen rapport Si/Al (2 à 5) telles la faujasite Y et la mordénite ;
- zéolites riches en silicium avec un rapport Si/Al (10 à 100) telle la ZSM-5.

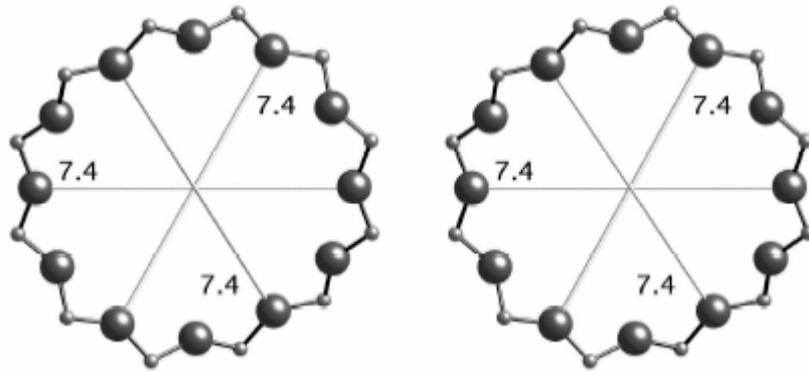
A titre d'exemple, la faujasite est caractérisée par une charpente résultant de l'enchaînement tridimensionnel de groupes tétraédriques  $SiO_4$  et  $AlO_4^-$ , chaque oxygène étant commun à deux tétraèdres liés, formant ainsi des cubo-octaèdres [42]. Ces derniers dits "cage bêta" ou "cage sodalite" sont reliés par des prismes hexagonaux. Cet arrangement forme de grandes cavités à 26 faces dites "cages alpha ou "supercages" dont le diamètre est de 13 Å, connectées par des anneaux à douze cotés formant de larges pores de dimension d'environ 7,4 Å [43] (figure 2).

La maille élémentaire du réseau est de symétrie cubique, de constante cristallographique  $a = 24,79 \text{Å}$  [15], elle contient 192 tétrades constituant 16 prismes hexagonaux, 8 cages sodalites et 8 supercages.

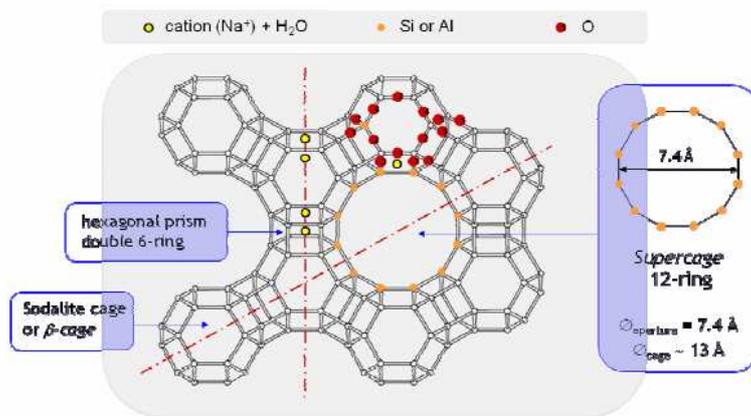
La différence entre les types X et Y réside dans la valeur du rapport Si/Al. Ce rapport est de 1 à 1,5 pour les zéolites de type X, et de 1,5 à 3 pour le type Y. Ce rapport influence directement la position et le nombre des cations compensateurs, ce dernier peut varier de 6 à 12 selon le type de cristal. La zéolite Y a une fraction vide de volume de 0,48, avec un rapport de Si/Al de 2,43. Elle se décompose thermiquement à 793°C [43].



a) Vue de la charpente selon [111], [15]



b) Vue de la cavité selon [111], [15]



c) Structure de la faujasite X, [44]

Figure 2 : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités de la structure faujasite

## V.2. Zéolites de type aluminophosphate et dérivés

En 1982, les chercheurs d'Union Carbide Corporation (UCC) ont publié les résultats obtenus sur une nouvelle classe de matériaux cristallins microporeux sans silicium [45]. Ces nouveaux tamis moléculaires basés sur l'enchaînement de tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$  et  $\text{PO}_4^+$ , ont des structures et des propriétés très similaires aux zéolites.

Les aluminophosphates sont caractérisés par la présence de tétraèdres de  $\text{PO}_4^+$  dans leur structure qui, associés aux tétraèdres d' $\text{AlO}_4^-$ , créent une flexibilité plus importante de la charpente. Plusieurs modèles d'assemblage lors de la synthèse, ont été développés sur la base d'observations expérimentales afin de rationaliser la formation de plusieurs structures d' $\text{AlPO}_4\text{-n}$  [46].

L'incorporation d'un certain nombre d'éléments dans ce type de charpente (fig.3), a permis la découverte de nouvelles familles de tamis moléculaires :

- SAPO : silicoaluminophosphate, en 1984 par Lok et al [47];
- MeAPO : Métalloaluminophosphate, en 1985 par Messina et al ainsi que Wilson et al [48,49].

La formule chimique générale des aluminophosphates et dérivés est donnée par:



Avec:

R: structurant,

x, y, z, w, f, r, h: coefficients stœchiométriques.

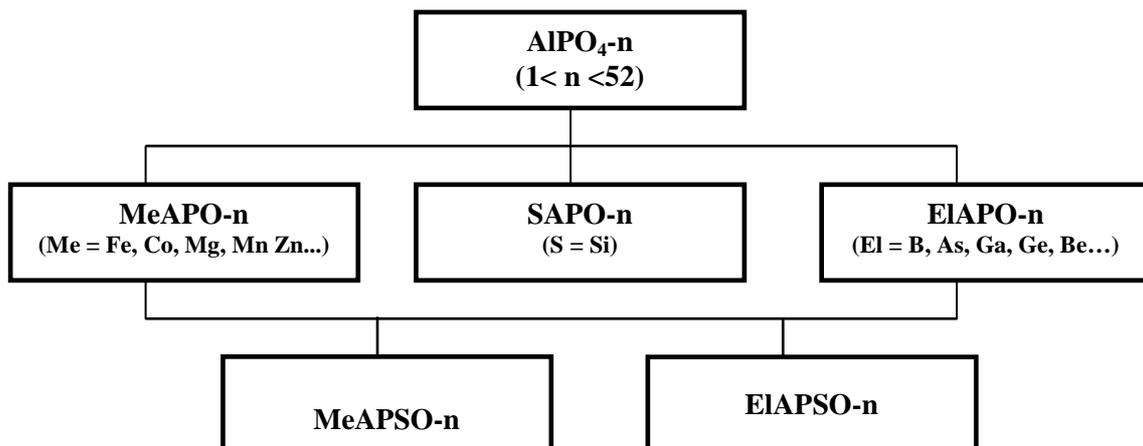


Figure 3 : Familles des  $\text{AlPO}_4\text{-n}$  et dérivés [50].

### V.2.1. Nomenclature

Les chercheurs de l'UCC désignent les aluminophosphates par le préfixe  $\text{AlPO}_4$ , qui renseigne sur la composition de la phase. L'incorporation d'éléments dans la charpente  $\text{AlPO}_4$  donne naissance à de nouvelles familles de tamis moléculaires d'où des sigles appropriés ont été introduits pour chacune d'elles (SAPO, MeAPO, MeAPSO, ElAPO, ElAPSO).

Le nombre après le préfixe  $\text{AlPO}_4$ -n, indique le type structural du tamis moléculaire quelle que soit la composition :  $\text{AlPO}_4$ -5, SAPO-5, CoAPO-5 (ils ont la même structure fondamentale mais diffèrent dans leurs compositions) [49].

### V.2.2. Structure des $\text{AlPO}_4$ -n

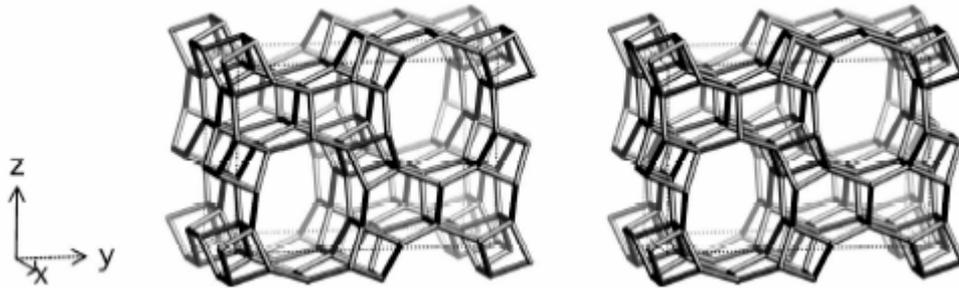
Les  $\text{AlPO}_4$ -n sont représentés par un grand nombre de nouvelles structures. Certaines  $\text{AlPO}_4$ -n ont une topologie des charpentes similaires à celles des zéolites, à savoir: chabazite (34, 44, 47), érionite (17), gismondite (43), levynite (35), faujasite (37) et sodalite (20) [51]. Les différentes structures sont représentées dans le tableau 2.

**Tableau 2:** Différentes structures des  $\text{AlPO}_4$ -n [51].

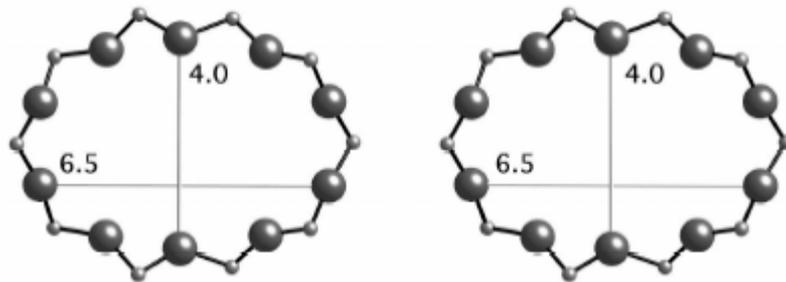
Type	Type de structure	Dimension des pores (Å°)	Type	Type de Structure	Dimension des pores (Å°)
Larges pores			Petits pores (suite)		
5	nouvelle	8	33	nouvelle	4
36	nouvelle	8	34	chabazite	4,3
37	faujasite	8	35	levynite	4,3
40	nouvelle	7	39	nouvelle	4
46	nouvelle	7	42	linde type A	4,3
			43	gismondite	4,3
			44	apparentée à la chabazite	4,3
Pores intermédiaires			47	apparentée à la chabazite	4,3
11	nouvelle	6			
31	nouvelle	6,5			
41	nouvelle	6			
Petits pores			Très petits pores		
14	nouvelle	4	16	nouvelle	3
17	erionite	4,3	20	sodalite	3
18	nouvelle	4,3	25	nouvelle	3
26	nouvelle	4,3	28	nouvelle	3

### V.2.2.1. Structure AEL

La structure AEL est orthorhombique, de constantes cristallographiques  $a = 8.3\text{\AA}$ ,  $b = 18.7\text{\AA}$ ,  $c = 13.4\text{\AA}$  [15]. La charpente est constituée par des anneaux à 10 tétraèdres formant des cavités de  $4 \times 6,5\text{\AA}$  (figure 4). Ce type de structure se retrouve dans l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$  et ses dérivés tels que  $\text{SAPO-11}$ ,  $\text{MeAPO-11}$ .



Vue de la charpente selon  $[100]$

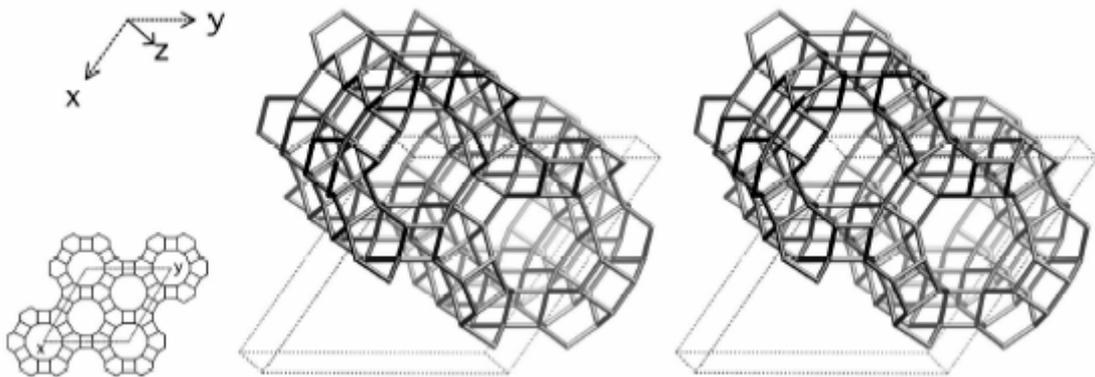


Vue de la cavité selon  $[001]$

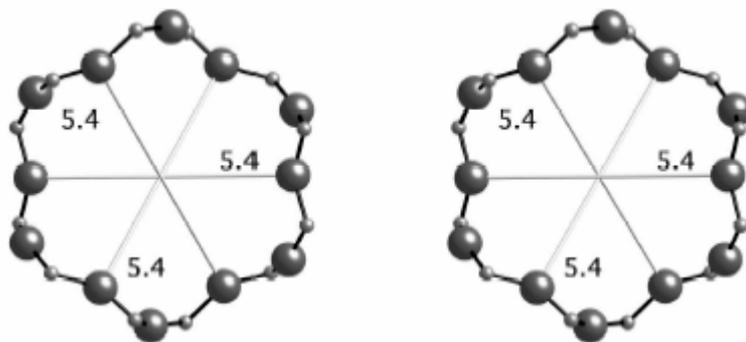
**Figure 4 : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités de la structure AEL [15]**

### V.2.2.2. Structure ATO

La structure ATO s'inscrit dans le système rhomboédrique de symétrie hexagonale, de groupe espace R3m, de constantes cristallographiques  $a = 20,8\text{\AA}$  et  $c = 5,0\text{\AA}$  contenant 36 tétraèdres [15]. La charpente des ATO est constituée par des anneaux à 4 ou 6 membres liés entre eux, formant des cavités de  $5,4\text{\AA}$  (figure 5). Ce type de structure se retrouve dans l' $\text{AlPO}_4\text{-31}$ , SAPO-31.



Vue de la charpente selon [001]

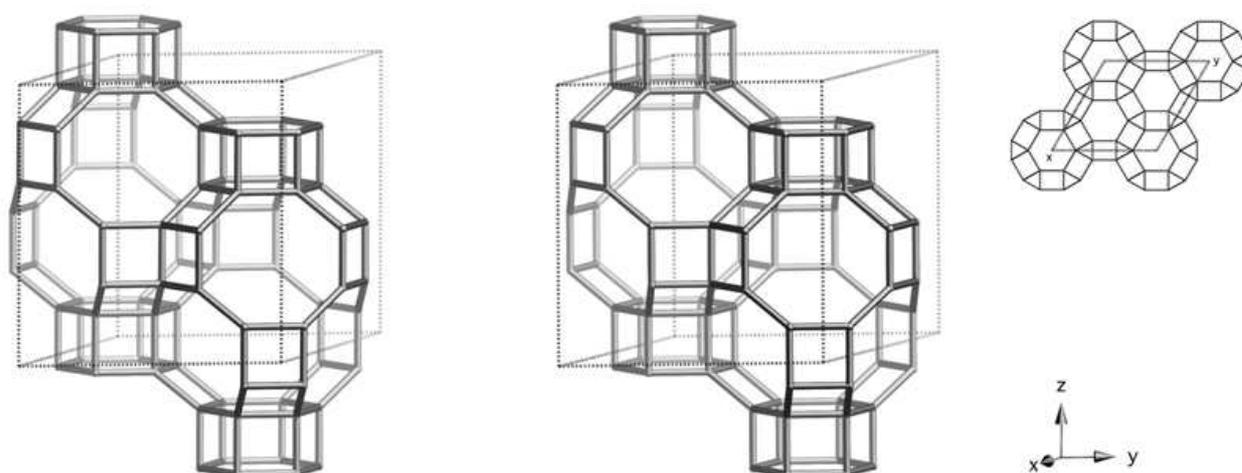


Vue de la cavité selon [001]

**Figure 5 : Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités de la structure ATO [15]**

### V.2.2.3. Structure CHA

La structure CHA est trigonale avec  $a = 13.7 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.8 \text{ \AA}$  comme constantes cristallographiques, elle est formée par un cubo-octaèdre et deux prismes hexagonaux. Ces derniers sont arrangés dans des plans parallèles, perpendiculaires aux axes hexagonaux, formant ainsi un dodécagone cylindrique. C'est une structure commune aux zéolites types (chabazite, ériionite, levynite) et aux aluminophosphates types (AlPO-34, SAPO-34, MeAPO-44, MeAPO-47, etc....).



**Figure 6: Vue stéréographique suivant [001] de la structure CHA [15]**

## VI. Synthèse des matériaux microporeux aluminosilicates et aluminophosphates et leurs dérivés

Les aluminosilicates et aluminophosphates sont synthétisés par cristallisation hydrothermale, sous pression autogène pendant des durées variables, comprises entre quelques heures à quelques jours, à partir de gels réactifs contenant des sources :

- d'aluminium, de silicium, de sodium et de l'eau, pour les aluminosilicates à des températures comprise entre 90 et 150°C ;
- d'aluminium, de phosphore, de silicium, de métaux si nécessaires, d'agents organiques comme structurants (template) et de l'eau, à des températures comprises entre 120 et 200°C pour les aluminophosphates.

De nombreux facteurs peuvent influencer sur la structure des aluminosilicates et aluminophosphates à savoir [45, 52] :

- la source d'aluminium (pseudo-bœhmite ou isopropoxyde d'aluminium) ;
- la source de sodium (en général NaOH) ;
- la source de silicium ( ludox ou aerosil ) ;
- la source de phosphore (en général l'acide phosphorique) ;
- le pH ;
- la température de cristallisation ;
- la présence d'agent structurant.

Les différents templates pour la formation des structures de base d'aluminophosphates  $AlPO_4-n$  sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau 3 :** Les différents templates pour la formation des structures aluminophosphates  $AlPO_4-n$  [53].

Structure	Template	IZA code
5	Tripropylamine ( $Pr_3N$ )	AFI
11	di-n-propylamine ( $Pr_2NH$ )	AEL
14	isopropylamine	
16	Quinuclidine	AST
17	Quinuclidine	ERI
18	Tetraethylammonium hydroxide (TEAOH)	
20	Tetramethylammonium hydroxide (TMAOH)	SOD
31	$nPr_2NH$	ATO
33	TMAOH	ATT
34	TEAOH	CHA
35	Quinuclidine	LEV
36	$Pr_3N$	
37	Tetrapropylammonium hydroxide et TMAOH	FAU
39	$nPr_2NH$	QTN
41	$nPr_2NH$	AFR
46	$nPr_2NH$	AFS
52	$Pr_3N$ et TEAOH	AFT

Le principe de synthèse comprend les étapes suivantes :

➤ **Préparation du gel**

Selon la composition du gel, les conditions de préparation du mélange réactionnel influent sur le résultat de la synthèse. Pour cela il faut tenir compte lors de la préparation de :

- l'état physique des réactifs ;
- l'ordre de l'ajout des réactifs ;
- l'homogénéisation du mélange.

➤ **Mûrissement**

Dans certains cas il est nécessaire de laisser mûrir le mélange réactionnel avant de le porter à la température de cristallisation. Il consiste à laisser reposer le gel pendant un certain temps à température ambiante afin de permettre une réorganisation chimique et structurale qui touche à la fois la partie solide et liquide du gel.

➤ **Germination**

C'est la précipitation des agrégats de forme cristalline, elle dépend de plusieurs paramètres à savoir:

- le mode de préparation du mélange ;
- l'éventuel mûrissement ;
- l'agitation ;
- la température de cristallisation.

➤ **Nucléation et cristallisation**

Dans cette étape, se forment les premiers anneaux de tétraèdres, puis progressivement la structure cristalline se développe dans les trois directions durant le temps de cristallisation nécessaire pour chaque matériau.

➤ **Lavage et séchage**

A la fin de la réaction, les cristaux obtenus sont filtrés, lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis séchés avant d'être soumis aux différentes analyses et caractérisations.

➤ **Calcination**

La calcination intervient en fin de chaîne de traitement, elle permet d'obtenir les composés poreux après départ de l'agent structurant, des molécules d'eau et des atomes de fluor,

éventuellement incorporés à la charpente. Cette dernière opération est nécessaire pour certaines caractérisations.

## VII. Techniques d'analyse et de caractérisation

La complexité de structure et de composition des matériaux microporeux aluminosilicates et aluminophosphates et leurs dérivés, nécessite l'utilisation d'un grand nombre de techniques de caractérisation complémentaires permettant la détermination de leurs propriétés physico-chimiques.

### VII.1. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Elle ne s'applique qu'à des milieux présentant les caractéristiques de l'état cristallin [54], c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes des produits cristallisés.

Le principe de la méthode consiste à mesurer les angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et à celles du rayonnement incident par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = k\lambda \quad (4)$$

Où :

$\lambda$  : longueur d'onde de la source de rayons X ;

k : l'ordre de la diffraction ;

$\theta$ : angle de diffraction;

$d_{hkl}$ : distance inter-réticulaire entre les plans (hkl).

Comme  $\lambda$  ne varie pas au cours de la mesure, il suffit de faire varier l'angle  $\theta$  pour repérer les distances inter-réticulaires.

### VII.2. Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage permet d'explorer la surface du solide par balayage de trame à l'aide d'un faisceau d'électrons magnétiques. Il est basé sur le balayage de la surface dans le plan xy à l'aide d'une pointe très fine qui se déplace dans la direction z en suivant les

variations de la topographie. Le mouvement mesuré est traduit en image topographique de la surface par ordinateur. On obtient souvent une image à l'échelle atomique.

### **VII.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)**

La spectroscopie infrarouge est une technique très performante pour les analyses quantitative et qualitative.

Généralement cette méthode permet de déterminer l'absorption due à des transitions entre les niveaux de vibrations, qui génèrent des bandes d'absorptions caractéristiques de certaines liaisons atomiques présentes dans les zéolites [9] telles que: OH, Si-O, Si-Al, P-OH...etc.

### **VII.4. Analyse par fluorescence X**

La spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueurs d'ondes (WD-XRF) est une technique d'analyse multi-élémentaire non destructive. Cette méthode permet de déterminer avec précision la composition chimique élémentaire d'un échantillon solide, en éléments majeurs et en éléments traces jusqu'au niveau du  $\mu\text{g/g}$ . Son domaine d'investigation, s'étend du Bore (N=5) à l'Uranium (N=92). Elle a pour avantages une préparation simple des échantillons, la rapidité des analyses et une bonne reproductibilité des résultats.

Lorsque la matière est bombardée par un flux de photons X d'énergie suffisante, elle émet des rayons de même nature, caractéristiques des éléments qui la constituent. C'est le phénomène de fluorescence X. La séparation des raies d'émission après collimation, est réalisée par diffraction sélective sur un cristal analyseur (application de la loi de Bragg). Le nombre de photons émis est mesuré par un compteur proportionnel. Les intensités corrigées des effets inter-éléments sont corrélées linéairement avec les concentrations certifiées des matériaux de référence.

### **VII.5. Analyse thermique**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lors d'un cycle thermique [55], le graphe de la masse absolue ou relative en fonction du temps est appelé "thermogramme" ou "courbe de décomposition thermique".

L'analyse thermique différentielle (ATD) rend des services dans l'étude des comportements des minéraux vis-à-vis de la chaleur. Elle est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques ou chimiques lors d'un cycle thermique [55]. Ces analyses sont relatives. Les valeurs obtenues sont issues de l'évolution des paramètres de l'échantillon comparativement à celle d'une référence étalon inerte illustrée dans un "thermogramme différentiel".

## VII.6. Adsorption d'azote, BET

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide « dite équation BET » permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche ( $V_m$ ). Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation BET valable dans un domaine de valeurs de  $P/P_0$  allant de 0.02 à 0.35 [56] :

$$P/V_{ads}(P_0-P) = 1/V_m C + C-1/V_m C * P/P_0 \quad (5)$$

Où  $V_{ads}$  : volume adsorbé ;

$V_m$  : volume de la monocouche ;

$P_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbât à la température de l'expérience ;

$C$  : constante caractéristique du couple adsorbat-adsorbant.

$V_m$  et  $C$  sont déterminés par le tracé de  $P/V_{ads}(P_0-P)$  en fonction de  $P/P_0$ , la courbe obtenue est une droite de pente  $c-1/V_m C$  et d'ordonnée à l'origine  $C-1/V_m C$ .

La surface spécifique ( $S_{BET}$ ) est calculée à partir de  $V_m$  par l'équation suivante :

$$S_{BET} = V_m \cdot n_a \cdot a_m / m \cdot V \quad (6)$$

Où  $n_a$  : constante d'Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$ ) ;

$a_m$  : l'aire de la section transversale occupée par la molécule d'azote ( $16,2 \text{ \AA}^2$  à 77 K) ;

$V$  : volume molaire du gaz ( $22414 \text{ cm}^3$ ).

# Chapitre II

## **Partie expérimentale : Elaboration des matériaux visés**

## II.1. Introduction

La synthèse des matériaux solides microporeux, objets de notre étude, est réalisée dans des conditions hydrothermales sous pression autogène. La préparation du gel de départ s'effectue sous agitation dans des réacteurs en polyéthylène, qui résistent aux différents acides, et hermétiquement fermés afin de maintenir la composition chimique initiale.

Le mélange réactionnel est ensuite transvasé dans des autoclaves (fig.7) en acier inoxydable chemisés de polytétrafluoroéthylène (PTFE) (fig.8). La synthèse se fait à des températures et des temps de cristallisation déterminés. Les poudres obtenues sont lavées jusqu'à pH neutre, puis filtrées ou séparées par centrifugation; elles sont alors séchées à 80°C pendant 24 heures. Les matériaux ainsi obtenus sont caractérisés par diverses techniques d'analyse.



**Figure 7: Autoclave en acier inoxydable**



**Figure 8: Chemise en PTFE**

## II.2. Synthèses des aluminosilicates

### II.2.1 Synthèse de faujasite NaX

La zéolite NaX est synthétisée par voie hydrothermale selon les deux compositions suivantes :

**1<sup>ère</sup> composition** : procédure décrite par la figure 9.



**2<sup>ème</sup> composition** : procédure décrite par la figure 10.



Trois synthèses ont été menées avec différentes sources d'aluminium, de silicium et temps cristallisation; la température ainsi que la fraction engagée sont fixées. Les conditions opératoires pour les trois synthèses sont présentées ci-dessous.

- **Conditions opératoires**

Echantillons	Composition molaire				Source d'aluminium	Source de silicium	Temps de cristallisation (h)
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O			
E <sub>1</sub>	4,54	3,44	1	180	Lamelles	Silicate de sodium	6
E <sub>2</sub>	4,54	3,44	1	180	Catapal B	Ludox	6
E <sub>3</sub>	4,8	3,8	1	224	Catapal B	Aerosil	24

- Température de cristallisation : 100°C;
- Fraction engagée: 0.01 ;
- Mûrissement de 24h sans agitation.

**Tableau 4** : Réactifs et quantités utilisés

		Source de Soude	Source d'aluminium	Source de silicium	H <sub>2</sub> O
1 <sup>ère</sup> Composition	Réactifs	NaOH à 98%, Prolabo	Lamelles à 100% en Al, Merck	Silicate de sodium à 30% SiO <sub>2</sub> , 12% Na <sub>2</sub> O, 58% H <sub>2</sub> O, BDH	Eau distillée
			Catapal B 69% en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Vista	Ludox 40% en SiO <sub>2</sub>	
	Quantité en (g)	E <sub>1</sub> : 2,88 E <sub>2</sub> : 3,7	E <sub>1</sub> : 0,54 E <sub>2</sub> : 1,48	E <sub>1</sub> : 6,88 E <sub>2</sub> : 5,16	E <sub>1</sub> : 31,8 E <sub>2</sub> : 31,47
2 <sup>ème</sup> Composition	Réactifs	NaOH à 98%, Prolabo	Catapal B 69% en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Vista	Aerosil 200 à 100% en SiO <sub>2</sub> , Degussa	Eau distillée
	Quantité en (g)	E <sub>3</sub> : 3,93	E <sub>3</sub> : 1,48	E <sub>3</sub> : 2,28	E <sub>3</sub> : 40

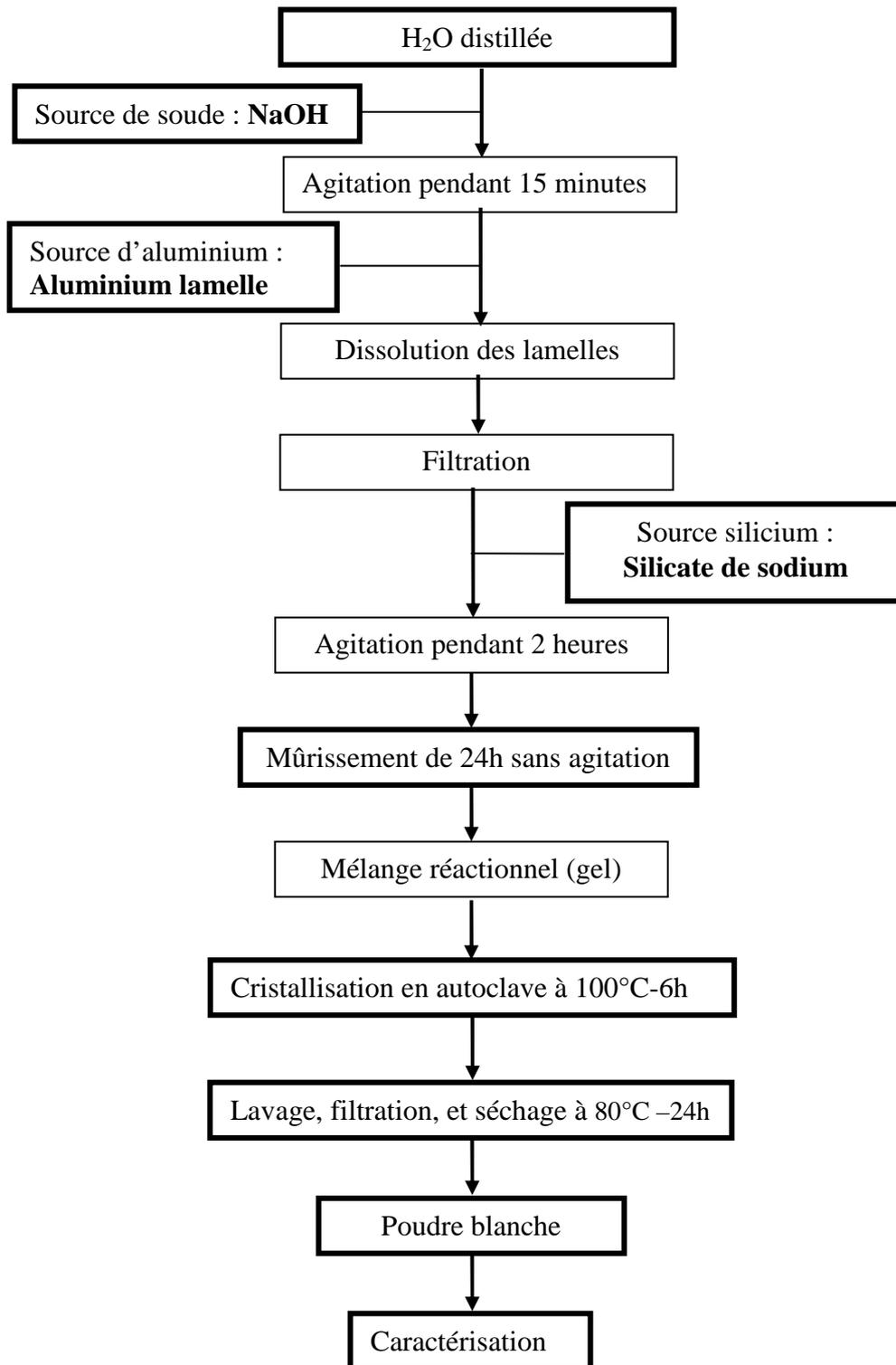


Figure 9: Procédure de préparation du gel réactionnel de faujasite NaX selon la 1<sup>ère</sup> composition

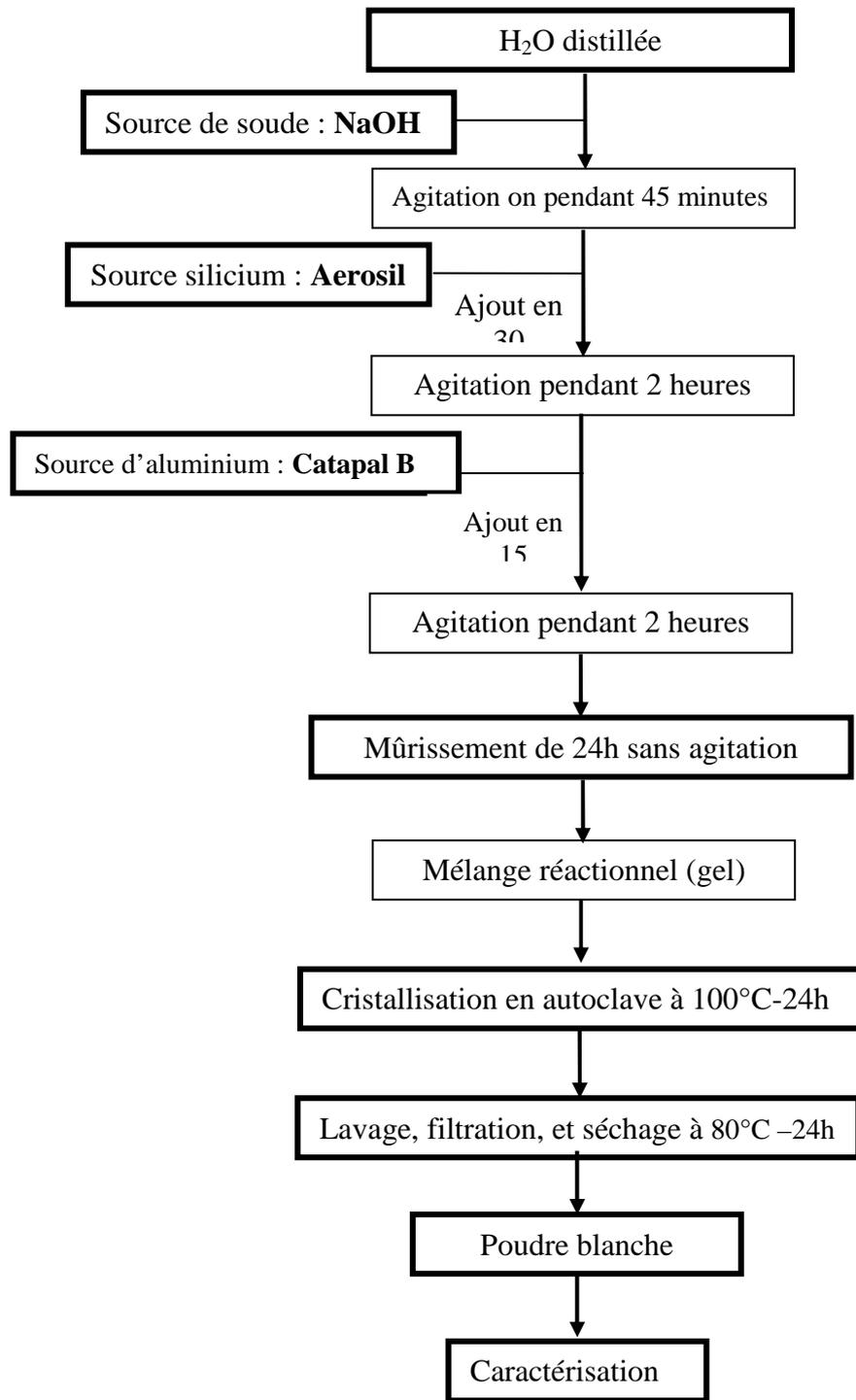


Figure 10: Procédure de préparation du gel réactionnel de faujasite NaX selon la 2<sup>ème</sup> composition

## II.2.2. Synthèse de faujasite NaY

La zéolite NaY est synthétisée selon les compositions du gel de départ suivantes :

**1<sup>ère</sup> composition** : réalisée selon la procédure décrite dans la figure 9.



**2<sup>ème</sup> composition** : procédure représentée dans la figure 11.



Selon les compositions ci-dessus, plusieurs synthèses ont été menées avec différentes sources d'aluminium et de silicium, le temps, la température de cristallisation et la fraction engagée sont fixés. Les conditions de synthèse sont les suivantes :

- **Conditions opératoires**

Echantillons	Composition molaire				Source d'aluminium	Source de silicium	Mûrissement
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O			
E <sub>4</sub>	5	10	1	200	Lamelles	Aerosil	Sans agitation
E <sub>5</sub>	5	10	1	200	Lamelles	Ludox	Avec agitation
E <sub>6</sub>	4	10	1	160	Catapal B	Aerosil	Avec agitation
E <sub>7</sub>	4	10	1	160	Catapal B	Ludox	Avec agitation

- Température de cristallisation : 100°C;
- Temps de cristallisation : 48h ;
- Fraction engagée: 0.0075 ;
- Mûrissement de 24h.

**Tableau 5** : Réactifs et quantités utilisés

		Source de soude	Source d'aluminium	Source de silicium	H <sub>2</sub> O
1 <sup>ère</sup> Composition	Réactifs	NaOH à 98%, Prolabo	Lamelles à 100% en Al, Merck	E <sub>4</sub> : Aerosil 200 à 100% en SiO <sub>2</sub> , Degussa	Eau distillée
				E <sub>5</sub> : Ludox 40% en SiO <sub>2</sub>	
	Quantité en (g)	3,03	0,41	E <sub>4</sub> : 4,54 E <sub>5</sub> : 11,25	E <sub>4</sub> : 27,44 E <sub>5</sub> : 26,54
2 <sup>ème</sup> Composition	Réactifs	NaOH à 98%, Prolabo	Catapal B 69% en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Vista	E <sub>6</sub> : Aerosil 200 à 100% en SiO <sub>2</sub> , Degussa	Eau distillée
				E <sub>7</sub> : Ludox 40% en SiO <sub>2</sub>	
	Quantité en (g)	2,45	1,11	E <sub>6</sub> : 4,51 E <sub>7</sub> : 10,27	E <sub>6</sub> : 21,41 E <sub>7</sub> : 20,9

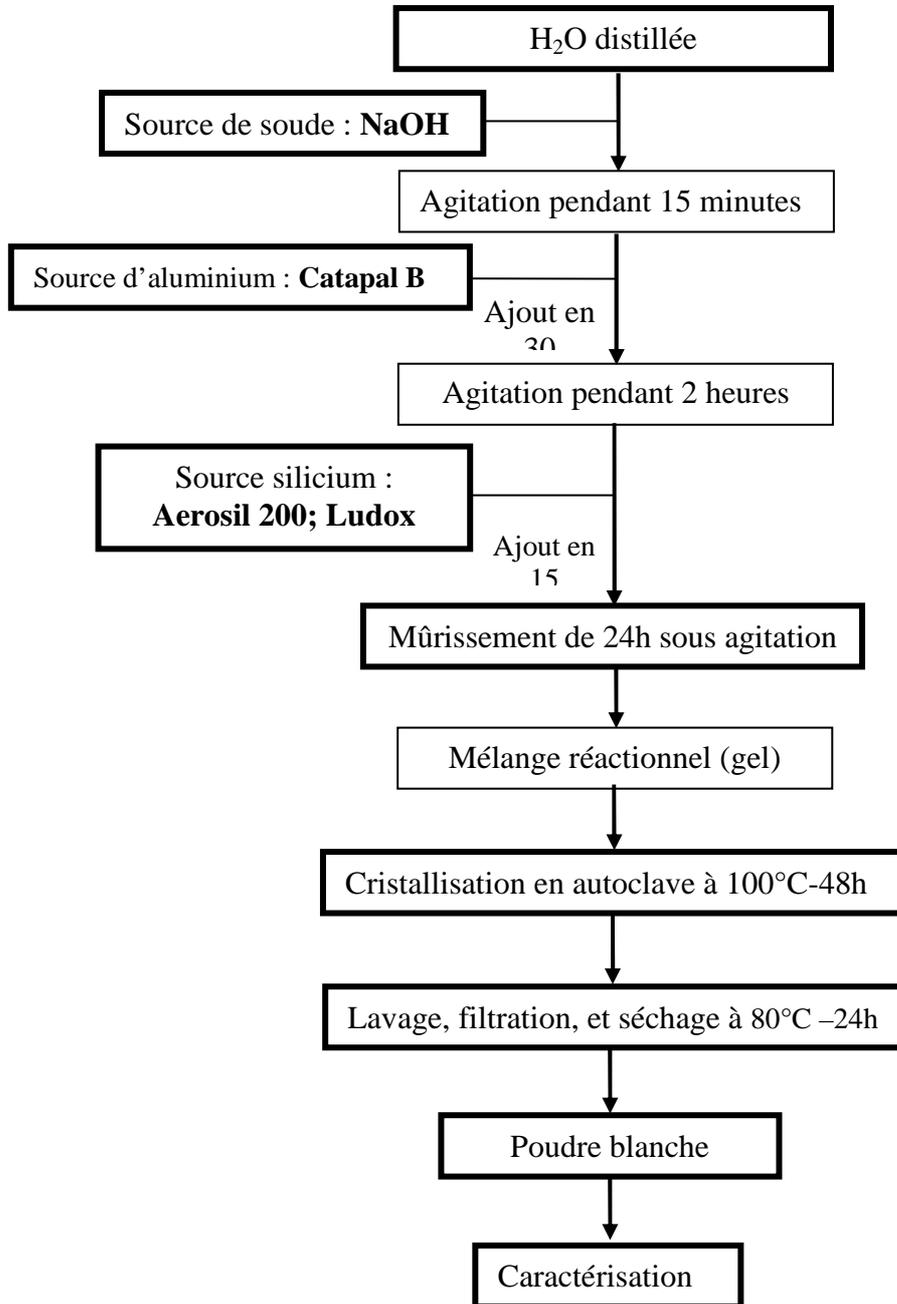


Figure 11: Procédure de préparation du gel réactionnel de la NaY selon la 2<sup>ème</sup> composition

## II.3. Synthèse des aluminophosphates et leurs dérivés

### II.3.1. Synthèse de l'aluminophosphate type $\text{AlPO}_4\text{-11}$

L' $\text{AlPO}_4\text{-11}$  est élaboré par cristallisation hydrothermale d'un gel de stœchiométrie de départ :



Trois essais ont été menés en faisant varier le temps de cristallisation (24, 48 et 72 heures), la composition du gel, la température de cristallisation et la fraction engagée étant fixées.

La procédure de préparation du gel est présentée dans la figure 12.

- **Conditions opératoires**

- Temps de cristallisation : 24, 48, 72 heures;
- Température de cristallisation : 200°C;
- Fraction engagée : 0.05.

- **Réactifs et quantité utilisés**

Source d'aluminium: Catapal B (69% en $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Vista)	8,87g
Source de phosphore: $\text{H}_3\text{PO}_4$ (85%, Panreac)	11,86g
Agent structurant: Dipropylamine ( $\geq 99\%$ Fluka)	8,60g
Source de fluore: HF (48% BDH)	2,08g
Eau distillée	50,90g

### II.3.2. Synthèse de silicoaluminophosphate type SAPO-31

La composition du gel de départ est la suivante:



Trois synthèses ont été menées selon la composition ci-dessus dans les mêmes conditions que celle de l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$ , et une quatrième sans HF avec un temps de cristallisation de 24heures à une température de 200°C et une fraction engagée de 0.05. La procédure de synthèse est décrite par la figure 12.

- **Réactifs et quantité utilisés**

Source d'aluminium: Catapal B (69% en $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Vista)	8,87g
Source de phosphore: $\text{H}_3\text{PO}_4$ (85%, Panreac)	11,86g
Source de silicium: Aerosil 200(100%, Degussa)	1,20g
Agent structurant: Dipropylamine ( $\geq 99\%$ Fluka)	8,60g
Source de fluore: HF (48% BDH)	2,08g
Eau distillée	50,90g

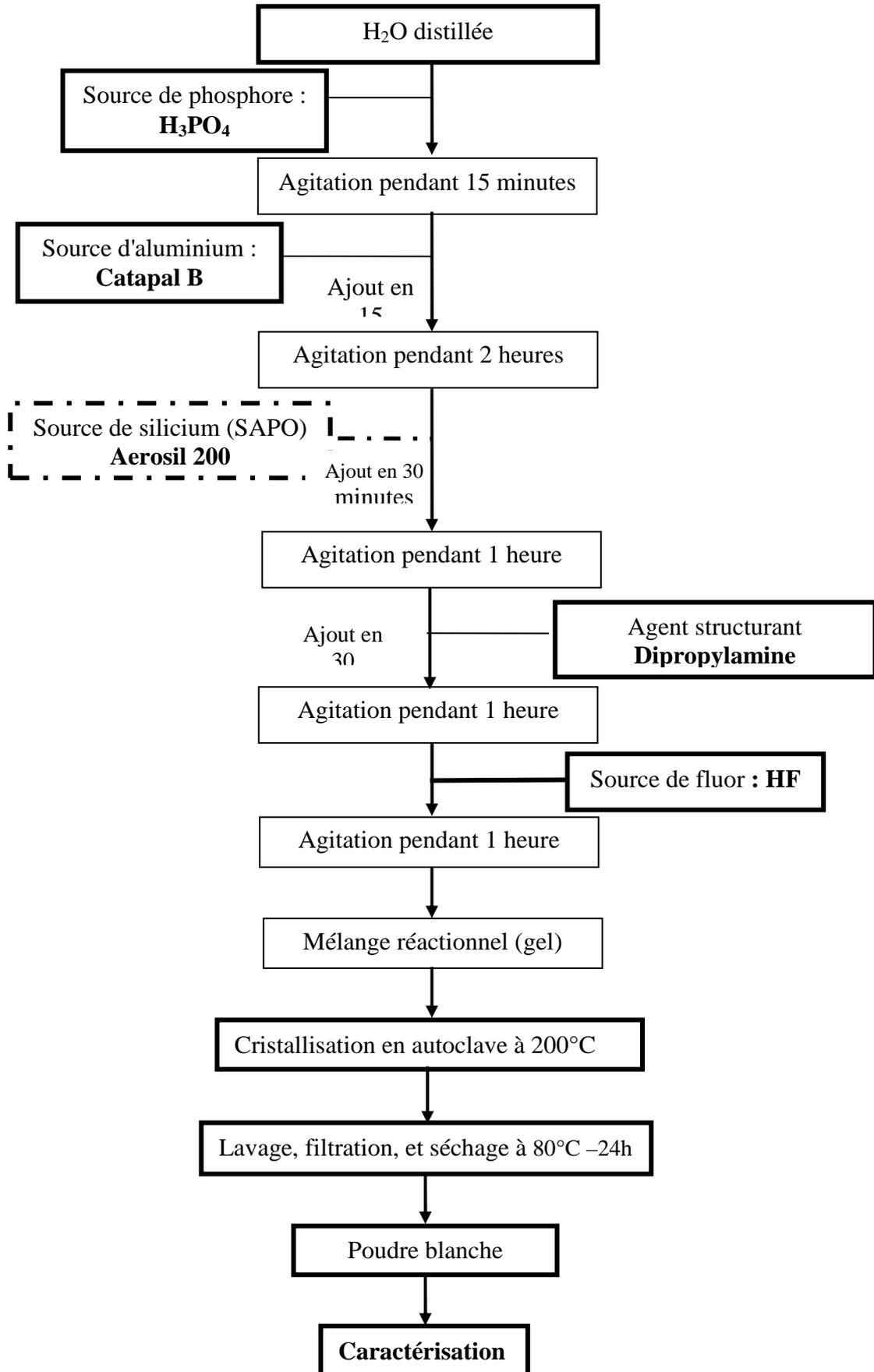


Figure 12: Procédure de préparation du gel réactionnel de l'AlPO<sub>4</sub>-11 et SAPO-31

# **Chapitre III**

## **Analyse et caractérisation**

Les différents produits de synthèse ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse présentées ci-dessous.

### III.1. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X des différents produits de synthèse a été réalisée sur un diffractomètre de type "Burker Advance D8 " dans les conditions opératoires suivantes:

- Tension / intensité: 40 KV/ 40 mA,
- Radiation  $K\alpha$  du cuivre: 1,5405 Å,
- Filtre: Nickel,
- Balayage en  $2\theta$ : de 2 à 80°
- Température d'analyse: 25 °C.

#### III.1.1. Analyse de la Faujasite NaX

L'analyse par diffraction des rayons X des trois produits de synthèse (tab.6), révèle que la faujasite NaX a pu être obtenue selon les conditions de l'échantillon  $E_1$ . La synthèse menée selon les conditions de l'échantillon  $E_3$  a conduit à la formation d'une autre structure, il s'agit de la zéolite P1. Vu l'importance donnée par la littérature de spécialité au matériau NaP1, en particulier dans la protection de l'environnement [61,62], nous avons jugé utile de caractériser cette dernière afin de pouvoir l'utiliser dans la suite du travail au même titre que les phases visées.

**Tableau 6:** Résultats de la DRX du matériau NaX.

Echantillons	Composition Molaire				Phase obtenue
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
<b>E<sub>1</sub></b>	4,54	3,44	1	180	FAU(NaX)
<b>E<sub>2</sub></b>	4,54	3,44	1	180	Mal cristallisée
<b>E<sub>3</sub></b>	4,8	3,8	1	224	NaP1

L'identification des différents diffractogrammes a été réalisée par comparaison des pics de cristallisation obtenus, avec ceux des fiches ASTM figurant dans la banque de données de l'équipement. Il en est de même de l'identification de toutes les phases élaborées.

Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons  $E_1$  et  $E_3$  sont représentés dans les figures 13 et 14. L'examen des spectres montre que les pics ne sont pas étalés, ce qui indique une bonne cristallisation des phases.

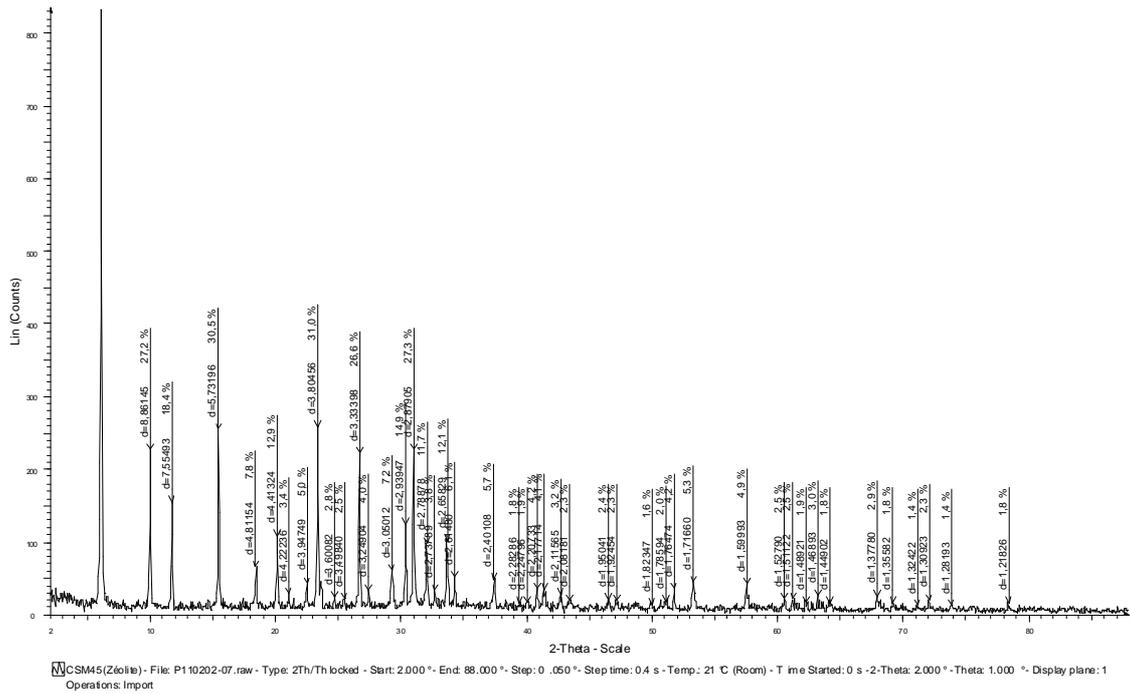


Figure 13: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E<sub>1</sub>

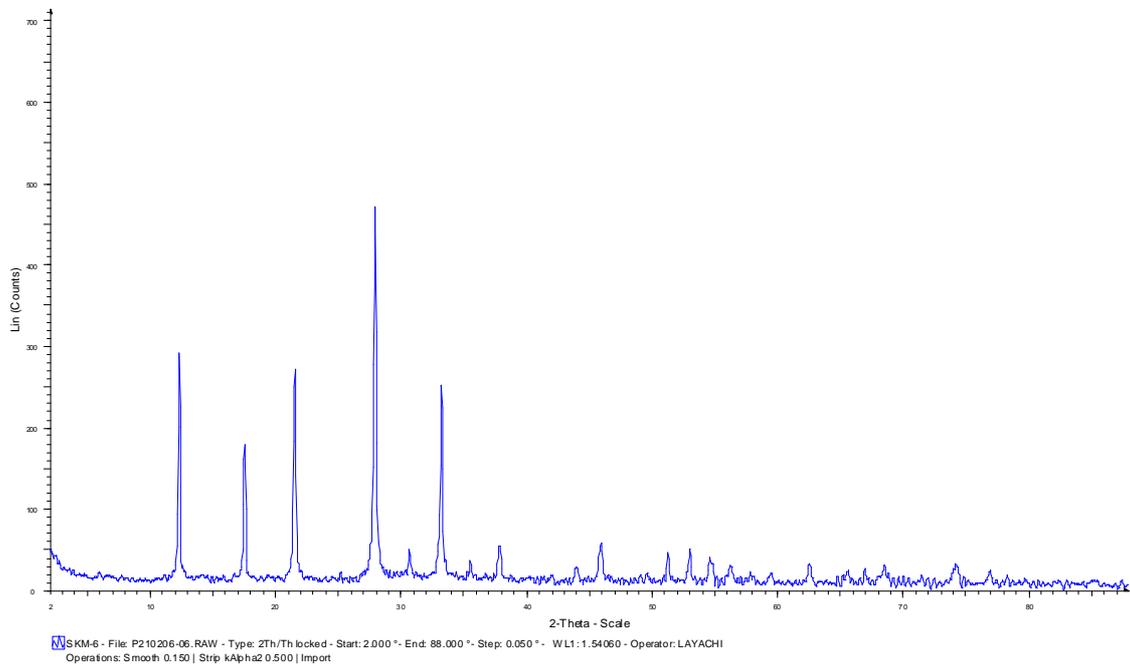


Figure 14: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E<sub>3</sub>

La confirmation de la pureté des échantillons analysés peut être obtenue par superposition des spectres expérimentaux avec ceux servant de référence. Cette comparaison est montrée dans les figures 15 et 16. Ces figures permettent d’observer la parfaite concordance des pics des échantillons E<sub>1</sub> et E<sub>3</sub> avec ceux de référence.

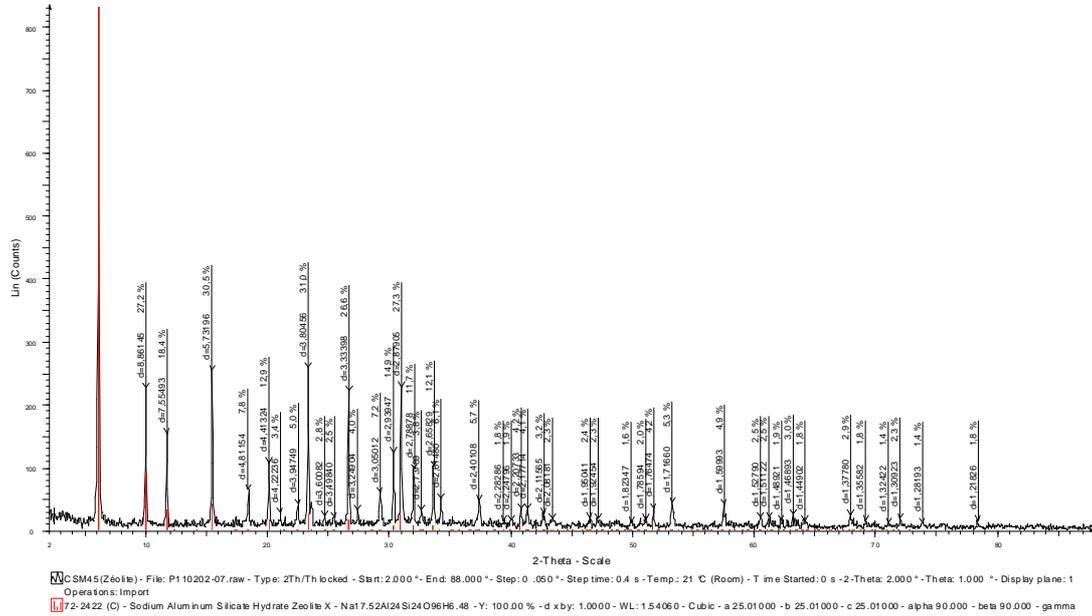


Figure 15: Spectres de diffraction des rayons X de l’échantillon E<sub>1</sub> et celui de référence

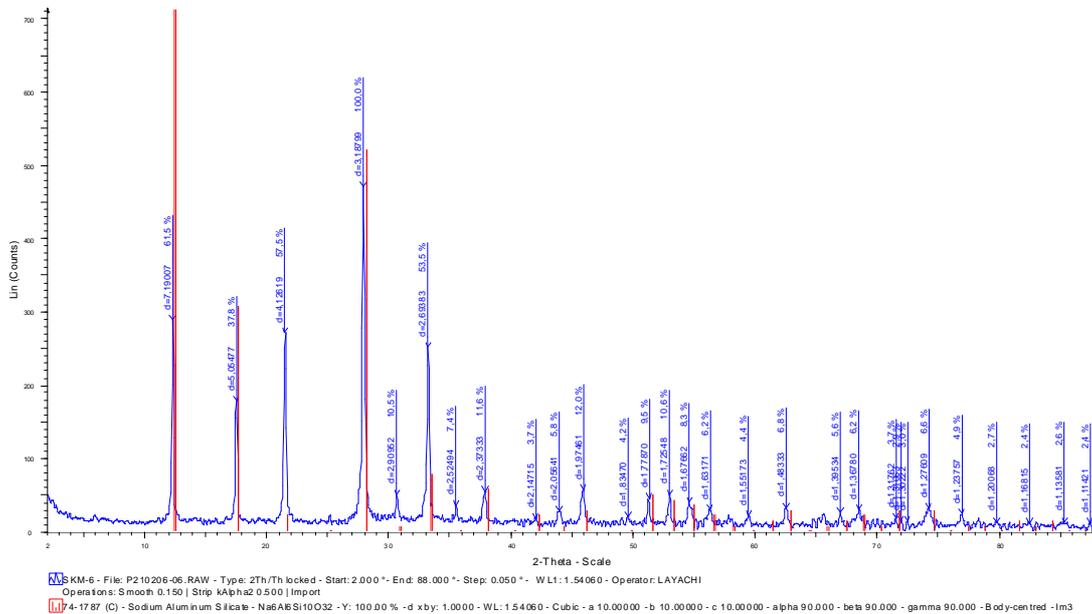


Figure 16: Spectre de diffraction des rayons X de l’échantillon E<sub>3</sub> et celui de référence

L'examen des distances inter-réticulaires présentées dans le tableau 7 confirme la pureté des produits élaborés et qu'ils sont dénués de toute contamination.

**Tableau 7:** Valeurs des distances inter-réticulaires et intensités des pics de cristallisation des échantillons E<sub>1</sub>, E<sub>3</sub> et de référence.

Echantillon E <sub>1</sub>		Référence NaX			Echantillon E <sub>3</sub>		Référence NaP1		
d (A°)	I/I <sub>max</sub> (%)	d (A°)	I/I <sub>max</sub> (%)	hkl	d (A°)	I/I <sub>max</sub> (%)	d (A°)	I/I <sub>max</sub> (%)	hkl
14,52373	100,0	14.43950	100	1 1 1	7,19007	61,5	7.10100	80	1 0 1
8,86145	27,2	8.84237	11	2 2 0	5,05477	37,8	5.02100	48	2 0 0
7,55493	18,4	7.54080	4	3 1 1	4,12619	57,5	4,1000	65	2 1 1
5,73196	30,5	5.73769	5	3 3 1	3,18799	100,0	3.17600	100	3 0 1
4,81154	7,8	4.81318	<1	5 1 1	2,90952	10,5	2,89900	7	2 2 2
4,41324	12,9	4.42119	2	4 4 0	2,69383	53,5	2,68400	60	3 1 2
4,22236	3,4	4.22746	<1	1 3 5	2,52494	7,4	2,51100	5	0 0 4
3,94749	5,0	3.95443	<1	6 2 0	2,37333	11,6	3,36700	10	1 4 1
3,80456	31,0	3.81399	<1	5 3 3	-	-	2,24600	3	4 2 0
3,60082	2,8	3.60988	<1	4 4 4	2,14715	3,7	2,14100	2	3 3 2
3,49840	2,5	3.50210	<1	7 1 1	2,05641	5,8	2,05000	5	4 2 2
3,33398	26,6	3.34210	2	6 4 2	1,97461	12,0	1,97000	17	5 1 0
3,24904	4,0	3.25602	<1	1 3 7	1,83470	4,2	1,83400	3	5 1 2
3,05012	7,2	3.05546	1	7 3 3	1,77870	9,5	1,77500	9	4 0 2
2,93947	14,9	2.94746	3	6 6 0	1,72548	10,6	1,72200	12	3 0 5
					1,67662	8,3	1,67400	11	6 0 0
					1,63171	6,2	1,62900	8	6 1 1
					-	-	1,58800	5	2 0 6
					1,55173	4,4	1,55000	4	1 5 4

Eu égard aux différents résultats présentés ci-dessus, les phases NaX et NaP1, ont été effectivement obtenues. Il est à noter que les produits de synthèses hydrothermales sont conditionnés par un certain nombre de paramètres opératoires, dans notre cas, la nature de la source de réactifs (silicium, aluminium) est déterminante.

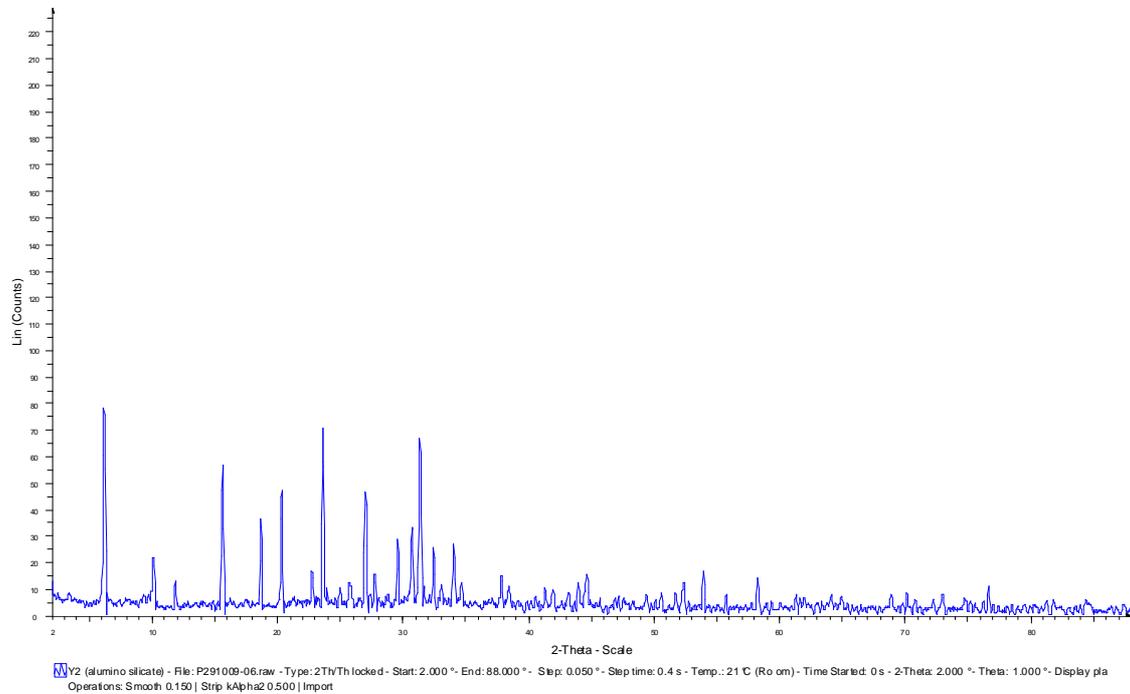
### III.1.2. Analyse de la faujasite NaY

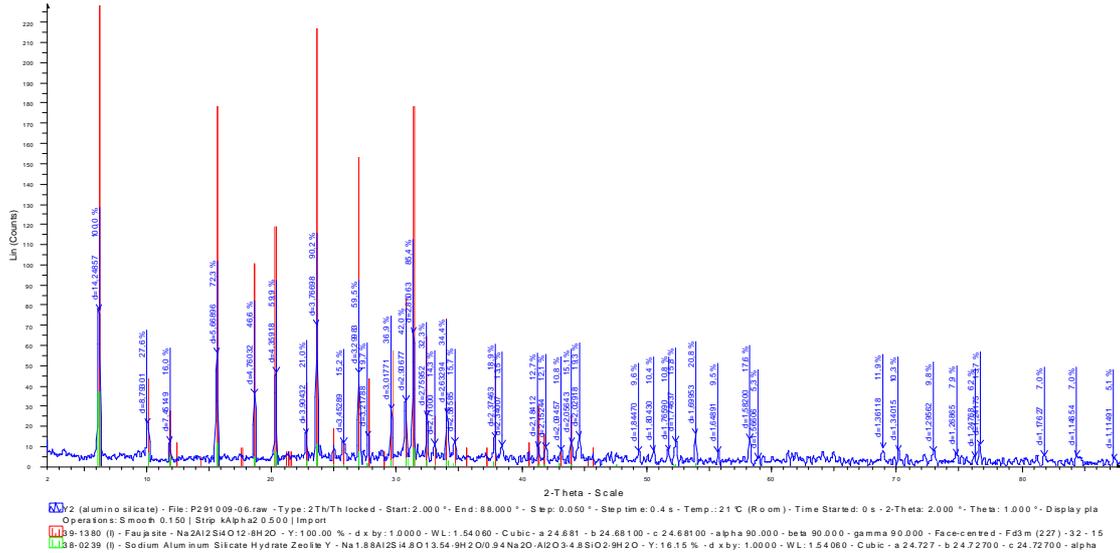
L'analyse par diffraction des rayons X des différents matériaux élaborés (tab.8), montre que la faujasite NaY a pu être obtenue selon les conditions de l'échantillon E<sub>5</sub>.

**Tableau 8:** Résultats de la DRX du matériau faujasite NaY

Echantillons	Composition molaire				Phase obtenue
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
<b>E<sub>4</sub></b>	5	10	1	200	amorphe
<b>E<sub>5</sub></b>	5	10	1	200	FAU(NaY)
<b>E<sub>6</sub></b>	4	10	1	160	amorphe
<b>E<sub>7</sub></b>	4	10	1	160	amorphe

Le spectre de diffraction de l'échantillon E<sub>5</sub> est montré dans la figure 17. Son identification à l'aide de fiches ASTM a permis de l'attribuer à une phase pure NaY (fig.18).

**Figure 17:** Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E<sub>5</sub>



**Figure 18: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E<sub>5</sub> avec ceux de références**

Les valeurs des distances inter-réticulaires et les intensités des pics du spectre de l'échantillon E<sub>5</sub> et celles de référence, sont données dans le tableau suivant :

**Tableau 9:** Valeurs des distances inter-réticulaires et intensités des pics de cristallisation de l'échantillon E<sub>5</sub> et celles de référence.

Echantillon E <sub>5</sub>		Référence NaY		
d (Å°)	I/Imax (%)	d (Å°)	I/Imax (%)	hkl
14,24857	100,0	14,30	100	1 1 1
8,79301	27,6	8,75	29	2 2 0
7,45149	16,0	7,46	24	3 1 1
5,66896	72,3	5,68	44	3 3 1
4,76032	46,6	4,760	23	5 1 1
4,35918	59,9	4,380	35	4 4 0
3,90432	21,0	3,910	12	6 2 0
3,76698	90,2	3,775	47	5 3 3
3,45289	15,2	3,466	9	5 5 1
3,29983	59,5	3,308	87	6 4 2
3,21788	19,7	3,222	8	5 5 3
3,01771	36,9	3,024	16	7 3 3
2,90677	42,0	2,917	21	6 6 0
2,85063	85,4	2,858	48	7 5 1
2,75952	32,3	2,767	20	8 4 0
2,71000	14,3	2,717	7	9 1 1
2,63294	34,4	2,638	19	6 6 4
2,58585	15,7	2,595	11	9 3 1
2,37463	18,9	2,382	13	10 2 2
2,34007	13,5	-	-	-
2,18412	12,7	2,188	8	8 8 0
2,15244	12,1	2,162	4	9 7 1
2,09457	10,8	2,100	8	9 7 3

L'analyse des valeurs des distances inter-réticulaires présentées dans le tableau 9 et l'observation de la superposition des spectres expérimentaux et de référence, montrent que le spectre de l'échantillon E<sub>5</sub>, correspond à celui d'une NaY de référence. En effet, tous les pics, en particulier le plus intense apparaissent aux mêmes valeurs des distances inter-réticulaires que celles du matériau de référence.

### III.1.3. Analyse de l'aluminophosphate type AlPO<sub>4</sub>-11

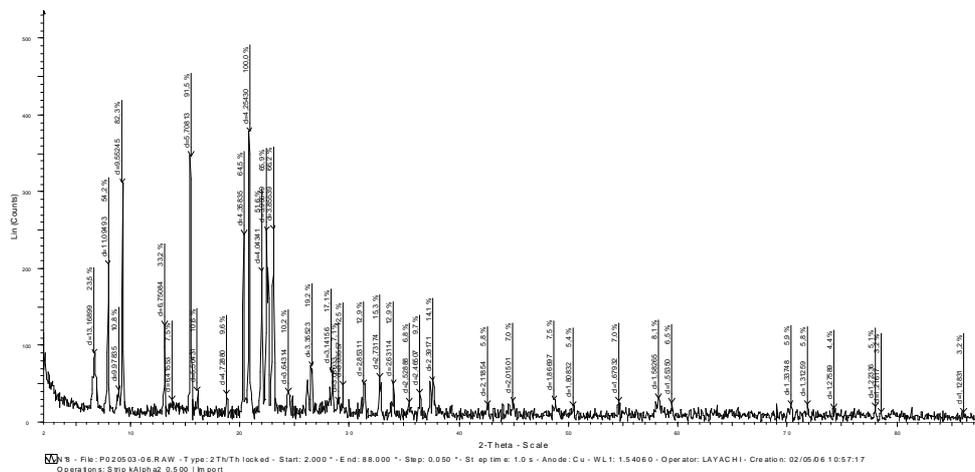
La caractérisation par diffraction des rayons X des différents produits de synthèse, montre que l'AlPO<sub>4</sub>-11 a pu être obtenue selon les conditions de l'échantillon E<sub>9</sub>. Il apparaît que le temps de cristallisation influe sur la nature de la phase obtenue (tab.10).

Afin d'éliminer la présence de la matière organique (structurant) et pour dégager les pores de la phase obtenue, l'échantillon E<sub>9</sub> subit une calcination à 550°C et une réhydratation à température ambiante.

**Tableau 10:** Résultats de la DRX du matériau AlPO<sub>4</sub>-11

Echantillons	Composition molaire					Phase obtenue
	Al <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pr <sub>2</sub> NH	HF	H <sub>2</sub> O	
E <sub>8</sub>	1,2	1,03	1,7	1	62	pseudoboehmite
E <sub>9</sub>	1,2	1,03	1,7	1	62	AEL (AlPO <sub>4</sub> -11)
E <sub>10</sub>	1,2	1,03	1,7	1	62	AlPO <sub>4</sub> -5+11

Les spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon E<sub>9</sub> non calciné et calciné, sont présentés dans les figures 19 et 20. Celui du même échantillon calciné, avec le spectre de référence est représenté dans la figure 21.



**Figure 19:** Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E<sub>9</sub>

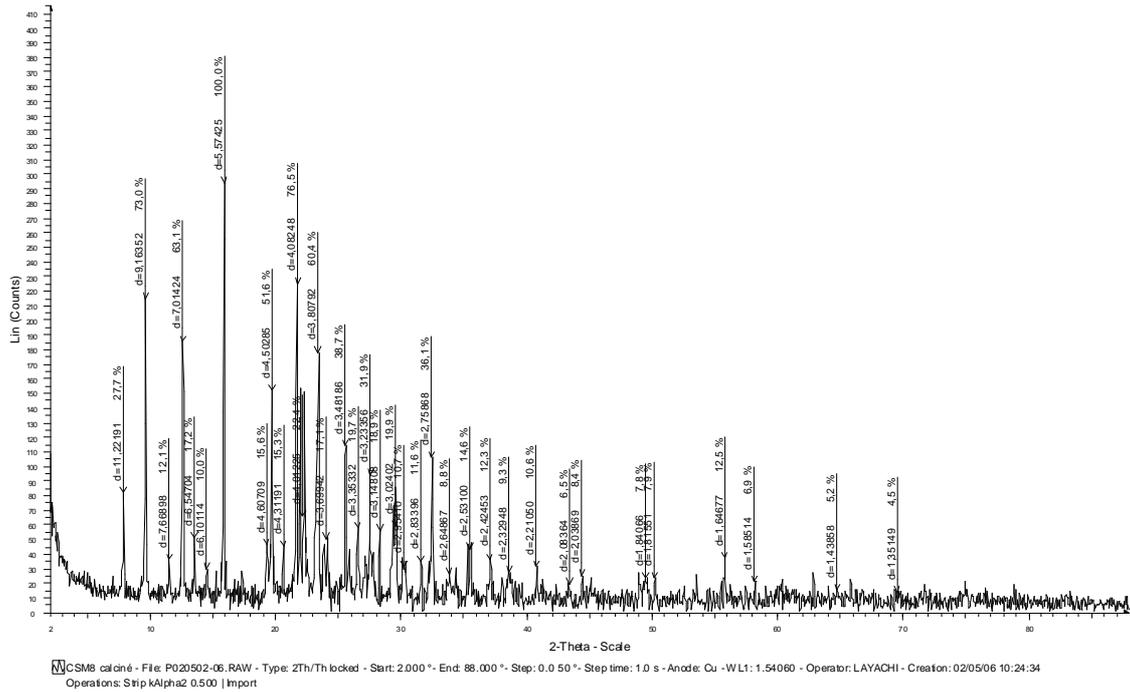


Figure 20: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E<sub>9</sub> calciné

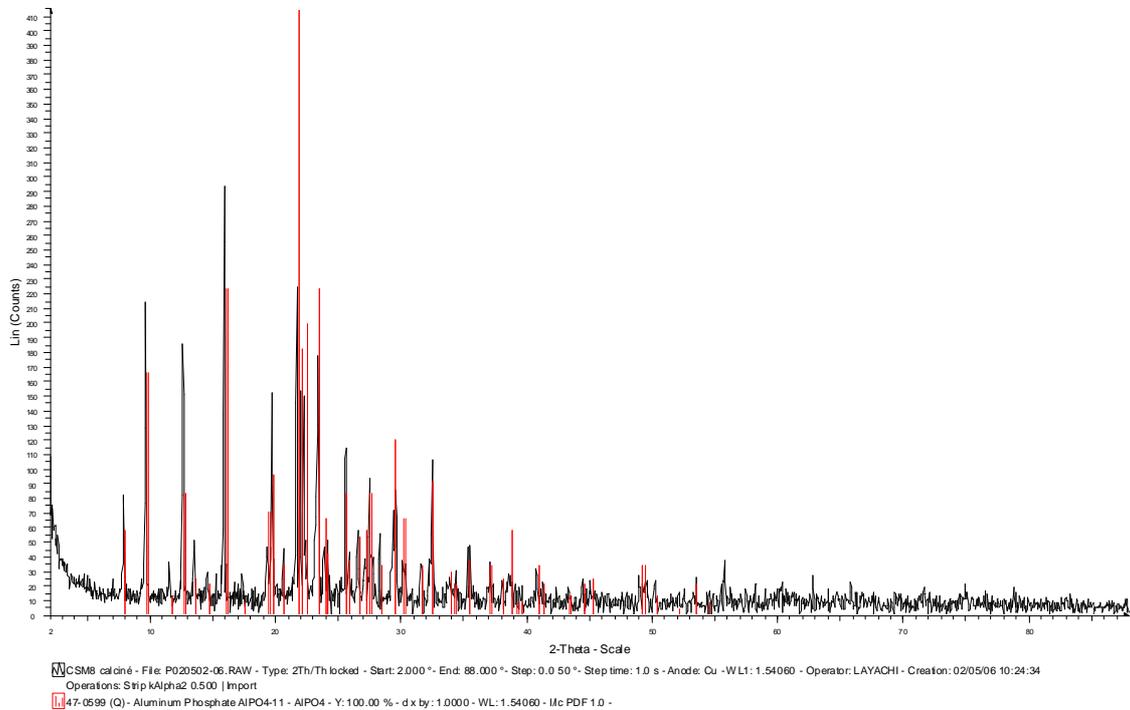


Figure 21: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E<sub>9</sub> calciné avec celui de référence

Les valeurs des distances inter-réticulaires et les intensités de l'échantillon E<sub>9nc</sub>, E<sub>9c</sub> ainsi que celles de référence sont présentées dans le tableau 11.

**Tableau 11:** Valeurs des distances inter-réticulaires et intensités de l'échantillon E<sub>9nc</sub>, E<sub>9c</sub> et celles de référence.

Echantillon E <sub>9nc</sub>		Echantillon E <sub>9c</sub>		Référence AlPO <sub>4</sub> -11	
d (A°)	I/Imax (%)	d (A°)	I/Imax (%)	d (A°)	I/Imax (%)
13,16899*	23,5				
11,09493	54,2	11,22191	27,7	11,10000	14
9,97835	10,8	9,16352	73,0	9,03000	40
6,75084	82,3	7,66898	12,1	7,56000	3
6,41553	7,5	7,01424	63,1	6,94000	20
5,70813	91,5	6,54704	17,2	6,49000	6
5,50431	10,6	6,10114	10,0	6,03000	5
4,72880	9,6	5,57425	100,0	5,50000	54
4,35835	64,5	4,60709	15,6	4,55000	17
4,25430	100	4,50285	51,6	4,47000	23
4,05431	51,6	4,31191	15,3	4,29000	8
3,95649	65,9	4,08248	76,5	4,06000	100
3,85539	66,2	4,01225	22,4	4,02000	44
3,64314	10,2	-	-	3,95000	48
3,35523	19,2	3,80792	60,4	3,79000	54
3,14156	17,1	3,69942	17,1	3,71000	16
3,08033	7,1	3,48186	38,7	3,47000	20
3,03557	12,5	3,35332	19,7	3,34000	13
2,85311	12,9	-	-	3,27000	14
2,73174	15,3	3,23356	31,9	3,23000	20
2,63114	12,9	3,14808	18,9	3,13000	8
2,52888	6,8	3,02402	19,9	3,02000	29
2,46507	9,7	2,95410	10,7	2,95000	16
2,39171	14,1	2,83396	11,6	2,82000	8
2,11854	5,8	2,75868	36,1	2,75000	22
2,01501	7,0	2,64867	8,8	2,64000	7
1,80832	7,5	2,53100	14,6	2,53000	9
1,67932	5,4	2,42453	12,3	2,42000	8
1,67932	7,0	-	-	2,36000	6
1,58265	8,1	2,32948	9,3	2,32000	14
1,55350	6,5	-	-	2,29000	2
1,33748	5,9	-	-	2,27000	2
1,31259	5,8	2,21050	10,6	2,20000	8
1,27589	4,4	2,08364	6,5	2,08000	3
1,22336	5,1	2,03869	8,4	2,03000	5
1,21617	3,2	1,84066	7,8	1,84000	8
1,12831	3,2	1,81551	7,9	1,81000	3
		1,64677	12,5	1,68000	2

\* impuretés.

L'examen des spectres présentés dans la figure 21, montre que le matériau élaboré et calciné ( $E_{9c}$ ) est bien cristallisé. En effet, le groupe de pics caractéristiques du matériau, objet de l'étude, se confond parfaitement avec celui de la référence, en ce sens que ces pics apparaissent à des distances inter-réticulaires identiques. Il ressort de cette comparaison que le matériau élaboré est bien un aluminophosphate de type  $AlPO_4-11$ .

L'analyse par diffraction des rayons X, confirme que la calcination permet d'éliminer les impuretés organiques existant dans le produit de synthèse (template).

#### III.1.4. Analyse du silicoaluminophosphate de type SAPO-31

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des différentes synthèses effectuées (tab.12), montrent que le SAPO-31 a pu être obtenu selon les conditions de l'échantillon  $E_{13}$ . Selon la littérature [63,64], il est difficile d'obtenir ce genre de matériau pur suivant la méthode de synthèse statique, car à chaque tentative d'élaboration, il y a contamination par une ou plusieurs phases (généralement les phases de contamination sont de types SAPO-11, -34, -20). Son obtention à l'état pur est conditionnée par sa synthèse en milieu fluoré et l'utilisation d'autoclaves agitées [60].

**Tableau 12:** Résultats de la DRX du matériau silicoaluminophosphate SAPO-31.

Echantillons	Composition Molaire						Phase obtenue
	Al <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Pr <sub>2</sub> NH	HF	H <sub>2</sub> O	
E <sub>11</sub>	1,2	1,03	0,4	1,7	1	62	SAPO-31+41
E <sub>12</sub>	1,2	1,03	0,4	1,7	1	62	SAPO-31+41
E <sub>13</sub>	1,2	1,03	0,4	1,7	1	62	ATO (SAPO-31)
E <sub>14</sub>	1,2	1,03	0,4	1,7	0	62	SAPO-31+ 44+11

Les figures 22 et 23 représentent les spectres de diffraction des rayons X des échantillons  $E_{13nc}$  et  $E_{13c}$ . Ces résultats montrent que les produits obtenus sont bien cristallisés et les pics majeurs exhibés par le spectre de diffraction de l'échantillon  $E_{13c}$  sont similaires à ceux d'un SAPO-31 de référence (fig.24).

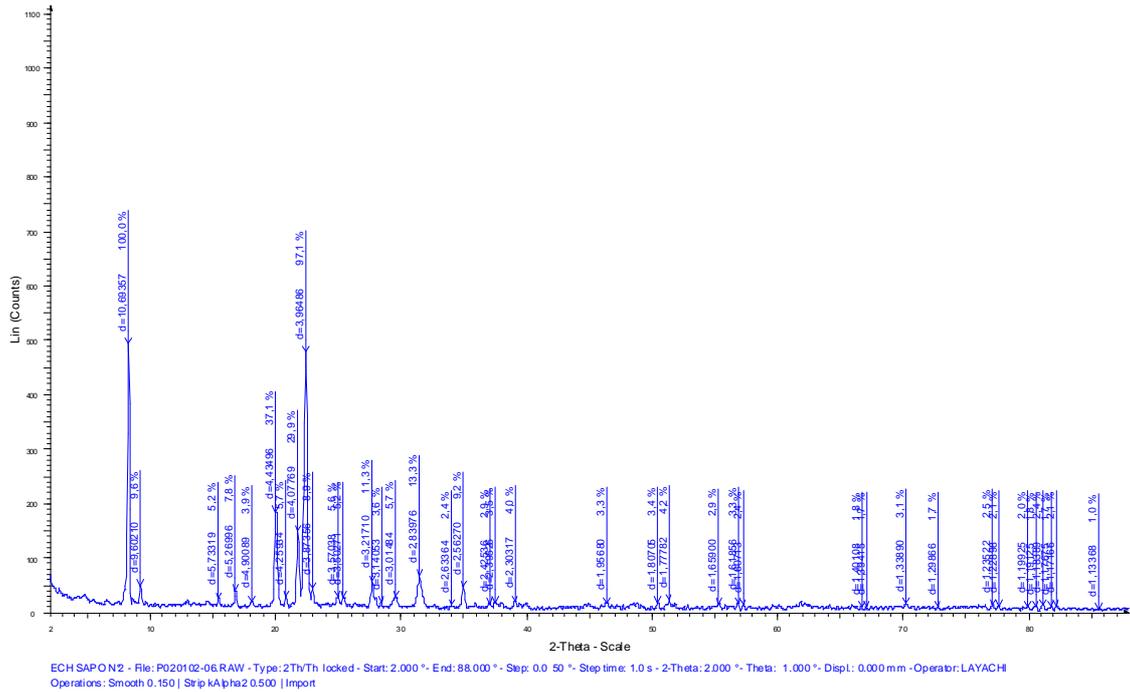


Figure 22: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E<sub>13nc</sub>

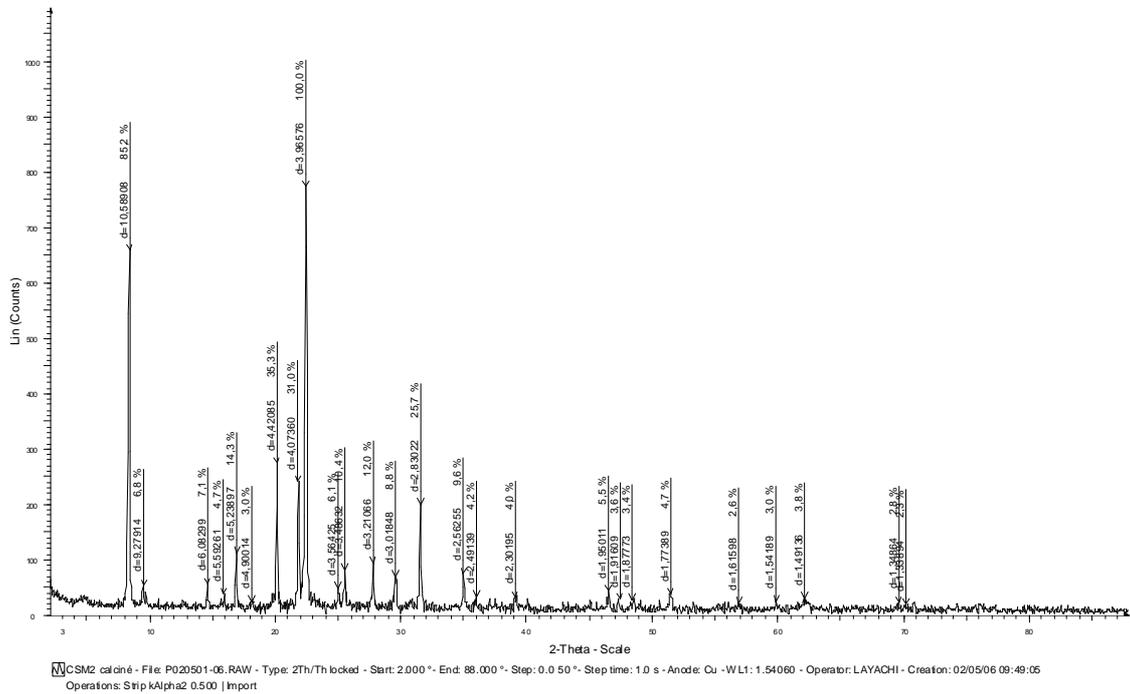
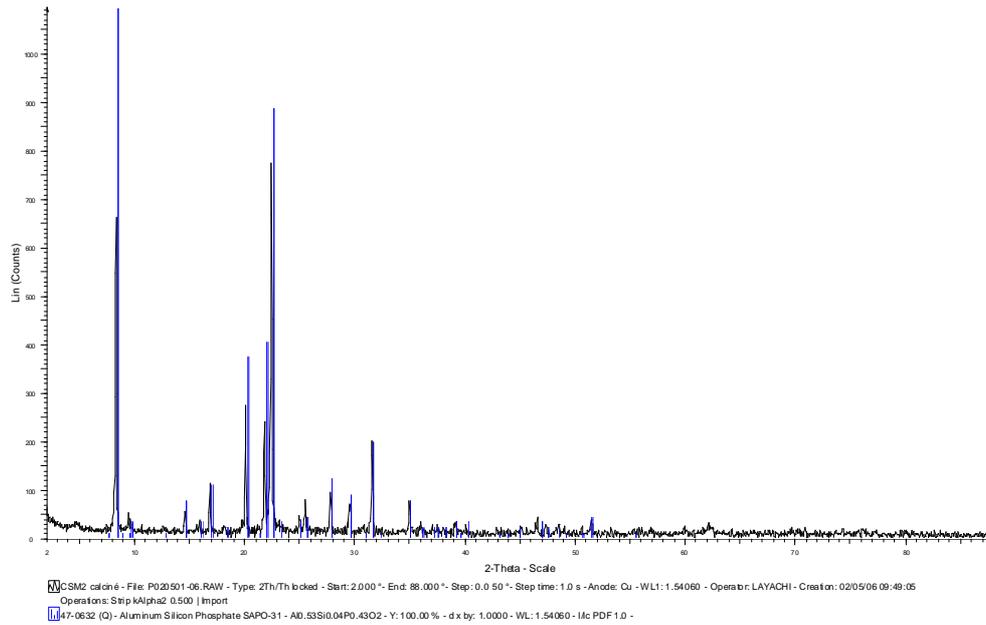


Figure 23: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E<sub>13calciné</sub>



**Figure 24: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E<sub>13c</sub> avec celui de référence**

Le tableau suivant donne les valeurs des distances inter-réticulaires et les intensités des pics exhibés par les spectres des échantillons E<sub>13nc</sub>, E<sub>13c</sub> et de référence.

**Tableau 13:** Valeurs des distances inter-réticulaires et intensités des pics de cristallisation des échantillons E<sub>13nc</sub>, E<sub>13c</sub> et du spectre de référence.

Echantillon E <sub>13nc</sub>		Echantillon E <sub>13c</sub>		Référence SAPO-31	
d (A°)	I/Imax (%)	d (A°)	I/Imax (%)	d (A°)	I/Imax (%)
10,69357	100,0			11,5000*	1
9,60210	9,6	10,58908	85,2	10,4000	100
5,73319	5,2	-	-	9,94000*	1
5,26996	7,8	9,27914	6,8	9,21000*	1
4,90089	3,9	-	-	9,03000	3
4,43496	37,1	-	-	6,89000	1
4,25934	5,7	6,08299	7,1	6,03000	7
4,07769	29,9	5,59261	4,7	5,50000	3
3,96486	97,1	5,23897	14,3	5,20000	10
3,87356	8,9	4,90014	3,0	4,81000	2
3,57038	5,6	4,42085	35,3	4,37000	34
3,50271	5,2	-	-	4,15000*	1
3,21710	11,3	4,07360	31,0	4,03000	37
3,14053	3,6	3,96576	100	3,93000	81
3,01484	5,7	-	-	3,81000	3
2,83976	13,3	3,56425	6,1	3,54800	3
2,63364	2,4	3,48632	10,4	3,46600	4
2,56270	9,2	3,21066	12	3,19800	11
2,42536	2,9	3,01848	8,8	3,00800	8
2,39526	3,5	-	-	2,88500	1
2,30317	4,0	2,83022	25,7	2,82300	18
1,95680	3,3	-	-	2,76300	1
1,80705	3,4	2,56255	9,6	2,55700	7
1,77782	4,2	2,49139	4,2	2,48100	2
1,65900	2,9	2,42536	2,9	2,41700	2
1,61856	3,3	2,39526	3,5	2,39200	2
1,60713	2,4	-	-	2,35000	2
1,40108	1,8	2,30195	4,0	2,29200	3
1,39415	1,7	-	-	2,27600	1
1,33890	3,1	-	-	2,23800	3
1,29866	1,7	-	-	2,09400	1
1,23522	2,5	-	-	2,05800	1
1,22898	2,1	-	-	2,01400	2
1,19925	2,0	1,95011	5,5	1,92900	3
1,19125	1,8	1,91609	3,6	1,91000	2
1,18389	2,4	1,87773	3,4	1,87300	2
1,17675	1,7	1,77389	4,7	1,77100	4
1,17166	2,1	1,61598	2,6	1,65300	1
1,13368	1,0				

\*impuretés

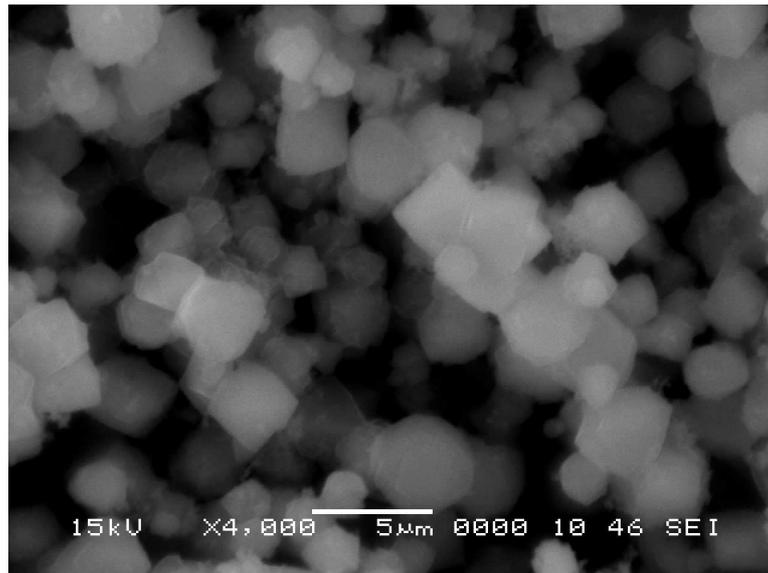
L'analyse des résultats présentés dans le tableau ci-dessus, confirme le fait que le matériau élaboré est bien cristallisé au vu de la parfaite correspondance des valeurs des distances inter-réticulaires du SAPO-31 élaboré avec celles du matériau de référence. De plus, il apparaît que le produit de synthèse calciné (E<sub>13c</sub>) contient moins d'impuretés que la référence (fiche ASTM).

### III.2. Analyse par microscope électronique à balayage MEB

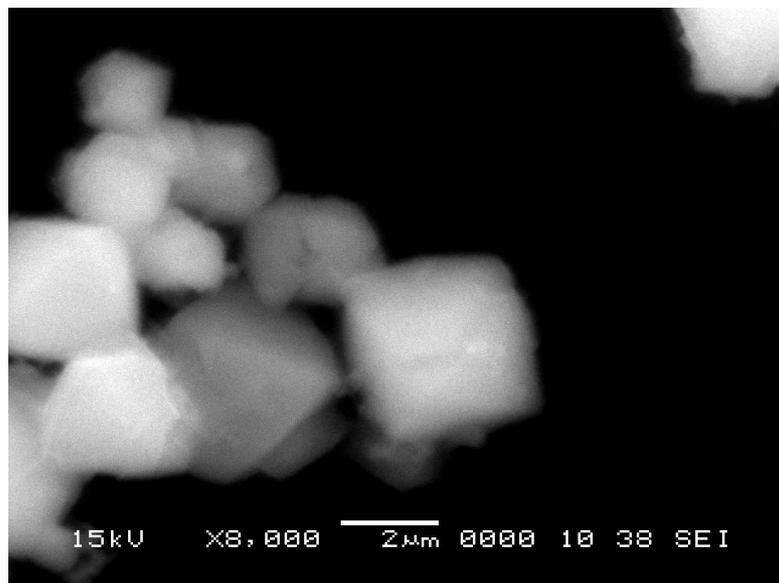
L'analyse par microscopie électronique à balayage des différents produits de synthèse a été réalisée sur un équipement de marque Jeol 6360 LV.

#### III.2.1. Faujasite NaX

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de l'échantillon  $E_1$  sont présentées dans la figure suivante :



(a)



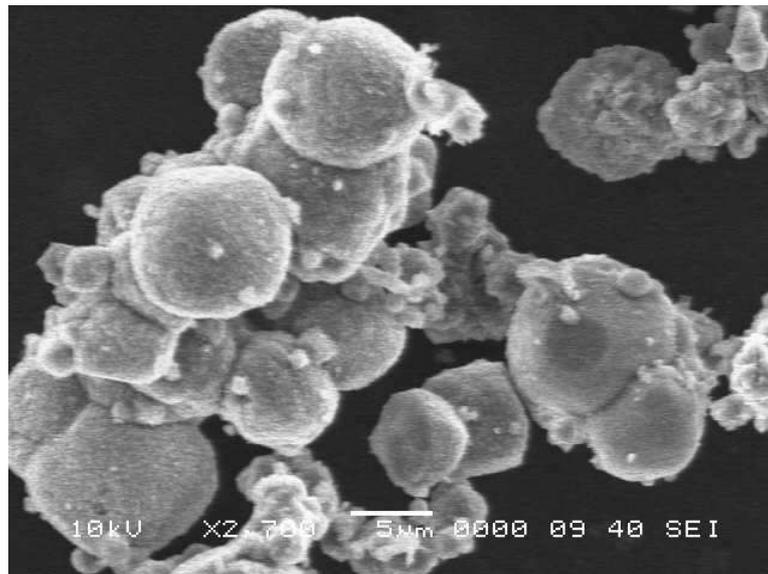
(b)

**Figure 25: Micrographies (a, b) du matériau NaX ( $E_1$ ) obtenues par MEB avec différents grossissements**

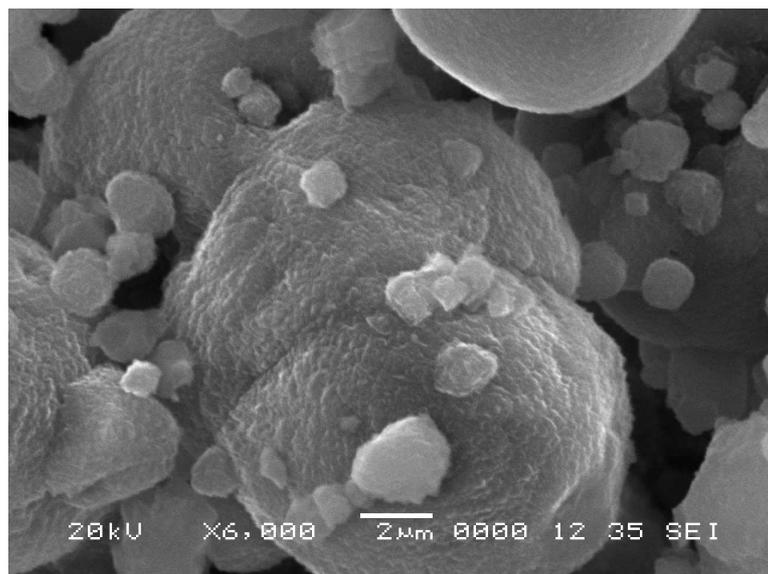
D'après la figure ci-dessus, la micrographie de l'échantillon E<sub>1</sub> est similaire à celle rapportée dans la littérature pour la zéolite NaX [65]. Nous observons des cristaux sous forme cubique, caractéristique de la zéolite NaX. Les cristaux présentent des formes géométriques régulières et bien définies. Cette micrographie ne montre qu'une seule phase cristalline, l'absence de phase amorphe indique que la cristallisation est totale pour cet échantillon.

### III.2.2. Zéolite NaP1

La figure suivante illustre la micrographie de l'échantillon E<sub>3</sub> obtenue par MEB avec différents grossissements :



(a)



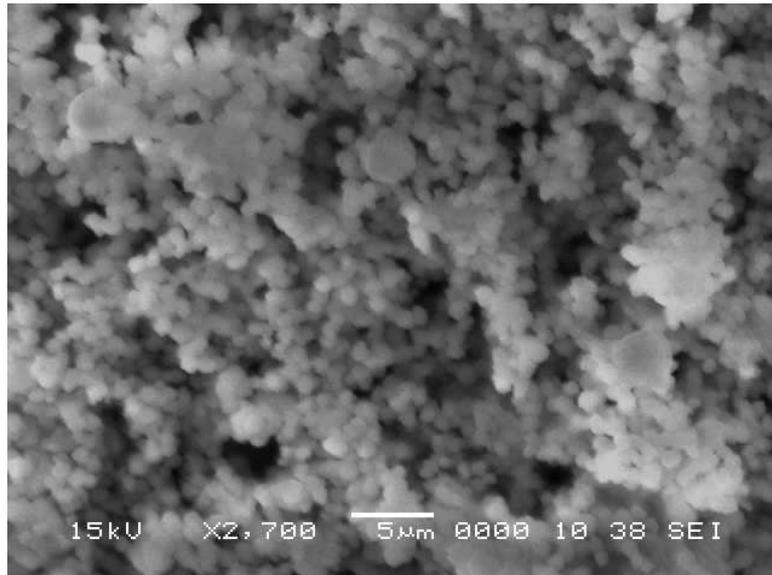
(b)

**Figure 26: Micrographies (a, b) du matériau NaP1 (E<sub>3</sub>) obtenues par MEB avec différents grossissements**

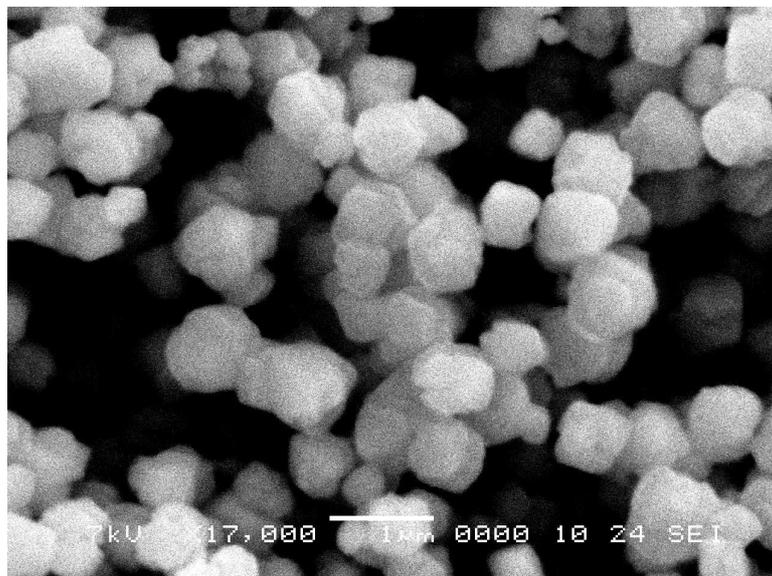
Nous constatons d'après la figure 26, que les cristaux de l'échantillon E<sub>3</sub> présentent une morphologie pseudo-sphérique à cause de la présence de petites lamelles formant la sphère dont la taille est comprise entre 5 et 12  $\mu\text{m}$ . Cette morphologie caractéristique d'une zéolite NaP1 est similaire à celle obtenue par Zubowa et al [66].

### III.2.3. Faujasite NaY

La micrographie de l'échantillon E<sub>5</sub> obtenue par MEB est montrée par la figure suivante :



(a)



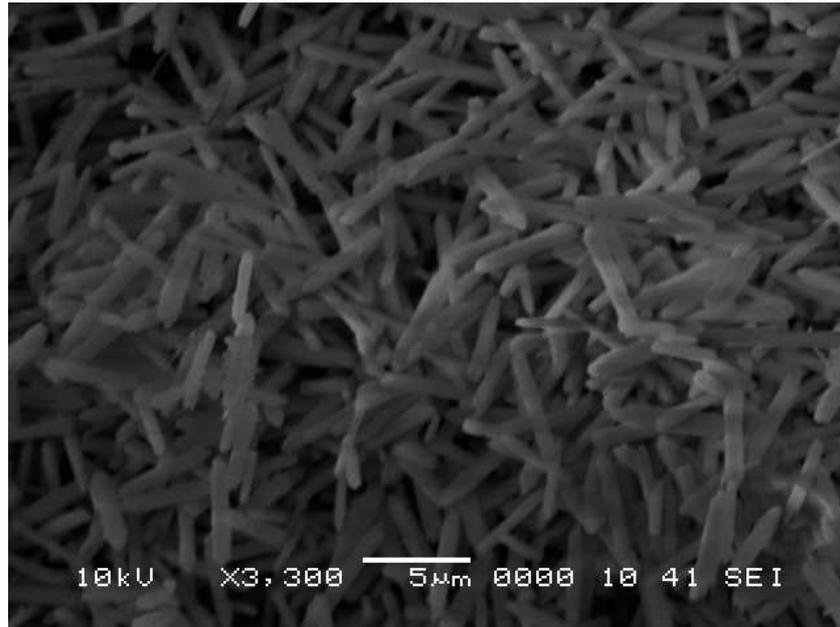
(b)

**Figure 27: Micrographies (a, b) du matériau NaY (E<sub>5</sub>) obtenues par MEB avec différents grossissements**

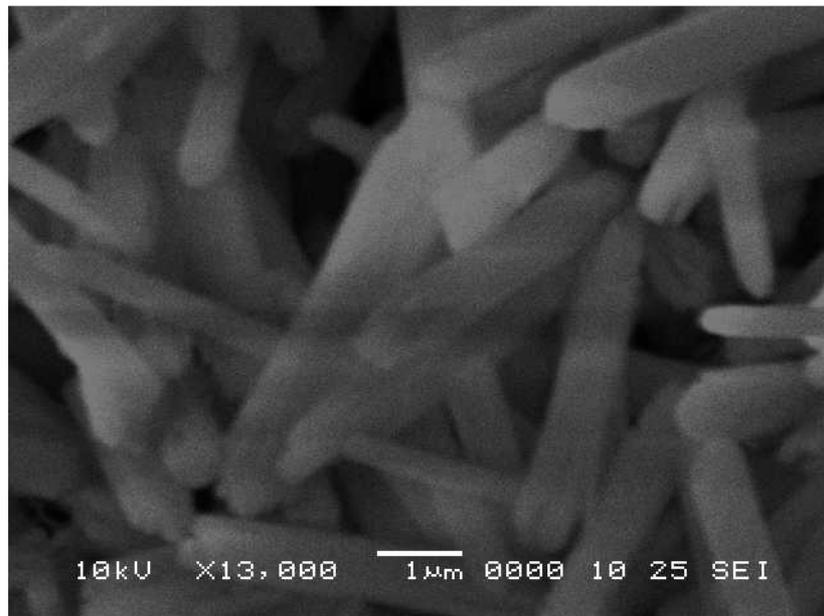
Les micrographies ci-dessus révèlent que les cristaux de l'échantillon E<sub>5</sub> se présentent sous forme de petits agrégats de forme régulière, de taille qui varie de 0.5 à 1.2 μm. Cette morphologie typique d'une faujasite NaY est identique à celle obtenue par Jansen et Shiyun Sang [67,68].

#### III.2.4. Aluminophosphate AlPO<sub>4</sub>-11

La morphologie des cristaux de l'AlPO<sub>4</sub>-11(E<sub>9c</sub>) obtenue par microscopie électronique à balayage est illustrée par les micrographies présentées dans la figure 28.



(a)



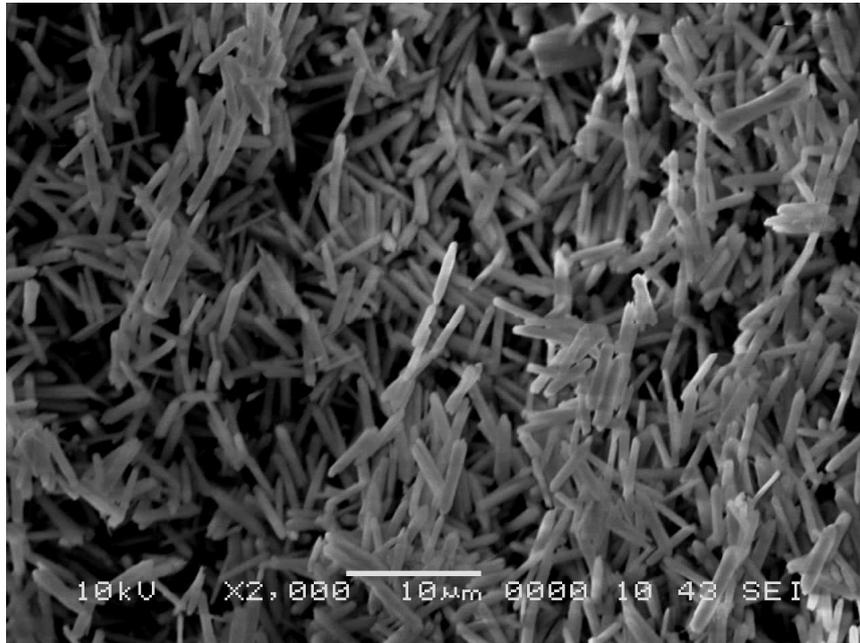
(b)

**Figure 28: Micrographies (a, b) de l'AlPO<sub>4</sub>-11 (E<sub>9c</sub>) obtenues par MEB avec différents grossissements**

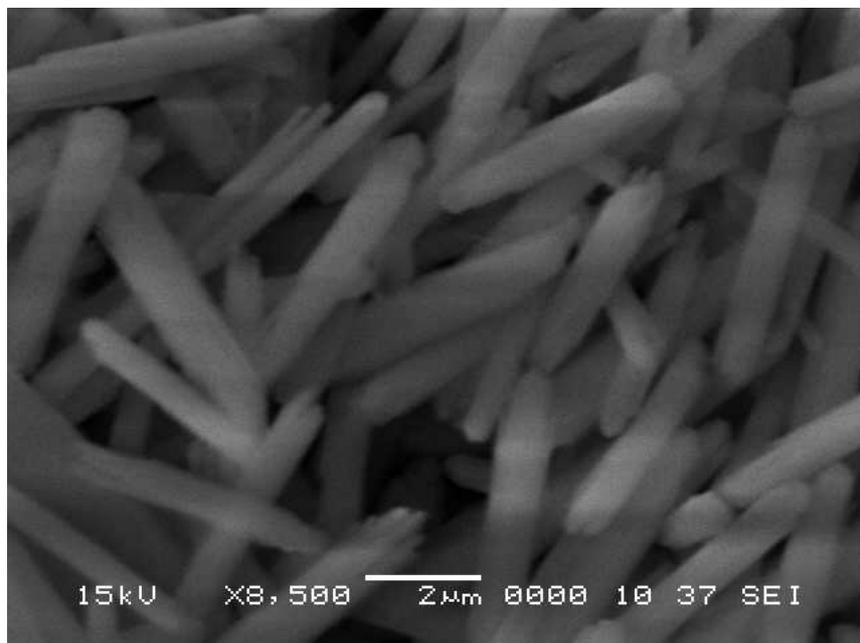
Les cristaux de l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$  ont une morphologie régulière, uniforme et bien distincte, ils se présentent sous forme de bâtonnets ayant une dimension d'environ  $5\ \mu\text{m}$ .

### III.2.2. Silicoaluminophosphate SAPO-31

La figure 29 montre les micrographies du matériau silicoaluminophosphate SAPO-31 ( $\text{E}_{13\text{c}}$ ) obtenues par MEB avec différents grossissements.



(a)



(b)

**Figure 29: Micrographies (a, b) du silicoaluminophosphate SAPO-31 ( $\text{E}_{13}$ ) obtenues par MEB avec différents grossissements**

Les cristaux de SAPO-31 se présentent sous forme de bâtonnets, de longueur comprise entre 4 et 5  $\mu\text{m}$ . Cette forme allongée est due à la présence des ions fluorures dans le gel de départ. Ces ions sont connus pour leur tendance à orienter la cristallisation selon une forme allongée [60]. En milieu non fluoré, les cristaux ont une morphologie sphérique [63].

### III.3. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier FTIR

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier FTIR a été réalisée sur un équipement de type GENESIS II MATTSON, avec un nombre de scan égal à 32 et une résolution de  $8\text{ cm}^{-1}$ , sur une longueur d'onde allant de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

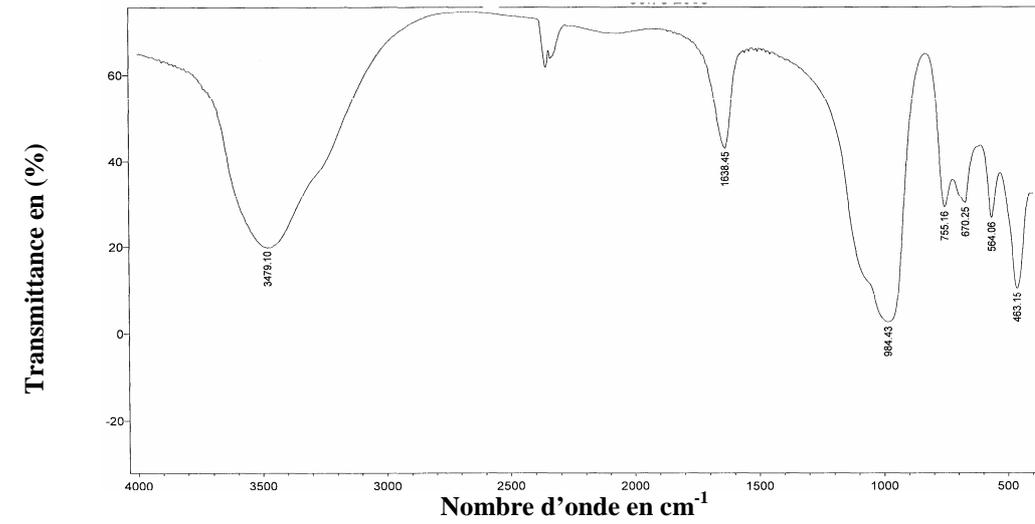
#### III.3.1. Analyse des aluminosilicates

L'analyse FTIR des échantillons  $E_1$ ,  $E_3$  et  $E_5$ , met en évidence les bandes d'adsorption correspondant aux vibrations des différentes liaisons représentées dans le tableau suivant:

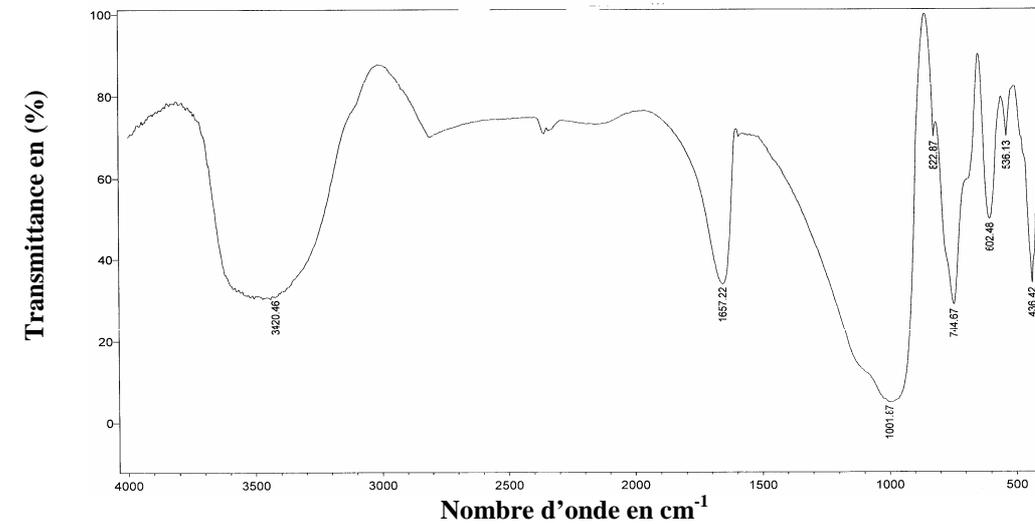
**Tableau 14:** Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des échantillons élaborés  $E_1$ ,  $E_3$  et  $E_5$ .

	Modes de vibration	Type de liaison et fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ ) [9]	$E_1$ NaX	$E_3$ NaP1	$E_5$ NaY
Vibration des liaisons internes	Elongation asymétrique	Si-O-Si, Si-O-Al 1250-950	984,43	1001,87	1024,43
	Elongation symétrique	Al-O 720-650	670,25	-	722,51
	Déformation T-O	Si-O 500-420	463,15	436,42	457,51
Vibration des liaisons externes	Vibration des sommets de $\text{TO}_4$	$\text{TO}_4$ ( T=Si, Al) 650-500	564,06	536,13 602,48	578,20
	Elongation symétrique	Si-O-Al, Si-O-Si 820-750	755,16	-	792,13
	Elongation asymétrique	Si-O-Al 1150-1050	-	-	1138,21
Bande de vibration des groupements hydroxyles		-OH	3479,10	3420	3467,11
Bande de vibration des molécules d'eau		$\text{H}_2\text{O}$	1638,45	1657,22	1644,51

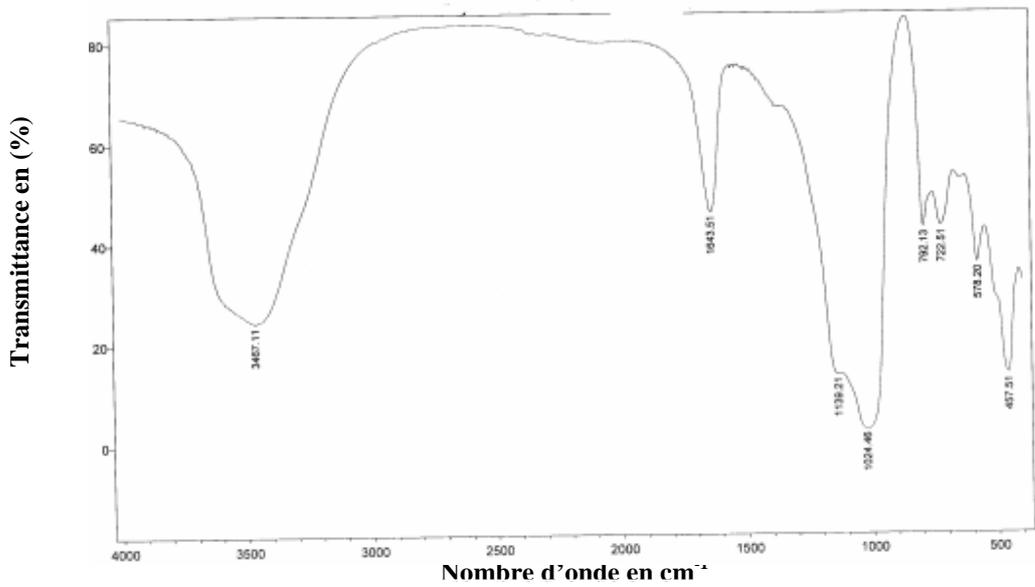
La figure 30 (a, b, c) donne respectivement les spectres infrarouges des échantillons  $E_1$ ,  $E_3$  et  $E_5$ .



(a)



(b)



(c)

Figure 30: Spectres FTIR (a, b, c) des matériaux NaX, NaP1 et NaY

L'analyse par infrarouge à transformée de Fourier des matériaux élaborés ( $E_1$ ,  $E_3$ ,  $E_5$ ), renseigne sur la nature des groupements et atomes constituant les matériaux étudiés. De plus, elle permet d'identifier les différentes liaisons assurant la cohésion des structures.

### III.3.2. Analyse de l'aluminophosphate $AlPO_4-11$ et du silicoaluminophosphate SAPO-31

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier des matériaux  $AlPO_4-11$  ( $E_9$ ) et SAPO-31 ( $E_{13}$ ), met en évidence les bandes d'adsorption correspondant aux vibrations des différentes liaisons suivantes :

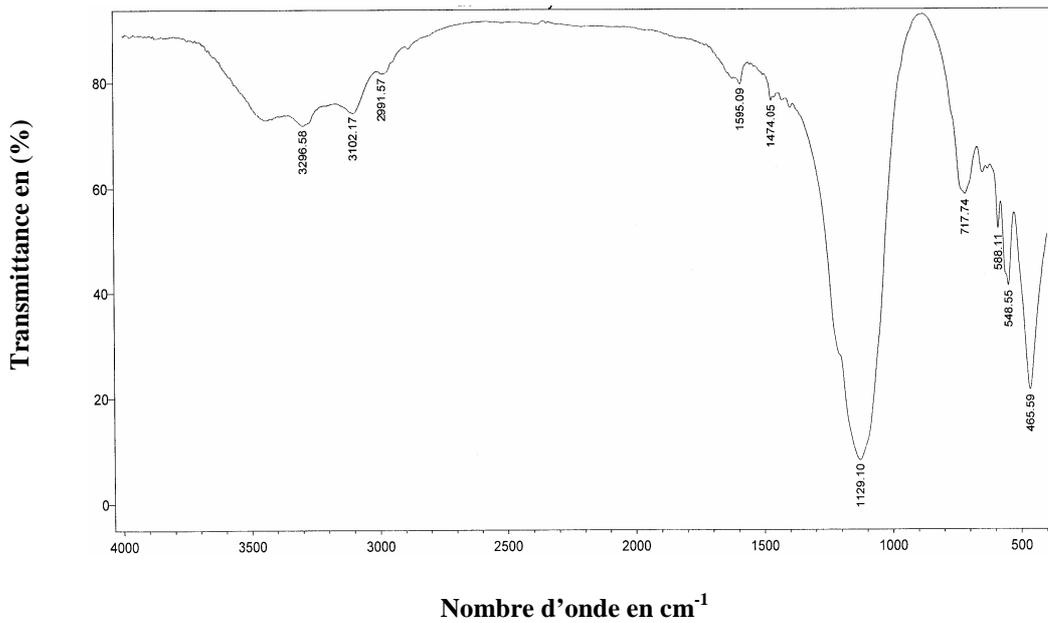
#### $AlPO_4-11$ ( $E_9$ )

- 3296,58 : vibration d'élongation des groupements OH de type P-OH-Al ;
- 2991,57, 1474,05: vibrations des liaisons  $CH_3$  dues à la présence du structurant organique (dipropylamine) ;
- 1595,09 : vibration due à la présence de molécule d'eau ;
- 717,74 : vibration d'élongation symétrique interne de type Al-O ;
- 588,11, 548,55 : vibrations attribuées aux liaisons P-OH ;
- 465,59 : vibration des ouvertures des pores.

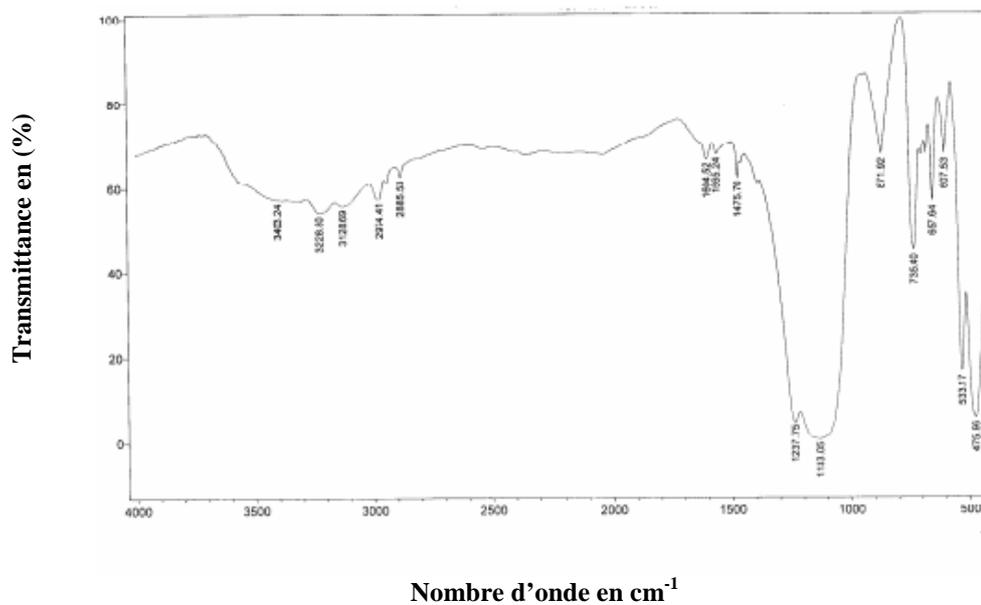
#### SAPO-31 ( $E_{13}$ )

- 3403,24 : vibration d'élongation des groupements OH de type Si-OH-Al ;
- 3228,80 : vibration d'élongation de type P-OH-Al ;
- 2974,41, 2885,53, 1475,70 : vibrations des liaisons  $CH_3$  dues à la présence du structurant organique (dipropylamine) ;
- 1604,52, 1565,24 : vibrations dues à la présence de molécule d'eau ;
- 1237,75 : vibration de liaison externe Si-O-Al de surface ;
- 735,40 : vibration externe de liaison Si-O ;
- 657,64, 607,53, 533,11, et enfin 475,96 : vibrations attribuées aux liaisons P-OH.

Les figures 31 et 32 représentent les spectres d'absorption des matériaux  $AlPO_4-11$  et SAPO-31.



**Figure 31: Spectre FTIR du matériau AlPO<sub>4</sub>-11**



**Figure 32: Spectre FTIR du matériau SAPO-31**

L'analyse par FT-IR des échantillons E<sub>9</sub> et E<sub>13</sub> montre la présence de bandes de vibration caractéristiques des liaisons et groupements propres aux structures respectives des matériaux AlPO<sub>4</sub>-11 et SAPO-31.

L'analyse par FTIR des matériaux élaborés, confirme les observations et conclusions tirées des différentes techniques d'analyses citées ci-dessus.

### III.4. Analyse thermique

Les analyses thermogravimétriques ATG et thermodifférentielles ATD, ont été réalisées à l'aide d'un équipement de marque SETARAM sous atmosphère inerte (hélium) avec une vitesse de chauffe de 15 °C/min [69] jusqu'à 800°C pour les matériaux (NaX, NaP1, NaY et SAPO-31) et à 1000°C pour le matériau  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ .

Dans la figure 33 sont représentées les courbes obtenues par analyse ATG et ATD des différents matériaux.

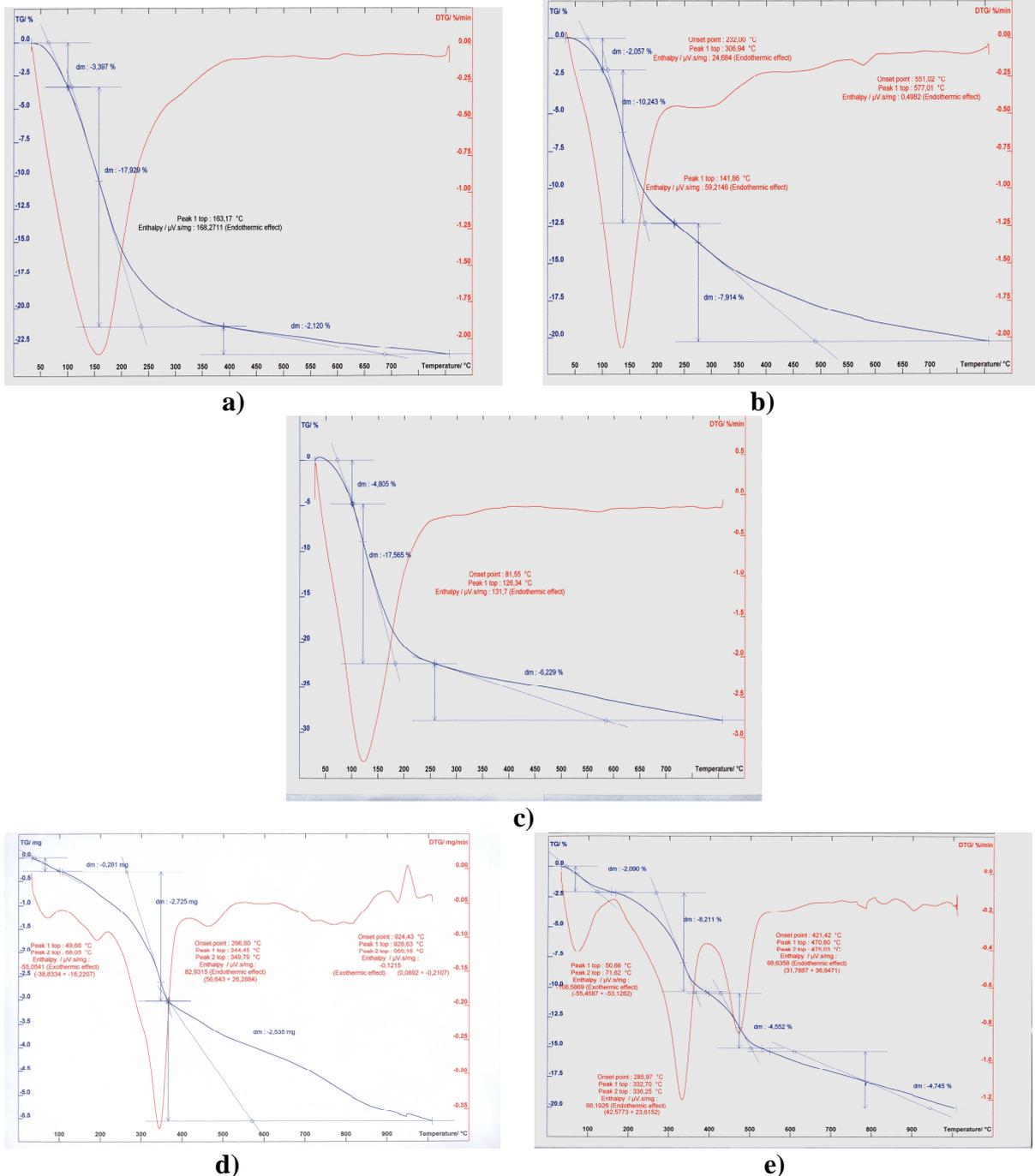


Figure 33: Courbes ATG/ATD des différents matériaux (NaX, NaP1, NaY,  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ , SAPO-31) respectivement

Les courbes ATG/ATD de la zéolite NaX (fig.33, a)) exhibent une perte en masse de 21.33% jusqu'à environ 400°C, cette perte est conjuguée à un large pic endothermique à 163.17°C, dû à la disparition de l'eau de déshydratation. Au-delà et ce, jusqu'à la fin de la chauffe (800°C), une deuxième légère perte en masse (2.12 %) est observée.

Les résultats d'analyse par ATD/ATG du matériau NaP1, sont présentés dans la figure (33, b)). Une perte en masse d'environ 16 % est observée dans l'intervalle de chauffe allant de 30 à 400°C, accompagnée d'un pic endothermique de forte intensité à 141.88°C. De plus, deux pics de très faible intensité apparaissent respectivement à 306.94 et 577.01°C. Les deux pics endothermiques à 141.88 et 306.94°C, sont dus à la perte en eau [70].

La zéolite NaY présente une allure des courbes ATG/ATD similaire à celles obtenues pour la zéolite NaX (fig.33, c)). Elle présente une perte en masse de 22.4 % jusqu'à environ 250°C accompagnée par un pic endothermique à 126.34°C dû au phénomène de déshydratation du matériau. De plus, une perte de masse d'environ 5 % est enregistrée durant le reste du processus de chauffage.

La courbe représentant le comportement du matériau  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (fig. 33, d)), présente quatre pics endothermiques et un pic exothermique. Une perte en masse de 6.03 % est observée jusqu'à 200°C, accompagnée par deux pics endothermiques apparaissant respectivement à 68.9 et 190°C, représentant la libération de l'eau physisorbée et le départ de l'eau piégée au niveau des pores et des canaux du matériau. De même, entre 200 et 550°C, une perte en masse de l'ordre de 6.39 % est constatée; elle est accompagnée par l'oxydation et la décomposition de la dipropylamine indiquée par les deux derniers pics endothermiques à 343 et 470°C respectivement. A partir de 550°C, jusqu'à la fin du processus, la perte de masse représente 9.58 %. Un pic exothermique est observé à 945°C, il est dû à destruction du réseau cristallin de l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$ .

D'après l'analyse ATG/ATD du matériau SAPO-31 (fig.33, e)), nous observons trois pics endothermiques. Une perte en masse d'environ 3% est observée jusqu'à 150°C accompagnée par un pic endothermique à 70°C, dû à la désorption de l'eau. Entre 150 et 550°C, s'en suit une perte en masse d'environ 13%, accompagnée par deux pics endothermiques à 340°C et 472°C qui représentent l'oxydation et la décomposition du structurant organique [71]. A partir de 550°C jusqu'à la fin du chauffage, une perte d'environ 4% est constatée avec des pics de faibles intensités, qui sont probablement dus à l'altération du réseau cristallin du matériau SAPO-31.

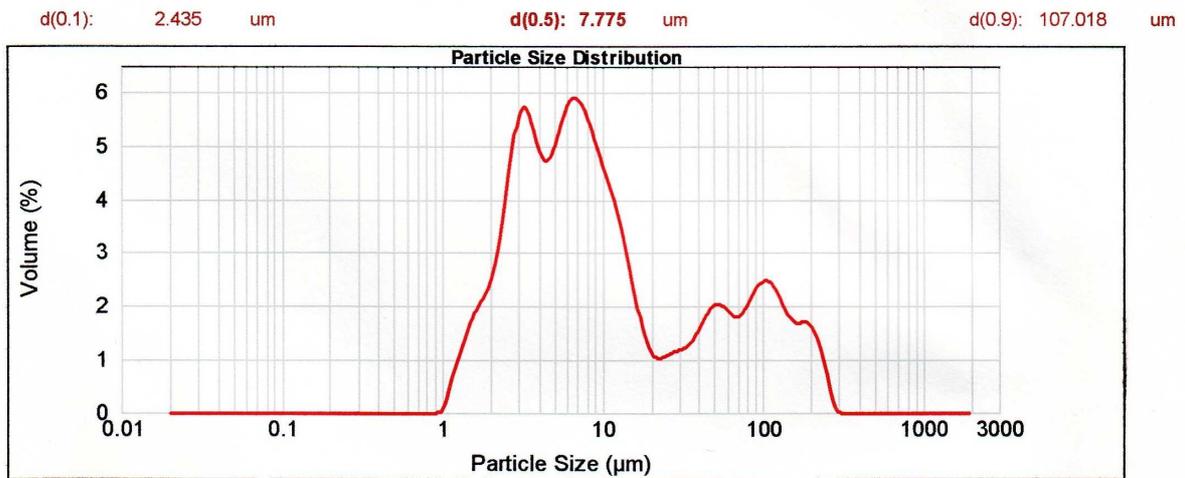
### III.5. Analyse granulométrique

Pour avoir une idée de la taille des grains nous avons procédé à l'analyse granulométrique.

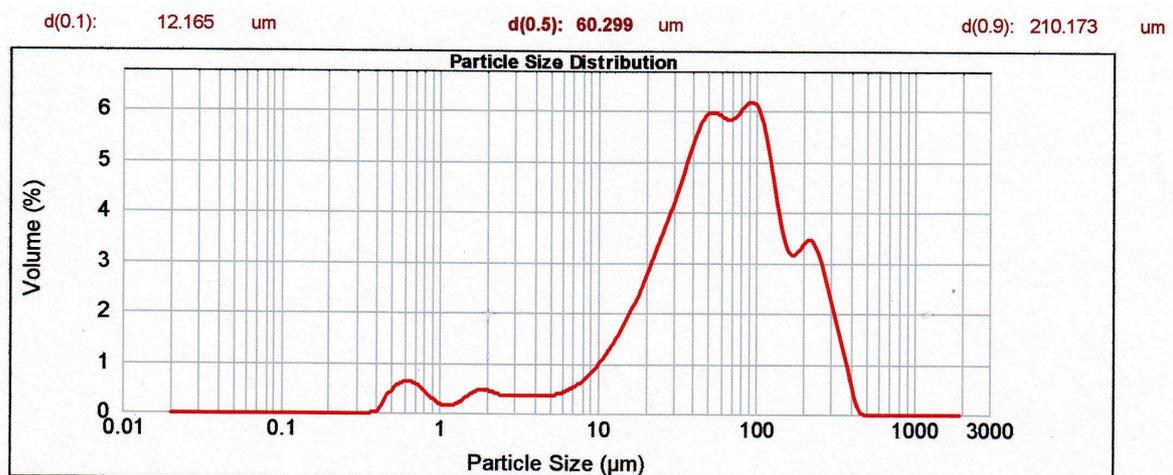
La mesure de la taille des grains des matériaux étudiés a été réalisée sur un granulomètre laser de type Mastersizer 2000 par voie humide dans les conditions opératoires suivantes :

- Dispersant : éthanol ;
- Vitesse d'agitation : 2500 tr/min ;
- Ultrason : 16.

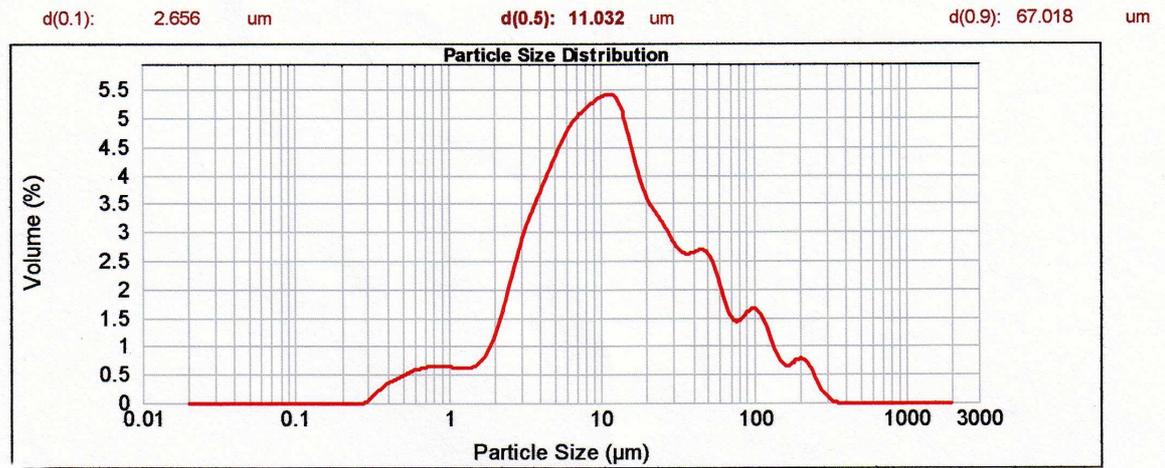
La figure suivante représente la distribution granulométrique des différents matériaux élaborés.



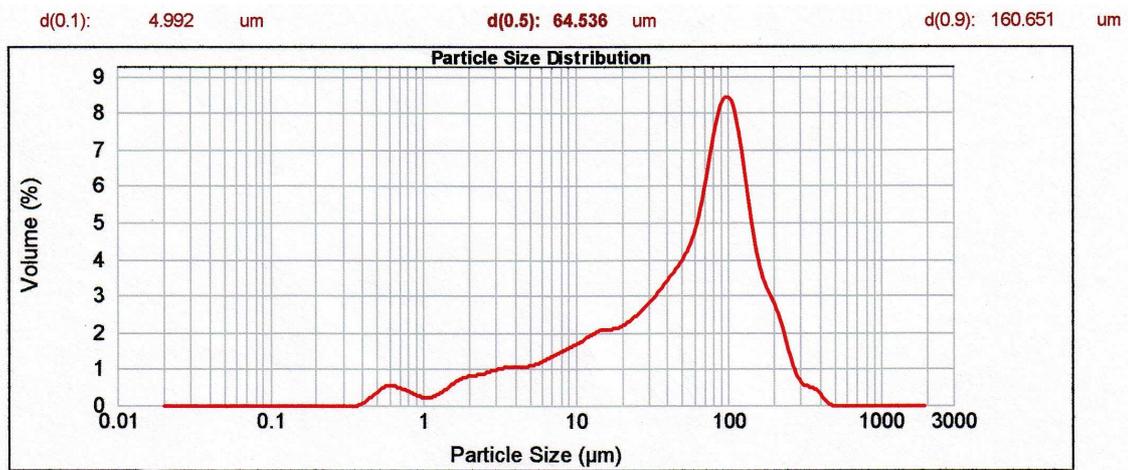
a)



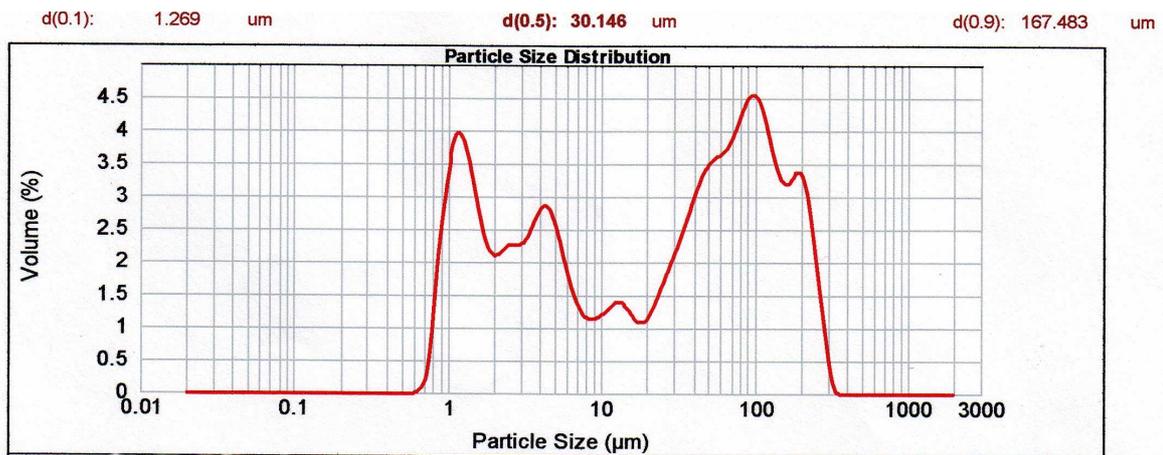
b)



c)



d)



e)

**Figure 34 : Distribution granulométrique des différents matériaux : a) NaX, b) NaP1, c) NaY, d) AlPO<sub>4</sub>-11, e) SAPO-31.**

Il est observé d'après la figure ci-dessus, que la distribution granulométrique des matériaux NaX, NaP1, NaY et SAPO-31 est multimodale par contre, celle du matériau  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  est monomodale.

Les valeurs du diamètre moyen des différents matériaux sont récapitulées dans le tableau suivant :

**Tableau 15** : Taille des grains des matériaux élaborés

Matériau	NaX	NaP1	NaY	$\text{AlPO}_4\text{-11}$	SAPO-31
Diamètre moyen des grains ( $\mu\text{m}$ )	7.8	60.0	11.0	64.5	30.1

### III.6. Analyse de la surface spécifique par adsorption d'azote des différents matériaux élaborés

Des essais d'adsorption/désorption d'azote à 77.3 K ont été réalisés sur un équipement de marque Micromeritics ASAP 2010.

Nous avons procédé à l'analyse des surfaces et à l'évaluation de la distribution des pores des différents matériaux.

Les isothermes d'adsorption/désorption obtenues sont montrées dans la figure 35. Ces isothermes renseignent sur les différentes propriétés texturales résumées dans le tableau 15.

**Tableau 15**: Données obtenues à partir des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote

Matériau	Surface			Volume			Diamètre	
	Surface spécifique BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Surface spécifique des micropores ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Surface spécifique des mésopores ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume des micropores ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ). $10^3$	Volume des pores par adsorption BJH ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ). $10^3$	Volume des pores par désorption BJH ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ). $10^3$	Diamètre des pores par adsorption BJH ( $\text{Å}$ )	Diamètre des pores par désorption BJH ( $\text{Å}$ )
NaX	532	495	37	243	0.3	48	73	16
NaP1	38	21	16	14	2.4	15.36	80	23
NaY	719	675	46	332	0.8	52.4	75	17
$\text{AlPO}_4\text{-11}$	39	20	19	9.9	2.9	9.2	86	25
SAPO-31	8	0.2	8	0.4	2.7	7.7	80	35

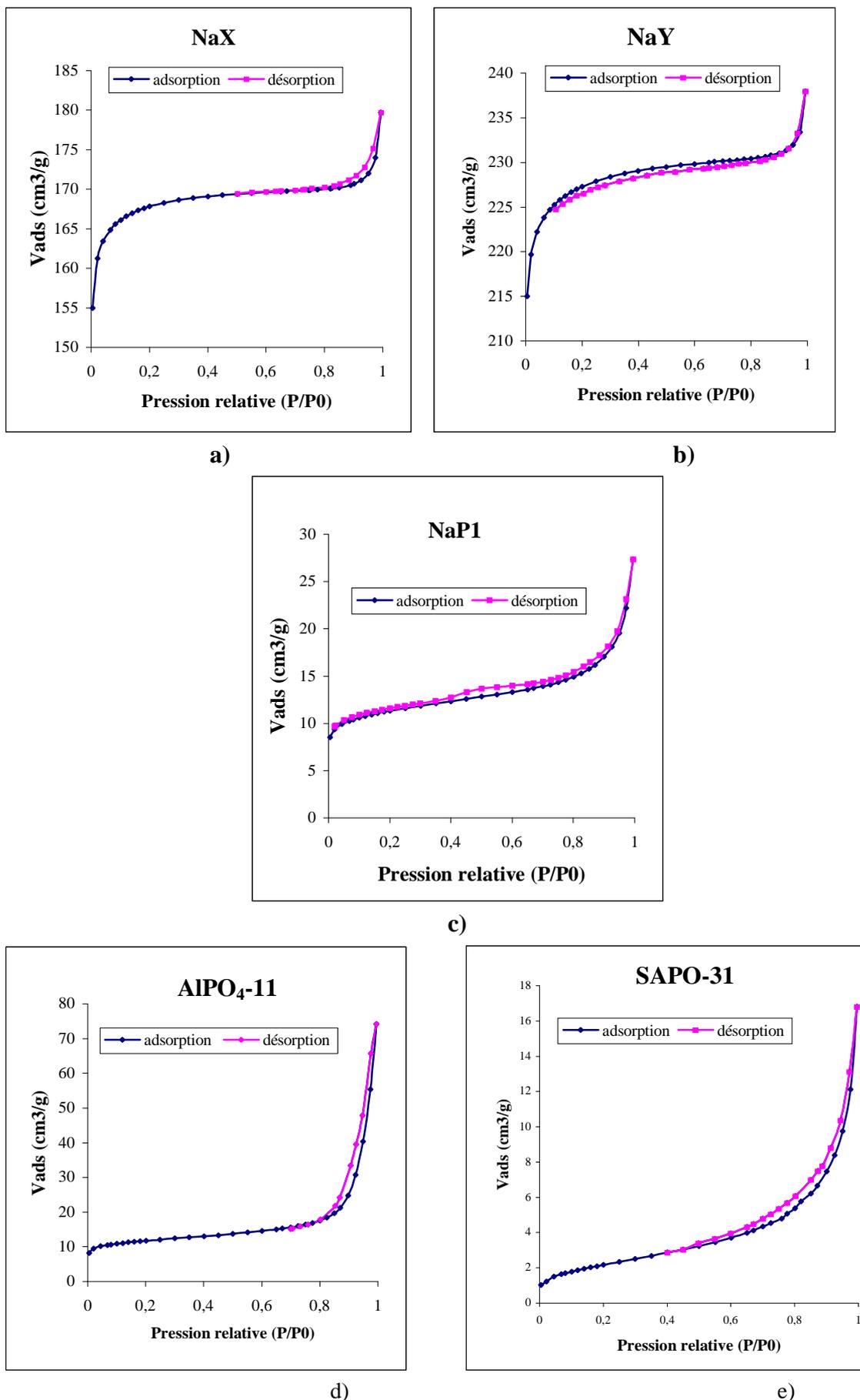


Figure 35 : Isothermes d'adsorption /désorption des différents matériaux élaborés

D'après la figure 35, L'allure des isothermes est globalement de type II, il n'y a pas d'adsorption significative sur la surface externe. Bien que les matériaux préparé appartiennent à des familles chimiques différentes l'allure est la même. Elle suggère que la boucle d'hystérésis est caractéristique d'une distribution étroite. Cela veut dire que les pores ont un diamètre moyen unique et que la désorption se fait d'un seul coup. (pente quasi verticale). Ceci est très intéressant parce qu'il permet de suggérer la taille des molécules pouvant pénétrer dans les pores et en ressortir. Cette caractéristique est surtout importante en chimisorption (catalyse) dans le cas présent nous avons plusieurs phénomènes (adsorption, échange..) sans compter aussi les phénomènes de diffusion en phase liquide qui doivent certainement être importants car ils sont responsables de la couche limite que nous n'avons pas étudiée (Etude de la taille de particules des matériaux, étude de la vitesse d'agitation..)

# Chapitre IV

## **Application des zéolites dans le traitement des effluents uranifères**

## IV.1. Introduction

Dans cette partie, nous allons tester la fixation de l'uranium contenu dans une solution synthétique de 100 ppm sur les différents matériaux élaborés à savoir NaX, NaP1, NaY, AlPO<sub>4</sub>-11, SAPO-31 et à étudier l'influence du temps de contact, du pH de la solution uranifères et le rapport solide/liquide sur le rendement de la fixation.

## IV.2. Etude de la sorption de l'uranium sur les différents matériaux

Des essais en batch ont été réalisés selon la procédure décrite ci-dessous, dans le but d'étudier la sorption de l'uranium sur les différents matériaux et l'influence des paramètres opératoires sur le rendement d'adsorption de l'uranium

### IV.2.1. Procédure expérimentale

La solution de nitrate d'uranyle à 100 ppm a été préparée par dilution à partir d'une solution mère à 1 g/l en U, par dissolution de nitrate d'uranyle hexahydraté UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O (Merck à 99%) dans 1ml de HNO<sub>3</sub> concentré (Panreac à 65%).

Les expériences de sorption sont réalisées en batch à température ambiante dans des flacons en polypropylène bien fermés. A chaque masse de zéolite, nous ajoutons un volume d'une solution de nitrate d'uranyle à 100 ppm à un pH donné (pH ajusté avec KOH 0.1N et HNO<sub>3</sub> 0.1N). Les suspensions obtenues sont agitées sur une table d'agitation à une vitesse de 400 coups/min, pendant un temps t. La séparation est réalisée par centrifugation, les solutions obtenues sont analysées par UV-visible selon la méthode à l'Arsenazo III, décrite en annexe.

Les appareils utilisés sont :

- Un pH- mètre de marque WTW-pH 320 ;
- Une table d'agitation de marque KS 500 JANKE KUNKEL –IKA WERK ;
- Une centrifugeuse de marque labofuge ;
- Un spectrophotomètre UV- visible GBC Cintra 40.

Le calcul du rendement de sorption de l'uranium est donné par la formule suivante :

$$R = (C_i - C_f) / C_i \cdot 100 \quad (13)$$

Où : C<sub>i</sub>, C<sub>f</sub> représentent les concentrations initiale et finale en uranium (ppm) dans les solutions.

### IV.2.2. Essai de sorption de l'uranium sur les différents matériaux

L'essai de sorption de l'uranium sur chacun des cinq matériaux élaborés a été réalisé dans les conditions opératoires suivantes:

#### Conditions opératoires

- concentration de la solution uranifère : [U]= 100 ppm ;
- pH de la solution uranifère : pH= 3 ; [72]
- rapport solide/liquide : S/L= 1/100 (0.25g/25ml) ; [72]
- temps de contact : t = 5h. [72]

Le rendement de sorption de l'uranium sur les différents matériaux est représenté dans le tableau présenté ci-dessous.

**Tableau 17** : Résultats de l'essai de sorption de l'uranium sur les différents matériaux.

Matériaux	NaX	NaP1	NaY	AlPO <sub>4</sub> -11	SAPO-31
pH après adsorption	9.23	8.88	6.22	3.38	3.35
C <sub>f</sub> (ppm)	54	23	8	14	1
Rendement (%)	<b>46</b>	<b>77</b>	<b>92</b>	<b>86</b>	<b>99</b>

Les résultats d'analyse par UV-Visible des différents échantillons issus des opérations de rétention de l'uranium, montrent que les matériaux testés présentent des capacités de sorption différentes, qui varient selon le matériau utilisé, de 46% à environ 99%.

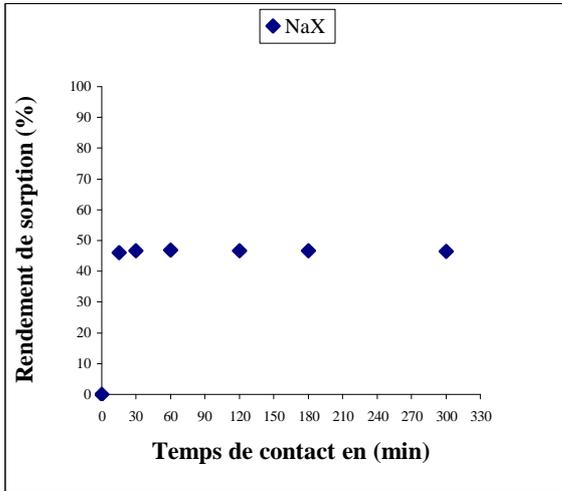
### IV.2.3. Etude du temps de contact

La sorption de l'uranium sur les différents matériaux a été étudiée en fonction du temps de contact à température ambiante dans les conditions suivantes :

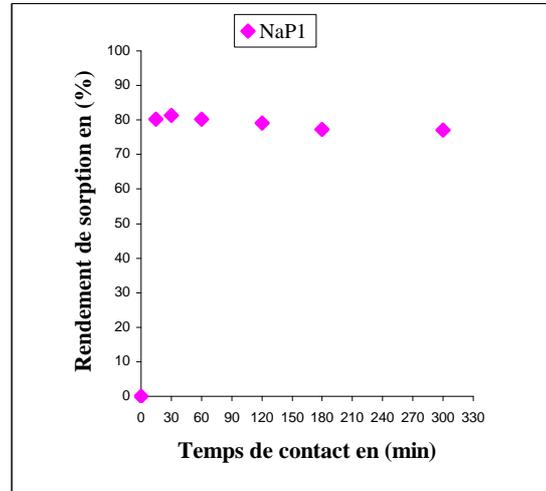
#### Conditions opératoires

- concentration de la solution uranifère : [U] =100 ppm;
- pH de la solution uranifère : pH= 3 ;
- rapport solide/liquide : S/L= 1/100 (0.25g/25ml) ;
- temps de contact : t = 15 min, 30 min, 1h, 2h et 3h, 5h (déjà fait).

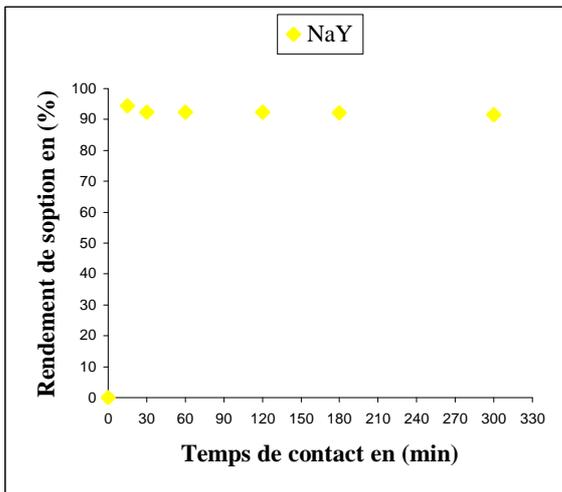
L'effet du temps de contact sur le rendement de sorption de l'uranium sur les différents matériaux est illustré dans la figure suivante :



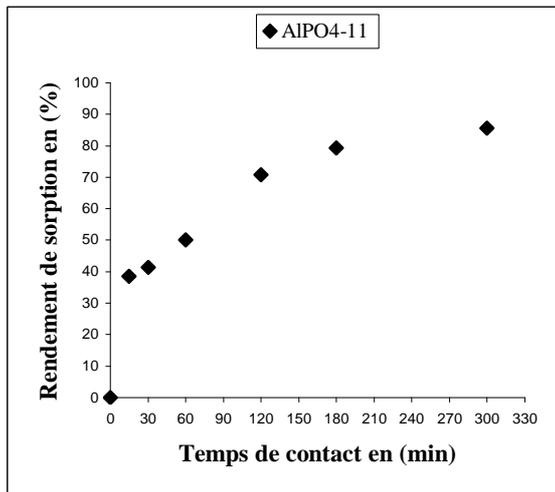
a)



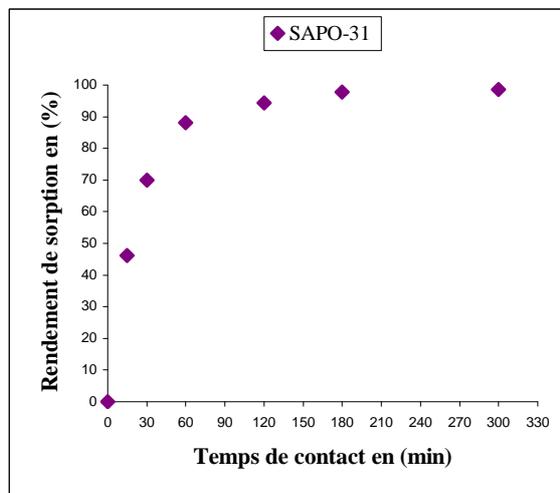
b)



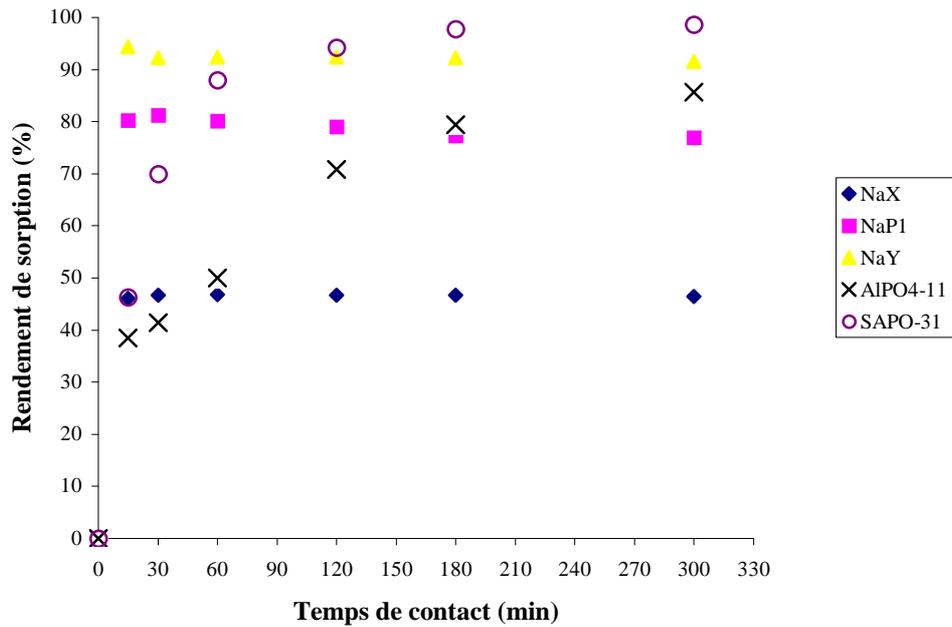
c)



d)



e)



**Figure 36 : Effet du temps de contact sur le rendement de sorption de l'uranium pour les différents matériaux [a) :NaX, b) : NaP1, c) :NaY, d) :AlPO<sub>4</sub>-11, e) :SAPO-31]**

La figure 36a et 36c ci-dessus montre que la cinétique de sorption de l'uranium est très rapide et atteint l'équilibre, matérialisé par un palier, après 15 minutes de contact pour la faujasite NaX et 30 minutes pour la NaY, assurant un rendement de sorption en uranium d'environ 46.5% et 92% respectivement. Concernant la zéolite NaP1 (fig.36b), elle présente un rendement de sorption avoisinant les 80% après 15 minutes de contact, ce rendement est ramené à 77% après 3 heures, cette valeur représente l'équilibre de sorption.

Pour les matériaux AlPO<sub>4</sub>-11 et SAPO-31 (fig.36d, 36e), le pourcentage de sorption de l'uranium augmente avec l'augmentation du temps de contact. Il a été observé que le phénomène se déroule selon une cinétique de sorption en deux phases. Une première phase rapide où plus de 50% (AlPO<sub>4</sub>-11) et 80% (SAPO-31) du rendement global de sorption en uranium, sont atteints après 1 heure de contact ; une deuxième phase lente pour le reste du processus de sorption.

Cela peut être expliqué par le phénomène d'échange de l'ion uranyle (UO<sub>2</sub><sup>+</sup>) avec les cations compensateurs (Na<sup>+</sup>) des aluminosilicates (NaX, NaP1, NaY) et le phénomène d'adsorption, (complexation de surface) dans l'aluminophosphate AlPO<sub>4</sub>-11 et le silicoaluminophosphate SAPO-31.

La capacité d'une zéolite à échanger des cations en solution est fortement liée aux dimensions de ses canaux ainsi qu'à la taille du cation à échanger. D'après Krestou et al [73], l'ion uranyle en solution se présente sous sa forme hydratée  $UO_2(H_2O)_5^{2+}$  dont le diamètre de son rayon ionique est de 6.5 Å. La taille estimée du cation uranyle hydraté est plus petite que la dimension moyenne des pores des aluminosilicates étudiés (environ 8 Å pour les faujasites), permettant ainsi l'accès des espèces d'uranium (VI) en solution aux emplacements échangeables des zéolites aluminosilicates. La sorption de l'uranium par ce type de zéolites peut être ainsi attribuée au mécanisme d'échange cationique. Par contre pour l' $AlPO_4-11$  et la SAPO-31, la dimension de leurs pores étant de 6.5 Å et 6 Å respectivement, le mécanisme de sorption est probablement dû au phénomène d'adsorption de l'uranium sur les sites actifs aluminol Al-OH et silanol Si-OH se trouvant à la surface du matériau.

Pour l'étude de l'influence du pH et du rapport S/L, les temps de contact retenus sont : 30 minutes pour les aluminosilicates (NaX, NaY, NaP1), 5 heures pour l'aluminophosphate  $AlPO_4-11$  et 3 heures pour la silicoaluminophosphate SAPO-31.

#### IV.2.4. Etude du pH

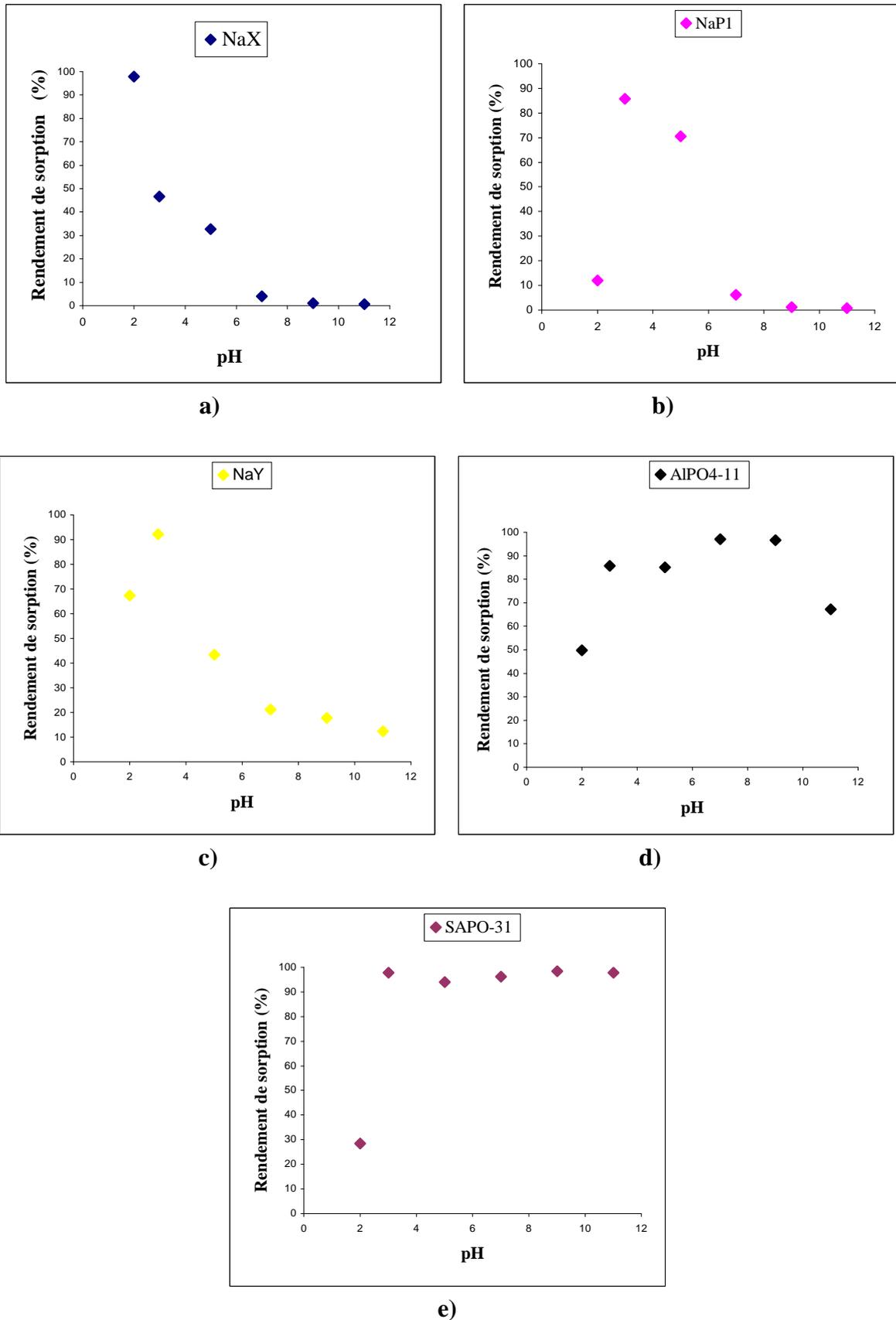
La valeur initiale du pH d'une solution est un facteur important qui doit être considéré lors de l'étude de la sorption. Le pH a deux genres d'influence sur la sorption d'un métal: un effet sur la solubilité et la formation des espèces de l'ion métallique en solution, un autre sur la charge totale du sorbent [74].

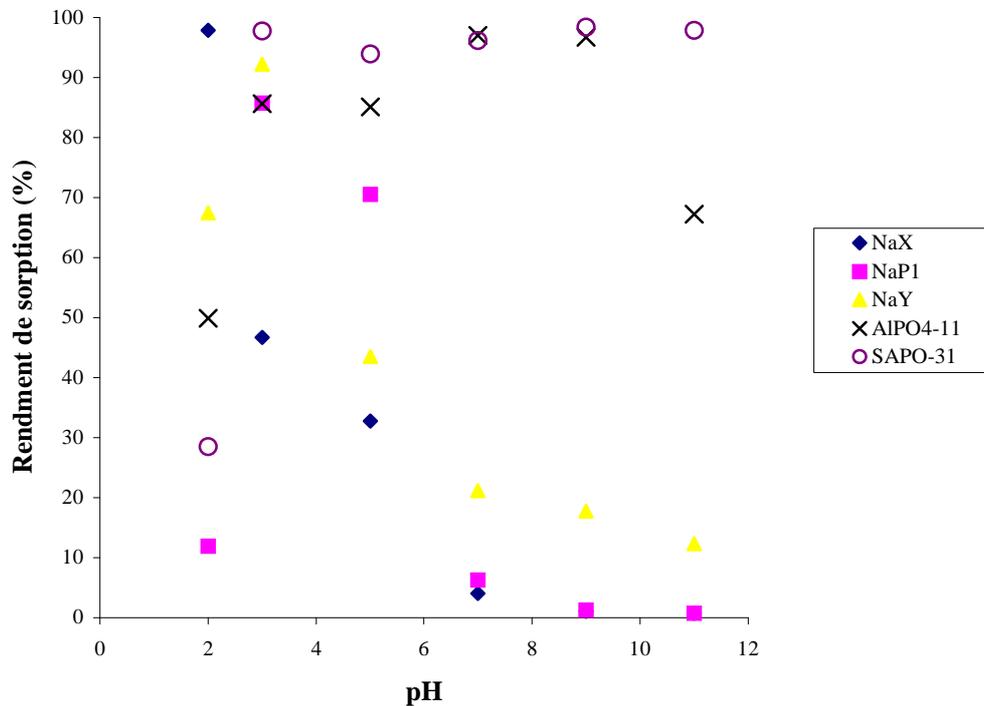
L'influence du pH de la solution uranifère sur le rendement de sorption de l'uranium sur les différents matériaux a été étudiée les conditions opératoires suivantes :

##### Conditions opératoires

- concentration en uranium :  $[U] = 100$  ppm ;
- pH= 2, 3,5, 7, 9, 11 (ajusté avec KOH 0.1N, 1N et  $HNO_3$  0.1N, 1N) ;
- rapport solide/liquide : S/L= 1/100 ;
- vitesse d'agitation : V= 400 coups/min ;
- temps de contact : t = 30 min pour NaX, NaP1, NaY ; t = 5h pour  $AlPO_4-11$  ; t =3h pour SAPO-31.

La figure 37 représente le rendement de sorption de l'uranium des différents matériaux en fonction du pH de la solution uranifère traitée.





**Figure 37 : Effet du pH sur le rendement de sorption de l'uranium pour les différents matériaux [a) :NaX, b) : NaP1, c) :NaY, d) :AIPO<sub>4</sub>-11, e) :SAPO-31]**

La courbe correspondant au matériau NaX (fig.37a) présente une allure décroissante. Elle représente les variations du pourcentage d'uranium retenu par le matériau, en fonction du pH. Un rendement maximal (~ 98%) est obtenu à un pH égal à 2. Il a été observé que la valeur de ce rendement diminue quasiment de moitié pour un pH égal à 3 ; il continue à baisser jusqu'à atteindre des valeurs proches de zéro pour des pH élevés.

Les courbes (fig.37b, 37c) représentant les variations du rendement de sorption de l'uranium pour les matériaux NaP1 et NaY, présentent un maximum à pH 3 (77% et 91.5%, respectivement), les valeurs des rendements décroissent jusqu'à presque s'annuler (cas de la NaP1) ou tendent vers 12% (cas de NaY) aux pH élevés.

Les variations des rendements de sorption du matériau AIPO<sub>4</sub>-11 sont présentées dans la figure 37d. La courbe montre qu'un rendement de sorption de l'uranium d'environ 50%, est atteint pour un pH de 2. Cette valeur augmente jusqu'à atteindre un palier qui correspond

aux valeurs de pH allant de 3 à 5 et un rendement de 85%. Le rendement augmente alors avec le pH, puis atteint un palier à 96% pour un pH de 7. Entre les pH 9 et 11 une diminution du rendement est observée, il atteint sa valeur minimale (67%) à pH 11.

Concernant le matériau SAPO-31 (fig.37e), il est observé qu'un rendement de 28% est obtenu pour un pH de 2. Il augmente brusquement jusqu'à atteindre environ 98% pour un pH de 3 puis, varie faiblement avec l'augmentation du pH.

Afin de pouvoir expliquer les résultats obtenus, il est nécessaire de connaître la spéciation de l'uranium en solution à 25°C et à pression atmosphérique en fonction du pH.

D'après la littérature de spécialité [73,75,76], pour des pH inférieurs ou égaux à 3, l'uranium (VI) se présente sous la forme d'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  qui est l'espèce prédominante. Pour des pH compris entre 3 et 5, trois espèces sont en présence, en l'occurrence l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  et les ions hydroxocomplèxes  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  et  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ . Pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 7, l'uranium (VI) forme les différents complexes suivants :  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ ,  $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$  et  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ . Lorsque le pH est compris entre 7 et 9, il y'a présence d'anions polynucléaires  $((\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-)$  et les anions carbonates mononucléaires  $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  et  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ). Aux valeurs de pH supérieures à 9, l'uranium (VI) se présente en solution, seulement sous forme d'anions carbonates complexes  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ .

Dans le cas des aluminosilicates, les meilleurs rendements ont été obtenus pour des valeurs de pH acides (2 pour la NaX, 3 pour la NaY et NaP1). Ces rendements peuvent être expliqués par la présence de l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  qui est l'espèce prédominante en solution ; de plus, le rayon ionique de l'ion d'uranyle étant de 1.8 Å [73], l'accès aux emplacements échangeables des matériaux aluminosilicates est possible, ce qui explique les rendements probants obtenus. La diminution du rendement de sorption avec l'augmentation du pH observée pour ces matériaux, est probablement due à la formation des complexes d'uranium mono et polynucléaire comme mentionné ci-dessus. Sachant que les rayons atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène sont de 0.74 Å et 0.37 Å respectivement [73], il y'a donc augmentation de la taille des ions selon les complexes ainsi formés et par conséquent l'accès aux emplacements échangeables n'est plus possible (pas d'échange). Aussi, les très faibles rendements de sorption obtenus aux valeurs de pH égales ou supérieures à 7, sont probablement dus à la formation de complexes carbonatés dont la taille est supérieure à celle des pores des matériaux considérés.

Dans un environnement humide, des groupes structuraux d'hydroxyles de type M–OH se forment à la surface de minéraux d'oxydes et d'aluminosilicates [73]. Dans le cas des aluminophosphates (AlPO<sub>4</sub>-11) et silicoaluminophosphates (SAPO-31) les groupes Aluminol (Al–OH) et Silanol (Si–OH) se forment à la surface du matériau, contribuant probablement, de ce fait à la sorption de l'uranium (VI) par un mécanisme typique d'adsorption.

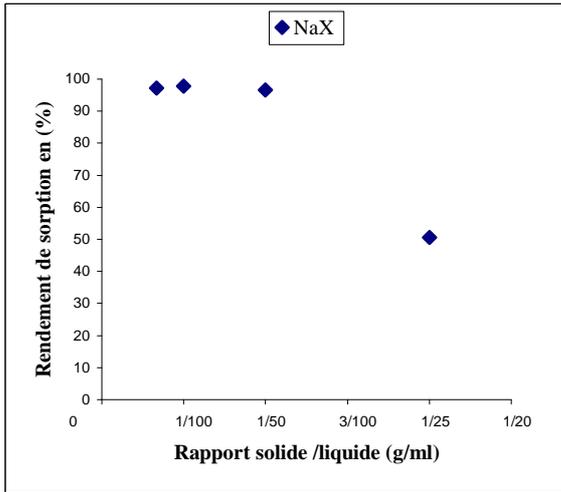
#### **IV.2.5. Effet du rapport solide/liquide**

Les différentes expériences en batch effectuées pour l'étude de l'influence du rapport solide /liquide sur le rendement de sorption de l'uranium, ont été réalisées en faisant varier le volume de la solution uranifère et ce sous des conditions optimales de temps de rétention et de pH de la solution déjà étudiées.

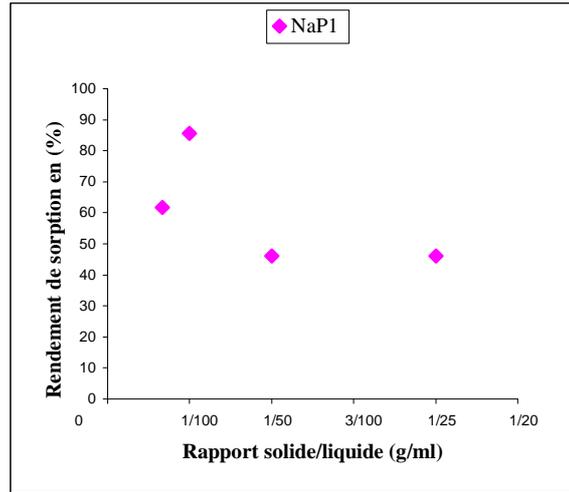
#### **Conditions opératoires**

- Concentration en uranium : [U]= 100 ppm ;
- Rapport solide/liquide : S/L= 1/150, 1/50, 1/25, 1/100 (déjà fait) ;
- Vitesse d'agitation : V= 400coups/min ;
- Temps de contact : t= 30 min pour NaX, NaP1 et NaY, t= 5h pour AlPO<sub>4</sub>-11 et t=3h pour SAPO-31 ;
- pH : 2 pour NaX, 3 pour NaP1 et NaY, 7 pour AlPO<sub>4</sub>-11 et 9 pour SAPO-31.

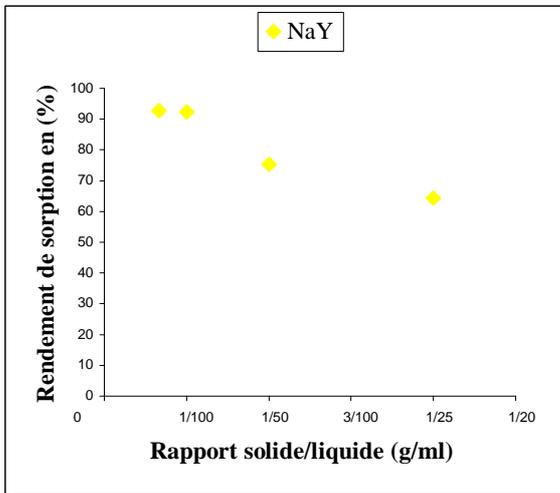
Les résultats obtenus sont montrés par les différentes courbes de la figure 38 présentée ci-dessous.



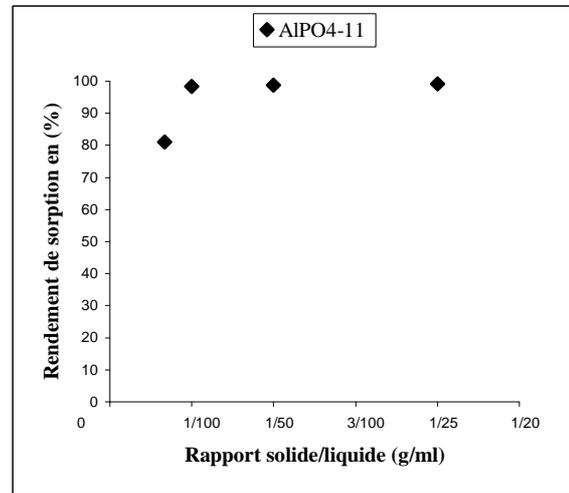
a)



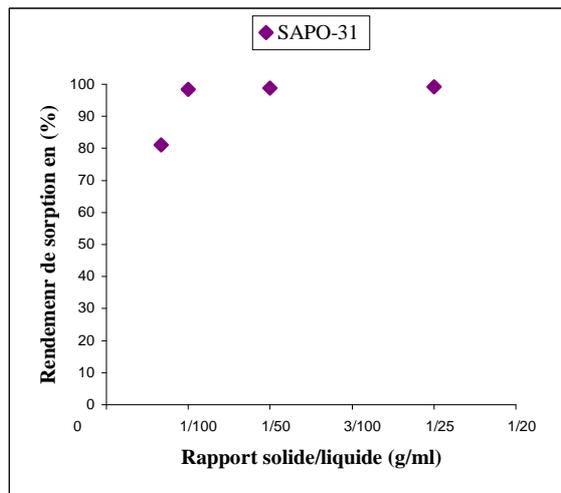
b)



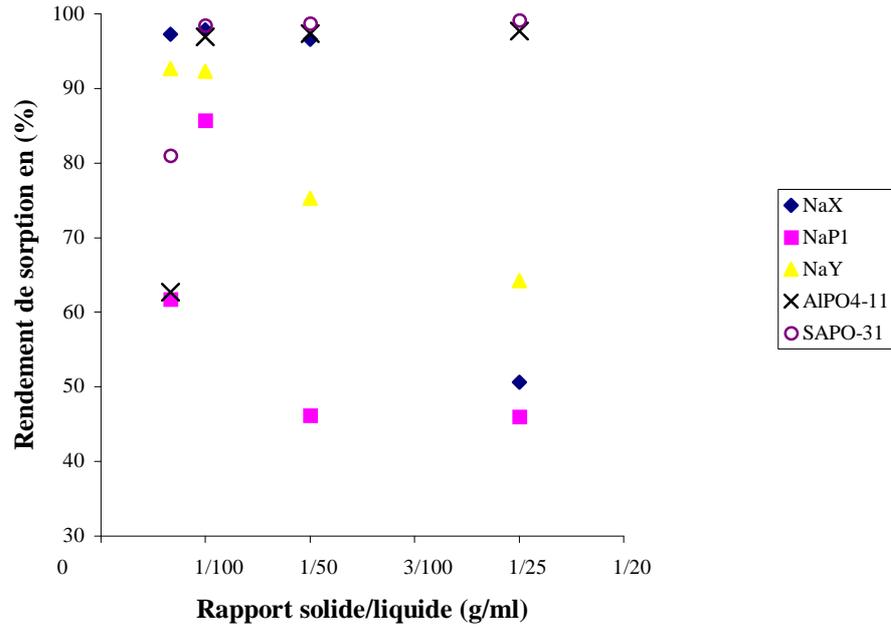
c)



d)



e)



**Figure 38: Effet du rapport solide /liquide sur le rendement de sorption de l'uranium pour les différents matériaux [a) :NaX, b) : NaP1, c) :NaY, d) :AlPO<sub>4</sub>-11, e) :SAPO-31]**

Il est observé d'après la figure ci-dessus que les courbes (a,c) représentant la sorption de l'uranium en fonction du rapport S/L des faujasites, présentent la même allure (un palier puis une diminution du rendement de sorption avec l'augmentation du rapport S/L à partir d'un rapport de 1/50 pour la NaX et 1/100 pour la NaY). Cela peut être expliqué par la modification de la force ionique du milieu. D'après Pabalan [77], une force ionique relativement élevée (0.1 M NaNO<sub>3</sub>) supprime l'échange de l'ion UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> avec les cations échangeables.

En ce qui concerne l'aluminophosphate AlPO<sub>4</sub>-11 et le silicoaluminophosphate SAPO-31, les courbes (d,e) représentant les variations de la sorption de l'uranium en fonction du rapport S/L, sont croissantes jusqu'à un rapport de 1/100, puis atteignent un palier. Les rendements obtenus sont aux environs de 97%, pour l'AlPO<sub>4</sub>-11 et 99% pour le SAPO-31. Ces résultats sont dus à la présence davantage de sites d'adsorption susceptibles de fixer les ions uranyles.

# **Conclusion générale**

## V. Conclusion générale

Le présent travail a permis de tirer quelques conclusions concernant l'élaboration des matériaux, objets de cette étude et leur application dans le traitement des effluents uranifères.

Dans l'élaboration des matériaux, il a été constaté que la source des réactifs (silicium, aluminium), le temps de cristallisation ainsi que le rapport Si/Al, ont une grande importance quant à la pureté du produit final.

- La zéolite NaX a été obtenue avec des lamelles d'aluminium et du silicate de sodium comme sources, respectivement d'aluminium et de silicium, un rapport Si/Al de 3.44 et un temps de cristallisation de 6 heures ;
- Une synthèse visant le matériau NaX, réalisée avec du catapal B et de l'aerosil 200, un temps de cristallisation de 24 heures et un rapport Si/Al de 3.8, a conduit à la zéolite P1 ;
- La faujasite NaY a été obtenue avec des lamelles d'aluminium et du Ludox, un mûrissement de 24 heures avec agitation et un temps de cristallisation de 48 heures ;
- Un temps de cristallisation de 48 heures est nécessaire pour l'obtention du matériau aluminophosphate  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  ;
- La zéolite silicoaluminophosphate SAPO-31 a été obtenue avec un temps de cristallisation de 24 heures, en présence de l'acide fluorhydrique.

L'analyse par diffraction des rayons X confirme que le traitement de calcination permet d'éliminer les impuretés organiques existant dans les produits de synthèse ( $\text{AlPO}_4\text{-11}$ , SAPO-31).

L'analyse par microscopie électronique à balayage des différents matériaux élaborés, révèle que les produits obtenus sont conformes à ceux décrits dans la littérature.

L'analyse thermogravimétrique ATG et thermodifférentielle ATD des différents matériaux élaborés montre qu'à une vitesse de chauffe de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  :

- Les matériaux aluminosilicates (NaX, NaP1, NaY) présentent la même allure de courbe ATG/ATD, une perte en masse totale d'environ 23.5%, 20% et 27% respectivement est observée pour ces matériaux. De plus, ils présentent une stabilité thermique jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  ;
- Des pertes en masse d'environ 22% et 20% sont enregistrées pour les matériaux  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  et SAPO-31, respectivement lors du processus de chauffage ;
- La destruction du réseau cristallin de l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$  a lieu à  $945^\circ\text{C}$  et une altération dans le réseau cristallin du matériau SAPO-31 est observée à partir de  $750^\circ\text{C}$ .

Les matériaux élaborés ont été testés dans le traitement des effluents uranifères, à partir de solutions à 100 ppm en uranium. L'étude de l'influence du temps de contact, du pH et du rapport S/L, a permis de faire les constatations suivantes :

- Le phénomène de sorption de l'uranium dans les zéolites, NaX, NaP1 et NaY peut être attribué au mécanisme d'échange cationique. Par contre, pour l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$  et la SAPO-31, le mécanisme de sorption est probablement dû au phénomène d'adsorption ;
- L'étude de la cinétique de sorption de l'uranium par les matériaux élaborés a permis de fixer les temps de contact optimaux suivants :
  - 30 minutes pour les aluminosilicates NaX, NaP1 et NaY, avec des rendements respectifs de 45.6%, 92% et 80% ;
  - 5 heures pour l'aluminophosphate  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  avec un rendement de 85.6% ;
  - 3 heures pour la silicoaluminophosphate SAPO-31 avec un rendement de 97.7%.
- Les valeurs de pH pour lesquelles le rendement de sorption de l'uranium est maximal sont les suivantes :
  - 2 pour le matériau NaX, avec un rendement de 98% ;
  - 3 pour les matériaux NaP1 et NaY, avec des rendements de 80% et 91,5% respectivement ;
  - 7 pour le matériau  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ , avec un rendement de 96% ;
  - 9 pour le matériau SAPO-31, avec un rendement de 98,7%.
- L'étude de l'influence du rapport S/L sur le rendement de sorption de l'uranium, a donné les valeurs optimales suivantes :
  - 1/100 pour les matériaux NaX et NaP1, avec des rendements de 97.9% et 85.7% respectivement ;
  - 1/150 pour le matériau NaY, avec un rendement de 92.6% ;
  - 1/25 pour les matériaux  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  et SAPO-31 avec des rendements respectifs de 97.7% et 99.1%.

Un travail ultérieur est prévu, il consistera à optimiser les conditions opératoires par une planification d'expérience.

L'étude de l'influence de la force ionique, de la température et de la vitesse d'agitation sur le phénomène de sorption, pourrait s'avérer intéressante.

# **Références bibliographiques**

**Références bibliographiques**

- [1] I. G. Sumelius, "Attempt translation of original old Swedshid parer of Cronsted in molecular sieves" Edition, M.L. Ocelli and H.E. Robson, Amsterdam, New-Yok, 1992.
- [2] E.M. Flanigen "Zeolites and molecular sieves. An hystorical perspective in introduction to zeolites sciences and practice" Edition, H. Van Bekkum, E. M. Flanigen et J.C. Jansen, Elsevier 1991.
- [3] J.W. Ward "Applied industrial catalysis", Edition B.E. Leach, Academic press, London 1984.
- [4] A. E. Osmanlioglu "Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey" Journal of Hazardous Materials, vol.137, pp. 332–335, 2006.
- [5] A.M. El-Kamash, M.R. El-Naggar, M.I. El-Dessouky "Immobilization of cesium and strontium radionuclides in zeolite-cement blends" Journal of Hazardous Materials, vol.136, pp. 310-316, 2006.
- [6] M.K. Doula , A. Dimirkou "Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  ions from heavily contaminated drinking water samples" Journal of Hazardous Materials, vol. 151, pp. 738–745, 2008.
- [7] Anthoula Dimirkou "Uptake of  $\text{Zn}^{2+}$  ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. Case study of heavily contaminated drinking water samples" Water Research, vol. 41, pp. 2763 – 2773, 2007.
- [8] Luiz C.A. Oliveira, Diego I. Petkowicz, Alessandra Smaniotto, Sibeles B.C. Perghe "Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water" Water Research, vol.38, pp. 3699–3704, 2004.
- [9] D. W. Berck, "Zeolite Molecular sieves- structure chemistry and use" Eddition, Wiley Interscience, New york, 1974.
- [10] Mei Hong, Shiguang Li, John L. Falconer, Richard D. Noble "Hydrogen purification using a SAPO-34 membrane" Journal of Membrane Science, vol. 307, pp. 277–283, 2008.
- [11] Xiaojun Yin, Guangshan Zhu, Zhengyang Wang, Nailin Yue, Shilun Qiu "Zeolite P/NaX composite membrane for gas separation" Microporous and Mesoporous Materials, vol. 105, pp.156–162, 2007.
- [12] S.Korichi "Etude de l'activation de la bentonite algérienne par des méthodes classiques et sous irradiations micro-ondes. Application à l'adsorption de l'uranium", Mémoire de magister, ENP, 2006.
- [13] R. M. Barrer and E. A. D. White "The hydrothermal chemistry of silicates. Part I. Synthetic lithium aluminosilicates" J. Chem. Soc., pp.1267-1278, 1951.

- [14] R.M. Milton, U.S. Patent. 1,882,243 (1959).
- [15] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson "Atlas of Zeolite Framework Types" Fifth Edition Revised, Elsevier Science 2001.
- [16] A. Deyr "Introduction to Molecular sieves" Jhon Wiley et Sons, New-York 1988.
- [17] W.M. Meier, "Molecular Sieves", Edition, Society of Chemical Industry 1968.
- [18] Cynthia T-W. Chu, Guenther H. Kuehl, Rudolph M. Lago, Clarence D. Chang "Isomorphous substitution in zeolite frameworks: II.Catalytic properties of ZSM-5" Journal of Catalysis, vol.93, pp. 451-458, 1985.
- [19] Gauthier Winé " Synthèse de zéolithe BETA sur du  $\beta$ -Si et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, 2004.
- [20] A. Krestou, A. Xenidis, D. Panias "Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff" Minerals Engineering, vol.16, pp.1363–1370, 2003.
- [21] M. Guisnet, Fernando Ramôa Ribeiro, "Zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse" EDP Sciences Eddition, 2006.
- [22]Nurul Widiastuti, Hongwei Wu, Ming Ang, Dong-ke Zhang "The potential application of natural zeolite for greywater treatment", Desalination, vol. 218, pp. 271–280, 2008.
- [23] Krista S. Walton, Morgan B. Abney, M. Douglas LeVan "CO<sub>2</sub> adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange" Microporous and Mesoporous Materials, vol. 91, pp.78–84, 2006.
- [24] Peiyuan Li, F. Handan Tezel "Adsorption separation of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases by  $\beta$ -zeolite", Microporous and Mesoporous Materials, vol. 98, pp. 94–101, 2007.
- [25] Tania Montanari, Isabel Salla, Guido Busca"Adsorption of CO on LTA zeolite adsorbents", Microporous and Mesoporous Materials, vol.109, pp. 216–222, 2008.
- [26] Hidenori Yahiro, Anders Lund, Masaru Shiotani "Nitric oxide adsorbed on zeolites: EPR studies" Spectrochimica Acta Part A, vol. 60, pp. 1267–1278, 2004.
- [27] Chun-Yi Sung, Linda J. Broadbelt, Randall Q. Snurr "A DFT study of adsorption of intermediates in the NO<sub>x</sub> reduction pathway over BaNaY zeolites" article in press Catalysis Today, pp.12, 2008.
- [28] F. Moron, M.P. Pina, E. Urriolabeitia, M. Menéndez, J. Santamaria "Preparation and characterization of Pd-zeolite composite membranes for hydrogen separation" Desalination, vol. 147, pp. 425-431, 2002.
- [29] C. Chamon "Zéolithes et Environnement" 9<sup>ème</sup> Réunion du groupe Français des zéolithes, Mulhouse, Mars 10 au 12, Eddition. IFP, 1993.

- [30] D. Kallo "Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 45, Mineralogical Society of America, pp.519-550, 2001.
- [31] Michael Stocker "Gas phase catalysis by zeolites" *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 82, pp. 257–292, 2005.
- [32] B. Gomez, J.M. Martinez-Magadan, U. Sarkar, Pratim K. Chattaraj "Cracking of n-heptane in HZSM-5 zeolite", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol.755, pp. 99–103, 2005.
- [33] R. E. Jentoft, M. Tsapatsis, M. E. Davis and B. C. Gates "Platinum Clusters Supported in Zeolite LTL: Influence of Catalyst Morphology on Performance in n-Hexane Reforming", *Journal of catalysis*, vol. 179, pp. 565-580, 1998.
- [34] N. D. Triantafillou, S. E. Deutsch, O. Alexeev, J. T. Miller and B. C. Gates "Ir/KLTL Zeolites: Structural Characterization and Catalysis of n-Hexane Reforming", *Journal of Catalysis*, vol. 159, pp.14-22, 1996.
- [35] M. Rehakova, S. C. uvanova, M. Dzivak, J. Rimar, Z. Gavalova "Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol.8, pp. 397–404, 2004.
- [36] S. Leung, S. Barrington, Y. Wan, X. Zhao, B. El-Husseini "Zeolite (clinoptilolite) as feed additive to reduce manure mineral content", *Bioresource Technology*, vol. 98, pp. 3309–3316, 2007.
- [37] G. Cerri, M. de' Gennaro, M.C. Bonferoni, C. Caramella "Zeolites in biomedical application: Zn-exchanged clinoptilolite-rich rock as active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy" *Applied Clay Science*, vol. 27, pp.141– 150, 2004.
- [38] Jonathan Galownia, James Martin, Mark E. Davis "Aluminophosphate-based, microporous materials for blood clotting", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 92, pp. 61–63, 2006.
- [40] O. Caglar Duvarci, Y. Akdeniz, F. Ozmihc, S. Ulku, D. Balkose, M. Ciftcioglu "Thermal behaviour of a zeolitic tuff", *Ceramics International*, vol. 33, pp.: 795–801, 2007.
- [41] E.M. Flanigen, "The evolution of molecular sieves materials in proceedings 5<sup>th</sup> International conference Zeolites", L.V.C. Ress édition, Napeles, pp. 760-780, 1982.
- [42] J. Scherzer, "Octane Enhancing Zeolites FCC Catalysis" *Catalyse. Revue. Science. engineering*, Copyright 1989 by Marcel Dekker INC, 1989.

- [43] D. Nibou, "Elaboration de catalyseurs faujasitiques contenant des cations multivalents dont l'ion uranyle en vue de l'obtention de solvants aromatiques et d'amines lourdes" Thèse de magister, USTHB, Alger, 1990.
- [44] Claire Levelut "Etude par diffraction et absorption des rayons X de l'amorphisation sous pression dans des matériaux analogues de la silice" Stage de Master, Lyon, 2007
- [45] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen "Aluminophosphate molecular sieves : a new class of microporous crystalline inorganic solids ", J.Am.Chem.Soc, pp.1146-1147,1982.
- [46] S. Oliver, A. Kuperman, G.A. Ozin "A New Model for Aluminophosphate Formation: Transformation of a Linear Chain Aluminophosphate to Chain, Layer, and Framework Structures", Angewandte Chemie International Edition, vol. 37, pp. 46-62, 1998.
- [47] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, U.C.C., Europ. Pat. 0103117 (1984).
- [48] S.T. Wilson, E.M. Flanigen, U.C.C., Europ. Pat. . 0132708 (1985).
- [49] C.A. Messina, B.M. Lok, E.M. Flanigen, U.S. Pat. 4, 544, 143 (1985).
- [50] E.M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson "Studies in Surface Science and Catalysis, Innovation in Zeolite Materials Science" Proceedings of International Symposium Nieuwpoort (Belgium) 1987, editoors P. J . Gorbet, W.J. Mortier, E.F . Vansant and G. Schulz-Ekloff, Amsterdam – Oxford- New York- Tokyo (1988).
- [51] E.M. Flanigen, B.M Lok, R.L. Patton and S.T. Wilson "New developments in Zeolite Science and Technology, Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference" Tokyo, Edition, Y. Murakami, A. Lijima and J.W. Ward, Kodansha, Tokyo, Amsterdam, Oxford, New-York, 1986.
- [52] B.M. Lok, T.R. Cannan, C.A. Messina "The role of organic molecules in molecular sieve synthesis", Zeolites, vol. 3, pp. 282-291, 1983.
- [53] S.T. Wilson "Introduction to Zeolite science and practice" Edition H. Van Bekkum, E.M Flanigen, J.C. Jansen, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New-York, 1991.
- [54] J.-P. Eberhart "Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux", Edition. Doin éditeurs, 1976.
- [55] P. Rollet et R. Bouaziz " l'analyse thermique, les changements de phase" Edition. Gauthier, Villars, Tome 1, paris, 1972.
- [56] C.E. Chitour " Physico-Chimie des surfaces" Edition. Office des publications universitaires, Tome 2, Alger, 2004.

- [57] Rajaram Bal "Alkylation reactions of aromatic compounds over alkaline molecular sieves and alkaline silica", These de doctorat, Université de Pune, India, 2001.
- [58] Hyung Mi Lim, Bong Young Kim, Joong Hee Nam, Byeng Gil Ahn, Seong-Geun Oh and Sang-Jin Jung "Synthesis of FAU(Faujasite)-type Zeolite with Variation of Synthesis Condition" Journal of the Korean Ceramic Society, vol. 40, pp. 132-138, 2003.
- [59] B.Abbad, " Etude de matériaux microporeux du type aluminophosphate : Application au reformage catalytique sec du méthane ", Thèse de Magister, USTHB, Alger, 1999.
- [60] B.Abbad, M.attou, H.Kessler "Synthesis of the silicoaluminophosphate molecular sieve SAPO-31 in the presence of fluoride ions and its characterization", Microporous and Mesoporous Materials, vol. 21, pp. 13-18, 1998.
- [61] N. Moreno, X. Querol, C. Ayora, C. Fernández Pereira and M. Janssen-Jurkovicova, "Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters", Environment. Science. Technology, vol. 35, pp. 3526–3534, 2001.
- [62] E. A. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sanchez, X. Querol "Purification of metal electroplating waste waters using zeolites" Water Research, vol. 37, pp. 4855 – 4862, 2003.
- [63] B.Zibrowius, H.L. Zubowa, E.Alsdorf, R.Fricke, F.Neissendorfer, J.Richter-Mendau, E.Schreier, D.Zeigan, "Synthesis and properties of the silicoaluminophosphate molecular sieve SAPO-31" JCS Faraday Trans., vol. 86, pp. 2307-2312, 1990
- [64] B. Zibrowius, E. Löffler, M. Hunger, "Multinuclear MAS NMR and IR spectroscopic study of the silicon incorporation into SAPO-5, SAPO-31 and SAPO-34 molecular sieves" Zeolites, vol. 12, pp. 167-174, 1992.
- [66] H. Zubowa, H. Kosslick, D. Müller, M. Richter, L. Wilde and R. Fricke "Crystallization of phase-pure zeolite NaP from MCM-22-type gel compositions under microwave radiation", Microporous and Mesoporous Materials, vol.109, pp. 542-548, 2008.
- [67] J.C. Jansen, A. Arafat, A.R. Ebaid, and H. van Bekkum "Microwave preparation of zeolite Y and ZSM-5", Zeolites, vol. 13, pp. 162-165, 1993.
- [68] Shiyun Sang, Zhongmin Liu, Peng Tian, Ziyu Liu, Lihong Qu, Yangyang Zhang "Synthesis of small crystals zeolite NaY" Materials Letters, vol. 60, pp.1131–1133, 2006.
- [69] A.M.Praksh, Satyanarayana V.V. Chilukuri, R.P.Bagwe, S. Ashtekar, D.K. Chakrabarty "Silicoaluminophosphate molecular sieves SAPO-11, SAPO-31 and SAPO-41: synthesis, characterization and alkylation of toluene with methanol", Microporous Materials, vol.6, pp.89-97, 1996.

- [70] B. R. Albert, A. K. Cheetham, J. A. Stuart and C. J. Adams "Investigations on P zeolites: synthesis, characterisation, and structure of highly crystalline low-silica NaP", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 21, pp. 133-142, 1998.
- [71] A.K.Sinha, S. Seelan "Characterization of SAPO-11 and SAPO-31 synthesized from aqueous and non-aqueous media" *Applied Catalysis A: General*, vol. 270, pp.245-252, 2004.
- [72] Sema Akyıl, Mahmoud A.A. Aslani, Sule (Olmez) Aytas "Distribution of uranium on zeolite X and investigation of thermodynamic parameters for this system" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 271/273, pp. 769–773, 1998.
- [73] A. Krestou, A. Xenidis, D. Panias "Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff" *Minerals Engineering*, vol.16, pp.1363–1370, 2003.
- [74] Runping Han , Weihua Zou, Yi Wang, Lu Zhu "Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect" *Journal of Environmental Radioactivity*, vol.93, pp.127-143, 2007.
- [75] P. Misaelides, A.Godeltisas, A. Filippidis, D.Christos, I.Anousis "Thorium and uranium uptake by natural zeoliticmaterials" *The Science of the Total Environnement*, pp. 237-246, 1995.
- [76] Timoty Ernest Payne "Uranium (VI) interactions with mineral surfaces: controlling factors and surface complexation modeling" *Thèse de doctorat, Université of new south wales*, 1999.
- [77] Roberto T. Pabalan et david R. Turner "Uranium (6+) Sorption on Montmorillonite : Experimental and Surface Complexation Modeling study" *Aquatic geochemistry* 2, pp.203-226, 1997.

# **Annexe**

## Fiche ASTM de la faujasite NaX

Pattern : 72-2422		Radiation = 1.540598					Quality : Calculated				
Na <sub>17.52</sub> Al <sub>24</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>96</sub> H <sub>6.48</sub>		<b>d (Å)</b>	<b>I</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>d (Å)</b>	<b>I</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Sodium Aluminum Silicate Hydrate Zeolite X		14.43950	100	1	1	1	1.50543	<1	2	4	16
<b>Lattice</b> : Face-centered cubic		8.84237	11	2	2	0	1.49463	<1	12	10	6
<b>S.G.</b> : Fd3 (203)		7.54080	4	3	1	1	1.48669	<1	3	7	15
<b>a</b> = 25.01000		7.21977	<1	2	2	2	1.47373	<1	12	12	0
<b>Z</b> = 4		6.25250	<1	4	0	0	1.46611	<1	17	1	1
<b>Mol. weight</b> = 3266.86		5.73769	5	3	3	1	1.46360	<1	12	12	2
<b>Volume [CD]</b> = 15643.76		5.10514	<1	4	2	2	1.45368	<1	14	8	6
<b>Dx</b> = 1.387		4.81318	<1	5	1	1	1.44637	<1	13	11	3
<b>Mcor</b> = 13.04		4.42119	2	4	4	0	1.44395	<1	10	10	10
ICSD COLLECTION CODE : 020732		4.22746	<1	1	3	5	1.43442	<1	12	12	4
REMARKS FROM ICSD : ATOM H 1 +1 25.92 Atoms not located in unit cell.		4.16833	<1	4	4	2	1.42740	<1	15	9	1
TEMPERATURE FACTOR : ATF		3.95443	<1	6	2	0	1.42508	<1	12	10	8
REMARKS FROM ICSD : REM TEM 683.		3.81399	3	5	3	3	1.41591	<1	14	10	4
REMARKS FROM ICSD : REM V THE CRYSTAL STRUCTURE OF REHYDRATED CRYSTAL IS GIVEN.		3.77040	<1	6	2	2	1.40915	<1	5	11	13
REMARKS FROM ICSD : REM B H-atoms added for electroneutrality.		3.60988	<1	4	4	4	1.39810	<1	0	8	16
TEMPERATURE FACTOR : ITF		3.50210	<1	7	1	1	1.38944	<1	2	8	16
		3.34210	2	6	4	2	1.38095	<1	18	2	0
		3.25602	<1	1	3	7	1.37467	<1	15	9	5
		3.12625	<1	8	0	0	1.36441	<1	16	8	4
		3.05546	<1	7	3	3	1.35836	<1	17	5	5
		2.94746	1	6	6	0	1.34845	<1	12	10	10
		2.88791	3	5	5	5	1.34261	<1	13	13	3
		2.79620	1	8	4	0	1.33304	<1	12	12	8
		2.74520	<1	7	5	3	1.32739	<1	15	11	3
		2.72881	<1	8	4	2	1.31814	<1	14	10	8
		2.66607	1	6	6	4	1.31268	<1	11	11	11
		2.62176	<1	9	3	1	1.29845	<1	13	11	9
		2.55257	<1	8	4	4					
		2.51360	<1	9	3	3					
		2.45243	<1	0	2	10					
		2.41781	<1	1	5	9					
		2.40659	<1	10	2	2					
		2.33219	<1	9	5	3					
		2.32212	<1	8	6	4					
		2.28309	<1	2	4	10					
		2.25508	<1	11	1	1					
		2.21059	1	8	8	0					
		2.18513	<1	11	3	1					
		2.17684	<1	10	4	4					
		2.14459	<1	8	6	6					
		2.12132	<1	11	3	3					
		2.11373	<1	2	6	10					
		2.08417	<1	12	0	0					
		2.06279	<1	1	5	11					
		2.02858	<1	10	6	4					
		2.00885	<1	3	5	11					
		1.97721	<1	12	4	0					
		1.95893	<1	9	9	1					
		1.95295	<1	8	8	6					
		1.92956	<1	10	8	2					
		1.91256	<1	1	7	11					
		1.90699	<1	10	6	6					
		1.88520	<1	12	4	4					
		1.86934	<1	3	7	11					
		1.86414	<1	4	8	10					
		1.84376	<1	12	6	2					
		1.82891	<1	9	9	5					
		1.80494	<1	8	8	8					
		1.79100	<1	13	5	1					
		1.78643	<1	12	6	4					
		1.76847	1	10	10	0					
		1.75536	<1	1	9	11					
		1.75105	<1	14	2	2					
		1.73413	<1	0	8	12					
		1.72176	<1	3	9	11					
		1.71769	<1	2	8	12					
		1.70171	<1	10	10	4					
		1.69002	<1	1	7	13					
<b>Radiation</b> : CuKα1		1.67105	<1	4	8	12					
<b>Filter</b> : Not specified		1.65997	<1	3	7	13					
<b>Lambda</b> : 1.54060		1.65633	<1	14	4	4					
<b>d-sp</b> : Calculated spacings		1.64199	<1	0	6	14					
		1.62801	<1	14	6	2					
		1.60439	<1	11	11	1					
		1.60110	<1	12	8	6					
		1.58814	<1	4	6	14					
		1.57862	<1	1	9	13					
		1.56313	<1	16	0	0					
		1.55405	<1	3	5	15					
		1.55105	<1	12	10	4					
		1.53926	<1	10	10	8					
		1.53059	<1	11	11	5					
		1.52773	<1	14	6	6					
		1.51645	<1	12	8	8					
		1.50816	<1	15	5	5					



## Fiche ASTM de la fujasite NaY

38-0238		Wavelength= 1.5418 *									
Na <sub>1.84</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> .92A <sub>7</sub> H <sub>2</sub> O		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Sodium Aluminum Silicate Hydrate		14.30	100	1	1	1	2.063	7	12	0	0
		8.75	29	2	2	0	1.933	4	10	8	0
		7.46	24	3	1	1	1.910	5	10	8	2
		5.68	44	3	3	1	1.772	5	13	5	1
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: d-sp: Diff.		4.760	23	5	1	1	1.750	9	10	10	0
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:		4.380	35	4	4	0	1.704	12	11	9	3
Ref: Breck, D., 3.130.007, U.S. Patent, (1964)		3.910	12	6	2	0					
		3.775	47	5	3	3					
		3.573	4	4	4	4					
		3.466	9	5	5	1					
		3.308	87	6	4	2					
Sys.: Cubic S.G.: F		3.222	8	5	5	3					
a: 24.756 b: c: A: C:		3.024	16	7	3	3					
α: β: γ: Z: mp:		2.917	21	6	6	0					
Ref: Ibid.		2.858	48	7	5	1					
		2.767	20	8	4	0					
		2.717	7	9	1	1					
		2.638	19	6	6	4					
Dx: Dm: SS/FOM: F <sub>29</sub> = 53(.0076, 72)		2.595	11	9	3	1					
		2.382	13	10	2	2					
		2.188	8	8	8	0					
		2.162	4	9	7	1					
Also called: Zeolite Y..PSC: cF?. Mwt: 525.43. Volume[CD]:		2.100	8	9	7	3					
15171.95.											



Fiche ASTM de l'aluminophosphate  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 

Pattern : 47-599		Radiation = 1.540598		Quality : Questionable		
$\text{AlPO}_4$  Aluminum Phosphate $\text{AlPO}_4\text{-11}$		<b>d (Å)</b>	<b>I</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
		11.10000	14			
		9.03000	40			
		7.56000	3			
		6.94000	20			
		6.49000	6			
		6.03000	5			
		5.50000	54			
		5.05000	2			
		4.55000	17			
		4.47000	23			
		4.29000	8			
		4.06000	100			
		4.02000	44			
		3.95000	48			
		3.79000	54			
		3.71000	16			
		3.68000	10			
		3.47000	20			
		3.44000	9			
		3.34000	13			
		3.27000	14			
		3.23000	20			
		3.13000	8			
		3.02000	29			
		2.95000	16			
		2.82000	8			
		2.75000	22			
		2.64000	7			
		2.61000	5			
		2.53000	9			
		2.42000	8			
		2.36000	6			
		2.32000	14			
		2.29000	2			
		2.27000	2			
		2.20000	8			
		2.18000	5			
		2.08000	3			
		2.03000	5			
		2.00000	6			
		1.85000	8			
		1.84000	8			
		1.81000	3			
		1.75000	1			
		1.71000	5			
		1.68000	2			
Lattice : Not assigned S.G. : (0)		Mol. weight = 121.95				
SAMPLE PREPARATION : Aqueous $\text{H}_3\text{PO}_4$ was mixed with pseudoboehmite, followed by di-(n-propyl)amine. The mixture was autoclaved at 200 C for 24 hours. The reaction product was calcined in air at 600 C for several hours.						
*U.S. Patent, (1982) primary reference : Wilson, S., Lok, B., Flanigen, E., 4,310,440.						
Radiation : CuK $\alpha$ Lambda : 1.54180		Filter : Not specified d-sp : Diffractometer				

## Fiche ASTM du silicoaluminophosphate SAPO-31

Pattern : 47-632		Radiation = 1.540598		Quality : Questionable		
Al <sub>0.53</sub> Si <sub>0.04</sub> P <sub>0.43</sub> O <sub>2</sub>		<b>d (Å)</b>		<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Aluminum Silicon Phosphate SAPO-31		11.50000	1			
		10.40000	100			
		9.94000	1			
		9.21000	1			
		9.03000	3			
		6.89000	1			
		6.03000	7			
		5.50000	3			
		5.20000	10			
		4.81000	2			
		4.37000	34			
		4.15000	1			
		4.03000	37			
		3.93000	81			
		3.81000	3			
		3.54800	3			
		3.46600	4			
		3.19800	11			
		3.00800	8			
		2.88500	1			
		2.82300	18			
		2.76300	1			
		2.55700	7			
		2.48100	2			
		2.41700	2			
		2.39200	2			
		2.35000	2			
		2.29200	3			
		2.27600	1			
		2.23800	3			
		2.09400	1			
		2.05800	1			
		2.01400	2			
		1.92900	3			
		1.91000	2			
		1.87300	2			
		1.85200	1			
		1.79700	1			
		1.77100	4			
		1.65300	1			
Lattice : Not assigned S.G. : (0) Mol. weight = 60.74						
FOOTNOTE FOR D-SPACINGS AND INTENSITIES : 1 Shoulder. SAMPLE PREPARATION : An aqueous mixture of aluminum isopropoxide, H <sub>3</sub> P O <sub>4</sub> , silica sol, di-n-propylamine and Al P O <sub>4</sub> -31 seed crystals was autoclaved at 200 C for 24 hours. The product was calcined in air at 550 C for 7 hours.						
*U.S. Patent, (1984) primary reference : Lok, B., Messina, C., Patton, R., Gajek, R., Cannan, T., Flanigen, E., 4,440,871.						
Radiation : CuKα Lambda : 1.54180		Filter : Monochromator crystal d-sp : Diffractometer				

---

## Méthode colorimétrique de dosage de l' $\text{UO}_2$ par l'arsenazo III

### Réactifs

- solution standard d'uranium à  $10\mu\text{g U/ml}$ ,
- solution tampon de  $\text{Cl-CH}_2\text{COOH}$  à 10%,
- solution d'EDTA à 0.1 M,
- solution d'arsenazo III à 0.03%,
- indicateur para-nitro-phénol à 1% dans l'alcool.

### Courbe d'étalonnage

Préparer à partir de la solution mère à  $10\mu\text{g/ml}$ , des solutions étalons de 0 à 30  $\mu\text{g}$  d'uranium dans des fioles de 25ml. A l'aide de l'indicateur para-nitro-phénol, ajuster le pH des solutions avec NaOH et HCL, jusqu'à décoloration. Ajouter 1 ml de la solution tampon ( $\text{Cl-CH}_2\text{COOH}$ ) à 10%, 1ml de la solution d'EDTA et 2 ml de la solution d'arsenazo III à 0.03%, diluer jusqu'au trait de jauge. Mesurer les densités optiques à la longueur d'onde de 665 nm dans des cuves de 2 cm.

### Conditions

- $\lambda = 665\text{ nm}$ ,
- $V = 25\text{ ml}$ ,
- Cuve = 2 cm.