

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie des Procédés et Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de
l'Environnement



Thèse de Doctorat
En Génie de l'Environnement

**Elaboration de matériaux mésoporeux type MCM.
Caractérisation et application au traitement des
effluents uranifères**

Présentée par :

Meriem CHABANE SARI Ep. FERROUKHI

Soutenue le 06 juin 2024 devant le jury composé de :

Président :	Mme Belhanneche/Bensemra Naima	Professeure	ENP d'Alger
Rapporteur:	M. Namane Abdelkader	Professeur	ENP d'Alger
Examineur:	M. Yeddou Réda	Professeur	ENS Kouba
	M. Moussaoui Yacine	Professeur	U. Kasdi Merbah Ouargla
	M. Nasrallah Nouredine	Professeur	USTHB
Invitées :	Mme Khemaissia Sihem	Chercheure Senior	CRND/ Draria
	Mme Bitchikh Karima	Maitre de conférences A	ENP d'Alger

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie des Procédés et Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de
l'Environnement



Thèse de Doctorat
En Génie de l'Environnement

**Elaboration de matériaux mésoporeux type MCM.
Caractérisation et application au traitement des
effluents uranifères**

Présentée par :

Meriem CHABANE SARI Ep. FERROUKHI

Soutenue le 06 juin 2024 devant le jury composé de :

Président :	Mme Belhanneche/Bensemra Naima	Professeure	ENP d'Alger
Rapporteur:	M. Namane Abdelkader	Professeur	ENP d'Alger
Examineur:	M. Yeddou Réda	Professeur	ENS Kouba
	M. Moussaoui Yacine	Professeur	U. Kasdi Merbah Ouargla
	M. Nasrallah Nouredine	Professeur	USTHB
Invitées :	Mme Khemaissia Sihem	Chercheuse Senior	CRND/ Draria
	Mme Bitchikh Karima	Maitre de conférences A	ENP d'Alger

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تصنيع مواد مسامية من النوع MCM-48 بهدف استعمالها في معالجة نفايات اليورانيوم السائلة. تم تصنيع هذه الأخيرة في درجة حرارة الغرفة باستخدام عوامل هيكلية مختلفة، وهي: سداسي عشر ثلاثي ميثيل أمونيوم البروميدي ($C_{16}TABr$) وسداسي عشر ثلاثي ميثيل أمونيوم الكلوريد ($C_{16}TACl$) وإثنا عشر ثلاثي ميثيل أمونيوم ($C_{12}TACl$)، والأمونياك (NH_4OH) كمحفز والتيتوس $TEOS$ كمصدر للسيليكا.

تم تحديد مميزات المنتجات الاصطناعية التي تم الحصول عليها بتقنيات تحليل مختلفة XRD ، SEM ، $FTIR$ ، امتزاز/امتزاز معاكس للنيتروجين وتعيين حجم الحبيبات بواسطة الليزر. كما تم تقييم أدائها كمادة امتزاز لاحتجاز اليورانيوم في الوضع الدفعي. في هذا الإطار، تمت دراسة تأثير عدد معين من العوامل مثل: زمن التلامس وحموضة محلول اليورانيوم وتركيز اليورانيوم وكذلك درجة الحرارة. وتم كذلك إجراء نمذجة للبيانات التجريبية لامتزاز أيونات اليورانيوم من أجل التمكن من تنفيذ عملية امتزاز اليورانيوم بشكل ديناميكي ونظراً لصغر قطر جسيمات MCM-48، تم تغليفه بنسب كتلة مختلفة في ألجينات الكالسيوم. تم الحصول على مواد جديدة تسمى الخرز المختلط (ألجينات الكالسيوم-MCM-48) تم تحديد خصائصها ومن ثم دراستها في الوضع الدفعي. تم إجراء اختبار الامتزاز الديناميكي لليورانيوم على طبقة ثابتة من الخرز المختلط بنسبة (4:2).

استعملت المواد الممتزة التي تم تطويرها لمعالجة نفايات سائلة حقيقية ناتجة عن عملية تنقية مركز اليورانيوم. أظهرت النتائج أن للمواد التي تم الحصول عليها MCM-48 قيم سطح نوعي عالية تزيد عن $900 \text{ م}^2/\text{غ}$ وقدرة امتزاز قصوى لليورانيوم تبلغ حوالي $160 \text{ مغ}/\text{غ}$. تتبع حركية امتزاز اليورانيوم بواسطة مواد MCM-48 نموذج الدرجة الثانية الزائفة ونموذج لانجميور هو النموذج الذي يصف بشكل أفضل المنحنيات المتساوية الحرارة للامتزاز. في حين يبتدأ للدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية امتزاز أيونات اليورانيوم على مواد MCM-48 تلقائية وطاردة للحرارة. بلغت قدرة امتزاز اليورانيوم المُتحصل عليها خلال الاختبار الديناميكي $100 \text{ مغ}/\text{غ}$. وتم الحصول على مردود امتزاز لليورانيوم أعلى من 99.7% وذلك بعد معالجة النفايات السائلة الحقيقية باستخدام مواد MCM-48.

الكلمات المفتاحية: المواد الميزومسامية، MCM-48، التصنيع، ألجينات، التغليف، اليورانيوم، الامتزاز.

Abstract

The aim of this study is to synthesize mesoporous materials of MCM-48 type for potential application in treating uranium effluents. Mesoporous MCM-48 was synthesized at room temperature using various templates, including hexadecyl-trimethyl-ammonium bromide ($C_{16}TABr$), hexadecyl-trimethyl-ammonium chloride ($C_{16}TACl$) and dodecyl-trimethyl-ammonium chloride ($C_{12}TACl$), ammonia (NH_4OH) as catalyst and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as source of silica. The obtained materials were characterized by XRD, FTIR, SEM, N_2 adsorption/desorption, and laser granulometry techniques and their performance as uranium adsorbent were investigated. In this framework, the effect of contact time, pH of solution, initial uranium concentration and temperature were investigated in batch reactor. Modeling of experimental data on the adsorption of uranyl ions was also carried out.

To perform dynamic uranium adsorption, and because of the small particle size of MCM-48, it was encapsulated in calcium alginate at different mass ratios. New materials were obtained, named mixed beads (MCM-48-calcium alginate). These were also characterized and studied in batch mode. The dynamic uranium adsorption test was carried out on a fixed bed of mixed beads (MCM-48- calcium alginate) with a ratio of (2:4).

The elaborated adsorbents were applied to the treatment of a real effluent generated from the purification process of a uranium concentrate.

The results showed that the obtained MCM-48 materials have high specific surface values greater than $900 \text{ m}^2/\text{g}$ and a maximum uranium adsorption capacity of around $160 \text{ mg}/\text{g}$. The kinetics of uranium adsorption by MCM-48 materials follow well the second-order model and the Langmuir model best describes the adsorption isotherms. Thermodynamic parameters suggest that the adsorption of uranium ions on MCM-48 materials was a spontaneous and exothermic process.

The uranium adsorption capacity determined for the dynamic test was $100 \text{ mg}/\text{g}$. Uranium adsorption yields of around 99.7% were achieved after treatment of a real effluent with MCM-48.

Keywords: Mesoporous materials, MCM-48, synthesis, alginate, encapsulation, uranium, adsorption.

Résumé

Le présent travail a pour objectif la synthèse de matériaux mésoporeux type MCM-48 en vue de leur application dans le traitement des effluents uranifères. Ces derniers ont été synthétisés à température ambiante en utilisant différents agents structurants, à savoir : le bromure de hexadécyl-triméthyl-ammonium ($C_{16}TABr$), le chlorure de hexadécyl-triméthyl-ammonium ($C_{16}TACl$) et le bromure de dodécyl-triméthyl-ammonium ($C_{12}TACl$), de l'ammoniaque (NH_4OH) comme catalyseur et le orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) comme source de silice. Les produits de synthèse obtenus ont fait l'objet de caractérisation par différentes techniques d'analyse : DRX, MEB FTIR, adsorption/désorption d'azote et granulométrie laser. L'évaluation des performances des matériaux élaborés comme adsorbants pour la rétention de l'uranium a été réalisée en mode batch. A cet effet, l'influence d'un certain nombre de paramètres a été étudiée tels que : le temps de contact, le pH de la solution uranifère, la concentration en uranium et la température. Une modélisation des données expérimentales de l'adsorption des ions uranyles a été également effectuée.

Afin de pouvoir mener l'adsorption de l'uranium en dynamique et en raison du faible diamètre des particules du MCM-48, une encapsulation de celui-ci à différentes proportions massiques dans l'alginate de calcium a été opérée. De nouveaux matériaux ont été obtenus, appelés billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium). Ces dernières ont été également caractérisées puis étudiées en mode batch. L'essai d'adsorption de l'uranium en dynamique a été conduit sur un lit fixe des billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium) de proportion (2 :4).

Les adsorbants élaborés ont été appliqués pour le traitement d'un effluent réel issu du procédé de purification d'un concentré uranifère.

Les résultats montrent que les matériaux MCM-48 obtenus présentent des valeurs de surface spécifique élevées supérieures à $900 \text{ m}^2/\text{g}$ et une capacité maximale d'adsorption en uranium de l'ordre de $160 \text{ mg}/\text{g}$. La cinétique d'adsorption de l'uranium par les matériaux MCM-48 suit bien le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de Langmuir est celui qui décrit le mieux les isothermes d'adsorption. L'étude thermodynamique indique que le processus d'adsorption des ions uranyles sur les matériaux MCM-48 est spontané et exothermique. La capacité d'adsorption de l'uranium trouvée pour l'essai en dynamique est de $100 \text{ mg}/\text{g}$.

Des rendements d'adsorption de l'uranium de l'ordre de $99,7\%$ ont été obtenus suite au traitement de l'effluent réel par les MCM-48.

Mots clés : Matériaux mésoporeux, MCM-48, synthèse, alginate, encapsulation, uranium, adsorption.

Remerciements

Tout d'abord, je remercie le bon Dieu, le tout puissant, de m'avoir donné la volonté et la force pour mener à terme ce travail réalisé au Département de Purification de l'Uranium (DPU), fruit d'une collaboration entre le Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND) et le Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE), de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP).

Je remercie Monsieur N.A. BOUCHERIT, Directeur Général du CRND, de m'avoir encouragé à finaliser ce travail. Merci infiniment.

J'exprime ma reconnaissance au Professeur A.NAMANE, directeur de thèse, pour la cofinance qu'il m'a accordée en acceptant de m'encadrer après le départ en retraite de Mme S. ZEBOUDJ. Je le remercie particulièrement du fond de mon cœur pour l'encadrement, les conseils, la disponibilité et la patience dont j'ai bénéficié tout au long de mon travail. J'ai appris avec lui à être toujours positive et faire partie des personnes qui voient toujours le verre à moitié-plein et non à moitié vide. Merci Monsieur.

Je tiens à remercier Mme N. BELHANNECHE, Professeure à l'ENP, d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie également les membres du jury, Messieurs, R.YEDDOU, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Kouba, Y. MOUSSAOUI, Professeur à l'université de Kasdi Merbah de Ouargla, N.NASRALLAH, Professeur à l'université Houari Boumediene, Mesdames S.KHEMAISSIA, Chercheure Sénior au CRND et K.BITICHK, Maître de Conférences A à l'ENP pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de le juger.

Je souhaite remercier Mesdames F.LEKOUARA, Cheffe de Département de Purification de l'Uranium (DPU), H.GUETTAF, Cheffe de Département de Traitement de Minerais d'Uranium (DTMU), S.KHEMAISSIA, Cheffe de la Division Génie des Procédés des Matériaux Nucléaires (DGPMN), sans oublié Monsieur A.AKNOUN, Ex-responsable du (DPU), pour leurs encouragements et leur assistance aussi bien morale que matérielle, afin de réaliser ce travail dans les meilleurs conditions.

Mes remerciements vont également à Messieurs, A.SARI, B.REHAL, A.SEHISSEH, N. SOUAMI, Dj. TAHTAT, T. SEMOUANE, M.IZZEROUKEN pour leur aide et leurs orientations, chacun dans son domaine de compétence. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je n'oublie pas de remercier tous mes ami(e)s et collègues de la DGPMN particulièrement, R.MELIKCHI, Y.HAMMACHE, G.HAMDAOUI, A.CHEBOUKI, S.OUTTAS, Dj.HADDAD, D.BOUCHIHA, K.YAKOUBI, K.FERHAT, N.ALLAGUA, M.BENNEMLLA, A.ACHACHE, F.OUDJER, pour leur aide, leur disponibilité, leur soutien permanent et leurs encouragements.

Je ne pourrais terminer mes remerciements sans y associer ma famille et tous ceux qui me sont chers. Je leur dédie ce travail en témoignage de ma profonde reconnaissance pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de cette période.

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	13

Partie I: Synthèse bibliographique

Chapitre I: Généralités sur l'uranium

I.1. Introduction.....	21
I.2. Propriétés et caractéristiques de l'uranium	21
I.3. Toxicité de l'uranium.....	21
I.4. Uranium dans l'environnement.....	22
I.5. Cycle du combustible nucléaire	23
I.6. Déchets générés par l'activité nucléaire.....	25
I.7. Traitement des effluents liquides radioactifs	26
I.7.1. Effluents liquides de Très Faible Activité (TFA)	26
I.7.2. Effluents liquides de Faible Activité et de Moyenne Activité (FA-MA)	26
I.7.3. Effluents liquides Haute Activité (HA)	26
I.8. Règles de sécurité lors de la manipulation de l'uranium naturel	26
I.8.1. Protection contre l'exposition interne	27
I.8.2. Protection contre l'exposition externe	27

Chapitre II: Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction	30
II.2. Définition de l'adsorption.....	30
II.3. Types d'adsorption	31
II.3.1. Adsorption physique.....	31
II.3.2. Adsorption chimique	31
II.4. Facteurs influençant l'adsorption	32
II.5. Mécanismes d'adsorption de l'uranium aqueux.....	33
II.5.1. Complexation de surface	33
II.5.2. Précipitation de surface	34
II.5.3. Réactions d'oxydation de surface.....	34
II.6. Classification des isothermes d'adsorption	35
II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	36
II.7.1. Modèle de Langmuir	36
II.7.2. Modèle de Freundlich.....	37
II.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	38
II.8.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre	38
II.8.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre.....	38
II.9. Thermodynamique de l'adsorption.....	39
II.10. Adsorption en dynamique sur lit fixe	40
II.11. Détermination des performances d'une colonne d'adsorption par la technique de calcul Zone de Transfert de Matière (ZTM).....	41
II.11. 1. Capacité fractionnaire (F)	42

II.11. 2. Hauteur de la zone de transfert de matière (H_Z)	42
II.11. 3. Vitesse de déplacement de la ZTM (U_Z)	43
II.11. 4. Nombre d'unité de transfert (N_Z).....	43
II.11. 5. Quantités d'adsorbant éliminées au point de percée X_p et X_p/m	44

Chapitre III: Matériaux mésoporeux

III.1. Introduction	50
III.2. Matériaux mésoporeux	50
III.3. Synthèse des matériaux mésoporeux.....	51
III.4. Mécanismes de formation des matériaux mésoporeux	52
III.4.1. Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.....	52
III.4.2. Mécanisme transcriptif LCT	53
III.5. Matériaux type M41S (MCM)	54
II.6. Travaux antérieurs sur l'adsorption de l'uranium sur les matériaux mésoporeux de type MCM... 55	

Chapitre VI: Encapsulation de matériaux dans l'alginate pour la formation de billes d'adsorbants

IV.1. Introduction	61
IV.2. Définition de l'encapsulation	61
IV.3. Méthodes d'encapsulation et de préparation des billes d'adsorbants	61
IV.4. Polymères pour l'encapsulation d'adsorbants.....	62
IV.5. Alginate de sodium	63
IV.5.1. Généralités	63
IV.5.2. Composition et structure de l'alginate	63
IV.5.3. Mécanisme de gélification	64
IV.6. Exemple de matériaux encapsulés pour la rétention des radionucléides	65

Partie II: Matériels et méthodes

II.1. Introduction	70
II.2.Synthèse des matériaux MCM-48	70
II.2.1. Réactifs utilisés.....	70
II.2.2. Matériels utilisés.....	71
II.2.3. Procédure de synthèse des matériaux MCM-48	71
II.3.Techniques de caractérisation des matériaux MCM-48	73
II.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	73
II.3.2. Analyse par adsorption/désorption d'azote	73
II.3.3. Analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	73
II.3.4. Observation par Microscope électronique à balayage (MEB).....	73
II.3.5. Analyse par granulométrie laser	74
II.3.6. Détermination du point de charge nulle (pH_{PCN}).....	74
II.4. Etude de l'adsorption de l'uranium sur les matériaux MCM-48 en batch	74
II.4.1. Réactifs utilisés.....	74
II.4.2. Matériels utilisés.....	74
II.4.3. Préparation des solutions de nitrate d'uranyle pour les expériences d'adsorption.....	75
II.4.5. Procédure expérimentale	75
II.4.5.1.Effet du temps de contact	76

II.4.5.2. Effet du pH	76
II.4.5.3. Effet de la concentration	76
II.4.5.4. Effet de la température	76
II.4.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	77
II.4.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	78
II.4.8. Etude thermodynamique.....	78
II.5. Adsorption de l'uranium en dynamique	79
II.5.1. Elaboration des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (MCM-48-alginate). 79	
II.5.1.1. Réactifs utilisés.....	79
II.5.1.2. Matériels utilisés.....	79
II.5.1.3. Elaboration des billes d'alginate de calcium par extrusion	79
II.5.1.4. Procédure expérimentale	80
II.5.1.5. Elaboration des billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium).....	81
II.5.2. Caractérisation des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium)	81
II.5.2.1. Taux d'humidité TH(%)	81
II.5.2.2. Mesure du diamètre des billes	82
II.5.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	82
II.5.2.4. Mesure de la surface spécifique par adsorption/désorption d'azote.....	82
II.5.2.5. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	82
II.5.2.6. Observation par Microscope électronique à balayage (MEB).....	82
II.5.3. Etude de l'adsorption de l'uranium sur les billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium) en mode batch.....	83
II.5.3.2. Effet du temps de contact	83
II.5.3.3. Effet du pH	83
II.5.3.4. Effet de la concentration.....	84
II.5.4. Essai d'adsorption de l'uranium sur un lit fixe de billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium)... 84	
II.5.4.1. Procédure expérimentale	84
II.6. Application des matériaux élaborés pour le traitement d'un effluent uranifère réel	86

Partie III: Résultats et discussion

Etape I: Caractérisation des matériaux MCM-48 élaborés/

Etude de l'adsorption de l'uranium en batch

I.1. Introduction.....	90
I.2. Caractérisation des matériaux élaborés.....	90
I.2.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	90
I.2.2. Analyse par adsorption/désorption d'azote.....	92
I.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR).....	95
I.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage	96
I.2.5. Analyse par granulomètre laser.....	97
I.2.6. Point de charge nulle.....	98
I.3. Etude de l'adsorption de l'uranium sur les matériaux MCM-48 en batch.....	99
I.3.1. Effet du temps de contact.....	99
I.3.2. Effet du pH initial	101
I.3.3. Effet de la concentration initiale en uranium	103

I.4. Modélisation	104
I.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	104
I.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	106
I.5. Etude thermodynamique de l'adsorption de l'uranium par les matériaux MCM-48.....	107

Etape II: Adsorption de l'uranium en dynamique

II.1. Introduction	114
II.2. Elaboration des billes d'alginate de calcium et mixtes (MCM-48 - alginate de calcium) ...	114
II.3. Caractérisation des billes élaborées	114
II.3.1. Détermination du taux d'humidité (TH).....	114
II.3.2. Morphologie et taille des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (MCM-48 - alginate) humides et sèches	115
II.3.3. Analyse par diffraction des rayons X	116
II.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	117
II.3.5. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	118
II.3.6. Surface spécifique.....	120
II.4. Etude en batch de l'adsorption de l'uranium sur les billes d'alginate de calcium et mixtes (MCM-48- alginate)	121
II.4.1. Cinétique de réhydratation.....	121
II.4.2. Détermination du diamètre des billes réhydratées.....	122
II.4.3. Effet du temps de contact	122
II.4.4. Effet du pH initial	124
II.4.5. Effet de la concentration initiale en uranium.....	126
II.5. Modélisation	128
II.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	128
II.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	130
II.6. Essai d'adsorption de l'uranium en dynamique sur un lit fixe de billes mixtes (MCM-48-alginate) ..	135

Etape III: Application des matériaux élaborés pour le traitement d'un effluent uranifère réel

III.1. Introduction	141
III.2. Application des matériaux élaborés pour le traitement d'un effluent uranifère réel.....	141
III.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant.....	142
IV. Conclusion générale.....	146
Annexes.....	149

Liste des figures

Figure I. 1: Cycle du combustible nucléaire	24
Figure I. 2: Mécanisme de transfert d'un adsorbant sur la surface d'un adsorbant.	30
Figure I. 3: Représentation schématique des types d'adsorption	31
Figure I. 4: Mécanisme d'adsorption des actinides avec les surfaces minérales	33
Figure I. 5: Complexation de sphère interne et de sphère externe à la surface d'une silice ...	34
Figure I. 6: Différents types d'isothermes d'adsorption solide/liquide	36
Figure I. 7: Principe de fonctionnement d'une colonne d'adsorption et représentation de la courbe de percée	40
Figure I. 8: Front de percée	41
Figure I. 9: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.....	52
Figure I.10: Mécanisme transcriptif LCT.	53
Figure I. 11: Structure des matériaux mésoporeux M41S : a) MCM-41, b) MCM-48, c)MCM-50.....	54
Figure I. 12 : <i>Macrocystis Pyrifera</i> (a), <i>LaminariaHyperborea</i> (b) <i>Laminariadigitata</i> (c)	63
Figure I. 13 : Présentation d'une structure d'alginate	64
Figure I. 14: Etapes de formation du gel Ca-Alginate	65
Figure II. 1: Etapes de synthèse des matériaux MCM-48	72
Figure II. 2: Photo du dispositif expérimental de l'adsorption en batch	76
Figure II. 3: Photo du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'effet de la température .	77
Figure II. 4: Photo du dispositif expérimental d'élaboration des billes par extrusion	81
Figure II. 5 : Photo du dispositif expérimental de l'adsorption en dynamique	85
Figure III. 1: Diffractogrammes des matériaux MCM-48 non calcinés (a) et calcinés (b) élaborés avec différents structurants :	90
Figure III. 2: Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des MCM-48 élaborés avec différents structurants : (a) C ₁₆ TABr, (b) C ₁₆ TACl, (c) C ₁₂ TACl.....	93
Figure III. 3 : Spectres FTIR des MCM-48 élaborés avec différents structurants :	95
Figure III. 4: Micrographies des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants : .	96
Figure III. 5: Distribution granulométrique des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants : (a) C ₁₆ TABr, (b) C ₁₆ TACl, (c) C ₁₂ TACl.	97
Figure III. 6: pH _{ZCN} des MCM-48 élaborés avec différents structurants :	99
Figure III. 7: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de l'uranium des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants :	100
Figure III. 8: Effet du pH sur la capacité d'adsorption de l'uranium des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants : (a) C ₁₆ TABr, (b) C ₁₆ TACl, (c) C ₁₂ TACl.	101
Figure III. 9: Diagramme de Pourbaix pour la distribution des espèces de l'uranium pour une concentration totale de 10 ⁻³ M (Misaelides et al., 1995).	102
Figure III. 10: Effet la concentration initiale de l'uranium en solution sur la capacité d'adsorption de l'uranium des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants	103
Figure III. 11: Représentation graphique du modèle pseudo première ordre des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants : (a) C ₁₆ TABr, (b) C ₁₆ TACl, (c) C ₁₂ TACl..	104
Figure III. 12: Représentation graphique du modèle pseudo second ordre des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants : (a) C ₁₆ TABr, (b) C ₁₆ TACl, (c) C ₁₂ TACl..	104

Figure III. 13: Représentation graphique de l'isotherme selon le modèle de Langmuir.....	106
Figure III. 14: Représentation graphique de l'isotherme selon le modèle de Freundlich	106
Figure III. 15: Effet de la température sur la capacité d'adsorption de l'uranium des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants :	108
Figure III. 16: Représentation graphique de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ des MCM-48 élaborés avec différents structurants : (a) $C_{16}TABr$, (b) $C_{16}TACl$, (c) $C_{12}TACl$	109
Figure III. 17: Billes d'alginate de calcium et des billes mixtes : a) humides et b) sèches....	115
Figure III. 18: a) Diffractogrammes des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes....	116
Figure III. 19: Micrographies des billes sèches élaborées obtenues avec différents grossissements :billes d'alginate de calcium (0:4) (a) ; billes mixtes (1 :4) (b, e); (2:4) (c, g); (4:4) (d,h)	118
Figure III. 20: Spectres infrarouges du matériau:MCM-48, des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (gamme spectrale $4000-400\text{ cm}^{-1}$)	119
Figure III. 21: Spectre infrarouge du matériau MCM-48, des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (gamme spectrale $1800-400\text{ cm}^{-1}$)	119
Figure III. 22: Evolution du taux de gonflement des billes élaborées en fonction du temps .	121
Figure III. 23: Effet du temps de contact sur (a) la capacité d'adsorption (b) le rendement d'adsorption de l'uranium des billes sèches et réhydratées	123
Figure III. 24: Effet du pH sur (a) la capacité d'adsorption (b) le rendement d'adsorption de l'uranium des billes sèches ($t=24h$) et réhydratées ($t=6h$)	124
Figure III. 25 : Effet de la concentration initiale de l'uranium en solution sur (a) la capacité d'adsorption , (b) le rendement d'adsorption de l'uranium des billes sèches ($pH=4$, $t=24h$) et des billes réhydratées ($pH =4$ et $pH=5$, $t=6h$)	127
Figure III. 26: Représentation graphique du modèle pseudo premier ordre des billes	128
Figure III. 27: Représentation graphique du modèle pseudo second ordre des billes.....	129
Figure III. 28: Représentation graphique des isothermes des billes sèches et réhydratées selon le modèle de Langmuir :	131
Figure III. 29: Représentation graphique des isothermes des billes sèches et réhydratées selon le modèle de Freundlich :	132
Figure III. 30 : Courbe de percée de l'adsorption de l'uranium sur les billes mixtes (MCM-48-alginate) (2 :4) réhydratées.....	135
Figure III. 31: Variation de (C_0-C) en fonction du volume de la solution uranifère.....	136
Figure III. 32: Photos du lit des billes mixtes MCM-48-alginate (2:4) : a) avant et b) après adsorption de l'uranium.	137
Figure III. 33: Effet de la masse des adsorbants MCM-48 sur (a) la capacité d'adsorption et (b) le rendement d'adsorption de l'uranium à partir de l'effluent réel.....	142

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Classification des déchets nucléaires	25
Tableau II. 1: Réactifs utilisés pour la synthèse des matériaux MCM-48	71
Tableau III. 1 : Valeurs ($2\theta^\circ$), d_{211} , et a_0 des matériaux MCM-48 calcinés	92
Tableau III. 2: Propriétés texturales des matériaux MCM-48 élaborés	94
Tableau III. 3: Comparaison des propriétés texturales du MCM-48 (a) avec des matériaux similaires synthétisés dans des conditions différentes.	94
Tableau III. 4: Valeurs des paramètres cinétiques d'adsorption de l'uranium sur les matériaux MCM-48.....	105
Tableau III. 5: Comparaison de la capacité d'adsorption de l'uranium du matériau MCM-48 (a) avec d'autres types d'adsorbants.	105
Tableau III. 6: Valeurs des paramètres d'adsorption de l'uranium sur les matériaux MCM-48 selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich	107
Tableau III. 7: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'uranium par les matériaux MCM-48 élaborés	109
Tableau III. 8: Taux d'humidité des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (MCM-48-alginate).....	114
Tableau III. 9: Diamètre moyen des billes d'alginate et des billes mixtes (MCM-48:alginate)....	116
Tableau III. 10: Valeurs de la surface spécifique des billes d'alginate et des billes mixtes (MCM-48:alginate)	120
Tableau III. 11: Diamètre moyen des billes réhydratées.....	122
Tableau III. 12 : Valeurs des paramètres cinétiques d'adsorption de l'uranium sur les billes d'alginate de calcium, des billes mixtes (MCM-48 - alginate) sèches et réhydratées.....	130
Tableau III. 13 : Valeurs des paramètres d'adsorption de l'uranium sur les billes d'alginate de calcium, des billes mixtes (MCM-48 : alginate) sèches et réhydratées selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.	133
Tableau III. 14 : Résultats obtenus pour les billes mixtes (MCM-48-alginate) et le matériau MCM-48.....	134
Tableau III. 15 : Récapitulatif des paramètres calculés à partir de la courbe de percée	136
Tableau III. 16: Fiche technique de l'effluent uranifère	141
Tableau III. 17: Concentration en uranium de l'effluent après ajustement du pH.....	141

Liste des abréviations

BET : Brunauer-Emmett-Teller ;
 C_0 : concentration initiale en uranium (mg/L) ;
 C_e : concentration en uranium à l'équilibre (mg/L) ;
 C : concentration en uranium à l'instant t (mg/L) ;
 DRX : diffraction des rayons X ;
 F : capacité fractionnaire ;
 FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ;
 ΔG : variation de l'énergie libre (kJ/mol) ;
 ΔH : variation de l'enthalpie (kJ/mol) ;
 H_L : hauteur du lit (cm) ;
 H_Z : hauteur de la ZTM (cm) ;
 k_1 : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}) ;
 k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ;
 K_d : coefficient de distribution (L/g) ;
 K_f : constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n}.\text{L}^{1/n}.\text{g}^{-1}$) ;
 K_L : constante de Langmuir (L.mg^{-1}) ;
 m : masse des matériaux MCM-48 utilisée (g) ;
 MEB : microscopie électronique à balayage ;
 N_z : nombre d'unité de transfert N_z ;
 q_e : quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;
 q_{max} : capacité d'adsorption maximale de l'uranium (mg/g) ;
 Q_Z : quantité d'uranium adsorbée à l'intérieur de la zone de transfert (mg) ;
 $Q_{Z\text{max}}$: quantité maximale éliminée par la ZTM (mg) ;
 R : constante des gaz parfait 8,314 (J/ mol.K) ;
 R : rendement d'adsorption en uranium (%) .
 S : taux de réhydratation (%) ;
 ΔS : variation de l'entropie (J/mol.K) ;
 T : température absolue (K) ;
 TH : taux d'humidité (%) ;
 U_z : vitesse de déplacement de la ZTM ;
 V : volume de la solution uranifère (L) ;
 V_e : volume épuisement dans notre cas volume final (L) ;
 V_{tot} : volume total de la solution uranifère (L) ;
 V_p : volume de percée (L) ;
 ZTM : zone de transfert de matière.

Introduction générale

Introduction générale

Depuis plusieurs décennies, l'uranium a été plus ou moins activement prospecté à travers le monde. La hausse des prix des matières premières et de l'énergie au cours des années 1970 à 1980 a incité de nombreux pays à développer de vastes programmes de construction de centrales nucléaires pour améliorer leur indépendance énergétique en diversifiant leurs ressources. Il en résulte que la demande en combustible pour les centrales nucléaires a augmenté de façon importante entre 1980 et 1990 (Poty et Roux., 1998).

Le cycle du combustible où l'uranium doit passer par plusieurs opérations de transformation, allant de l'extraction de la matière première de la mine jusqu'au retraitement du combustible irradié et le stockage des déchets radioactifs, génère une pollution gazeuse, solide et liquide. En effet, le problème de contamination des eaux de surface et des eaux souterraines par les radionucléides est devenu un sujet de grande préoccupation compte tenu du fait qu'ils sont toxiques et non biodégradables, et que leur accumulation et leur transfert posent non seulement un risque énorme pour l'environnement, mais aussi pour la santé humaine, même à l'état de traces. A cet effet, les effluents contenant des radionucléides, en l'occurrence l'uranium, doivent donc être traités avant d'être rejetés dans l'environnement.

Différentes techniques de traitement ont été utilisées pour éliminer les ions uranyles des solutions aqueuses, telles que la précipitation chimique (Krestou et al., 2004), l'extraction par solvant (Shen et al., 2011), la filtration sur membrane (Chellam and Clifford, 2002), la flottation (Prasada Rao et al., 2006), l'échange d'ions (Lee et al., 2002) et l'adsorption etc. L'adsorption est reconnue comme étant une technique prometteuse pour le traitement des effluents uranifères aqueux en raison de son rendement élevé, de son faible coût et de la simplicité de sa mise en œuvre (Reza et al., 2018 ; Zhang et al., 2015).

De nombreux chercheurs ont apporté des contributions à l'égard de l'étude de l'adsorption des ions uranyles par divers adsorbants, dont la zéolite (Camacho et al., 2010), l'argile (Anirudhan et al., 2010), le chitosane (Wang et al., 2011), le charbon actif et les bioadsorbants (Ding DX et al., 2012). Cependant, il a été démontré que la plupart de ces adsorbants présentent une faible capacité d'adsorption et/ou un faible rendement d'adsorption en raison de la taille de leurs pores (petits et irréguliers) et de leur faible surface spécifique (Wang et al. 2013).

Depuis la découverte de la nouvelle famille de silice mésoporeuse ordonnée nommée M41S en 1992 par Kresge et al. (1992) et Beck et al. (1992), les matériaux mésoporeux ont suscité l'attention des chercheurs dans l'adsorption des métaux lourds et des ions uranyles en

raison de leur surface spécifique élevée, de la taille importante des pores, de la structure uniforme des pores et leur excellente stabilité thermique. La famille M41S comprend : le MCM-41 de structure hexagonale, le MCM-48 de structure cubique et le MCM-50 de structure lamellaire instable. Le MCM-48 est le matériau le plus intéressant de la famille M41S, en raison de ses canaux tridimensionnels interconnectés, offrant plus d'avantage, notamment une diffusion rapide des molécules et une résistance au blocage des pores, que le MCM-41 unidimensionnels (Maneesuwan et al. 2013).

Généralement, le MCM-48 est obtenu par synthèse hydrothermale pendant plusieurs jours, à partir d'un gel de départ contenant, le bromure de hexadécyl-triméthyl-ammonium ($C_{16}TABr$) comme agent structurant, l'hydroxyde de sodium (NaOH) comme catalyseur et le orthosilicate de tétraéthyl (TEOS) comme source de silice (Longloier et al.2011 ; Wang et al. 2009).

L'une des limites d'utilisation du MCM-48 comme adsorbant est sa structure ultrafine qui pose certaines difficultés d'un point de vue pratique, comme la filtration dans le processus de séparation solide/liquide ou le colmatage pour une application sur colonne. Pour pallier à ce problème, l'encapsulation au sein des billes de biopolymères d'alginate de calcium a été envisagée. L'alginate est un polysaccharide très abondant dans la nature. Il a la propriété très intéressante à former des gels en présence de cations divalents, notamment les ions calcium. Les billes d'alginate de calcium ont été utilisées comme adsorbants pour la rétention des ions uranyles (Gok et al., 2009 et Yu et al., 2017). Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la combinaison des adsorbants par encapsulation. Cette technique d'élaboration permet de modifier la forme physique du MCM-48 et/ou d'associer les propriétés spécifiques de l'un avec les avantages de l'autre. Les billes résultant de cette combinaison peuvent présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution.

Dans le cadre des activités de recherche menées au Département de Purification de l'Uranium pour la maîtrise du procédé de purification de concentrés d'uranium, des effluents uranifères assez volumineux mais de faible radioactivité, sont générés. En vue de leur traitement, nous nous proposons dans un premier temps, de synthétiser le matériau mésoporeux MCM-48 à température ambiante en utilisant différents agents structurants. Les produits de synthèse obtenus ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes techniques d'analyse. Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'évaluation des performances des matériaux élaborés comme adsorbants pour la rétention de l'uranium. A cet effet, l'influence d'un certain nombre de paramètres a été étudiée en mode batch tels que : le temps de contact,

le pH de la solution uranifère, la concentration en uranium et la température. Une modélisation des données expérimentales de l'adsorption des ions uranyles a été également réalisée.

Afin de pouvoir mener l'adsorption de l'uranium en dynamique et en raison du faible diamètre des particules du MCM-48, une encapsulation de celui-ci dans l'alginate de calcium a été opérée. Un nouveau matériau a été obtenu appelé, billes mixtes (MCM-48 alginate de calcium).

Dans un second temps, une mise en place de la technique d'élaboration des billes par extrusion a été réalisée. Des billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium) ont été préparées à différentes proportions massiques en MCM-48. Les matériaux obtenus ont été également caractérisés puis utilisés dans l'adsorption de l'uranium en mode batch afin de déterminer leurs performances. La modélisation des données expérimentales a été également réalisée. L'essai d'adsorption de l'uranium en dynamique a été conduit sur un lit fixe des billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium) sélectionnées à la suite de l'étude en batch.

Dans un troisième temps, les différents matériaux élaborés ont été appliqués pour le traitement d'un effluent réel issu du procédé de purification d'un concentré uranifère.

Le présent manuscrit est subdivisé en trois parties :

La première partie, présente une synthèse bibliographique. Elle comprend quatre chapitres. Le premier aborde des généralités sur l'uranium, notamment sur le cycle du combustible nucléaire et les déchets générés par l'activité nucléaire. Le second décrit les principales définitions, mécanismes et concepts liés à l'adsorption. Le troisième est réservé aux matériaux mésoporeux et leur procédure de synthèse et le dernier chapitre rapporte à l'encapsulation de matériaux dans l'alginate pour la formation de billes d'adsorbants.

La seconde partie, renseigne sur le matériel utilisé et les procédures expérimentales mises en œuvre pour la réalisation du présent travail. Les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées sont également présentées.

La troisième partie, expose les différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations. Elle est scindée en trois chapitres. Le premier, concerne la caractérisation des matériaux MCM-48 élaborés et l'étude de l'adsorption de l'uranium en batch. Le second est dédié aux résultats obtenus à l'issue de l'adsorption de l'uranium en dynamique. Le dernier chapitre présente les résultats obtenus à la suite de l'application des matériaux MCM-48 et des billes mixtes dans le traitement d'un effluent réel.

Ce manuscrit s'achève par la formulation d'une conclusion où sont synthétisés les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives de travail qui nous semblent opportunes à mener dans une phase ultérieure.

Références

- Anirudhan T., Bringle C.D., Rijith S., (2010), Removal of uranium (VI) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid-immobilized zirconium pillared clay, *Environmental Radioactivity*, 101, 267-276.
- Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.U., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., (1992), A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal template, *American Chemical Society*, 114, 10834-10854.
- Chellam S., Clifford D.A., (2002), Physical–chemical treatment of groundwater contaminated by leachate from surface disposal of uranium tailings, *Environmental Engineering*, 128, 942-952.
- Camacho LM., Deng S., Parra RR., (2010), Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: effects of pH and initial feed concentration, *Journal of Hazardous Materials* 175, (1-3), 393–398.
- Ding DX., Liu XT., Hu N., Li GY., Wang YD., (2012), Removal and recovery of uranium from aqueous solution by tea waste, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 293, (3), 735-741.
- Gok C., Aytas S., (2009), Biosorption of uranium (VI) from aqueous solution using calcium alginate beads, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 369-375.
- Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.E., Vartuli J.C., Beck J.S., (1992), Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 359, 710-712.
- Krestou A., Xenidis A., Papias D., (2004), Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by hydroxyapatite, *Minerals Engineering*, 17, 373-381.
- Lee W., Lee Si E., Kim MI-K., Lee Chang H., Kim Young S., (2002), A chelating resin containing 2-(2-thiazolylazo)-5-dimethylaminophenol as the functional group: synthesis and sorption behavior for some trace metal ions, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 23, 1067-1072.
- Longloiler R., Chaisuwan T., Luengnaruemitchai A., Wongkasemjit S., (2011), Synthesis of MCM-48 from silatrane via sol–gel process, *Sol-Gel Science and Technology*, 58, 427-435.
- Maneesuwan H., Longloilert R., Chaisuwan T., Wongkasemji S., (2013), Synthesis and characterization of Fe-Ce-MCM- 48 from silatrane precursor via sol–gel process, *Materials Letters*, 94, 65-68.
- Poty B., Roux J., (1998), Minerais d'uranium, *Techniques de l'ingénieur*, BN3570.
- Prasada Rao T., Metild P., Mary Gladis J., (2006), Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination - an overview, *Talanta*, 68, 1047-1064.
- Reza D., Rojaee A., Heshmatipour Z., (2018), Thermodynamics, kinetics and equilibrium studies of uranium sorption by *Gracilaria corticata* red alga, *Environmental Engineering and Management Journal*, 17, 1199-1208.
- Wang J., Bao Z., Chen S., Yang JH, (2011), Removal of uranium from aqueous solution by chitosan and ferrous ions, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 133, (8), 084502.

Wang L., Zhang J., Chen F., (2009), Synthesis of hydrothermally stable MCM-48 mesoporous molecular sieve at low cost of CTAB surfactant, *Microporous and Mesoporous Materials*, 122, 229-233.

Yu J., Wang J., Jiang Y., (2017), Removal of uranium from aqueous solution by alginate beads, *Nuclear Engineering and Technology*, 49, 534-540.

Zhang J-Y., Zhang N., Zhang L., Fang Y., Deng W., Li L., Liu X., Li I., Yu M., (2015), Adsorption of uranyl ions on amine functionalization of MIL101 (Cr) nanoparticles by a facile coordination based post-synthetic strategy and X-ray absorption spectroscopy studies, *Scientific Reports*, 5, 13514-13524.

Partie I :

Synthèse bibliographique

Chapitre I :

Généralités sur l'uranium

I.1. Introduction

L'élément uranium nommé d'après la planète Uranus (selon la tradition qui associait les planètes aux métaux) est découvert en 1789 par le chimiste allemand Martin-Heinrich Klaproth. Plus d'un siècle après, en 1896, Henri Becquerel découvre la radioactivité à partir de sels d'uranium fluorescents et démontre par la même occasion les propriétés radioactives de cet élément.

La découverte de la fission nucléaire par Otto Hahn et Fritz Strassmann en 1938, constitue enfin l'acte de baptême de l'énergie nucléaire et de l'utilisation de l'uranium comme élément combustible (CEA, 2001).

I.2. Propriétés et caractéristiques de l'uranium

L'uranium est un élément radioactif naturel, de numéro atomique $Z = 92$, de masse atomique 238g/mol, au symbole chimique U, appartenant à la famille des actinides. C'est un métal lourd gris-blanc de forte densité ($19,05\text{g/cm}^3$), avec un point de fusion de 1135°C , son point d'ébullition est de 4131°C , et possède 26 isotopes de nombre de masse variant de 217 à 242, tous radioactifs, qui sont émetteurs alpha (Ammerich et al., 2014).

D'un point de vue chimique, l'uranium est un métal fortement électro-négatif et s'oxyde rapidement à l'air ambiant. Il se trouve généralement en combinaison avec d'autres éléments et notamment l'oxygène. Il possède quatre valences possibles associées aux formes ioniques suivantes : U^{3+} (+III), U^{4+} (+IV), UO_2^+ (+V) et UO_2^{2+} (+VI) (Ribera et al., 1996). Néanmoins, les valences IV et VI étant les plus répandues dans l'environnement.

En solution aqueuse et en conditions réductrices, l'état d'oxydation le plus courant est (+IV), la solubilité de l'uranium sous cette forme étant plus faible. L'état d'oxydation est (+VI) si les conditions sont oxydantes, l'uranium étant alors majoritairement sous la forme d'ion uranyle UO_2^{2+} qui, en présence des ligands organiques ou inorganiques, forme des complexes relativement stables. (Colle et al., 2001 ; Denison, 2004).

L'uranium est constitué de trois isotopes présents à l'état naturel dans des proportions atomiques stables à savoir (^{238}U) à 99,273 %, (^{235}U) à 0,7202 % et (^{234}U) à 0,0055 %, (Grugge et al., 2005):

I.3. Toxicité de l'uranium

L'uranium possède une double toxicité, chimique (métal lourd) et radiologique (émetteurs α). La toxicité chimique est prépondérante pour l'uranium dont l'enrichissement en ^{235}U est inférieur à 7%. Cependant, sa toxicité radiologique est liée à la composition

isotopique du composé et à son activité spécifique. Le risque radiologique est d'autant plus élevé que l'enrichissement de l' ^{235}U est important (INRS., 2008)

Selon le mode d'exposition, l'uranium peut engendrer des dommages de différentes natures au corps humain. De nature externe par l'exposition à des rayonnements ionisants à partir d'une source externe à l'organisme, ou de nature interne qui provient de l'intérieur du corps après contamination par inhalation, ou ingestion et/ ou blessure.

L'exposition à l'uranium peut provoquer les problèmes de santé suivants : insuffisances rénales, diminution de la croissance de l'os et lésions de l'ADN qui dans certains cas (absence de réparation et de processus de mort cellulaire) peuvent aboutir à la formation de mutations à l'origine de cancers (Tirmarche et al ., 2021, INRS., 2008). De ce fait, les activités nucléaires sont soumises à des dispositions spécifiques (réglementation) ayant pour but la protection des personnes et de l'environnement.

I.4.Uranium dans l'environnement

L'uranium est relativement réparti à la surface de la terre. L'écorce terrestre en contient une concentration de 3 à 4 ppm alors qu'elle est de l'ordre de 3 $\mu\text{g/L}$ dans les océans (Dubourdieu et al., 2021). Sa mobilité dans l'environnement dépend fortement de sa forme chimique et physique, de son état d'oxydation, de son pH, de sa solubilité et de la présence de ligands organiques et inorganiques (ATSDR, 2013).

L'uranium présent dans les roches est naturellement transféré dans l'environnement et les masses d'eau par érosion ou par lessivage des minéraux uranifères par les eaux de pluie (Colle et al., 2001).

A cette présence naturelle dans l'environnement viennent s'ajouter celles liées aux activités industrielles, qui peuvent influencer directement sur les concentrations auxquelles on le retrouve dans les eaux de surface et souterraine, les sols et l'air, à savoir (BARILLET., 2007):

- Les activités minières et industrielles liées au cycle du combustible nucléaire ;
- L'utilisation du charbon qui contient des quantités non négligeables de radionucléides naturels (radium, thorium, uranium, potassium) et dont la combustion conduit à leur libération dans l'atmosphère;
- L'utilisation en agriculture d'importantes quantités de phosphates naturels (pouvant présenter des teneurs en uranium telles que leur radioactivité peut atteindre jusqu'à 1 500 Bq/kg) pour la fertilisation des cultures et pour l'élaboration de compléments alimentaires pour le bétail. A cet effet, les rejets industriels sont soumis à une réglementation afin d'assurer la protection de l'environnement.

I.4. Domaine d'utilisation de l'uranium

L'utilisation la plus répandue de l'uranium est la production d'électricité. Il est exploité principalement comme combustible dans les centrales nucléaires. Outre la production d'énergie, l'uranium est également utilisé dans la recherche scientifique. Les réacteurs nucléaires sont essentiels pour produire des radio-isotopes qui ont des applications médicales, telles que le diagnostic et le traitement du cancer.

L'uranium appauvri, un sous-produit de l'enrichissement de l'uranium, est utilisé dans l'industrie aérospatiale pour fabriquer des contrepoids dans les avions et les missiles.

Le domaine militaire exploite également l'uranium pour fabriquer des armes nucléaires. L'uranium hautement enrichi est utilisé comme matière fissile dans ces armes, créant des explosions d'une puissance dévastatrice.

En dehors de ces utilisations, l'uranium a des applications plus spécifiques. Par exemple, il est utilisé comme colorant dans la verrerie pour créer des nuances de verre vert ou jaune.

I.5. Cycle du combustible nucléaire

Le cycle complet du combustible nucléaire, schématisé par la figure I.1, représente l'ensemble des opérations nécessaires pour approvisionner en combustible les réacteurs nucléaires. Il fait intervenir des industries et des procédés très différents (Greneche., 2016) :

- L'industrie minière pour la prospection et l'extraction du minerai ;
- L'industrie chimique pour la concentration et le raffinage de l'uranium ;
- L'industrie de l'enrichissement de l'uranium ;
- L'industrie métallurgique et mécanique pour la fabrication du combustible ;
- L'industrie du retraitement du combustible qui met en œuvre des procédés physico-chimiques destinés à récupérer, en vue de leur recyclage, les matériaux d'intérêt tels que les isotopes fissiles du plutonium et de l'uranium ;
- L'industrie du traitement, du conditionnement et du stockage des déchets radioactifs.

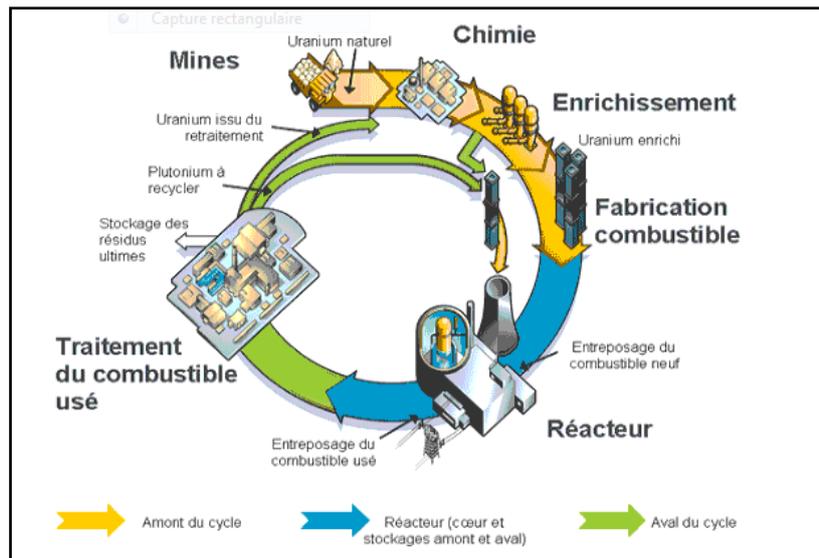


Figure I. 1: Cycle du combustible nucléaire (AREVA, 2016)

L'extraction de l'uranium naturel permet d'obtenir les ressources fissiles nécessaires à la fabrication du combustible. La teneur en uranium des minerais est de l'ordre de 1 à 5 kg par tonne. Après un traitement physique puis chimique, le minerai d'uranium est transformé en un concentré ayant l'aspect d'une poudre jaune appelée « yellow cake » dont la teneur en uranium doit être au minimum de 65%. Ce dernier, est purifié à la suite d'une dissolution nitrique et l'opération d'extraction où on obtient une solution de nitrate d'uranyle de pureté nucléaire. L'uranium est ensuite précipité pour obtenir l'intermédiaire nucléaire, l'ammonium diuranate (ADU) ou l'ammonium uranyle carbonate (AUC).

Le trioxyde d'uranium (UO_3) obtenu par calcination de l'ADU ou de l'AUC à $350^\circ C$ sous courant d'air est ensuite, réduit à $650^\circ C$ sous une atmosphère d'hydrogène en dioxyde d'uranium (UO_2) apte au frittage. L' UO_2 est transformé par hydrofluoration en tétrafluorure d'uranium (UF_4) par réaction avec HF. Ensuite, se déroule l'étape de conversion de l' UF_4 en hexafluorure d'uranium (UF_6) par fluoration dans un réacteur à flamme. Cette transformation est nécessaire pour l'étape de l'enrichissement, l' UF_6 ayant la particularité d'être gazeux à une température relativement faible.

L'enrichissement est l'opération grâce à laquelle la teneur en U^{235} est portée de 0,71% (teneur naturelle) à des valeurs plus élevées. Selon le taux de combustion visé, l'enrichissement peut varier de 3,5 à 5 %, voire même plus. Les deux procédés d'enrichissement exploités à l'échelle industrielle sont : la centrifugation et la diffusion gazeuse.

L' UF_6 enrichi est converti sous forme solide, généralement en oxyde d'uranium enrichi, et transformé en pastilles qui sont alors encapsulées dans des gaines métalliques étanches, pour

constituer des crayons. Enfin, ces crayons sont mis en réseau dans des assemblages combustibles aptes à être placés dans le réacteur.

Après irradiation en réacteur, le combustible utilisé est stocké dans des piscines en attente du retraitement dans le cadre du cycle fermé, afin de récupérer les matières énergétiques encore utilisables. Il s'agit principalement de l'uranium et du plutonium.

Dans le cycle ouvert, le combustible utilisé est considéré comme un déchet qui doit être conditionné après refroidissement en vue de son évacuation définitive vers des sites de stockage ou d'entreposage.

I.6. Déchets générés par l'activité nucléaire

L'activité nucléaire génère d'énormes quantités de déchets provenant des différentes phases de production du combustible nucléaire, de son retraitement et du démantèlement des installations nucléaires. En Algérie, la production des déchets radioactifs résulte notamment des activités de recherche engagées par le Commissariat à l'énergie atomique, de la médecine nucléaire et de l'industrie. Leur gestion est réglementée par la loi N° 19-05, datée du 17 juillet 2019, relative aux activités nucléaires.

L'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) définit un déchet radioactif comme toute matière solide, liquide ou gazeuse pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissible dans les matériaux propres à une utilisation sans contrôle (Hosan., 2017).

Les déchets radioactifs sont classés en différentes catégories, suivant leur niveau de radioactivité et la période radioactive des radionucléides qu'ils contiennent. Le tableau I. 1, donne la fiche de classification des déchets retenue en France.

Tableau I. 1: Classification des déchets nucléaires (Andra., 2023)

Type de déchets radioactifs	Niveau de radioactivité (Bq/g)	Demi-vie des radionucléides
Haute activité (HA)	Plusieurs milliards à plusieurs dizaines de milliards	Variable
Moyenne activité à vie longue (MA-VL)	Entre un million à un milliard	>31 ans
Faible activité à vie longue (FA-VL)	Entre 10 000 et 100 000	>31 ans
Faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC)	De quelques centaines à un million	≤31 ans
Très faible activité (TFA)	En général inférieur à 100	Variable

I.7. Traitement des effluents liquides radioactifs

Un effluent liquide radioactif est un sous produit d'un processus industriel ou de laboratoire, contenant des substances radioactives, qui peut être recyclé, traité ou rejeté dans l'environnement. Les rejets d'effluents radioactifs sont soumis à autorisation et à contrôle. Selon leur classification, les effluents liquides peuvent être amenés à subir un traitement, à savoir la réduction de volume et l'extraction des radionucléides présents (Pacary., 2008).

I.7.1. Effluents liquides de Très Faible Activité (TFA)

Ces déchets peuvent être directement rejetés dans l'hydrosphère et bénéficier de l'effet de dilution et dispersion. Ces rejets sont réglementés par des normes, des autorisations de rejets.

I.7.2. Effluents liquides de Faible Activité et de Moyenne Activité (FA-MA)

On distingue cinq familles de techniques de traitement des effluents FA-MA, à savoir: l'évaporation, le traitement chimique, les échangeurs d'ions, les procédés membranaires et les procédés électriques. Mais ce sont les trois premières qui sont les plus utilisées industriellement, en particulier pour le traitement de volumes importants (Pacary., 2008).

I.7.3. Effluents liquides Haute Activité (HA)

Ils sont généralement traités par évaporation ou par calcination (Guillaumont, 2001). Ces techniques efficaces sont coûteuses (apport énergétique important) par rapport à un traitement chimique.

I.8. Règles de sécurité lors de la manipulation de l'uranium naturel

L'uranium naturel étant composé d'émetteurs α , il est primordial de se prémunir contre le risque d'exposition interne. Toutefois, même en ne considérant que les premiers descendants, le risque d'exposition externe par contamination cutanée ne doit pas être négligé du fait des émissions de rayonnements β associées.

Les laboratoires où sont manipulés des composés d'uranium sous forme liquide (nitrate d'uranyle) ou solide (poudres) sont situés dans une zone réglementée où (Ammerich et al., 2014):

- le revêtement des sols et des surfaces de travail est en matériau lisse, imperméable, sans joint et facile à décontaminer ;
- les équipements de travail, mis en dépression, doivent bénéficier d'une ventilation indépendante du système général de ventilation ;

- le sas vestiaire pour le personnel est conçu et aménagé pour permettre la séparation, dans deux secteurs distincts, des vêtements de ville et des vêtements de travail (y compris les chaussures), et comporte douche et lavabo ainsi qu'un appareil de contrôle de la contamination ;
- les éviers susceptibles de recevoir des effluents liquides contaminés sont clairement identifiés, comportent des robinets à commande non manuelle et sont reliés à des dispositifs de rétention (conteneur, cuves...).

I.8.1. Protection contre l'exposition interne

Compte tenu de sa toxicité élevée, le risque d'incorporation est particulièrement à considérer en cas de manipulation d'uranium naturel et de matériaux en contenant.

La manipulation de l'uranium naturel se fait sous hottes (typiquement pour le nitrate d'uranyle) ou boîtes à gants ventilées suivant l'activité manipulée et le risque de dispersion (poudres).

Ces opérations sont effectuées dans des locaux qui sont correctement ventilés et régulièrement nettoyés. Lors de telles opérations, les vêtements de travail sont à manches longues et sont portés fermés ; les équipements de protection individuelle (EPI) suivants sont utilisés :

- gants (il est rappelé néanmoins qu'après manipulation, un lavage des mains est nécessaire) ;
- protection des yeux ;
- le cas échéant, dispositifs de protection respiratoire.

I.8.2. Protection contre l'exposition externe

Le port de gants et de lunettes est nécessaire pour se protéger du risque de contamination. Compte tenu des activités manipulées le risque d'exposition externe autre que celui lié à une contamination cutanée est peu significatif.

Références

- Ammerich M., Frot P., Gambini DJ., Gauron C., Herbelet G., Lahaye T., Moureaux P., Pihet P., Rannou A., (2014), Uranium Naturel, *Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire*, <https://www.irsn.fr>.
- ANDRA, (2023), Inventaire national des matières et déchets radioactifs, *Rapport de synthèse*, <https://www.andra.fr>.
- ATSRD (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), (2013), Toxicological profile for uranium, Atlanta, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, <https://www.atsdr.cdc.gov>.
- Barillet S., (2007), Toxicocinetique, toxicite chimique et radiologique de l'uranium chez le poisson zebre (danio rerio), *Thèse de Doctorat*, Université Paul Verlaine de Metz, France.
- Brugge D.; Lemos J. L. d.; Oldmixon B., (2005), Exposure pathways and health effects associated with chemical and radiological toxicity of natural uranium: a review. *Reviews on Environmental Health* ,20, 177-193.
- Colle C., Garnier-Laplace J., Roussel-Debet S., Adam C., Baudin J.P., (2001), L'uranium de l'environnement à l'Homme, *Ed. EDP Sciences*, 187-212, Collection IPSN, Les Ulis (France).
- Commissariat à l'Energie Atomique, (2001), L'uranium dans l'environnement, <https://inis.iaea.org>.
- Cothorn C.R., Lappenbusch W.L., (1983), Occurrence of uranium in drinking water in the U.S, *Health Phys.*, 45, (1), 89–99.
- Dubourdieu O., Thomas P., (2021), Uranium : des gisements aux usages, *Planet terre*, 1-39.
- Greneche D., (2016), Cycle du combustible nucléaire : généralités et amont du cycle, *Techniques de l'ingénieur*, BN 3560.
- Guillaumont R., (2001), Déchets radioactifs : Gestion, *Techniques de l'ingénieur*, BN 3660.
- Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire, (2008), Note d'information : L'uranium et les risques associés, <https://www.irsn.fr>.
- Hosan Md I., (2017), Radioactive waste classification, management and environment, *Engineering International*, 5, (2), 53-62.
- Tirmarche M., Apostoaiei I., Blanchardon E., Ellis E D., Gilbert E., Harrison J D., Laurier D., Marsh J W., Sokolnikov M., Wakeford R., Zhivin S., (2021), ICRP Publication 150: Cancer Risks from Plutonium and Uranium Exposure, *Annals ICRP* , 50, (4), 1-143.
- Pacary V., (2008), Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveau procédés. *Thèse de Doctorat*, Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- Ribera D., Labrot F., Tisnerat G., (1996), Uranium in the environment: occurrence, transfer and biological effects, *Reviews in Environmental Contamintaion and Toxicology*, 146, 53-89.

Chapitre II :

Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction

Plusieurs techniques de traitement sont utilisées pour l'élimination des radionucléides présents en milieu aqueux, tels que la précipitation chimique, l'échange ionique, la filtration sur membrane ou encore l'adsorption.

Dans ce chapitre nous allons décrire les principales définitions, mécanismes et concepts liés à l'adsorption des radionucléides par un solide.

II.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules (adsorbat ou soluté) viennent se fixer sur la surface d'un solide (adsorbant) selon différents mécanismes (Sun et al., 2020). Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, un transfert de masse de la molécule se produit de la phase liquide vers le centre de l'adsorbant (figure I.2). Ce processus se déroule généralement en trois étapes :

- Diffusion externe : transfert de masse de la solution vers la couche limite entourant les particules d'adsorbant et transfert de la couche limite vers la surface adsorbante.
- Diffusion interne (dans les pores) : transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores).
- Diffusion de surface : c'est la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant.

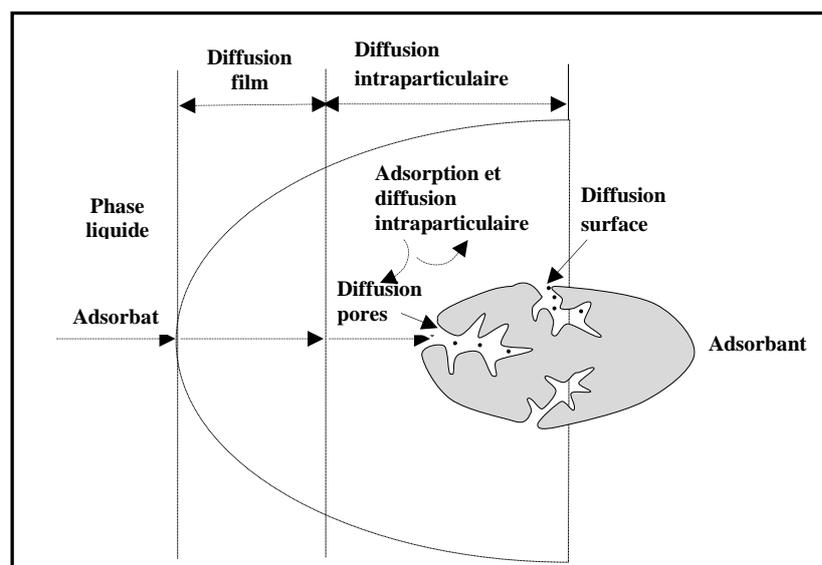


Figure I. 2: Mécanisme de transfert d'un adsorbat sur la surface d'un adsorbant (Çeçen et al., 2011).

L'adsorption est une technique économique, facilement modulable et efficace pour le traitement des eaux usées contenant de faibles teneurs en radionucléides (Zhang et al., 2019). De plus, des études ont montré que dans de nombreux cas, l'adsorption peut être réversible, permettant ainsi la régénération et la réutilisation du matériau adsorbant (Fu et Wang., 2011).

II.3. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie échangée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique (figure I. 3).

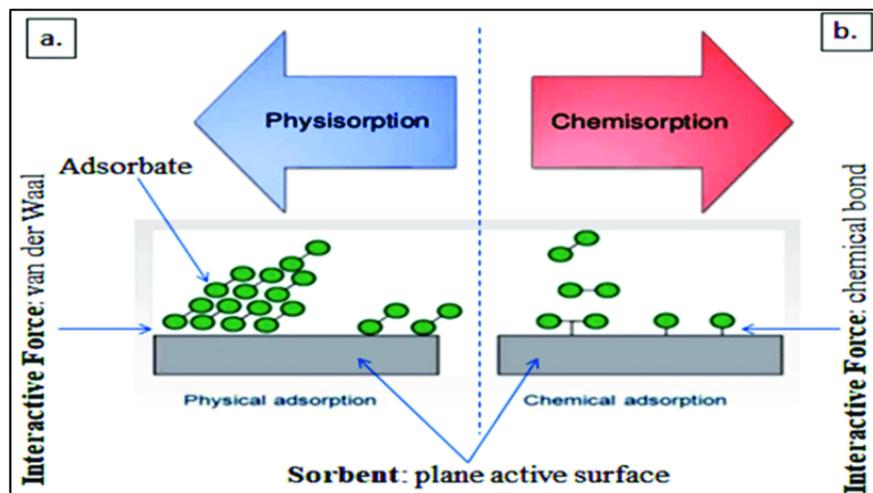


Figure I. 3: Représentation schématique des types d'adsorption (Katibi et al., 2017).

II.3.1. Adsorption physique

La fixation des molécules d'adsorbate sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible (Sun et al., 2020).

II.3.2. Adsorption chimique

Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbate et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible (Sun et al., 2020).

II.4. Facteurs influençant l'adsorption

D'une manière générale, l'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant (métaux lourds, radionucléides...), dépend de plusieurs facteurs physicochimiques dont les principaux sont décrits ci-après.

- **Porosité** : Plusieurs types d'adsorbants ont été utilisés pour la rétention de l'uranium tels que: les charbons actifs (Nezhad et al., 2021), les zéolites (Camacho et al. 2011) et les matériaux mésoporeux (Wang et al., 2013), en raison de leur grande capacité d'adsorption qui est liée à leurs structures poreuses très développées et à leurs grandes surfaces spécifiques.

- **Surface spécifique** : désigne l'étendue de la surface externe (macro et mésopores) de la surface interne (micropores) d'un adsorbant, elle s'exprime en m^2/g .

- **Temps de contact** : le temps de contact est un paramètre très important qui affecte la quantité et la cinétique d'adsorption d'un soluté sur un matériau adsorbant. Goel et al., (2005) ont montré que le temps d'équilibre du processus d'adsorption est un facteur déterminant pour les applications économiques. Généralement, l'adsorption de l'uranium est relativement rapide au début du processus d'adsorption et ralentit au fur et à mesure du temps (Wang et al., 2013 ; Zhang et al 2019).

- **pH** : le pH initial d'une solution est reconnu comme l'un des paramètres important affectant le processus d'adsorption de l'uranium (Liu et al ., 2020). Comme rapporté dans la littérature, l'adsorption des ions uranyle est étudiée généralement dans un intervalle de pH compris entre 2 et 8 (Pu et al., 2023, Kabra et al., 2007, Zhang et al 2019) . Les valeurs de pH assez élevées réduisent l'adsorption du fait de la précipitation.

- **Concentration initiale** : Elle affecte la capacité et le rendement d'adsorption. Généralement, quand la concentration initiale en uranium de la solution augmente, la capacité d'adsorption augmente jusqu'à une certaine limite, correspondant à la capacité maximale. Cependant, le rendement d'élimination diminue (Abdi et al., 2017, Nekhunguni et al., 2017, Zhang et al., 2019).

- **Température** : Selon la nature de l'adsorbant, le phénomène d'adsorption peut être endothermique ou exothermique. Plusieurs études ont été faites sur l'effet de la température sur l'adsorption de l'uranium. Il est trouvé que dans certains cas, la capacité d'adsorption de l'uranium diminue avec l'augmentation de la température. Ceci veut dire que le processus est exothermique et la capacité d'adsorption est meilleure à température ambiante (Nuhanović et al., 2021). Dans d'autres cas, le phénomène s'avère endothermique (Barkat et al., 2015, Xiao et al., 2019).

II.5. Mécanismes d'adsorption de l'uranium aqueux

Il existe trois types de réactions principales entre adsorbat et adsorbant (figure I.4) qui régissent le phénomène d'adsorption de l'uranium en solution (Huynh., 2017):

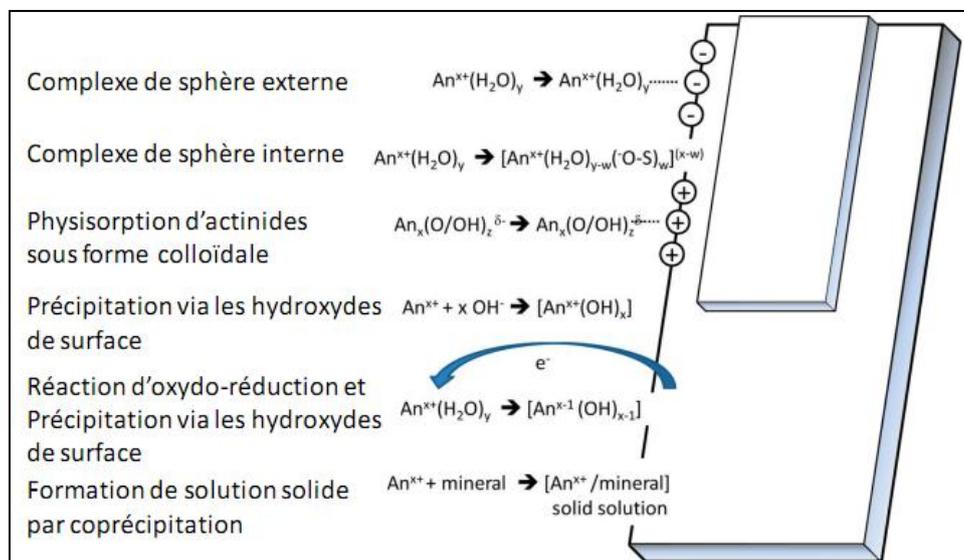


Figure I. 4: Mécanisme d'adsorption des actinides avec les surfaces minérales (Maher et al., 2012)

II.5.1. Complexation de surface

Il existe deux modes de complexation de surface : la complexation de surface de sphère interne mettant en jeu un processus chimique et la complexation de surface de sphère externe mettant en jeu un processus électrostatique entre les ligands de surface et les ions présents en solution.

La complexation de surface de sphère interne suppose que l'espèce complexe de l'uranium aqueux est fortement liée à la surface de l'adsorbant par la formation d'une liaison covalente. Cette dernière, entraîne la perte d'au moins un de ses ligands de la sphère de coordination (figure I.5). L'espèce de l'uranium aqueux peut être liée à la surface de l'adsorbant par un atome (liaison monodentée), ou plus (bidentée, ...) Reich et al., 1998; Sylwester et al., 2000.

La complexation de surface de sphère externe résulte de l'interaction électrostatique entre les ions de l'uranium aqueux et les groupements de surface de charge opposée aux espèces aqueuses. Dans ce cas, l'ion adsorbé conserve sa sphère d'hydratation, il est lié à la surface par des forces électrostatiques.

En raison du caractère hétérogène des surfaces des matériaux, la formation de complexes de sphères interne et externe peuvent se produire simultanément (Choppin G. R., 1997).

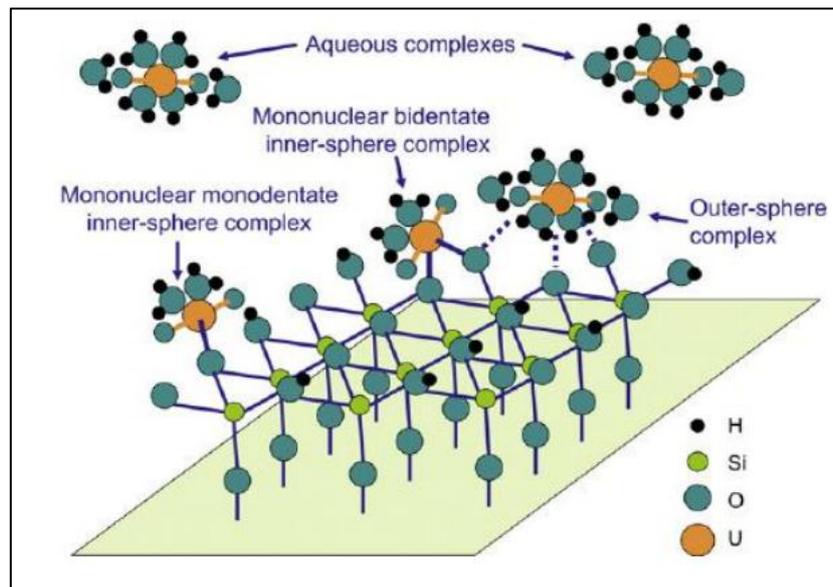


Figure I. 5: Complexation de sphère interne et de sphère externe à la surface d'une silice
(Payne et al 2013)

II.5.2. Précipitation de surface

La précipitation de surface correspond à la formation d'une phase solide constituée d'adsorbat à la surface de l'adsorbant (Huynh., 2017). Elle dépend des propriétés de surface du matériau (présence de sites spécifiques de surface), du pH du milieu (effet sur la spéciation de l'adsorbat et les propriétés de surface de l'adsorbant) et de la concentration en métal. Dans le cas des espèces aqueuses de l'uranium, celles-ci-peuvent précipiter à la surface d'un matériau dans des conditions spécifiques de pH (généralement pH supérieur à 6), de concentration et de présence d'autre espèces ioniques dans le milieu. Singh et al 2012 et Nero et al ; 2011, ont observé l'amélioration de l'adsorption de l'uranium aqueux à la surface de la goethite ou à la surface de l'oxyde d'aluminium en présence de phosphates due à la précipitation de la phase uranyle phosphate.

II.5.3. Réactions d'oxydation de surface

Les réactions d'oxydation de surface dépendent des conditions d'adsorption et des groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant. Parmi les réducteurs inorganiques les plus connus les oxydes ferreux (magnétite) et les nanoparticules de fer métallique de valence nulle (Fe^0), (Abdelouas et al., 1999). Il a été trouvé par Yuan et al., 2015, que les espèces solides U(IV) d'uraninite (UO_2)_s formées sur la surface de la magnétite ont été attribuées à la réduction de l'U(VI) en U(IV) par transfert d'électrons de Fe(II) dans la magnétite.

II.6. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption traduisent l'existence ou non d'un équilibre dynamique qui s'établit, à température fixe, entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e et la concentration du soluté en solution C_e .

La quantité du soluté adsorbée est donnée par l'expression suivante :

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

Avec :

C_0 : concentration initiale du soluté (mg.L^{-1}).

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}).

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L)

q_e : quantité du soluté adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg.g^{-1}).

On peut distinguer quatre types d'isothermes d'adsorption liquide/ solide (figure I.6), comme proposé par Giles en 1974.

- L'isotherme en **S** est caractérisée par une pente croissante en fonction de la concentration de la substance en solution. Elle traduit généralement la présence d'interaction entre molécules dans la phase adsorbée (interactions latérales).

- L'isotherme en **L** appelée aussi isotherme de Langmuir, est caractérisée par une pente qui décroît en fonction de la concentration de la substance en solution. C'est une adsorption sur site dans laquelle les interactions latérales sont négligeables. Dans le modèle de Langmuir, tous les sites sont supposés avoir la même énergie.

- L'isotherme en **H** est une version extrême de la courbe L traduisant une très grande affinité de la phase solide pour la substance adsorbée.

- L'isotherme en **C** (linéaire) est caractérisée par une pente constante quelle que soit la concentration de l'espèce considérée jusqu'au maximum de l'adsorption. Rarement rencontré, cela peut aussi montrer un phénomène d'absorption conduisant à un coefficient de partage entre deux phases.

Cependant, les isothermes réelles sont la combinaison de différents types car la plupart des matériaux sont hétérogènes.

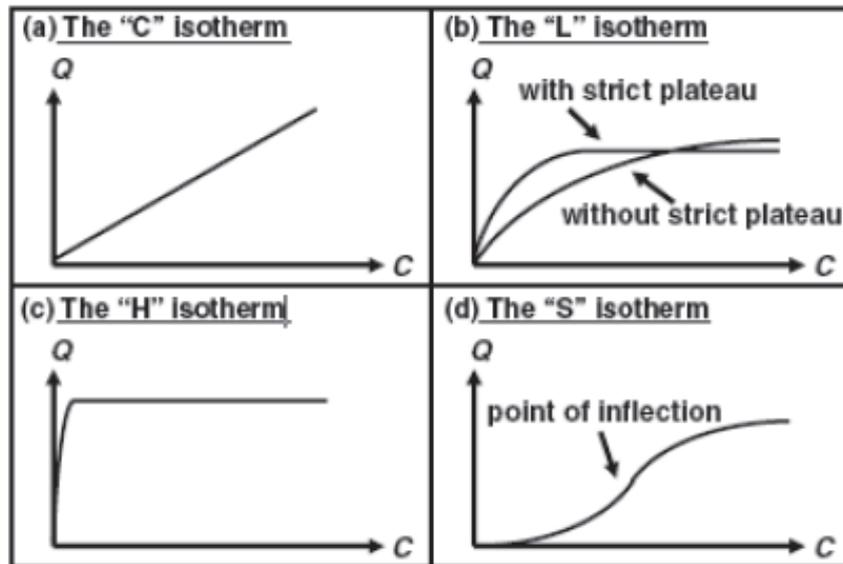


Figure I. 6: Différents types d'isothermes d'adsorption solide/liquide (Gilles e al., 1974; Limousin et al ., 2007)

II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Parmi les modèles présentant les isothermes d'adsorption, deux d'entre eux sont les plus classiques : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

II.7.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (Langmuir., 1916) est un modèle classique d'adsorption. Il rend compte de l'équilibre thermodynamique entre la quantité adsorbée et les concentrations libres du couple adsorbat/adsorbant. Ce modèle suggère que l'adsorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant, les sites d'adsorption sont homogènes avec une énergie d'adsorption constante quelle que soit la quantité adsorbée et les molécules adsorbées ne présentent pas d'interactions entre elles.

A l'équilibre l'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq.I.2})$$

Avec:

q_e : quantité du soluté adsorbée à l'équilibre dans le solide (mg.g^{-1}).

q_{max} : capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}).

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}).

K_L : constante de Langmuir (L.mg^{-1}).

L'équation de Langmuir peut être écrite aussi sous cette forme :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m \cdot C_e} \quad (\text{Eq.I.3})$$

Le tracé de $(1/q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$ permet de déterminer les paramètres de Langmuir q_m et K_L .

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé, R_L défini par (Moghaddam et al., 2013).

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad (\text{Eq.I.4})$$

Où :

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat.

Tel que pour une valeur de $R_L = 0$, l'isotherme est irréversible; si $(0 < R_L < 1)$ alors elle est favorable, si $(R_L = 1)$ elle est linéaire et si $(R_L > 1)$ elle est défavorable.

II.7.2. Modèle de Freundlich

L'équation empirique de Freundlich (Freundlich., 1906) traduit une variation des énergies d'adsorption avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich s'écrit :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq.I.5})$$

Où K_F (mg.g^{-1}) et $1/n$ sont des constantes de Freundlich. La linéarisation de l'équation I.5 donne :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq.I.6})$$

Graphiquement, le tracé de $(\log q_e)$ en fonction de $(\log C_e)$ nous permet de déduire les constantes de Freundlich. Des valeurs de n faibles indiquent une forte interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. Si $0,1 < n < 1$, l'adsorption est favorable, $n=1$ dans ce cas l'adsorption est linéaire conduisant à des énergies d'adsorption identiques pour tous les sites (Delle site., 2001).

II.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption (Hamza et al., 2022).

Trois étapes limitantes sont généralement considérées :

1. Transfert externe à travers la couche limite. Dans ce cas la cinétique est conditionnée par la surface externe du matériau.

2. Diffusion dans le volume poreux. Dans le cas des matériaux poreux, la cinétique est conditionnée par les caractéristiques de sa structure poreuse (surface spécifique, tailles des pores, et volume poreux, etc).

3. Adsorption proprement dite, c'est à dire la fixation à la surface de l'adsorbant.

De nombreux modèles sont utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ou de second ordre par rapport à la quantité adsorbée. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité de décrire l'expérience.

II.8.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre

En 1898 Lagergren a proposé un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps. Le modèle cinétique ordre proposé par Lagergren est exprimé par la relation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq.I.7})$$

Où :

k_1 : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg. g^{-1}).

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g^{-1}).

Après intégration et l'application des conditions aux limites ($t=0, q_t=0$) et ($t=t, q=q_t$), l'équation I.7 devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Eq.I.8})$$

L'étude de la linéarité de la droite obtenue à partir du tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps t, permet de vérifier l'application du modèle. Les constantes q_e et k_1 sont déterminés respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

II.8.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre

Développé par Ho et McKay (Ho et al., 1998 et 2000) pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée. Le modèle pseudo-second ordre est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq.I.9})$$

Où

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre en ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_t : quantité adsorbée au temps t en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Après intégration, on obtient l'équation suivante :

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. I. 10})$$

k_2 et q_e sont déterminées à partir du tracé de (t/q_t) en fonction (t).

II.9. Thermodynamique de l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) sont des facteurs essentiels pour l'évaluation du phénomène d'adsorption.

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface de l'adsorbant, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide sur la surface.

L'énergie libre (ΔG°) est estimée par la relation de Gibbs (Eq.I. 11) ou celle de Vant'Hoff (Eq.II. 12) Xiao et al., 2019 :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Eq.I.11})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{Eq.I.12})$$

Ou :

ΔG° : variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mol).

R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol/K).

T : température absolue (K).

K_d : coefficient de distribution (L/g).

Les variations de l'enthalpie (ΔH°) (kJ/mol) et de l'entropie (ΔS°) (J/mol.K), peuvent être déterminées respectivement à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine du trace de $\ln K_d$ en fonction de ($\frac{1}{T}$) de l'équation suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{T} \quad (\text{Eq.I.13})$$

Les valeurs négatives de l'énergie libre ΔG° indiquent que le procédé d'adsorption est spontané par nature tandis qu'une valeur positive de (ΔG°) indique un processus non spontané et dans ce cas, la réaction est considérée comme défavorisée.

L'enthalpie ΔH° est positive dans les réactions endothermiques et négatives dans les réactions exothermiques. Le changement d'entropie (ΔS°) exprime le caractère aléatoire des constituants d'un système thermodynamique. Les valeurs positives et négatives de ΔS° traduisent l'augmentation et la diminution du caractère aléatoire à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption respectivement.

II.10. Adsorption en dynamique sur lit fixe

Les colonnes à lit fixe sont largement utilisées dans le domaine de traitement des effluents aqueux en raison de leur fonctionnement simple et efficace (Chen et Lin, 2001).

La performance d'une colonne à lit fixe est décrite à travers le concept de la courbe de percée. Le temps d'apparition de la percée et la forme de la courbe de percée sont des caractéristiques très importantes pour déterminer le fonctionnement et la réponse dynamique d'une colonne d'adsorption (Hun et al., 2009).

Le principe du procédé de fonctionnement d'une colonne d'adsorption est schématisé par la figure I.7. La colonne garnie d'adsorbants est alimentée par la solution à traiter à l'aide d'une pompe. Le suivi de la concentration résiduelle en sortie de colonne en fonction du temps pour une hauteur de lit donnée permet de tracer la courbe de percée.

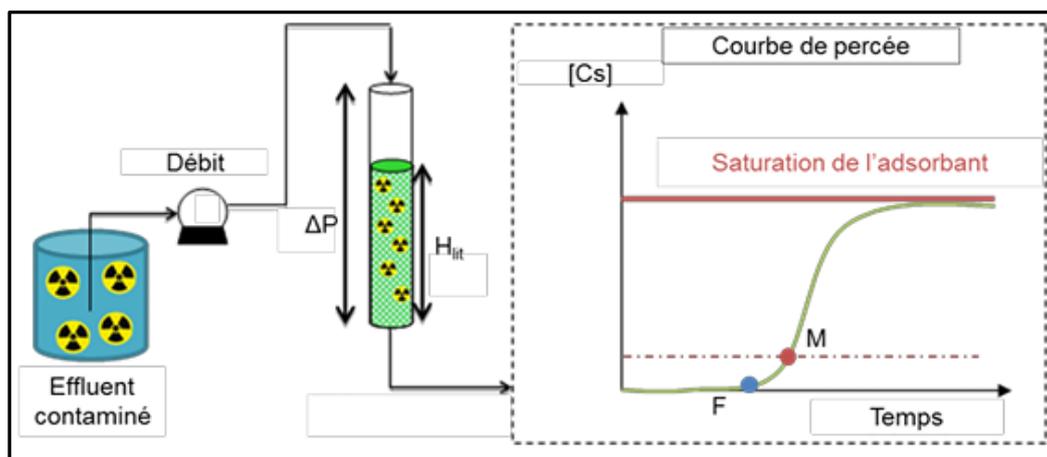


Figure I. 7: Principe de fonctionnement d'une colonne d'adsorption et représentation de la courbe de percée (Cabaud., 2019)

Au début du traitement, le contaminant est entièrement capté par l'adsorbant et aucune trace de ce dernier n'est détectée en sortie de colonne. Aux temps intermédiaires, un front de concentration apparaît dans la colonne et une fuite est alors détectée en sortie de colonne,

représenté par le point F sur la courbe figure I.7. Si le procédé est relié directement à un rejet dans l'environnement, alors une limite représentée par le point M (point de percée) sur la figure I.7, est fixée et le procédé est arrêté avant que la concentration mesurée en sortie atteigne cette limite. En continuant à injecter l'effluent, l'adsorbant finit par se saturer entièrement et la concentration détectée en sortie est alors égale à la concentration de l'effluent.

II.11. Détermination des performances d'une colonne d'adsorption par la technique de calcul Zone de Transfert de Matière (ZTM)

Ce concept a été développé par Michael pour l'échange d'ions et plus tard adapté par Lukchis pour l'adsorption (Michaels., 1952 ; Lukchis; 1976). Il a été remarqué que quand l'adsorption se déroule dans une colonne garnie d'adsorbant (filtre), ce n'est pas tout le filtre qui participe au phénomène d'adsorption, mais seulement une partie de ce dernier, dont la profondeur est variable, et où pratiquement se déroule 90% de l'échange de soluté entre les phases mobile et fixe. Cette portion du lit où le transfert de matière s'effectue est appelée zone de transfert matière (ZTM) ou front d'adsorption. En fonction du temps, cette zone se déplace à travers le lit à une vitesse constante jusqu'à sa saturation. Le front d'adsorption et le temps de saturation du lit constituent le front de percée schématisé par la figure suivante.

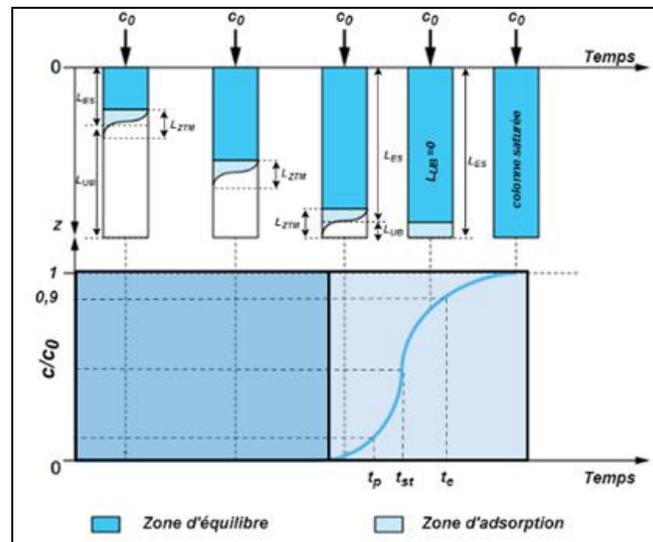


Figure I. 8: Front de percée (Le Cloirec., 2003)

Les paramètres propres à la zone de transfert de matière, qui nous permettent de comprendre comment évolue le lit d'adsorbant avec les conditions opératoires et d'évaluer les performances d'élimination du lit (filtre) sont la capacité fractionnaire du lit (F), la hauteur de la ZTM (H_z) et finalement, sa vitesse de déplacement (U_z) (Namane., 2006).

D'autres paramètres sont déductibles des courbes de percée tels que : le temps de percée et de saturation, les quantités éliminées telles que la quantité de produit éliminée au point de percée par gramme d'adsorbant (X_p/m), la quantité éliminée par la ZTM (X_Z) et (X_Z/m) et la quantité totale éliminée (X_T) et (X_T/m)

II.11. 1. Capacité fractionnaire (F)

Elle détermine l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Elle est définie comme étant la quantité d'adsorbant qui participe réellement au phénomène d'adsorption par rapport à la quantité totale d'adsorbant. En se basant sur la phase liquide, la capacité fractionnaire (F) représente le rapport entre la quantité de soluté réellement éliminée par rapport à la quantité maximale susceptible théoriquement d'être éliminée. Elle peut être déterminée par rapport à la zone de transfert de matière, et /ou par rapport au lit d'adsorbant.

La quantité maximale d'adsorbant (X_{max}) qui peut être éliminée par le lit à l'intérieur de la ZTM est :

$$X_{max} = C_0(V_e - V_p) \quad (\text{Eq.I.14})$$

Avec :

V_e : volume épuisement qui correspond au volume d'effluent traité dont la concentration instantanée (concentration d'épuisement) au temps t est généralement égale ou supérieure à 90% de la concentration d'entrée.

V_p : volume de percée représente le volume d'effluent traité dont la concentration instantanée C_p au temps de percée t est égale la concentration imposée par la norme du rejet.

La quantité réellement éliminée par le filtre au point de percée (X_p) est déterminée graphiquement :

$$X_p = \int_{V_p}^{V_e} (C_0 - C_i) dV \quad (\text{Eq.I.15})$$

La capacité fractionnaire est donnée par le rapport :

$$F = \frac{X_p}{X_{max}} = \frac{\int_{V_p}^{V_e} (C_0 - C_i) dV}{C_0(V_e - V_p)} \quad (\text{Eq. I.16})$$

II.11. 2. Hauteur de la zone de transfert de matière (H_Z)

Elle est communément appelée la zone des opérations, c'est dans cette portion du lit que pratiquement se déroule la majeure partie du phénomène. La hauteur de la zone de transfert de matière détermine la vitesse d'élimination de l'adsorbant par l'adsorbant. Indirectement elle nous donne des indications sur la résistance au transfert de matière, plus faible est cette résistance, plus rapide est la vitesse d'échange, plus petite est la profondeur de cette zone et par conséquent plus rapide est la saturation du lit. C'est un paramètre effectif de

quantification des vitesses globales d'échange. La hauteur de la zone de transfert de matière (H_Z) est exprimée par la relation suivante :

$$H_Z = \frac{H_L(V_e - V_p)}{V_p + F(V_e - V_p)} \quad (\text{Eq. I.17})$$

Avec :

H_L : hauteur du lit.

V_e , V_p : volume épuisement et de percée respectivement.

F : capacité fractionnaire.

II.11. 3. Vitesse de déplacement de la ZTM (U_Z)

La vitesse de déplacement de la ZTM mesure la nature d'équilibre du processus d'adsorption dans des conditions continues d'écoulement. Elle est directement liée à la profondeur de la ZTM. Plus rapide est le processus d'adsorption, plus petite est la zone de transfert et plus rapide est la vitesse de déplacement de la ZTM, plus prompte est la saturation du lit.

$$U_Z = \frac{H_Z}{t_Z} = \frac{H_L}{t_p + F(t_e - t_p)} \quad (\text{Eq.I.18})$$

Avec :

H_Z , H_L : hauteur de la ZTM et du lit respectivement .

t_e , t_p : temps épuisement et de percée respectivement.

F : capacité fractionnaire.

II.11. 4. Nombre d'unité de transfert (N_Z)

Il renseigne sur l'efficacité du filtre. Rapide est le phénomène d'adsorption, petite est la taille de la ZTM et grand est le nombre d'unité de transfert N_Z . Mais dans l'adsorption dynamique, avoir un N_Z élevé n'est pas intéressant, parce que plus rapide est l'épuisement du lit.

Par conséquent, il faut trouver un compromis entre l'efficacité d'élimination et le temps de fonctionnement. Autrement dit trouver un compromis entre la hauteur de la zone de transfert de matière et la vitesse de déplacement de cette dernière.

Le calcul du nombre d'unité de transfert est donné par la relation suivante

$$N_Z = \frac{H_L}{H_Z} \quad (\text{Eq. I.19})$$

Avec :

H_L et H_Z : hauteur du lit et de la ZTM respectivement.

II.11. 5. Quantités d'adsorbat éliminées au point de percée X_p et X_p/m

La quantité de produit éliminée par le lit au point de percée (X_p) peut être estimée par :

$$X_p = \int_0^{V_p} (C_0 - C_i) dV \quad (\text{Eq. I.20})$$

Et celle éliminée par l'adsorbant (X_p/m) est donné par:

$$\frac{X_p}{m} = \frac{\int_0^{V_p} (C_0 - C_i) dV}{m} \quad (\text{Eq. I.21})$$

Références

Abdelouas A., Lutze W., Nuttall E., Gong W., (1999), Remediation of U(VI)-contaminated water using zero-valent iron, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 328, (5), 315-319.

Abdi S., Nasiri M., Mesbahi A., (2017), Investigation of uranium (VI) adsorption by polypyrrole, *Journal of Hazardous Materials*, 33, 132–139.

Aden M., (2020), Adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) sur des particules de silice fonctionnalisées déposées sur des biopolymères naturels pour le traitement des eaux usées, *Thèse de doctorat en chimie*, Université Bourgogne Franche-Comté, France.

Barkat M.; Nibou D; Amokrane S., Chegrouche S; Mellah A, (2015); Uranium (VI) adsorption on synthesized 4A and P1 zeolites: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Comptes Rendus Chimie*, 18, (3), 261-269.

Cabaud C., (2019), Sorption et transport réactif d'ions dans des monolithes de silice fonctionnalisés aux hexacyanoferrates pour le traitement d'effluents radioactifs. *Thèse de Doctorat*, Université Paris Sciences et Lettres, France.

Camacho L. M., Denga S., Parra R., (2010), Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 393-398.

Çeçen F., Aktaş Ö., (2011), Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment, ISBN: 978-3-527-32471-2, Wiley-VCH, 388.

Choppin G R., (1997), Inner versus outer sphere complexation of f-elements, *Journal of Alloys and Compounds*, 249, 9-13.

Delle site A., (2001), Factor affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/ water systems and sorption coefficients of selected pollutants. A review, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30, 187-439.

Febrianto J., Kosasih A. N., Sunarso J., Ju Y.-H., Indraswati N., Ismadji S., (2009), Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, 162, (23), 616-645.

Freundlich H. M. F., (1906), Over the adsorption in solution, *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-471.

Fu F.; Wang Q., (2011) , Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* , 92, (3), 407-418.

Giles C. H., Smith D., Huitson A., (1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755–765.

Goel J.; Kadirvelu K.; Rajagopal C.; Garg, V. K. (2005), Investigation of Adsorption of Lead, Mercury and Nickel from Aqueous Solutions onto Carbon Aerogel. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 80, (4), 469–476. <https://doi.org/10.1002/jctb.1212>

Hallaji H., Keshtkar A. R., Moosavian M. A., (2015), A Novel Electrospun PVA/ZnO Nanofiber Adsorbent for U(VI), Cu(II) and Ni(II) Removal from Aqueous Solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 46, 109–118.

Hamza M F., Wei Y., Khalafalla M S., Abed N S., Fouda A., Elwakeel KZ., Guibal E., Hamad NA., (2022), U(VI) and Th(IV) recovery using silica beads functionalized with urea-

or thiourea-based polymers – Application to ore leachate, *Science of The Total Environment*, 821, 153184.

Henley E. J., Seader, J. D., 2006. Chapter 15 - Adsorption, Ion Exchange, and Chromatography, in Separation Process Principles, *John Wiley & Sons, Limited*, 548.

Ho Y.S., McKay G., (1998), Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat, *Chemical Engineering Journal*, 70, 115-124.

Ho Y. S., McKay G. (2000), The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, 34, (3), 735-742.

Huynh J., (2017), Mécanisme d'adsorption des espèces en solution de l'uranium sur matériaux poreux à haute capacité, *Thèse de doctorat*, Université de Poitiers, France.

Kabra K.; Chaudhary R.; Sawhney R. L., (2007), Effect of pH on Solar Photocatalytic Reduction and Deposition of Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II): Speciation Modeling and Reaction Kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 149, (3), 680–685.

Katibi K.K., Yunus K.F., Che Man H.; Aris A.Z., Mohd Nor M.Z., Azis, R.S., Umar A.M., (2021), Contemporary Techniques for Remediating Endocrine-Disrupting Compounds in Various Water Sources: Advances in Treatment Methods and Their Limitations, *Polymers*, 13, 3229. <https://doi.org/10.3390/polym13193229>

Lagergren S., (1898), About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.

Langmuir I., (1916), The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *Journal of the American Chemical Society*, 38, (2), 221-229.

Le Cloirec P., (2017), Adsorption en traitement de l'air, *Techniques de l'ingénieur*, G1770, 18.

Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthès V., Krimissa M., (2007), Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, *Applied geochemistry*, 22, (2), 249–275.

Li H.; Li Z., Liu T., Xiao X., Peng Z., Den L., (2008), A Novel Technology for Biosorption and Recovery Hexavalent Chromium in Wastewater by Bio-Functional Magnetic Beads, *Bioresource technology*, 99, (14), 6271–6279.

Liu L., Fang Y., Meng Y., Wang X., Ma F., Zhang C., Dong H., (2020), Efficient adsorbent for recovering uranium from seawater prepared by grafting amidoxime groups on chloromethylated MIL-101(Cr) via diaminomaleonitrile intermediate, *Desalination*, 478, 114300.

Lukchis G.M., (1973), Adsorption system-Design by mass transfer concept, *Chemical Engineering*, 80, 111-116.

Maher K.; Bargar J. R.; Brown G. E., (2012), Environmental Speciation of Actinides. *Inorganic Chemistry*, 52, 3510-3532.

Michaels A.S., (1952), Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-Bed Ion Exchange, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 1922-1930.

Moghaddam M R., Fatemi S., Keshtkar A., (2013), Adsorption of lead (Pb²⁺) and uranium cations by brown algae; experimental and thermodynamic modeling, *Chemical Engineering Journal*, 231, 294-303.

Namane A., (2006), Adsorption-Biodégradation du phenol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé sur charbon actif en grains, *Thèse de doctorant en Génie de l'Environnement*, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie.

Namasivayam C.; Ranganathan K., (1995), Removal of Cd (II) from Wastewater by Adsorption on Waste Fe (III) Cr (III) Hydroxide, *Water Resources*, 29, (7), 1737–1744.

Nekhunguni PM., Tavengwa NT., Tutu H., (2017), Sorption of uranium(VI) onto hydrous ferric oxide-modified zeolite: Assessment of the effect of pH, contact time, temperature, selected cations and anions on sorbent interactions, *Journal of Environmental Management*, 204, 571–582.

Nero M. D., Galindo C., Barillon R., Madé B., (2011), TRLFS Evidence for Precipitation of Uranyl Phosphate on the Surface of Alumina: Environmental Implications, *Environmental Science & Technology*, 45, 3982-3988.

Nuhanović M., Smječanin N., Curić N., Vinković A., (2021), Efficient removal of U(VI) from aqueous solution using the biocomposite based on sugar beet pulp and pomelo peel, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 328, 347-358.

Payne T., Brendler E.; Ochs M., Baeyens B., Brown P. L., Davis J. A., Ekberg C., Kulik D. A., Lutzenkirchen J., Missana T., Tachi Y., Loon L. R. V., Altmann S., (2013), Guidelines for thermodynamic sorption modelling in the context of radioactive waste disposal, *Environmental Modeling & Software*, 42, 143-156.

Pu Y., Qiang T., Li G., Ruan X., Ren L., (2023), efficient adsorption of low-concentration uranium from aqueous solutions by biomass composite aerogel, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 259, 115053.

Reich T., Moll H., Arnold T., Denecke M.A., Hennig C., Geipel G., Bernhard G., Nitsche H., Allen P.G., Bucher J.J., Edelstein N.M., Shuh D.K., (1998), An EXAFS study of uranium(VI) sorption onto silica gel and ferrihydrite, *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 96; 237-243.

Shuibo X., Chun Z., Xinghuo Z., Jing Y., Xiaojian Z., Jingsong W., (2009), Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite, *Journal of Environmental Radioactivity*, 100, (2), 162-166.

Sun L-M., Meunier F., Brodu N. Manero M-H., (2020), Adsorption - Aspects théoriques, *Technique d'ingénieur*, J 2730.

Singh A., Catalano J G., Ulrich K U., Giammar D E., (2012), Molecular-Scale Structure of Uranium(VI) Immobilized with Goethite and Phosphate, *Environmental Science & Technology*, 46, 6594-6603.

Sylwester E.R., Hudson E.A., Allen P.G., (2000), The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, (14), 2431-2438.

Yi ZJ., Yao J., Zhu MJ., Chen HL., Wang F., Liu X., (2017), Biosorption characteristics of *Ceratophyllum demersum* biomass for removal of uranium(VI) from an aqueous solution, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 313,19–27.

Yuan K., Renock D., Ewing R, Becker U, (2015), Uranium reduction on magnetite: Probing for pentavalent uranium using electrochemical methods, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 156, 194-206.

Wang X., Zhu G., Guo F., (2013), Removal of uranium (VI) ion from aqueous solution by SBA-15, *Annals of Nuclear Energy*, 56, 151-157.

Zhang L., Zhang X., Lu Q., Wu X., Jiang T., Mi L., Peng Y., (2019) , Adsorption of U(VI) ions from aqueous solution using nanogoethite powder, *Adsorption Science & Technology*, 37, 113–126

Zhang X-T., Jiang D-m., Xiao Y-q., Chen J-c., Hao S., Xia L-s., (2019), Adsorption of Uranium(VI) from Aqueous Solution by Modified Rice Stem, *Journal of Chemistry*, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2019/6409504>

Chapitre III :

Matériaux mésoporeux

III.1. Introduction

Les matériaux poreux sont des solides, appelé matrice, renfermant des pores ou des cavités de différentes tailles. Cette structure poreuse est dite fermée lorsque les pores ne sont pas reliés entre eux et ouverte lorsque les pores le sont entre eux, formant des canaux très fins.

Selon la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée l'IUPAC (Sing et al., 1985), les solides poreux peuvent être classés en trois catégories selon la dimension de leur pores :

- Les matériaux microporeux tels que les zéolites dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les matériaux mésoporeux tels que les mésoporeux organisés ou non dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les matériaux macroporeux tels que les verres poreux dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

Les matériaux mésoporeux organisés ont reçu une grande attention grâce à leurs propriétés texturales très importantes. Ces matériaux possèdent une surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, des pores de diamètre élevé (20 à 500 \AA) présentant une distribution en taille de pore étroite et une grande stabilité hydrothermique (Benamour., 2011). Du fait de leurs propriétés spécifiques, ces matériaux sont des candidats potentiels pour des applications dans des domaines très variés tels que la catalyse, la médecine et l'environnement.

Les matériaux mésoporeux sont utilisés pour l'adsorption d'ions métalliques lourds (Kenawy et al ., 2018, Liu et al., 2000, Lachowicza et al., 2019) tels, le chrome (Cr^{3+}), l'arsenic (As^{3+}), le plomb (Pb^{3+}), le mercure (Hg^{2+}), le cadmium (Cd^{2+}), le zinc (Zn^{2+}) et le cuivre (Cu^{2+}).

Plusieurs travaux de recherche (Chen et al ., 2020 , Sepehrian et al 2008 ; Sert et al 2010) ont montré que les matériaux mésoporeux tels les SBA-15, MCM-41 et MCM-48 ont été étudiés dans la sorption des radionucléides (U, Th, Ce, . ..) pour la décontamination et le traitement des effluents radioactifs.

III.2. Matériaux mésoporeux

La première synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés a été décrite dans un brevet américain en 1970 (Chiola et al., 1971). Cependant, à cause d'un manque d'analyses, elle passa inaperçue. Au début des années 90, le groupe japonais de Kuroda (Yanagisawa et al., 1990 ; Inagaki et al., 1993) réussit à synthétiser un matériau mésoporeux à partir d'une argile

nommée Kanémite. Les solides obtenus sont appelés FSM-n (FSM : Folded Sheets Mesoporous materials).

En 1992, des chercheurs de Mobil Research et Development Corporation (Kresge et al., Beck et al., 1992.) parviennent à synthétiser des silicates ordonnés avec des diamètres de pores compris entre 1,5 nm et 50 nm.

En 1994 l'équipe de Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés appelée famille des SBA-n « SBA : Santa Barbara Amorphous » (Stucky et al., 1994). Huo et al. rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques (Huo et al., 1994). Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 (Huo et al 1994; 1996). En 1995, Tanev et al., proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs non ioniques. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) synthétisée à partir d'amines primaires (Tanev et al., 1995). Bagshaw et al (1996), présentent par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (MSU : Michigan State University) synthétisée à partir des oxydes polyéthoxylés. Par ailleurs, Zhao et al ont synthétisé à partir de tensioactif non ionique d'autres types de matériaux de la famille SBA-n comme les SBA-11 et SBA-12 en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou des matériaux mésoporeux de type SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à blocs (Zhao et al., 1998).

De nombreuses autres structures ont été découvertes depuis telles que FDU (Pinnavaia et al., 2003), MSU (Pérez-Quintanilla et al., 2009) etc.

III.3. Synthèse des matériaux mésoporeux

En 1992, une équipe de chercheurs de la compagnie Mobil Oil ont ouvert un nouveau pan de la recherche en chimie des matériaux en découvrant un procédé sol-gel de préparation de matériaux mésoporeux (Kresge et al., Beck et al., 1992).

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés (Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992; Øyey et al., 2001) pour la préparation du mélange réactionnel:

- 1-une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique pour diriger la structure finale du matériau.
- 2-une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, tetraethylortosilicate TEOS ...).
- 3-un solvant (eau, éthanol).
- 4-un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

L'élimination du tensioactif pour la libération des pores se fait par calcination sous air à 550 °C ou par extraction par solvant (en général l'éthanol), lorsque le tensioactif utilisé est non ionique.

La formation du matériau mésoporeux peut être expliquée de la manière suivante (Øyey et al., 2001):

Les molécules tensioactives comprennent une tête chargée positivement, négativement ou neutre, très hydrophile, et une longue chaîne hydrophobe. Lorsque les solutions contenant les molécules tensioactives et la source de silice sont mélangées, trois types d'interaction peuvent avoir lieu: organique-inorganique, organique-organique, inorganique-inorganique. Afin de minimiser l'énergie libre du système, on observe:

- La formation d'une interface organique-inorganique (échange d'ions entre les monoanions OH^- , Cl^- , Br^- par des espèces inorganiques anioniques polychargées.),
- L'organisation des micelles organiques entre eux de façon à former une structure cubique, hexagonale ou lamellaire.
- La condensation de la phase inorganique.

III.4. Mécanismes de formation des matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux peuvent être préparés à partir de systèmes moléculaires organisés selon deux voies : le mécanisme d'auto- assemblage coopératif CTM (Cooperative Templating Mechanism) et le mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating). Ces deux méthodes sont basées sur le procédé sol-gel.

III.4.1. Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. Ce mécanisme a été découvert en 1992 par les chercheurs de chez Mobil et appliqué à la silice. (Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992)

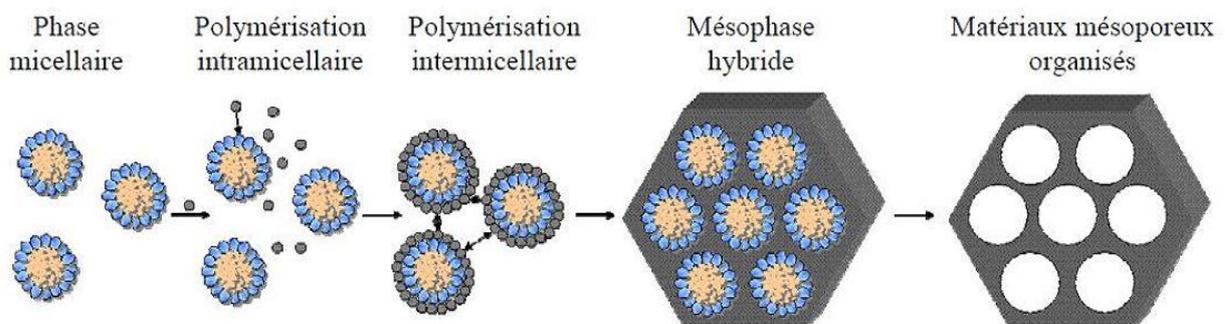


Figure I. 9: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

La première étape de ce mécanisme (figure I.9), la polymérisation intramicellaire, est l'interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique. Le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif, soit par calcination, soit par extraction par un solvant (en général l'éthanol) lorsque le tensioactif utilisé est non ionique.

III.4.2. Mécanisme transcriptif LCT

Le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Ce mécanisme a réellement été utilisé pour la première fois par Attard et al en 1995 pour préparer des silices mésostructurées à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques.

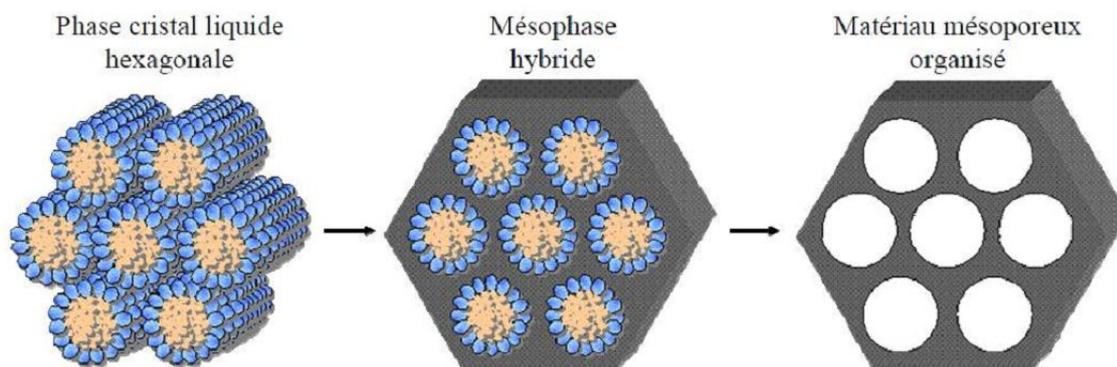


Figure I. 10: Mécanisme transcriptif LCT.

Dans le cas d'une phase cristal liquide hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et une mésophase hybride est ensuite formée. Les étapes suivantes sont analogues à celles décrites pour le CTM. Ce mécanisme présente l'avantage de diversifier plus facilement les structures en utilisant différents types de cristaux liquides. De plus, il est susceptible d'être mieux adapté pour l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande. Il semble en effet plus probable de structurer directement un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes parfois très réactifs.

III.5. Matériaux type M41S (MCM)

En 1992, des chercheurs de Mobil Research et Development Corporation parviennent à synthétiser des silicates ordonnés avec des diamètres de pores compris entre 1,5 nm et 50 nm à partir de tensioactifs cationiques, (les sels d'ammonium quaternaires $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3 N$ (avec $8 < n < 18$)) et des précurseurs inorganiques (des silicates ou des aluminosilicates) en milieu basique mettant en jeu ainsi des mécanismes impliquant des interactions de type S^+/I^- (interactions s'établissant entre la tête polaire du tensioactif (S) se trouvant à la surface des micelles et la phase inorganique (I)). La famille M41S vient alors de naître, avec ses membres les plus connus: MCM-41, MCM-48 et MCM-50. La structure de ces matériaux pourrait être schématisée dans la figure ci-dessous.

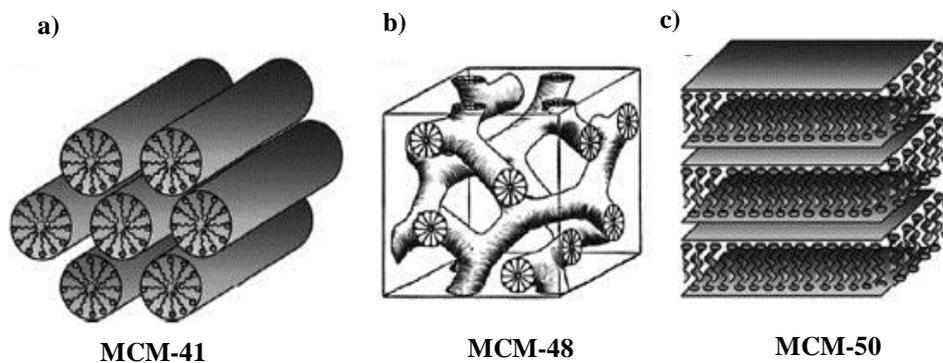


Figure I. 11: Structure des matériaux mésoporeux M41S : a) MCM-41, b) MCM-48, c)MCM-50

- Pour des rapports cétriméthylammonium/silice (CTA^+/SiO_2) inférieurs à 1, les matériaux présentent une structure hexagonale (MCM-41) avec des pores unidimensionnels de symétrie $P6mm$.
- Pour un rapport (CTA^+/SiO_2) de 1, les matériaux présentent une structure cubique (MCM-48) avec un système de pores tridimensionnel de symétrie $Ia3d$.
- La structure lamellaire (MCM-50) est obtenue pour des rapports (CTA^+/SiO_2) compris entre 1 et 2.

En comparaison avec le MCM-41 (unidimensionnel), la structure poreuse tridimensionnelle du MCM-48 semble plus attractive pour les applications notamment en adsorption (Vatandoust et al 2021), en catalyse (Tian et al 2021) et pour la séparation des gaz (Bhagiyalakshmi et al., 2010) car elle peut éviter le blocage des pores. De plus, la courbure des pores entraîne un écoulement plus agité dans le système. Cela augmente le nombre d'interactions entre les réactifs et les sites actifs (Øyeya et al , 2001, Maneesuwan et al. 2013).

II.6. Travaux antérieurs sur l'adsorption de l'uranium sur les matériaux mésoporeux de type MCM

Les matériaux mésoporeux possèdent des propriétés structurales et texturales intéressantes, à savoir : une grande surface spécifique jusqu'à $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux important jusqu'à $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un diamètre des pores élevé compris entre 2 à 50 nm (Ali et al., 2023). Ces caractéristiques ont incité différents chercheurs à les utiliser en tant qu'adsorbants pour la rétention des ions métalliques et les radionucléides pour le traitement des effluents.

Vidya et al., (2001) ont démontré que les tamis moléculaires MCM-41 et MCM-48 tels que synthétisés peuvent être utilisés pour piéger les espèces UO_2^{2+} aqueuses. Un tel transfert peut être réalisé par un échange d'ions direct. Les groupes UO_2^{2+} ainsi retenus sont fortement liés à des sites de silice dans les mésopores des tamis moléculaires.

En 2004, Vidya et al., (2004) ont examiné l'influence du pH sur l'adsorption des ions uranyle par les matériaux MCM-41 et MCM-48. L'étude indique que la quantité adsorbée est maximale pour une valeur de pH comprise entre 5 et 6 correspondant à la formation de l'espèce d'uranium polynucléaire $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$. De plus, la quantité d'uranium adsorbée du MCM-48 (125 mgU/g) est supérieure à celle du MCM-41 (95 mgU/g) pour une valeur de pH égale à 6 et un temps de contact de 12 heures. Ces résultats sont attribués à la présence d'un système de pores tridimensionnel étendu dans le MCM-48, qui facilite la diffusion des espèces volumineuses, par rapport à celui du système de pores unidimensionnel du MCM-41.

D'après Guo et al., (2009) et Zuo et al., (2011), l'adsorption de l'uranium aqueux sur les matériaux mésoporeux (silice ordonnée) est considérée généralement comme une réaction de complexation entre les groupements silanols de surface et l'espèce aqueuse de l'uranium. Les complexes de surfaces qui se forment pendant le processus d'adsorption sont dépendants à la fois du pH et de la concentration de l'uranium (VI) initiale.

Sepehrian et Malekynejad., (2011) ont étudié la sorption de l'uranium sur le matériau MCM-41 préparé dans diverses conditions (hydrothermales ou à température ambiante avec du C_{16}TABr ou du C_{12}TACl comme structurant organique et trois compositions molaires différentes). Les résultats montrent que l'adsorption de l'uranium est meilleure pour (MCM-41- C_{12}H_1) synthétisé à partir de la première composition molaire par l'agent structurant C_{12}TACl à 100°C pendant 144 heures avec une capacité d'adsorption maximale de $40,87 \text{ } \mu\text{mol/g}$.

Chen et al., (2013) ont étudié l'adsorption en mode batch de l'uranium en solution aqueuse sur les silices mésoporeuses MCM-41 et MCM-48 ainsi que l'influence de divers facteurs tels que le temps de contact, le rapport solide/liquide (m/V), le pH de la solution, la

force ionique et la température sur le rendement et la capacité d'adsorption de l'uranium. Les résultats indiquent que l'adsorption de l'U(VI) sur le MCM-41 ou le MCM-48 dépend fortement des valeurs de pH, par contre elle est indépendante de la force ionique. Le MCM-48 présente une capacité d'adsorption de l'U(VI) plus élevée (53,55 mgU/g) que le MCM-41 (32,7mgU/g) à pH égal 4,3, en raison de sa surface spécifique élevée et de sa structure poreuse tridimensionnelle. L'étude thermodynamique révèle que la réaction d'adsorption est un processus spontané et exothermique.

Dans des études plus récentes, bien que les matériaux MCM aient des caractéristiques prometteuses pour l'adsorption de l'uranium aqueux, des modifications par greffage de groupements fonctionnels (amine, thiol, éléments métalliques...) à la surface de ces matériaux ont été apportées afin d'améliorer leur capacité d'adsorption en uranium (Amesh et al ., 2020, Amesh et al 2021., Bi et al 2024) . La fonctionnalisation de ces matériaux est possible principalement en raison de la grande réactivité et de la concentration des groupes silanols (Si-OH) à la surface des mésoparticules, ce qui en fait un excellent support pour les ligands (Costa et al., 2021). Deux voies principales sont utilisées, à savoir : la méthode de co-condensation et la méthode de post-synthèse.

Références

- Ali NS., Harharah HN., Salih IK., Cata Saady NM., Zendehboudi S., Albayati TM., (2023), Applying MCM-48 mesoporous material, equilibrium, isotherm, and mechanism for the effective adsorption of 4-nitroaniline from wastewater., *Scientific Reports*, 13, 9837 . <https://doi.org/10.1038/s41598-023-37090-4>.
- Amesh P., Venkatesan K.A., Suneesh A.S., Samanta Nibedita, (2020), Diethylenetriamine tethered mesoporous silica for the sequestration of uranium from aqueous solution and seawater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103995. <https://doi.org/doi:10.1016/j.jece.2020.103995>.
- Amesh P., Venkatesan K.A., Suneesh A.S., Gupta, Deepak K., Ravindran, T. R., (2021), Adsorption of uranium by diethylenetriamine functionalized magnetic mesoporous silica, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100583, <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100583>
- Attard G.S., Glyde J.C., Göltner, C.G., (1995), Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica, *Nature*, 378, 366-368.
- Bagshaw S. A., Pinnavia T. J., (1996), Mesoporous Alumina Molecular Sieves, *Angewandte Chemie, International Edition*, 35, (10), 1102-1105.
- Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C. T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olsen D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J.L., (1992), A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal of the American Chemical Society*, 114, 10834.
- Benamor T., (2011), Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée, *Thèse de Doctorat*, Université de Haute Alsace-Mulhouse, France.
- Bhagiyalakshmi M., Yun L.J., Anuradha R., Jang H.T., (2010), Synthesis of chloropropylamine grafted mesoporous MCM-41, MCM-48 and SBA-15 from rice husk ash: their application to CO₂ chemisorption, *Journal of Porous Materials*, 17, 475-484.
- Bi D.; Cai W.; Xiong L., Luo Q.; Wang Y.; Zhang Z.; Xu L.; Cao X.; L Y.; (2024). Comparison of adsorption of U(VI) by magnetic MCM-41, MCM-48 and SBA-15 mesoporous silicas. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 333, 1343-1356. <https://doi.org/10.1007/s10967-024-09363-3>
- Chen S-W., Li Y., Guo B-L., Song L-J., Wang Y.-L., (2013), Study on sorption of U(VI) onto ordered mesoporous silicas, *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295, 1435-1442.
- Chiola V., Ritsko J.E., Vanderpool C.D., (1971), Processus de production de silice à faible densité apparente, *US.Patent*, N° US 3556725.
- Costa J AS., Jesus R A., Santos D O., Neris J B., Figueiredo RT., Paranhos C M., (2021), Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-*n* families: A review , *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (9), 105259, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105259>.
- Dai Q., He N., Weng K., Lin B., Lu Z., Yuan C., (1999), Enhanced photocatalytic activity of titanium dioxide supported on hexagonal mesoporous silica at lower coverage, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 35 11-21.
- Guo Z.; Su H. Y.; Wu W., (2009) Sorption and desorption of uranium (VI) on silica: Experimental and modeling studies, *Radiochimica Acta International Journal for Chemical Aspects of Nuclear Science and Technology*, 97, 133-140.

Huo Q., Margolese D., Ciesla U., Feng J., Gier T. E., Sieger P., Leon R., Petroff P. M., Schüth F., Stucky G. D., (1994), Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials, *Nature*, 368, 317-321.

Huo Q., Margolese D.I., Ciesla U., Demuth D.G., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Firouzi A., Chmelka B.F., Schüth F., Stucky G.D., (1994), Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposites Biphase Arrays, *Chemistry of Materials*, 6, 1176-1191.

Huo Q., Margolese D. I., Stucky G. D., (1996), Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials, *Chemistry of Materials*, 8, 1147-1160.

Inagaki S., Fukushima Y., Kuroda K., (1993), Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (8), 680-682.

Kenawy I.M.M., Abou El-Reash Y.G., Hassanien M.M., Alnagar N.R., Mortada W.I., (2018), Use of microwave irradiation for modification of mesoporous silica nanoparticles by thioglycolic acid for removal of cadmium and mercury, *Microporous and Mesoporous Materials*, 258, 217-227.

Kresge C.T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., (1992), Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 359, 710-712.

Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., (1992), *US Patent* , N° 5102643.

Beck J.S., (1991) *US Patent*, N° 5057296.

Lachowicza J I., Davide Zandaa G R., Piludub M., Sanjust E., Monduzzia M., Salisa A., (2019), Adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ on SBA-15 mesoporous silica functionalized with triethylenetetramine chelating , *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103205.

Liu A.M., Hidajat K., Kawi S., Zhao D.Y., (2000), A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions, *Chemical Communications*, (23), 1145-1146.

Maneesuwan H., Longloilert R., Chaisuwan T., Wongkasemji S., (2013), Synthesis and characterization of Fe-Ce-MCM- 48 from silatrane precursor via sol–gel process, *Materials Letters*, 94, 65-68.

Matos J. R., Kruk M., Mercuri L. P., Jaroniec M., Zhao L., Kamiyama T., Terasaki O., Pinnavaia J.T., Liu Y. J., (2003), Ordered mesoporous silica with large cage-like pores: structural identification and pore connectivity design by controlling the synthesis temperature and time, *Journal of the American Society*, 125, 821-829.

Oye G., Sjoblom J., Stoker M, (2001), Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range, *Advances in Colloid and Interface Science*, 89, 439-466.

Pérez-Quintanilla D., Sánchez A., Hierro I, Fajardo M, Sierra I., (2009), Synthesis and Characterization of Novel Mesoporous Silicas of the MSU-X Family for Environmental Applications, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9, 4901–4909.

Schumacher K., Ravikovitch P., DuChesne A., Neimark A., Unger K., (2000) Characterization of MCM-48 Materials, *Langmuir*, 16, 4648-4654.

- Sepehrian H., Ghannadi-Maragheh M., Waqif-Husain S., Yavari R., Khanchi A., (2008), Sorption studies of radionuclides on a modified mesoporous cerium (IV) silicate, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 275,(1),145–153.
- Sepehrian H., Malekynejad A., (2011), Sorption studies of uranium on mesoporous MCM-41: Effect of synthesis conditions, *International Journal of Industrial Chemistry*, 2, (2), 93-101.
- Sert S, Eral M, (2010), Uranium adsorption studies on aminopropyl modified mesoporous sorbent (NH₂-MCM-41) using statistical design method, *Journal of Nuclear Materials*, 406, 285-292.
- Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J, Siemienieuska T., (1985), Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619.
- Tanev P. T., Pinnavia T. J., (1995), A neutral templating route to mesoporous molecular sieves, *Science*, 267, 865-872.
- Tian D., Chen Y., Lu X., Ling Y., Lin B., (2021), Préparation facile de MCM-48 mésoporeux contenant des nanoparticules d'argent avec des cendres volantes comme matières premières pour l'oxydation catalytique du CO, *Micromachines*, 12, 841.
- Vatandoust H., Younesi H., Mehraban Z., Heidari A, Khakpour H, (2021), Comparative Adsorption of Cd (II) and Pb (II) by MCM-48 and Amine-Grafted MCM-48 in Single and Binary Component Systems, *Water Conservation Science and Engineering*, 6, 67-78.
- Vidya K., Dapurkar S.E., Selvam P., Badamali S.K., Gupta N.M., (2001), The entrapment of UO₂²⁺ in mesoporous MCM-41 and MCM-48 molecular sieves, *Microporous and Mesoporous Materials*, 50 (2–3), 173-179. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00445-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00445-0)
- Vidya K., Gupta N.M., Selvam P., (2004), Influence of pH on the sorption behaviour of uranyl ions in mesoporous MCM-41 and MCM-48 molecular sieves. *Materials Research Bulletin*, 39, 2035–2048.
- Wang J., Lu J., Yang J, Xiao W, Wang J, (2012), Synthesis of ordered MCM-48 by introducing economical anionic surfactant as co-template, *Materials Letters*, 78, 199–201.
- Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C., (1990), La préparation de complexes Alkyltriméthylammonium –Kaneinite et leur conversion en matériaux microporeux, *Bulletin de la Société Chimique du Japon*, 63, 988-992.
- Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F., Stucky G.D., (1998), Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, 279, 548-552.
- Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F, Stucky G. D., (1998), Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *Journal of the American Chemical Society*, 120, 6024-6036.
- Zuo L., Yu S., Zhou H., Tian X., Jiang J., (2011), Th(IV) adsorption on mesoporous molecular sieves: effects of contact time, solid content, pH, ionic strength, foreign ions and temperature, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 288, 379–387. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0930-9>

Chapitre IV :

Encapsulation de matériaux dans l'alginate pour la formation de billes d'adsorbants

IV.1. Introduction

La technologie d'encapsulation date des années 1950 lorsque Green et ses collaborateurs ont encapsulé du colorant par technique de coacervation de la gélatine et de la gomme arabique pour la production de papier sans carbone (Bouhleb., 2018). Depuis, l'encapsulation a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs et le développement de cette technique a conduit à son utilisation dans différents domaines d'activité : le secteur médical, l'industrie des cosmétiques, l'industrie agroalimentaire, le secteur de la biologie et dans le domaine de la protection de l'environnement pour la préparation d'adsorbants en vue de la rétention des radionucléides.

IV.2. Définition de l'encapsulation

L'encapsulation se définit comme étant une technologie qui permet d'isoler une substance au sein d'une particule (Poncelet et al., 2007). Ces particules peuvent être classées en deux groupes de structures différentes :

- Les capsules : particules creuses constituées d'une enveloppe formée par un film continu d'un matériau qui isole la substance encapsulée au cœur de cette entité (système réservoir) ;
- Les billes ou sphères : particules pleines constituées d'un réseau continu de matériau support dans lequel est dispersée la substance à encapsuler (système matriciel).

Selon Poncelet et al., 2007, l'encapsulation est réalisée en trois étapes :

- étape 1 : Incorporation de l'ingrédient bioactif ou des particules solides dans la matrice,
- étape 2 : Encapsulation proprement dite par des procédés mécaniques,
- étape 3 : Stabilisation du système par des procédés chimiques ou physico-chimiques.

Le choix de la technique d'encapsulation est déterminé en fonction des propriétés physico-chimiques du matériel du cœur, de la membrane et de l'application souhaitée. Plusieurs techniques ont été développées pour former des capsules de fonctionnalités diverses. Cependant, dans cette section, nous aborderons seulement les techniques couramment utilisées pour la formation des billes d'adsorbants.

IV.3. Méthodes d'encapsulation et de préparation des billes d'adsorbants

Différentes méthodes de préparation de billes d'adsorbants ont été décrites dans la littérature. Elles ont été réalisées à partir de solutions colloïdales et ont fait appel aux techniques d'extrusion (Fundueanu et al. 1999; Velings et al. 1995), d'émulsion (Zhao et al., 2007) ou de pulvérisation (Serp et al., 2000)

Dans la synthèse par extrusion, la solution colloïdale (à base de biopolymère) est mélangée à la suspension contenant le matériau à encapsuler. Le mélange obtenu est introduit dans un dispositif d'extrusion, à l'aide d'une seringue ou d'une pointe de pipette par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Une pression exercée sur le piston de la seringue laisse tomber goutte à goutte le contenu de la seringue dans une solution gélifiante (réticulant). La réaction rapide entre le polymère et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la billes en formation.

La synthèse par émulsion consiste à incorporer une phase dispersée (solution colloïdale contenant le matériau à encapsulé) dans une autre phase continue (huile végétale) sous forme de gouttelettes. L'homogénéisation de cette émulsion est assurée par agitation mécanique et la vitesse d'agitation conditionne la taille et la forme des gouttelettes formées (Poncelet et al.,1999). Les billes sont récupérées par filtration ou par décantation. Ensuite, elles sont plongées dans un bain de solution gélifiante.

La synthèse par pulvérisation est la pulvérisation de la solution colloïdale à l'aide d'un électro-spray, les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille.

IV.4. Polymères pour l'encapsulation d'adsorbants

L'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymère est envisagée de façon à compenser ou associer les propriétés spécifiques de l'un avec les avantages de l'autre. Elle permet la combinaison d'adsorbants. Les billes résultant de cette combinaison peuvent présenter des sites d'adsorption efficaces vis-à-vis de substances ciblées dans la solution.

Parmi les polymères les plus utilisés pour préparer de tels matériaux, on trouve les polysaccharides d'origine naturelle notamment l'alginate, le chitosan, l'agarose, des carbohydrates ou la cellulose (Karthikeyan et al., 2021). Des polymères synthétiques tels que le polystyrène (Yang et al 2005) ou le polyacrylique ont également été utilisés.

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé un polymère naturel, d'origine polysaccharide. Il s'agit de l'alginate de sodium qui a été utilisé comme adsorbant et/ou matériau d'encapsulation du MCM-48 pour la préparation de billes d'adsorbants en vue de leur utilisation pour la rétention des ions uranyles.

IV.5. Alginate de sodium

IV.5.1. Généralités

L'alginate est un polysaccharide très abondant dans la nature. Il a été découvert par E.C Stanforden 1881 en isolant une substance qui se trouva dans la matrice de la paroi cellulaire de l'algue brune *Laminariadigitata*, qu'il appela « algine » (Standfrod., 1883).

A cause de ses nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques (épaississants, stabilisant, gélifiants et l'encapsulation des cellules ou des enzymes), l'alginate trouve un large domaine d'applications industrielles notamment le secteur pharmaceutique et agroalimentaire.

Au niveau industriel, l'alginate est essentiellement produit par certaines espèces d'algues brunes (figure I.12) : *Macrocystis pyrifera* récoltée aux Etats-Unis, *Laminariahyperborea* et *Laminariadigitata* récoltée en Europe.



Figure I. 12 : *Macrocystis Pyrifera* (a), *LaminariaHyperborea* (b) *Laminariadigitata* (c)

IV.5.2. Composition et structure de l'alginate

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitué de deux acides uroniques, l'acide β -D-mannuronique (M) et l'acide α -L-guluronique(G) liés entre eux par des liaisons glycosidiques β -(1-4) et α -(1-4).

Trois types de blocs peuvent être ainsi formés le long de la chaîne: les blocs homopolymériques G, les blocs homopolymériques M et les blocs MG alternant les deux acides (Hauget al., 1974). Dans cette structure, ce sont les blocs G qui sont responsables de la gélification de l'alginate (Thu et al 1996).

Un schéma représentatif de la gélification des chaînes d'alginate est donné par la figure suivante :

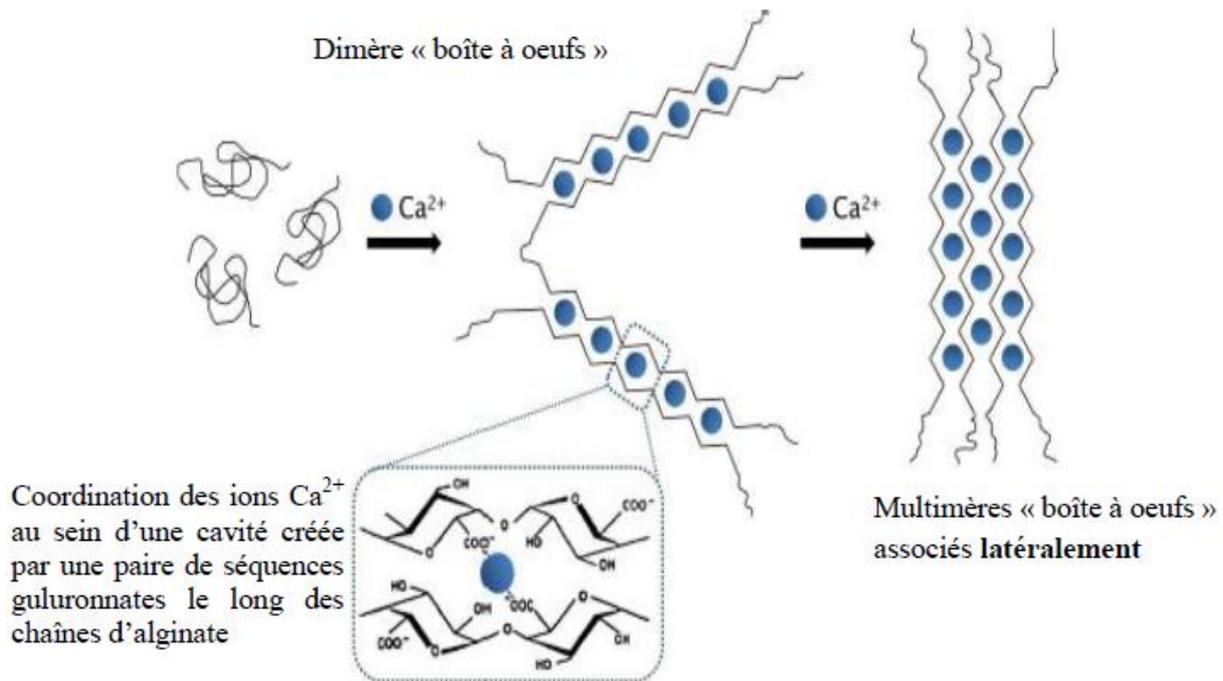


Figure I. 14: Etapes de formation du gel Ca-Alginate (Ali., 2016)

La rigidité du gel obtenu dépend du ratio entre les blocs G et les blocs M contenus dans le polymère (ration G/M). De façon générale, les alginates composés d'un faible ratio G/M forment des gels plus mous et élastiques, alors que les alginates avec ratio G/M élevé donnent plutôt des gels durs et cassants (Draget et al., 1994).

Il existe deux méthodes fondamentales de gélification de l'alginate :

- **Une technique de gélification interne** : elle consiste à reléguer des ions calcium de manière contrôlée (par réaction chimique, changement de pH, ...) à partir d'une source de calcium initialement présente à l'intérieur de l'alginate (mélange de CaCO_3 dans la solution d'alginate, qui libère des ions Ca^{2+} par réaction chimique).
- **Une technique de diffusion externe** : elle consiste à verser goutte à goutte une solution d'alginate dans une solution contenant du calcium libre. La gélification de l'alginate est immédiate à la surface de la goutte. Son volume interne gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion de Ca^{2+} à travers la surface de la bille en formation.

IV.6. Exemple de matériaux encapsulés pour la rétention des radionucléides

Depuis quelques années, différents types de matériaux ont été encapsulés avec des polymères notamment avec des alginates, pour une application dans le domaine du traitement

des eaux pour la rétention des radionucléides. Parmi ces matériaux encapsulés, on trouve les biomasses. Par exemple, des billes issues de l'immobilisation de *Trichoderma harzianum* sur le Ca-alginate pour l'adsorption et la récupération de l'uranium d'effluents aqueux sur colonne (Akhtar et al., 2009). L'écorce d'orange protonée a été également immobilisée pour l'adsorption du thorium (Khamseh et al., 2023).

D'autres matériaux ont été encapsulés pour l'élaboration d'adsorbants des radionucléides. Abou-Lilahet al., 2020, ont réalisé l'encapsulation de la bentonite, pour l'adsorption du césium, du strontium, du cobalt et de l'uranium à partir de solution aqueuse. Le charbon actif recouvert de nano-hydroxyapatite a été également encapsulé dans l'alginate pour la rétention de l'uranium (Saha et al., 2020). Aussi, la silice mésoporeuse aminofonctionnalisée a été immobilisée dans l'alginate pour éliminer l'uranium hexavalent des solutions à faible concentration (Jiang et al., 2019).

Références

- Abou-Lilah R., Rizk HE., Elshorbagy M A., Gamal A M., Ali A M., Badawy N A., (2020), Efficiency of bentonite in removing cesium, strontium, cobalt and uranium ions from aqueous solution: encapsulation with alginate for column application, *International Journal Of Environmental Analytical Chemistry*, 102, (12), 2913-2936. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1761348>.
- Akhtar K., Khalid A.M., Akhtar M.W., Ghauri M.A., (2009), Removal and recovery of uranium from aqueous solutions by Ca-alginate immobilized *Trichoderma reesei*, *Bioresource Technology*, 100, 4551–4558.
- Ali O., (2016), Biodégradation du phénol par *Pseudomonas aeruginosa* immobilisé dans des billes d'alginate en modes batch et continu, *Thèse de Doctorat en Sciences en Génie de l'Environnement*, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie.
- Bouhlef W., (2018), Procédé d'encapsulation à base d'hydrogels pour le développement de micro-tissus cellulaires. Mécanique des fluides, *Thèse de Doctorat*, Université de Sorbonne, France.
- Braccini I., Grasso R P., Pérez S., (1999); Conformational and configurational features of acidic polysaccharides and their interactions with calcium ions: a molecular modeling investigation. *Carbohydrate research*, 317, 119-130.
- Draget K.I., Gaserod O., Aune I., Anderson P.O., Storbakken B., Stokke B.T and Smidsrod O., (2001), Effects of molecular weight and elastic segment flexibility on syneresis in Ca-alginate gels, *Food. Hydrocolloids*, 15, (4), 485-490.
- Fundueanu G, Nastruzzi C., Carpov A., Desbrieres J., Rinaudo M., (1999), Physicochemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods, *Biomaterials*, 20, 1427- 1435.
- Grant Gt., Morris E. R., Rees D. A., Smith J. C., Thom D., (1973), Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model, *FEBS Letters*, 32, 195-198.
- Haug A., Larsen B., Smidsrod O., (1974), Uronic acid sequence in alginate from different sources, *carbohydrate research*, 32, 217-225.
- Jiang X., Wang H., Wang Q., Hu E., Duan Y., (2019), Immobilizing amino-functionalized mesoporous silica into sodium alginate for efficiently removing low concentrations of uranium, *Journal of Cleaner Production*, 247, (22), 119162.
- Laurence I., Bernard M., Creeth, E., Stead W. J. (2001), *United States Patent*, (12).
- Karthikeyan P., Meenakshi S., (2021), Fabrication of hybrid chitosan encapsulated magnetic-kaolin beads for adsorption of phosphate and nitrate ions from aqueous solutions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 168, 750-759.
- Khamseh A., Ghorbanian S A., Amini Y., Shadman M.M., (2023), Investigation of kinetic, isotherm and adsorption efficacy of thorium by orange peel immobilized on calcium alginate, *Scientific reports*, 13, 8393. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-35629-z>.
- Kontopidis G., Holt C., Swyer L., (2004), Beta-lactoglobulin: binding properties, structure and function, *Journal of Dairy Science*, 87, 785-796.
- Poncelet D., Babak V., Dulieu C., Picot A., (1999), A physico-chemical approach to production of alginate beads by emulsification-internal ionotropic gelation, *Colloids and Surfaces A : Physico chemical and Engineering Aspects*, 155, (2-3), 171-176.

- Poncelet D., Subra-Paternault P., Vandamme T., (2007), Micro-encapsulation : des sciences aux technologies. Eddition Tec et Doc, Lavoisier, Paris.
- Saha S., Basu H., Rout S., Pimple M V., Singhal R K., (2020), Nano-hydroxyapatite coated activated carbon impregnated alginate: A new hybrid sorbent for uranium removal from potable water, *Journal of Environmental Chemical Engineering* , 8, (4),103999.
- S´anchez-Castro I., Martínez-Rodríguez P., Abad M., Descostes M., LarbiMerroun M., (2021) Uranium removal from complex mining waters by alginate beads doped with cells of *Stenotrophomonasp.Br8*: Novel perspectives for metal bioremediation, *Journal of Environmental Management*, 296, 113411.
- Serp D., Cantana E., Heinzen C., Von Stockar U., Marison I. W, (2000),Characterization of an Encapsulation Device for the Production of Monodisperse Alginate Beads for Cell immobilization, . *Biotechnology and Bioengineering*, 70, (1), 41-53.
- Stanford ECC., (1883), Anew substance obtained from some of the commoner species of marine algae, *Chemistry News*, 47, 267-269.
- Thu B., Bruheim P., Espevik T., Smidsrod O., Soon-shiong P., Skjakbraek G., (1996), Alginate polycationmicrocapsules:II. Some functional properties, *Biomaterials*, 17, (11), 1069-1079.
- Velings N. M., Mestdagh.M. M., (1995), Physicochemical Properties of Alginate Gel Beads, *Polymer Gels and Networks*, 3, (3), 11-330.
- YangW W., Luo G. S., Gong X. C., (2005). Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336, *Separation and Purification Technology*, 43, (2), 175-182.
- Zhao Y., Carvajal M. T., Won Y. Y., Harris M.T., (2007), Preparation of calcium alginate microgel beads in an electrodispersion reactor using an internal source of calcium carbonate nanoparticles, *Langmuir*, 23, (25), 12489-12496.

Partie II :

Matériels et méthodes

II.1. Introduction

La présente partie énonce le matériel utilisé et les procédures expérimentales mises en œuvre pour la réalisation de ce travail. Les méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées sont également présentées.

Dans une première étape, nous avons procédé à la synthèse du matériau mésoporeux MCM-48 à température ambiante en utilisant différents agents structurants. Les produits de synthèse obtenus ont fait l'objet de caractérisation par différentes techniques, à savoir : diffraction des rayons X (DRX), adsorption/désorption d'azote, microscopie électronique à balayage (MEB) et granulométrie laser. Ensuite, les matériaux élaborés ont été utilisés comme adsorbants pour la rétention des ions uranyles. L'étude de l'adsorption de l'uranium a été menée en mode batch où la modélisation des résultats expérimentaux a été effectuée.

Afin de pouvoir mener l'adsorption de l'uranium en dynamique et en raison du faible diamètre des particules du MCM-48, une encapsulation de celui-ci dans l'alginate de calcium a été opérée. Un nouveau matériau a été obtenu appelé billes mixtes (MCM-48 alginate de calcium).

Dans une seconde étape, une mise en place de la technique d'élaboration des billes par extrusion a été réalisée. Des billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium) ont été préparées à différentes proportions massiques en MCM-48. Les matériaux obtenus ont été également caractérisés puis utilisés dans l'adsorption de l'uranium en mode batch afin de déterminer leurs performances. La modélisation des données expérimentales a été également réalisée. L'essai d'adsorption de l'uranium en dynamique a été conduit sur un lit fixe des billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium) sélectionnées à la suite de l'étude en batch.

Dans une troisième et dernière étape, les différents matériaux élaborés ont été appliqués pour le traitement d'un effluent réel issu du procédé de purification d'un concentré uranifère.

II.2. Synthèse des matériaux MCM-48

La synthèse des matériaux solides mésoporeux MCM-48 est réalisée à température ambiante, en milieu basique à partir d'une solution aqueuse contenant le tensioactif cationique et la source de silicium, mettant en jeu ainsi des mécanismes impliquant des interactions de type S^+/T (Beck et al., 1992).

II.2.1. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés pour la synthèse des matériaux MCM-48 sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II. 1: Réactifs utilisés pour la synthèse des matériaux MCM-48

Réactifs	Formule chimique	Pureté (%)	Firme	Utilisation
Bromure de hexadécyl-triméthyl-ammonium (C ₁₆ TABr)	C ₁₉ H ₄₂ BrN	96	Fluka	Agents structurants
Chlorure de hexadécyl-triméthyl-ammonium (C ₁₆ TACl)	C ₁₉ H ₄₂ ClN	25% dans l'eau	Aldrich	
Chlorure de dodécyl-triméthyl-ammonium (C ₁₂ TACl)	C ₁₅ H ₃₄ ClN	98	Fluka	
Tetraéthylorthosilicate (TEOS)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	98	Aldrich	Source de silicium
Ethanol absolu (EtOH)	C ₂ H ₅ OH	Grade analytique	Merck	Solvant
Hydroxyde d'ammonium	NH ₄ OH	29	Prolabo	Catalyseur

II.2.2. Matériels utilisés

- Plaque d'agitation de type IKAMAG REO.
- Four à moufle de marque LABSCO type GPB 12/28.

II.2.3. Procédure de synthèse des matériaux MCM-48

Trois synthèses ont été menées avec différents agents structurants (tension active cationique) à savoir : le C₁₆TABr, le C₁₆TACl et C₁₂TACl, la source de silicium et le temps de cristallisation étant fixés. La composition molaire du gel de départ est la suivante :

1 TEOS : 0,44 structurant : 18,5 NH₄OH : 54 EtOH : 416 H₂O

La préparation du gel de départ est réalisée selon la procédure décrite par Melendez-Ortiz H.I et al, (2014). Elle s'effectue sous agitation dans des flacons en verre, et hermétiquement fermés. Pour chaque synthèse, 50 mL d'éthanol sont ajoutés à 100 mL d'eau désionisée. Ensuite, une quantité de structurant organique est ajoutée (2.65 g dans le cas du C₁₆TABr ; 9.09 g dans le cas du C₁₆TACl; 1.92 g dans le cas du C₁₂TACl). Après totale dissolution, 12 mL de NH₄OH sont introduites puis 3.6 mL de TEOS) sont ajoutés après 5 minutes d'agitation. Enfin, le mélange réactionnel formé est laissé sous forte agitation pendant 16 heures. Les poudres élaborées sont récupérées après filtration à l'aide du papier filtre Whatman (N°2) et lavage à l'eau désionisée jusqu'à pH neutre. Ensuite, elles sont séchées à l'air pendant une nuit. Afin d'éliminer le structurant organique et libérer les pores, les poudres sèches sont calcinées dans un four à moufle à 540°C pendant 6h. Les matériaux ainsi obtenus sont caractérisés par divers techniques d'analyse.

La figure suivante représente les étapes de synthèse des matériaux MCM-48.

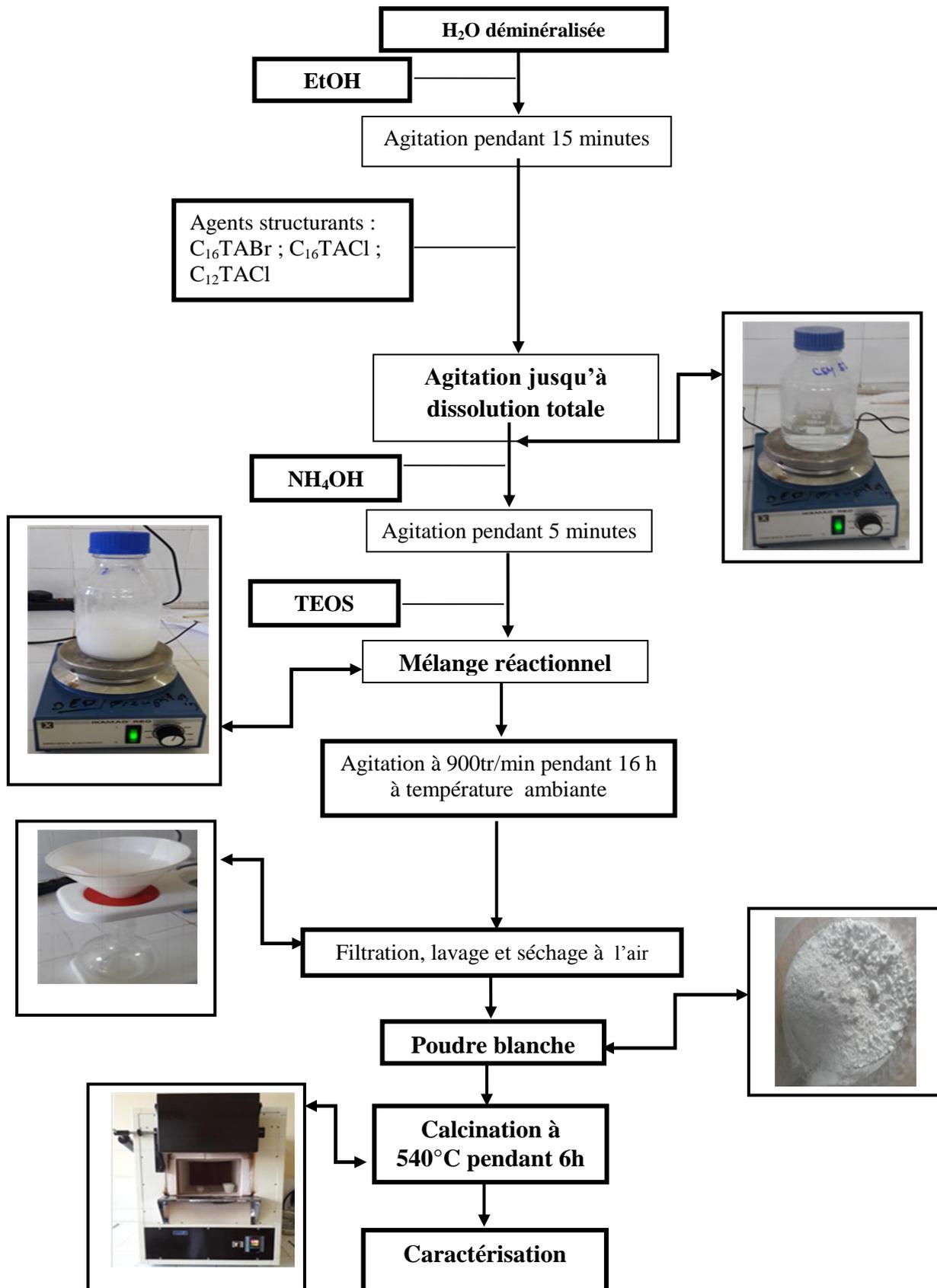


Figure II. 1: Etapes de synthèse des matériaux MCM-48

II.3. Techniques de caractérisation des matériaux MCM-48

Pour une quelconque utilisation, la caractérisation physicochimique du matériau et la connaissance de ses propriétés est nécessaire. Dans ce qui suit, sont présentées les techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux élaborés.

II.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La DRX constitue l'outil principal pour déterminer la nature des phases cristallisées, leur structure et éventuellement leur degré de cristallinité. Pour les matériaux mésoporeux, les diagrammes de diffraction présentent des pics de réflexion seulement à faible angle en 2θ inférieur à 10° . Aucune réflexion n'est observée aux angles plus élevés.

L'analyse par diffraction des rayons X des adsorbants élaborés a été réalisée sur un diffractomètre de type " Philips X'Pert MPD". Les diffractogrammes ont été obtenus à partir de poudres MCM-48 placées directement dans un porte-échantillon classique, dans les conditions suivantes:

- Tension / intensité: 40 KV/ 40 mA,
- Radiation $K\alpha$ du cuivre: $1,5405 \text{ \AA}$,
- Filtre: Nickel,
- Balayage en 2θ : de $1,7$ à 10° avec un pas de $0,02^\circ/\text{min}$.

II.3.2. Analyse par adsorption/désorption d'azote

Les propriétés texturales des adsorbants élaborés ont été déterminées par adsorption d'azote réalisé à $77,3 \text{ K}$ sur un équipement de marque "Micromeritics ASAP 2010". Avant analyse, les échantillons ont été dégazés sous vide secondaire pendant 22 h à 250°C .

La surface spécifique a été obtenue en appliquant l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Le diamètre et le volume des pores ont été déterminés en utilisant le modèle de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

II.3.3. Analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouge ont été enregistrés avec un spectromètre "Perkin Elmer de type L1600301" en utilisant la technique UATR (Réflectance Universelle Totale Atténuée), dans le domaine spectral compris entre $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$. Les échantillons MCM-48 ont été utilisés sous forme de poudre.

II.3.4. Observation 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.

Les micrographies des matériaux MCM- 48 ont été obtenues en plaçant directement la poudre sur le porte échantillon recouvert d'un ruban adhésif en carbone double face.

II.3.5. Analyse par granulométrie laser

La distribution granulométrique des matériaux MCM-48 élaborés a été réalisée sur un granulomètre laser par voie humide de type Malvern Masterseizer hydro 2000, qui permet d'analyser une gamme de taille allant de $0.02\mu\text{m}$ à $2000\mu\text{m}$. L'analyse a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- Dispersant : eau distillée ;
- Vitesse d'agitation : 2800 rpm;
- Puissance ultrasons : 6

II.3.6. Détermination du point de charge nulle (pH_{PCN})

Le caractère ionique d'un adsorbant peut être évalué par la connaissance de la valeur du point de charge nulle, pH pour lequel la charge nette de la surface est nulle.

Aux pH supérieurs au pH_{PCN} , la surface du matériau portera une charge globale négative, ce qui favorisera la sorption des cations.

Le pH_{PCN} des matériaux MCM-48 a été déterminé en utilisant la méthode décrite par. Cerovic et al 2007.

Des aliquotes de 20 mL d'une solution de KNO_3 (Aldrich, 99%) à 0,01M sont ajustées à des pH compris entre 2-12 à l'aide des solutions de NaOH (Fluka, 99,5%) à 0,1N et HNO_3 (Prolabo à 65%) à 0,1N. Ensuite, 0,1g d'adsorbant sont placés dans les différentes solutions et mis sous agitation pendant 24heures. Les pH finaux des différentes solutions sont mesurés. Le PCN correspond à la valeur de l'intersection du tracé de la courbe du $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ avec la première bissectrice, valeur où le pH final et le pH initial sont égales.

II.4. Etude de l'adsorption de l'uranium sur les matériaux MCM-48 en batch

La présente étude a pour objectif l'évaluation des performances des matériaux MCM-48 élaborés en tant qu'adsorbants pour la rétention des ions uranyles.

Des essais d'adsorption ont été réalisés en batch selon la procédure décrite ci-dessous. L'effet des paramètres opératoires tels que le temps de contact, le pH de la solution initiale, la concentration initiale en uranium et la température sur la capacité d'adsorption de l'uranium ont été étudiés. La cinétique et les isothermes d'adsorption ont été également déterminées.

II.4.1. Réactifs utilisés

- Nitrate d'uranyle hexahydraté $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck à 99%) ;
- Acide nitrique HNO_3 (Prolabo à 65%) ;
- Soude NaOH (Fluka à 99,5%).

II.4.2. Matériels utilisés

- Un pH- mètre de marque OHAUS satrater 2100 ;

- Une table d'agitation de marque IKA HS 501 digital ;
- Une centrifugeuse de marque labofuge;
- Un bain circulateur thermostatique 0-150°C de marque Prolabo ;
- Pompe péristaltique de marque : Watson Marlow 205S.

II.4.3. Préparation des solutions de nitrate d'uranyle pour les expériences d'adsorption

Les solutions uranifères utilisées ont été préparées par dilution à partir d'une solution mère de nitrate d'uranyle à une concentration en U (VI) de 1g/L. Cette dernière est obtenue par dissolution de 2,13 g de nitrate d'uranyle hexahydraté dans de l'eau distillée. La solution ainsi obtenue est ensuite transvasée dans une fiole jaugée puis ajustée à 1 L.

II.4.5. Procédure expérimentale

Les expériences d'adsorption sont réalisées en batch dans des flacons en polypropylène bien fermés. A chaque masse de matériau est ajouté un volume d'une solution de nitrate d'uranyle à une concentration fixée et à pH donné (pH ajusté avec NaOH 0.1N et HNO₃ 0.1N). Les suspensions obtenues sont agitées sur une table d'agitation à une vitesse de 160 rpm, pendant un temps t. (voir figure II.2)

La séparation est réalisée par centrifugation. Les solutions obtenues sont analysées par UV-visible "méthode Arsenazo III" (Savvin., 1961), à une longueur d'onde de 652 nm sur un appareil de marque Jasco V-530 (méthode décrite en annexe N°1).

Le pH des différentes solutions a été mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque OHAUS satrater 2100 calibré en température. Le pH mètre a été étalonné à l'aide des solutions tampons pH 4, 7 et 10 livrées avec l'équipement.

Le calcul de la quantité d'uranium adsorbée (q_R) est donné par l'expression suivante :

$$q_e = (C_i - C_f) \times \frac{V}{m} \quad (\text{Eq.II.1})$$

Le rendement d'adsorption en uranium (R) est déterminé à partir de la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (\text{Eq.II.2})$$

C_i , C_f : concentrations initiale et finale en uranium dans les solutions (mg/L) respectivement.

V: volume de la solution d'uranium utilisée (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

q_e : quantité d'uranium adsorbée (mg/g).

R : rendement d'adsorption en uranium (%).



Figure II. 2: Photo du dispositif expérimental de l'adsorption en batch

II.4.5.1. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium a été étudié à température ambiante, dans un intervalle de temps allant de 0 à 10 heures. 21mg de chaque adsorbant ont été mises en contact avec 15 mL de solution d'uranium à 50 mg/L à pH de 4,3 (pH non ajusté) selon la procédure décrite précédemment.

II.4.5.2. Effet du pH

L'effet du pH de la solution initiale sur l'adsorption de l'uranium des différents matériaux élaborés a été étudié à température ambiante sur une plage de pH allant de 2,0 à 8,0. 21mg de chaque adsorbant ont été mises en contact avec 15 mL de solution d'uranium à 50 mg/L à différents pH (2, 3, 4 , 5, 6, 7 et 8) pendant 5 heures, selon la procédure décrite précédemment.

II.4.5.3. Effet de la concentration

L'effet de la concentration en uranium de la solution initiale sur l'adsorption de l'uranium par les différents matériaux a été étudié à différentes concentrations (10, 50, 100, 200, 250 et 300 mg/L) à température ambiante. 21mg de chaque adsorbant ont été mises en contact avec 15 mL de solution à différentes concentrations en uranium à pH 6,0 pendant 5 heures, selon la procédure décrite précédemment.

II.4.5.4. Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption de l'uranium a été étudié à différentes températures à savoir : 25, 35, 45, et 55°C. Dans des flacons en polypropylène, 21mg de chaque matériau ont été mises en contact avec 15 mL de solution d'uranium à 200mg/L à pH

6,0 et pendant 5 heures. Les suspensions sont chauffées à la température désirée grâce à un bain circulateur thermostatique et l'agitation (160 rpm) est assurée par la table d'agitation à l'aide des tiges, qui maintiennent les flacons contenant les suspensions plongés dans le bain (voir figure II.3). La séparation est réalisée par centrifugation

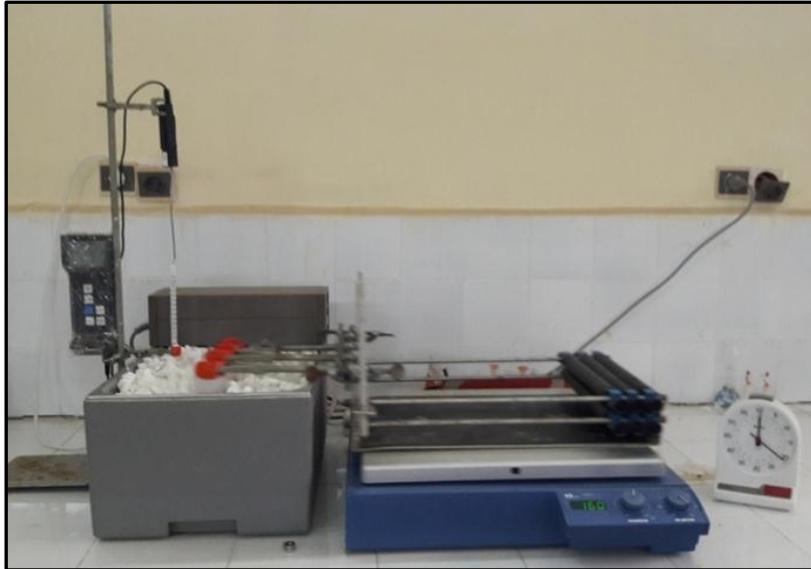


Figure II. 3: Photo du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'effet de la température

II.4.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de mieux comprendre le comportement des matériaux adsorbants et d'examiner les mécanismes contrôlant l'adsorption, les données expérimentales de l'adsorption de l'uranium par les différents matériaux ont été examinées en utilisant les deux modèles les plus cités dans la littérature à savoir:

- Modèle cinétique de pseudo premier ordre (Lagergren., 1898), est exprimé (après intégration) par l'équation suivante :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_t}{2,303} t \quad (\text{Eq.II.3})$$

- Modèle cinétique de pseudo second ordre est donné par l'équation (Eq. II.4) (après intégration (Ho et McKay., 1999) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq.II.4})$$

Avec :

q_e, q_t : quantités d'uranium adsorbées à l'équilibre et l'instant t respectivement (mg/g).

k_1 : constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}).

k_2 : constante de vitesse du pseudo second ordre ($\text{g. mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Les paramètres des modèles cinétiques ont été déterminés par extrapolation des tracés de la forme linéaire de du modèle cinétique pseudo premier ordre (Eq.II.3) et pseudo second ordre (Eq.II.4)

II.4.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à représenter, par des lois mathématiques, la relation à l'équilibre entre la concentration résiduelle du polluant en phase liquide (C_e) et la quantité adsorbée sur le matériau (q_e). L'équilibre d'adsorption de l'uranium dans le domaine de concentration étudiée a été analysé par application du modèle de Langmuir et celui de Freundlich (Sari et al., 2007 ; Oguz, 2007). Les formes linéaires sont données par les équations suivantes :

$$- \text{Langmuir} : \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (\text{Eq.II.5})$$

$$- \text{Freundlich} : \ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq.II.6})$$

Avec :

C_e : concentration de l'uranium en solution à l'équilibre (mg/L).

q_e : quantité d'uranium adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_{max} : capacité d'adsorption maximale de l'uranium (mg/g).

K_L : constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$).

K_f : constante de Freundlich ($mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$)

n : constante de Freundlich.

Les paramètres des modèles Langmuir et Freundlich ont été déterminés par extrapolation des tracés de la forme linéaire des deux modèles.

II.4.8. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'énergie libre (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°) ont été estimés à partir des constantes d'équilibres à différentes températures.

La variation d'énergie libre de la réaction d'adsorption est donnée par l'équation suivante:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{Eq.II.7})$$

Où:

ΔG : variation d'énergie libre (kJ/mol) ;

R : constante des gaz parfait 8,314 (J/ mol.K) ;

T : température absolue (K) ;

K_d : coefficient de distribution en (L/g) calculé à partir de l'Eq.II.8

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{m} \dots \dots \dots (\text{Eq.II.8})$$

Avec :

C_0 : concentration initiale en uranium (mg/L) ;

C_e : concentration en uranium à l'équilibre (mg/L) ;

V : volume de la solution uranifère (L) ;

m : masse des matériaux MCM-48 utilisée (g).

Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été calculées à partir de l'équation suivante (Kumar et al., 2011) :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \dots \dots \dots (\text{Eq.II.9})$$

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ est une droite de pente $(-\Delta H^\circ/R)$ et d'ordonnée à l'origine $(\Delta S^\circ/R)$.

II.5. Adsorption de l'uranium en dynamique

Après une étude en batch, l'adsorption de l'uranium en dynamique a été envisagée. En raison du faible diamètre des particules du MCM-48, une encapsulation de celui-ci dans l'alginate de calcium a été réalisée et des billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium) ont été préparées à différentes proportions massiques en MCM-48.

Le choix du matériau à utiliser pour l'essai en dynamique et le pH de la solution uranifère ont été fixés sur la base des résultats obtenus à l'issue de l'étude en batch de l'adsorption de l'uranium sur les billes mixtes (MCM-48-alginate).

II.5.1. Elaboration des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (MCM-48-alginate)

II.5.1.1. Réactifs utilisés

- Alginate de sodium de Sigma –Aldrich ;
- Eau distillée comme solvant ;
- Chlorure de calcium Ca Cl_2 (Riedel de Haen à 99%) comme gélifiant.

II.5.1.2. Matériels utilisés

- Plaques d'agitation de marque : IKA HS 501 digital ;
- Pompe péristaltique de marque : Watson Marlow 205S ;

II.5.1.3. Elaboration des billes d'alginate de calcium par extrusion

Une synthèse par extrusion a été mise en œuvre pour l'élaboration des billes d'alginate de calcium (figure II.4). Des essais préliminaires ont été menés afin de déterminer les conditions appropriées d'élaboration des billes d'alginate de calcium de forme sphérique

notamment la concentration en alginate de sodium qui a été étudiée entre 1 et 4% et le débit d'alimentation.

II.5.1.4. Procédure expérimentale

La solution agitée d'alginate de sodium est introduite à travers la pipette à l'aide d'une pompe péristaltique afin de former des gouttes. Ces gouttes tombent dans 100 mL d'une solution de chlorure de calcium CaCl_2 à 0, 2 mol/L sous faible agitation magnétique pour éviter toute collision entre les billes déjà formées et les gouttes. La réaction rapide de gélification par échange d'ions entre l'alginate de sodium et les chlorures de calcium à la surface permet de figer la forme de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du Ca^{2+} à travers la surface de la bille en formation. Le mélange billes d'alginate et solution de chlorure de calcium obtenu est laissé pour un temps de maturation de 15 h (ELY, 2010), durée largement suffisante pour une gélification complète des billes d'alginate de calcium formées.

Après maturation, les billes sont filtrées à l'aide d'un tamis, puis lavées à l'eau distillée plusieurs fois afin d'éliminer les ions calcium libres, non liés aux charges négatives des fonctions carboxylates et réduire la force ionique. Effectivement, une force ionique trop forte peut diminuer l'affinité des billes vis-à-vis de l'adsorption de polluants chargés par des gels d'alginate (Chen et al., 1997).

Les billes obtenues après lavage sont dites « humides » et après séchage à l'air libre (pendant 48 heures) sont dites « sèches ».

Le séchage n'est pas effectué dans une étuve afin d'éviter la fermeture du volume poreux et la forte réduction de la taille des pores de la matrice alginate. Cette transformation est décrite comme irréversible, principalement en raison de la rigidité de la matrice réticulée par les ions calcium (Fundueanu et al, 1999).



Figure II. 4: Photo du dispositif expérimental d'élaboration des billes par extrusion

II.5.1.5. Elaboration des billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium)

La préparation des billes mixtes (MCM-48- alginate de calcium) à différentes concentrations en MCM-48 (1:4), (2:4) et (4:4) (poids/ poids) a été réalisée par ajout respectif de 20 mL d'eau distillée à 1g, 2g et 4g de MCM-48. Les suspensions ainsi obtenues sont agitées pendant 2 heures puis, introduites dans un bain à ultrason pendant 15 minutes afin de dés-agglomérer les grains du matériau MCM-48 présents dans les suspensions. Ensuite, la solution de 4g d'alginate dans 50 mL d'eau distillée est ajoutée à chacune des suspensions et jaugées à 100 mL. Ces dernières, sont maintenues et laissées pendant 1 heure sous forte agitation. Les billes mixtes (MCM-48-alginate) sont formées par extrusion suivant la même procédure que celle décrite précédemment.

II.5.2. Caractérisation des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium)

II.5.2.1. Taux d'humidité TH(%)

0,5 g de chaque type de billes humides et sèches sont mises à sécher dans une étuve à 105°C jusqu'à l'obtention de masses constantes. Le taux d'humidité est déterminé selon la formule suivante :

$$TH(\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (\text{Eq.II.10})$$

Avec :

m_1 et m_2 : poids du matériau avant et après séchage respectivement (g).

TH : taux d'humidité (%).

II.5.2.2. Mesure du diamètre des billes

Le diamètre des billes est un paramètre important, c'est pourquoi il est nécessaire de le déterminer. La mesure de la taille de chaque type de billes élaborées humides et sèches a été déterminée par analyse d'image à l'aide d'un logiciel développé au Centre de Recherche Nucléaire de Draria. Les billes sont placées dans un verre de montre puis photographiées et agrandies via l'ordinateur. Le diamètre moyen des billes représente la moyenne des différentes mesures réalisées.

II.5.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X des billes élaborées a été réalisée sur un diffractomètre de type "Philips X'Pert MPD". Les diffractogrammes ont été obtenus à partir des billes placées directement dans un porte-échantillon, dans les conditions suivantes:

- Tension / intensité: 40 KV/ 40 mA,
- Radiation $K\alpha$ du cuivre: $1,5405 \text{ \AA}$,
- Filtre: Nickel,
- Balayage en 2θ : de $1,7$ à 10° avec un pas de $0,02^\circ/\text{min}$.

II.5.2.4. Mesure de la surface spécifique par adsorption/désorption d'azote

La surface spécifique des billes élaborées a été réalisée par adsorption d'azote à $77,3 \text{ K}$ sur un équipement de marque "Micromeritics ASAP 2010". Les échantillons ont été dégazés pendant 48 h à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. La surface spécifique a été obtenue en appliquant l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

II.5.2.5. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges des billes élaborées ont été enregistrés par le spectromètre "Nicolet 380 " dans le domaine spectral compris entre $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$. Les échantillons ont été finement broyés puis tamisés ensuite mélangés avec du KBr et enfin pressés de façon à obtenir une pastille très fine transparente aux rayons infrarouges.

II.5.2.6. Observation par Microscope électronique à balayage (MEB)

Les micrographies de la structure externe des billes d'alginate de calcium et celles des billes mixtes ont été obtenues par la technique de métallisation sur un microscope électronique à balayage de type Joel 6360.

II.5.3. Etude de l'adsorption de l'uranium sur les billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium) en mode batch

Afin d'évaluer les performances des billes élaborés quant à l'adsorption de l'uranium et de pouvoir sélectionner le matériau à utiliser en lit fixe pour l'essai en dynamique, une étude d'adsorption en mode batch a été menée.

Les essais d'adsorption ont été réalisés sur les billes d'alginate de calcium et mixtes (MCM-48-alginates) sèches et réhydratées. L'effet des paramètres opératoires tels que le temps de contact, le pH de la solution initiale, la concentration initiale en uranium sur la capacité d'adsorption de l'uranium ont été étudiés. La modélisation de la cinétique et les isothermes d'adsorption ont été également effectuées.

Les avantages de l'utilisation de billes sèches au lieu du type de gel sont la facilité de manipulation et de stockage, une plus grande précision lors de la pesée et une plus grande rigidité (Gok et al., 2009).

II.5.3.1. Cinétique de réhydratation des billes élaborées

Des pesées de 0,5 g pour chaque type de billes sèches sont mises dans 20 mL d'eau distillée. L'évolution du taux de réhydratation (S) en fonction du temps est suivie par la pesée des masses de billes après filtration, où l'excès d'eau est absorbé sur du papier filtre, à des intervalles de temps différents. L'opération est répétée jusqu'à l'obtention de masses constantes.

$$S(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{Eq.II.11})$$

Avec:

m_0 et m_t : masses des billes au temps $t=0$ et t respectivement (g).

S : taux de réhydratation (%)

II.5.3.2. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption de l'uranium a été étudié à température ambiante, dans un intervalle de temps allant de 0 à 24 heures. 21mg de poids sec de billes sèches et réhydratées ont été mises en contact avec 15 mL de solution d'uranium à 50 mg/L selon la procédure décrite dans la section II.4.5.

II.5.3.3. Effet du pH

L'effet du pH de la solution initiale sur l'adsorption de l'uranium a été étudié à température ambiante sur une plage de pH allant de 2,0 à 8,0. 21mg de poids sec de billes sèches et réhydratées ont été mises en contact avec 15 mL de solution d'uranium à 50 mg/L à

différents pH (2, 3, 4 , 5, 6, 7 et 8) pendant 24 heures pour les billes sèches et 6 heures pour les billes réhydratées, selon la procédure dans la section II.4.5.

II.5.3.4. Effet de la concentration

L'effet de la concentration en uranium de la solution initiale sur l'adsorption de l'uranium a été étudié à différentes concentrations (10, 50, 100, 200, 250 et 300 mg/L) à température ambiante. 21mg de poids sec de billes de sèches et réhydratées ont été mises en contact avec 15 mL de solution à différentes concentrations en uranium à pH 4,0 pendant 24 heures pour les billes sèches, pH 4,0 et 5,0 pendant 6 heures pour les billes réhydratées., selon la procédure dans la section II.4.5.

II.5.4. Essai d'adsorption de l'uranium sur un lit fixe de billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium)

La performance d'un lit fixe dans une colonne est décrite à travers le concept de la courbe de percée. L'apparence du temps de percée et la forme de la courbe de percée sont des caractéristiques importantes pour la détermination du fonctionnement et la réponse dynamique d'une colonne d'adsorption.

Dans cet essai, le choix du matériau utilisé et le pH de la solution uranifère ont été fixés sur la base des résultats obtenus à l'issue de l'étude en batch de l'adsorption de l'uranium sur les billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium).

II.5.4.1. Procédure expérimentale

L'essai d'adsorption est réalisé sur une colonne en verre (diamètre intérieur de 1 cm, longueur de 10cm) munie d'un robinet et d'un filtre pour maintenir le matériau. 2,8g de billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium) dans une proportion (2 :4) sèches sont réhydratées puis introduites dans la colonne formant ainsi le lit adsorbant de hauteur 7,4 cm. Le lit est alimenté en continu par la solution uranifère à 100 mg U/L à pH égal à 5,0 avec un débit constant de 0,5 mL/min à l'aide de la pompe péristaltique. Des fractions de liquide sont collectées à la sortie de la colonne dans des tubes à essais gradués à des intervalles de temps réguliers. La concentration résiduelle en uranium est déterminée par spectrophotométrie UV-visible, méthode arsénazo III (Savvin., 1961) sur un appareil de marque Safasmonaco UVmc. Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe de percée qui représente la variation de la concentration en uranium (C) en fonction du temps (t).

La figure suivante représente le dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption en dynamique.

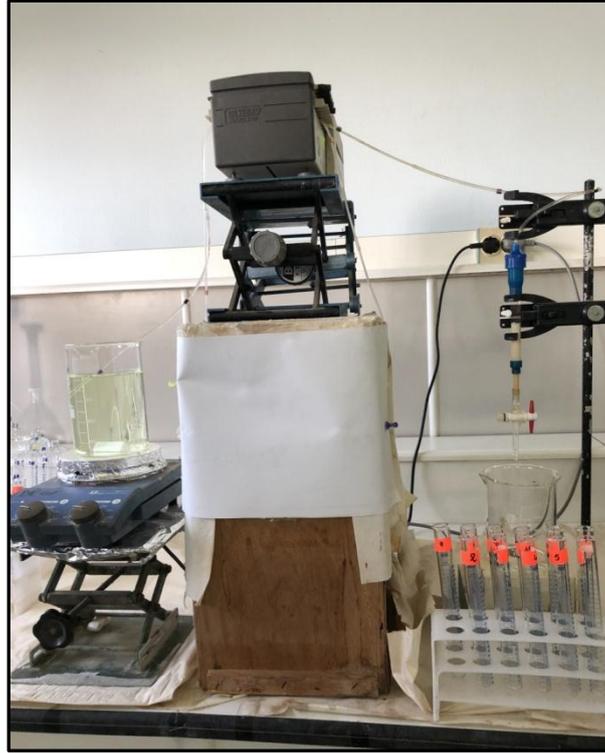


Figure II. 5 : Photo du dispositif expérimental de l'adsorption en dynamique

La courbe de percée a été exploitée en utilisant la technique de calcul relative à la zone de transfert de matière (ZTM).

La quantité d'uranium adsorbée à l'intérieur de la zone de transfert est trouvée en calculant l'aire sous la courbe obtenue par l'intégration de l'équation suivante :

$$Q_Z = \int_{V_p}^{V_{tot}} (C_0 - C) dv \quad (\text{Eq.II.12})$$

Q_Z : quantité d'uranium adsorbée à l'intérieur de la zone de transfert (mg).

C_0, C : concentration initiale en uranium et à l'instant t (mg/L).

V_{tot}, V_p : volume total de la solution uranifère et volume de percée respectivement (L).

La capacité fractionnaire du lit (F), qui représente l'efficacité d'élimination de l'adsorbant est calculée par l'équation suivante :

$$\frac{Q_Z}{Q_{Zmax}} = \frac{Q_Z}{C_0(V_E - V_p)} \quad (\text{Eq.II.13})$$

Q_Z : quantité adsorbée par la zone de transfert (mg).

Q_{Zmax} : quantité maximale éliminée par la ZTM (mg).

La hauteur de la ZTM mesure la vitesse d'adsorption de la ZTM. Elle est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$H_Z = \frac{H_L(V_e - V_p)}{[V_e - (1-F)(V_e - V_p)]} \quad (\text{Eq.II.14})$$

H_L : hauteur du lit (cm).

V_e : volume épuisement (L).

V_p : volume de percée (L).

F : capacité fractionnaire.

La vitesse de déplacement de la ZTM (U_z) est exprimée par la relation suivante :

$$U_z = \frac{H_z}{t_z} = \frac{H_z}{(t_e - t_p)} \quad (\text{Eq.II.15})$$

H_z : hauteur de la ZTM (m)

t_e : temps correspondant au volume d'épuisement (h)

t_p : temps correspondant au volume de percée (h)

Le nombre d'unité de transfert (N_z) renseigne sur la performance du filtre, il est déterminé par la relation suivante :

$$N_z = \frac{H_L}{H_z} \quad (\text{Eq.II.16})$$

H_L : hauteur du lit (cm)

H_z : hauteur de la ZTM (cm)

II.6. Application des matériaux élaborés pour le traitement d'un effluent uranifère réel

Les essais d'adsorption de l'uranium sur les matériaux MCM-48 et les billes mixtes (MCM-48 alginate de calcium) réhydratées pour le traitement d'un effluent uranifère réel issu du procédé de purification d'un concentré uranifère ont été effectués uniquement en mode batch. Afin de déterminer la quantité d'adsorbant nécessaire pour le traitement de l'effluent, différentes masses d'adsorbants (11mg, 21mg, 42mg et 84mg) ont été mises en contact avec 15mL de solution (effluent uranifère), dans les conditions optimales de temps et de pH, selon la procédure décrite dans la section II.4.5.

Références

- Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.U., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., (1992), A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Template, *American Chemical Society*, 114, 10834-10854.
- Cerovic L.J.S., Milonjic S.K., Todorovic M.B., Trtanj M.I., Pogožhev Y.S., Iagoveschenskii B., Levashov E.A., (2007), Point of zero charge of different carbides, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 297, 1-6.
- Chen J., Tendeyong F., Yiaccoumi S., (1997), Equilibrium and kinetic studies of copper ion uptake by calcium alginate, *Environmental Science and Technology*, 31, (5), 1433-1439.
- ELY A., (2010), Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux, *Thèse de Doctorat*, Université de Limoge, France.
- Fundueanu G., Nastruzzi C., Carpov A., Desbrieres J., Rinaudo M., (1999), Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods, *Biomaterials*, 20, (15), 1427-1435.
- Gok C., Aytas S., (2009), Biosorption of uranium (VI) from aqueous solution using calcium alginate beads, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 369-375.
- Ho Y-S., McKay G., (1999), Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem*, 34, 451-465.
- Kumar D.B., Kacha S., (2011), Study of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a basic dye on sawdust, *Revue des Sciences de L'eau*, 24, 131-144.
- Lagergreen S., (1889), About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Melendez-Ortiz H.I., Perera-Mercado Y.A., Garcia-Cerda L.A., Mercado-Silva J.A., Castruita G., (2014), Influence of the reaction conditions on the thermal stability of mesoporous MCM-48 silica obtained at room temperature, *Ceramics International*, 40, 4155-4161.
- Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M., (2007), Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 283-291.
- Savvin SB., (1961), Analytical use of arsenazo III: Determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements, *Talanta*, 8 (9), 673-685. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(61\)80164-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(61)80164-1)

Partie III:

Résultats et discussion

Partie III:

***Etape I: Caractérisation des
matériaux MCM-48 élaborés/
Etude de l'adsorption de
l'uranium en batch***

I.1. Introduction

Cette première partie, expose l'ensemble des résultats relatifs aux matériaux mésoporeux MCM-48. Ils sont présentés en trois sections.

La première est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats relatifs à la caractérisation des produits de synthèse par les différentes techniques d'analyse.

La seconde concerne l'évaluation des performances des matériaux MCM-48 élaborés en tant qu'adsorbants pour la rétention des ions uranyles. Elle expose les résultats de l'étude en batch de l'influence des paramètres tels : le temps de contact, le pH, la concentration initiale en uranium et la température sur la capacité d'adsorption.

Dans la dernière section, sont présentés les résultats de la modélisation des isothermes et de la cinétique d'adsorption et de l'étude thermodynamique.

I.2. Caractérisation des matériaux élaborés

I.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés pour les différents produits de synthèse des matériaux MCM-48 non calcinés (N Cal) et calcinés (Cal) sont présentés sur la figure suivante :

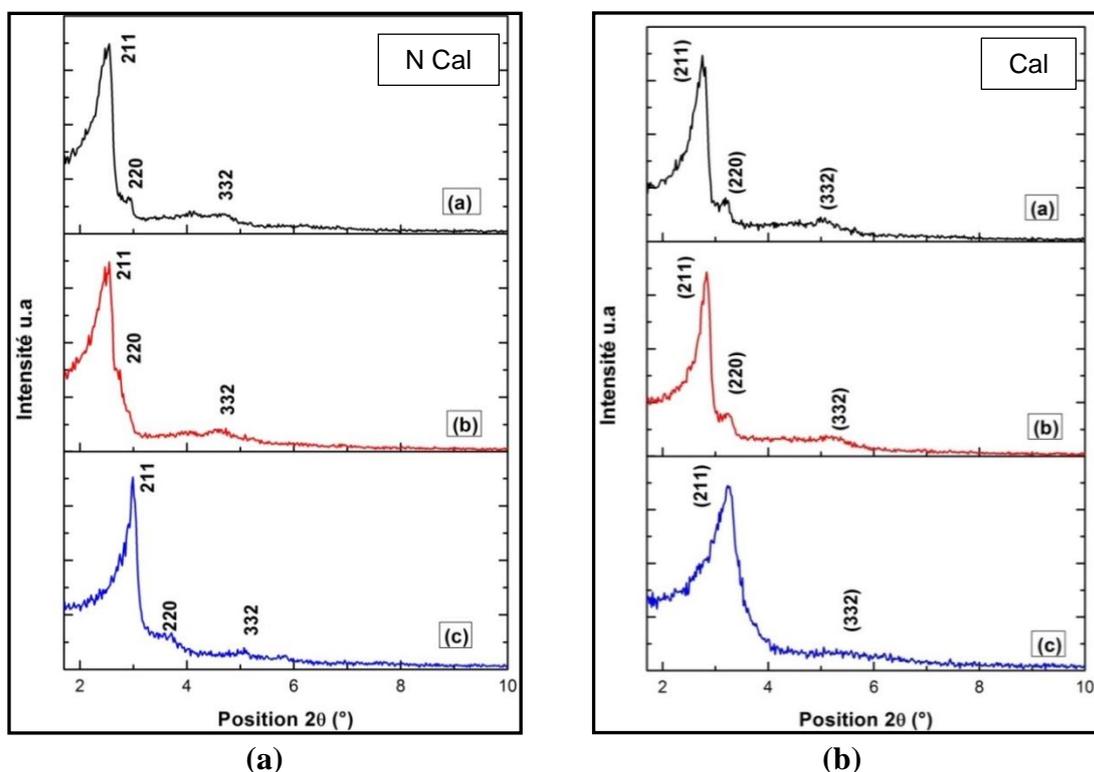


Figure III. 1: Diffractogrammes des matériaux MCM-48 non calcinés (a) et calcinés (b)

élaborés avec différents structurants :

(a) $C_{16}TABr$, (b) $C_{16}TACl$, (c) $C_{12}TACl$

L'identification des différents diffractogrammes a été réalisée à l'aide du logiciel de traitement High Score Plus, par comparaison des positions des pics de diffraction des produits obtenus, avec ceux figurant dans la banque de données PDF2 release 2004 (ICDD International Centre for Data Diffraction, USA). Cependant, la structure cristalline des matériaux MCM-48 non calcinés et calcinés a été identifiée par la fiche ASTM N° 00-050-0511 (voir annexe N°2). Il est à noter que la présence des pics visibles sur les diffractogrammes signifie la cristallisation du matériau donnant lieu à trois réflexions induites par les plans cristallographiques (211), (220) et (332), comme l'indique la figure III.1. En effet, ces pics sont caractéristiques du matériau MCM-48 dont la structure est cubique bicontinue de symétrie Ia3d. En outre, les spectres DRX (fig.III.1.b) obtenus indiquent clairement la stabilité structurale des produits calcinés après élimination des structurants organiques.

D'après la figure III.1.b, les diffractogrammes obtenus pour les matériaux MCM-48 calcinés synthétisés à partir de C₁₆TABr et C₁₆TACl exhibent les mêmes plans cristallographiques et aux mêmes positions 2θ° (fig. III.1.b (a) et (b)). Ils présentent trois réflexions, localisées à 2.7°, 3.2° et 5.2° correspondant respectivement aux plans (211), (220) et (332). Par ailleurs, le diffractogramme du matériau obtenu à partir du C₁₂TACl (fig. III.1. b (c)) montre que les réflexions des plans (211) et (220) sont présentes aux côtés d'un large pic ayant comme plan cristallographique (211) localisé à la position 3,2°. Cette différence dans la représentation du spectre DRX, indique une variation des propriétés structurales, en l'occurrence, le paramètre de maille (Kim et al., 2010). En effet, après calcination un décalage (shift) caractéristique des pics vers des valeurs supérieures en 2θ° a été observé pour l'ensemble des matériaux. Ceci est dû à la condensation du groupe interne Si-OH lors de la calcination donnant lieu à une contraction de la structure. Ces résultats sont en accord avec les travaux menés par Bandyopadhyay et al., 2005 et Nishiyama et al., 2001 .

L'analyse par diffraction des rayons X permet la détermination du paramètre de maille (a₀) de la structure cristalline des produits, qui représente la distance entre deux atomes de la maille cubique. Ainsi, le paramètre de maille a₀ peut être calculé par la formule suivante (Maneesuwan et al., 2013):

$$a_0 = d_{211}\sqrt{6}$$

avec :

a₀ : paramètre de maille (nm).

d₂₂₁ : distance inter-réticulaire du plan (211) (nm).

La position des pics caractéristiques (2θ), la distance inter-réticulaire (d_{211}) ainsi que la valeur du paramètre de maille a_0 de chaque matériau calcinés sont reportées dans le tableau III.1.

Tableau III. 1 : Valeurs (2θ), d_{211} , et a_0 des matériaux MCM-48 calcinés

	$2\theta_{(211)}$	$2\theta_{(220)}$	$2\theta_{(322)}$	$d_{(211)} (nm)$	$a_0 (nm)$
MCM-48 (a)	2,70	3,22	5,16	3,26	7,98
MCM-48 (b)	2,77	3,26	5,24	3,18	7,79
MCM-48 (c)	3,20	-	-	2,76	6,76

D'après le tableau III.1, le paramètre de maille du MCM-48 obtenu à partir du $C_{16}TABr$ (7,98 nm) est supérieur à celui élaboré à partir de $C_{16}TACl$ (7,79 nm). En effet, d'après Koyano et al., 1997, la taille de micelle du $CnTABr$ est plus grande que celle du $CnTACl$, prouvant ainsi que le contre-ion influence la structure des mésoporeux.

Les valeurs obtenues pour le matériau MCM-48 (a), présentées dans le tableau III.1 concordent avec celles trouvées par Melendez-Ortiz et al, 2014.

Il est constaté que la longueur de la chaîne alkyl du tensioactif $C_{16}TACl$ et $C_{12}TACl$ influe également sur la valeur du paramètre de maille du produit élaboré. Effectivement, le déplacement de la position du plan (211) de $2,77^\circ$ vers $3,2^\circ$ pour les matériaux MCM-48 élaborés à partir $C_{16}TACl$ et $C_{12}TACl$ respectivement a conduit à la diminution de la valeur de la distance inter-réticulaire de 3,18 à 2,76 nm traduisant ainsi, la réduction de la valeur du paramètre de maille de 7,79 à 6,76 nm.

Eu égard aux différents résultats présentés ci-dessus, les matériaux mésoporeux de type MCM-48 de structure cubique ont été effectivement obtenus.

I.2.2. Analyse par adsorption/désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption /désorption d'azote obtenues pour les différents MCM-48 a, b, c élaborés sont représentées sur la figure III.2.

Ces isothermes renseignent sur les différentes propriétés texturales résumées dans le tableau III.2.

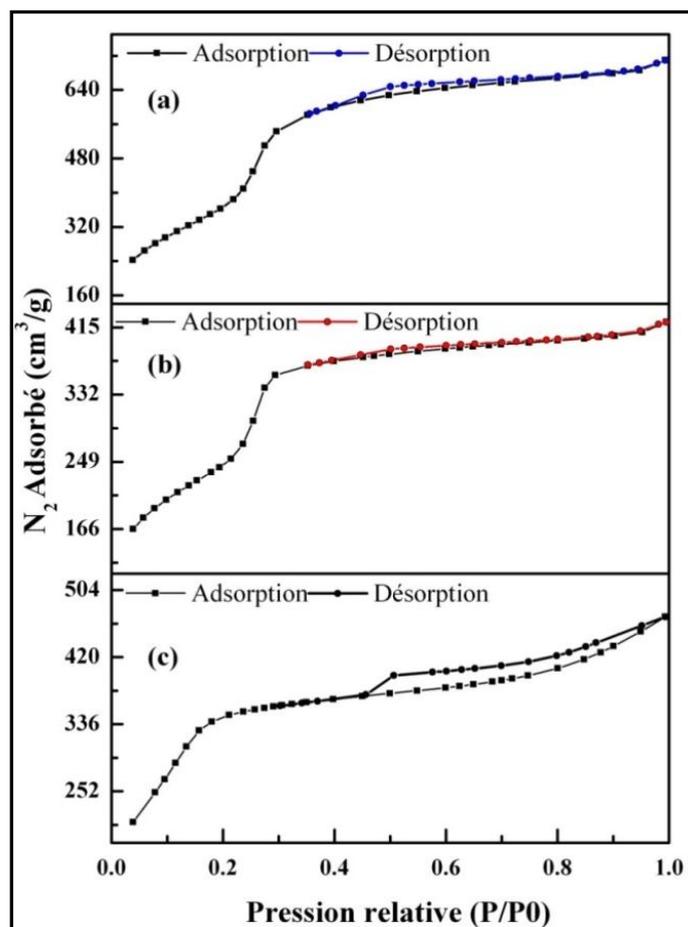


Figure III. 2: Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des MCM-48 élaborés avec différents structurants : (a) $C_{16}TABr$, (b) $C_{16}TACl$, (c) $C_{12}TACl$.

D'après la figure III.2, les isothermes d'adsorption /désorption d'azote des différents matériaux MCM-48 élaborés sont toutes de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux, selon la classification de l'IUPAC, (Brunauer et al., 1940). Ces isothermes comprennent différentes zones de pressions partielles correspondant aux phénomènes suivants :

- Pour $P/P_0 < 0,2$; nous observons une pente croissante correspondant à un remplissage en monocouche sur la surface des matériaux MCM-48 élaborés (Sayari et al., 2005).
- Pour $0,2 < P/P_0 < 0,3$; une forte pente de la courbe est observée, due à la condensation capillaire de l'azote à l'intérieur des mésopores, suggérant que la distribution des pores est étroite, caractéristique de matériaux mésoporeux avec une taille de pore uniforme (Miriam et al., 2006, Koyano et al., 1997).

- Pour $0,3 < P/P_0 < 1$; l'adsorption se poursuit sur la surface externe des matériaux et présente une boucle d'hystérésis de type H4 pour une pression relative supérieure à 0,45, attribuée à la présence de pores en forme de fentes (Kumar et al., 2003).

Tableau III. 2: Propriétés texturales des matériaux MCM-48 élaborés

<i>Matériaux</i>	<i>S_{BET} (m²/g)</i>	<i>Volume poreux BJH (cm³/g)</i>	<i>Diamètre des pores BJH(nm)</i>
MCM-48 (a)	1334	1,05	2.57-4.58
MCM-48 (b)	900	0,38	2.33-5.99
MCM-48 (c)	1418	0,54	2.77-5.91

Nous constatons d'après le tableau III.2 que les matériaux MCM-48 élaborés présentent des valeurs de surface spécifique élevées supérieures à 900 m²/g, caractéristiques des matériaux mésoporeux MCM-48. Leurs diamètres de pores donnés par le modèle BJH varient de 2,3 à 6 nm. Par conséquent, les matériaux MCM-48 élaborés possèdent des caractéristiques intrinsèques qui peuvent conduire à des capacités d'adsorption intéressantes.

La comparaison des propriétés texturales du matériau MCM-48 (a) avec des matériaux similaires synthétisés dans des conditions différentes sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III. 3: Comparaison des propriétés texturales du MCM-48 (a) avec des matériaux similaires synthétisés dans des conditions différentes.

<i>Matériaux</i>		<i>MCM-48 Chen et al. (2013)</i>	<i>MCM-48 Longloilert et al. (2011)</i>	<i>MCM48 (a) Chabane Sari et al. (2020)</i>
Conditions de synthèse	Température de cristallisation (°C)	110	140	25
	Temps de cristallisation (h)	72	16	16
Propriétés	<i>S_{BET} (m²/g)</i>	961	1288	1334
	Diamètre des pores (nm)	4,16	2,86	2,57-4,58
	Volume poreux (cm ³ /g)	1,00	0,92	1,05

Il est à noter d'après le tableau III.3, que le matériau MCM-48 (a) élaboré dans le cadre de cette étude, à température ambiante et pendant un temps de cristallisation de 16 heures, présente des propriétés texturales similaires à celles des matériaux MCM-48 obtenus dans des conditions de synthèse bien différentes notamment en température et temps de cristallisation.

I.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR des matériaux MCM-48 élaborés sont présentés dans la figure III.3.

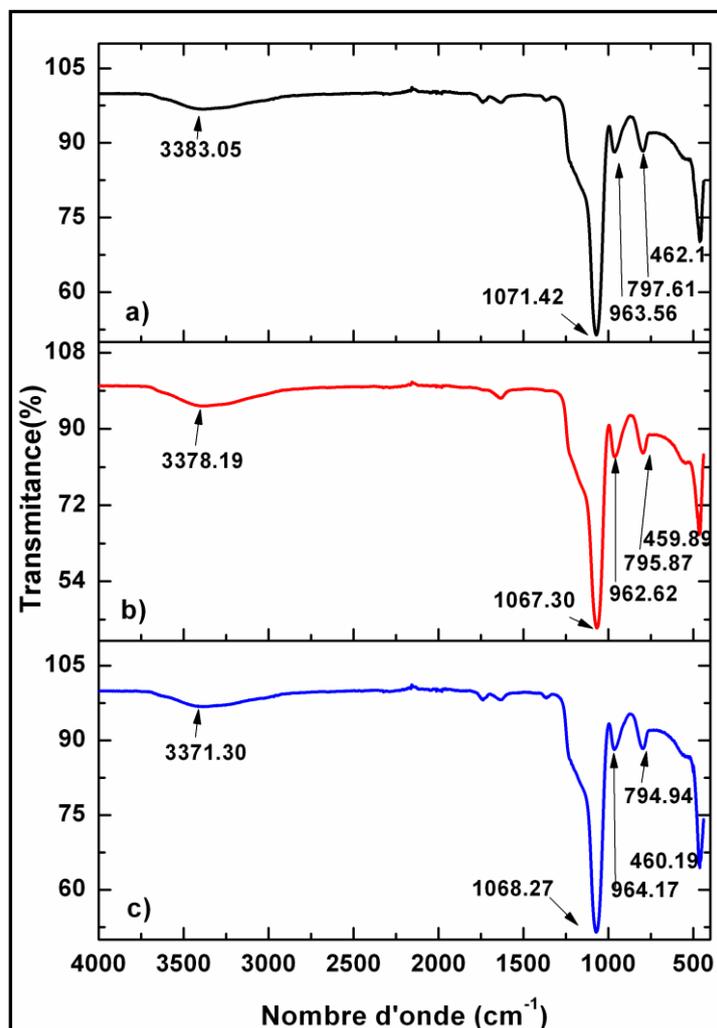


Figure III. 3 : Spectres FTIR des MCM-48 élaborés avec différents structurants :

(a) C₁₆TABr, (b) C₁₆TACl, (c) C₁₂TACl.

Nous observons d'après la figure III.3, que les spectres FTIR des matériaux MCM-48 (a), (b) et (c) sont sensiblement identiques. Ils mettent en évidence les bandes d'adsorption correspondant aux vibrations des liaisons suivantes :

- Une large bande est observée entre 3000 - 3700 cm⁻¹ avec un maximum aux environs de 3376 cm⁻¹, caractéristique de l'élongation de la liaison OH, de l'eau et des groupes silanols (Si-OH) isolés (Zaho et al., 1997, Aguado et al., 2009).
- La bande observée vers 1650 cm⁻¹, est due à la déformation de la molécule d'eau.
- Entre 1050-1080cm⁻¹, une bande située aux alentours de 1067 cm⁻¹, caractéristique des vibrations d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si.

- La bande située vers 960 cm^{-1} , correspond à la vibration d'élongation des liaisons Si-O des groupements Si-OH.
- La bande aux environs de 800 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si et celle à 460 cm^{-1} , qui est caractéristique de la déformation d'angle des liaisons O-Si-O. Ces dernières sont les pics d'adsorption caractéristiques de SiO_2 , indiquant que la structure des matériaux n'est pas endommagée après calcination (Zuo et al., 2011).

I.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

Les techniques microscopiques sont devenues essentielles pour l'étude des matériaux permettant de mesurer la taille des cristaux et de déterminer leur morphologie.

Les figures suivantes illustrent les micrographies des matériaux MCM-48 élaborés obtenues par MEB avec différents grossissements.

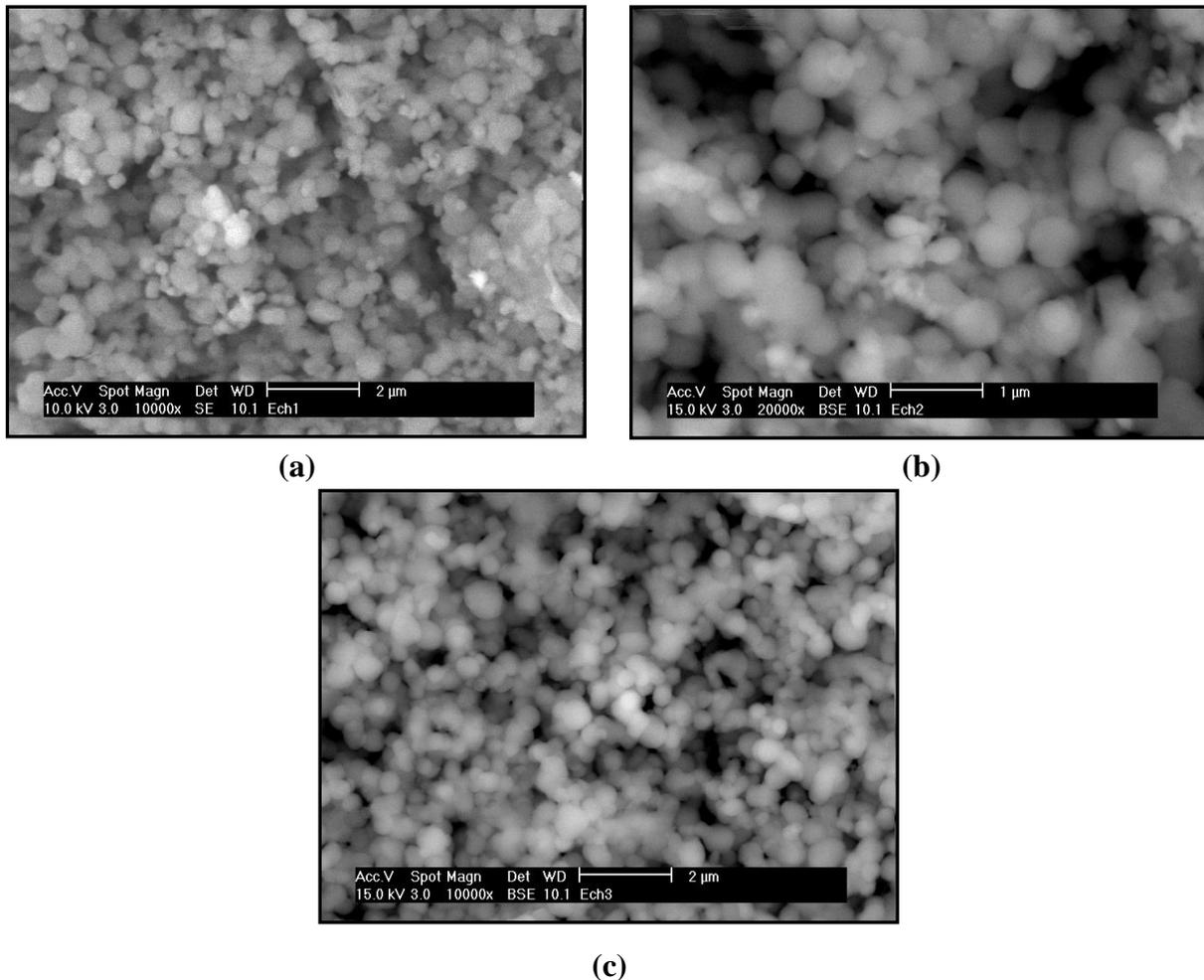


Figure III. 4: Micrographies des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants :

(a) C_{16}TABr , (b) C_{16}TACl , (c) C_{12}TACl .

D'après la figure III.4. a, b, c, nous observons qu'il n'y a pas de changements morphologiques notables découlant de l'utilisation des différents structurants organiques.

L'ensemble des matériaux élaborés se présentent sous forme de cristaux de forme sphérique, caractéristique des matériaux MCM-48 élaborés en milieu NH_4OH (Matei et al., 2016). Ces derniers dévoilent des formes géométriques régulières et bien définies dont la taille est comprise entre 200 à 600 nm pour C_{16}TABr ; 100 à 500 nm pour C_{16}TACl ; et 200 à 700 nm pour C_{12}TACl .

I.2.5. Analyse par granulomètre laser

La distribution granulométrique des matériaux élaborés (poudres) est donnée par la figure suivante :

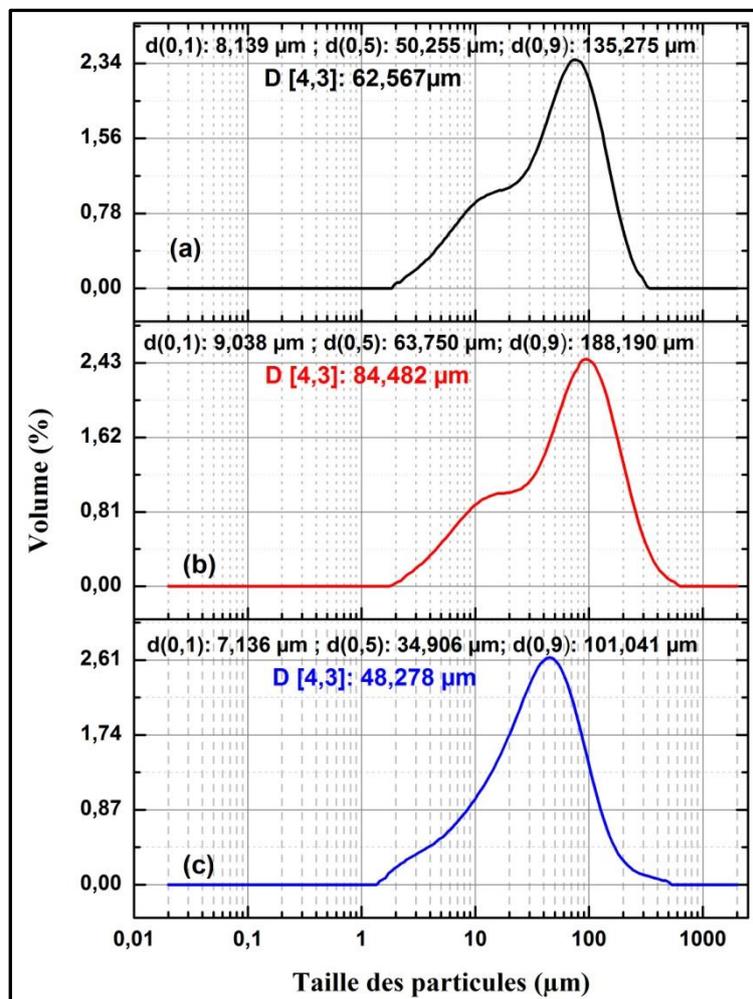


Figure III. 5: Distribution granulométrique des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants : (a) C_{16}TABr , (b) C_{16}TACl , (c) C_{12}TACl .

D'après la figure III.5, nous observons que :

- La distribution granulométrique des MCM-48 élaborés est monomodale avec un diamètre moyen en volume $D [4,3]$ de 62,57 μm pour le MCM-48(a), de 84,48 μm pour le MCM-48 (b) et de 48,28 pour le MCM-48 (c).
- Le diamètre médian $d(0,5)$, ou 50% en volume des particules des poudres élaborées présentent un diamètre inférieur à 50,25 μm pour le MCM-48 (a), à 63,75 μm pour le MCM-48 (b) et à 34,91 μm pour le MCM-48 (c).
- Le Span caractérise la largeur de la distribution, il est donné par la formule suivante :

$$Span = \frac{d(0,9) - d(0,1)}{d(0,5)}$$

Avec :

$d(0,5)$: diamètre médian (μm), taille de particule en dessous de laquelle se trouve 50% de l'échantillon.

$d(0,1)$: taille de particule en dessous de laquelle se trouve 10% de l'échantillon.

$d(0,9)$: taille de particule en dessous de laquelle se trouve 90% de l'échantillon.

Le Span est de 2.53 pour le MCM-48 (a), de 2,81 pour le MCM-48 (b) et de 2.69 pour le MCM-48(c). Ceci traduit que la distribution du MCM -48 élaboré par C_{16}TABr est la moins étalée.

D'après ces résultats et les observations par MEB, nous pouvons conclure que les matériaux élaborés se présentent sous forme d'un agglomérat de particules.

I.2.6. Point de charge nulle

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface des adsorbants MCM-48 élaborés dans la fixation de l'uranium, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou pH_{PZC} . Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle. Le pH_{PZC} est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

La figure III.6 montre le pH_{PZC} des matériaux MCM-48 élaborés.

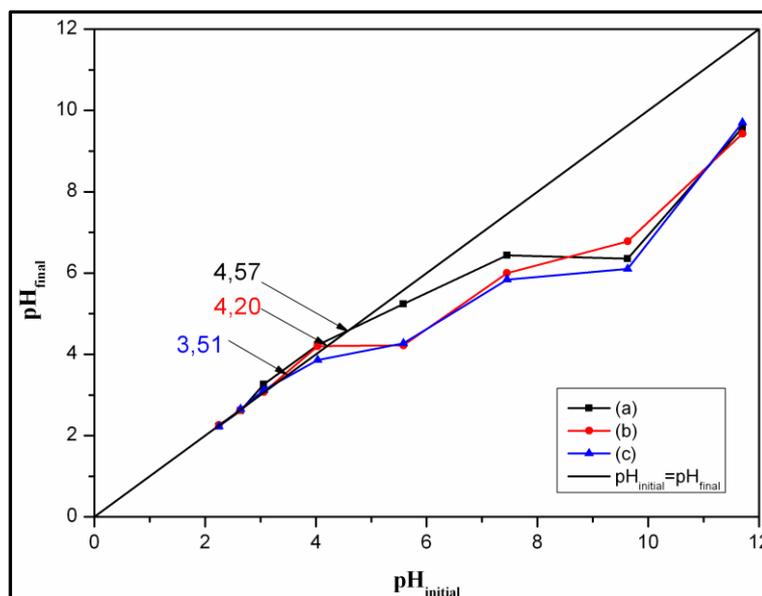


Figure III. 6: pH_{ZCN} des MCM-48 élaborés avec différents structurants :

(a) $C_{16}TABr$, (b) $C_{16}TACl$, (c) $C_{12}TACl$.

D'après la figure III.6, il est observé que le pH_{PZC} des matériaux MCM-48 élaborés est compris entre 3,5 et 4,6. Il est de 4,57, 4,20 et 3,51 pour le MCM-48 (a), (b) et (c) respectivement.

Ces valeurs sont en accord avec ce qui peut être rapporté dans la littérature (Stamberg et al., 2003, El-Shafei et al., 2018).

Lorsque la valeur du pH est supérieure à celle du pH_{PZC} , la surface des silices MCM-48 devient chargée négativement due à la déprotonation des groupements silanols formant des groupements silanoates ($Si-O^-$) (Huynh J., 2017).

En conclusion les matériaux élaborés présentent une surface à caractère acide.

I.3. Etude de l'adsorption de l'uranium sur les matériaux MCM-48 en batch

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats de l'effet du temps de contact, du pH et la concentration en uranium sur l'adsorption de l'uranium par les différents matériaux élaborés afin de déterminer leurs propriétés d'adsorption à savoir le temps d'équilibre, le pH optimal et la capacité d'adsorption maximale. Pour cela, les données expérimentales seront exploitées et modélisées.

I.3.1. Effet du temps de contact

La cinétique d'adsorption est essentielle pour déterminer le temps nécessaire à l'adsorbat pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

L'adsorption de l'uranium sur les matériaux élaborés a été étudiée en fonction du temps de contact dans un intervalle compris entre 0 et 10 heures, à température ambiante.

L'évolution de la quantité adsorbée en uranium en fonction du temps de contact est indiquée sur la figure suivante :

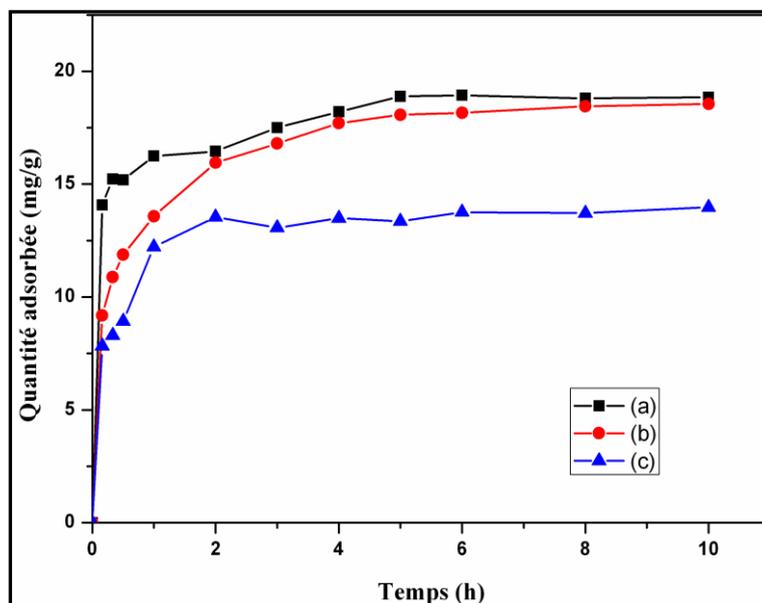


Figure III. 7: Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de l'uranium des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants :

(a) $C_{16}TABr$, (b) $C_{16}TACl$, (c) $C_{12}TACl$.

($[U] = 50 \text{ mg/L}$, $pH = 4,3$, $S/L = 1,4 \text{ g/L}$, $\omega = 160 \text{ rpm}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

D'après la figure III.7, nous constatons que la quantité adsorbée pour les trois matériaux MCM-48 élaborés croît avec l'augmentation du temps suivant deux pentes différentes. La première est rapide où plus de 80 % pour le MCM-48 (a) et 63 % pour les MCM-48 (b et c) de la quantité totale adsorbée sont atteintes dans les 30 premières minutes. En revanche, la seconde est lente révélant que le processus d'adsorption atteint l'équilibre au bout de 5 heures de contact pour le MCM-48 (a) et (b) et 2 heures pour le MCM-48 (c) correspondant à une quantité adsorbée de 18,89 mg/g, 18,54 mg/g et 13,94 mg/g pour les matériaux MCM-48 (a), (b) et (c) respectivement. Cela peut être expliqué par la disponibilité des groupements fonctionnels à la surface des matériaux MCM-48 durant la première phase, qui diminue avec l'occupation progressive de ces groupements durant la deuxième phase (Zuo et al., 2011). L'adsorption rapide de l'uranium par les matériaux MCM-48 suggère cette adsorption chimique (complexation de surface) plutôt que physique (Ren et al., 2010; Huet

al., 2010). Sur la base de ces résultats, un temps de contact optimal de 5 heures a été retenu pour la réalisation des expériences ultérieures afin d'assurer l'équilibre de l'adsorption.

I.3.2. Effet du pH initial

Le pH initial de la solution est un paramètre très important qui doit être pris en considération pendant une étude d'adsorption (Fayoud et al., 2015).

D'après Li et al., 2014 et Han et al., 2007, le pH a deux genres d'influence sur l'adsorption 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 de l'adsorbant.

L'effet du pH initial de la solution uranifère sur l'évolution de la capacité d'adsorption de l'uranium des différents matériaux MCM-48 a été étudié sur une plage de pH comprise entre 2 et 8 à température ambiante.

La figure III.8 représente la capacité d'adsorption de l'uranium des différents matériaux en fonction du pH initial de la solution uranifère.

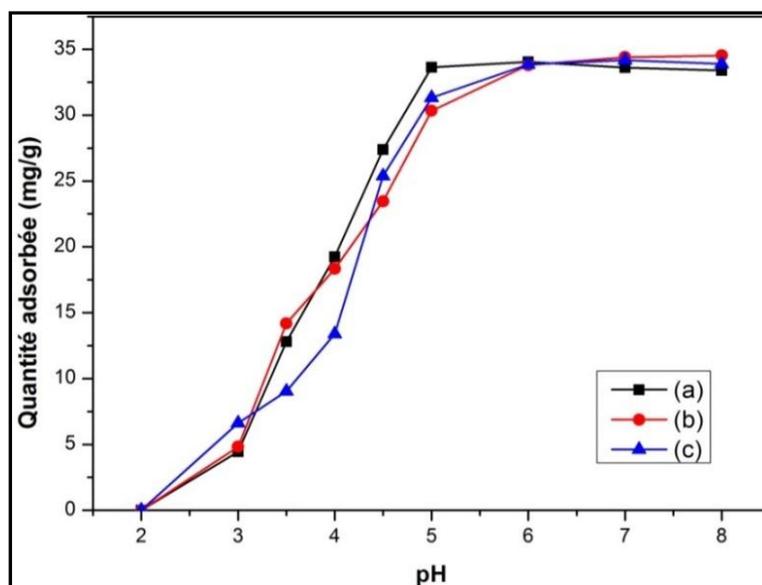


Figure III. 8: Effet du pH sur la capacité d'adsorption de l'uranium des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants : (a) $C_{16}TABr$, (b) $C_{16}TACl$, (c) $C_{12}TACl$.

($[U]= 50$ mg/L, $S/L=1,4$ g/L, $t=5h$, $\omega = 160$ rpm, $T=25^{\circ}C$)

Les résultats illustrés sur la figure III.8 montrent que la capacité d'adsorption de l'uranium des différents MCM-48 élaborés est très influencée par la valeur du pH initiale de la solution. En effet, les essais ont révélé une augmentation de la quantité adsorbée de 0 à 35 mg/g lorsque le pH initial de la solution uranifère varie dans l'intervalle allant de 2 à 6 et atteint son maximum aux alentours de 6 pour l'ensemble des matériaux MCM-48. Au-delà de cette valeur, la quantité adsorbée est restée quasiment inchangée.

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 « diagramme de Pourbaix ».

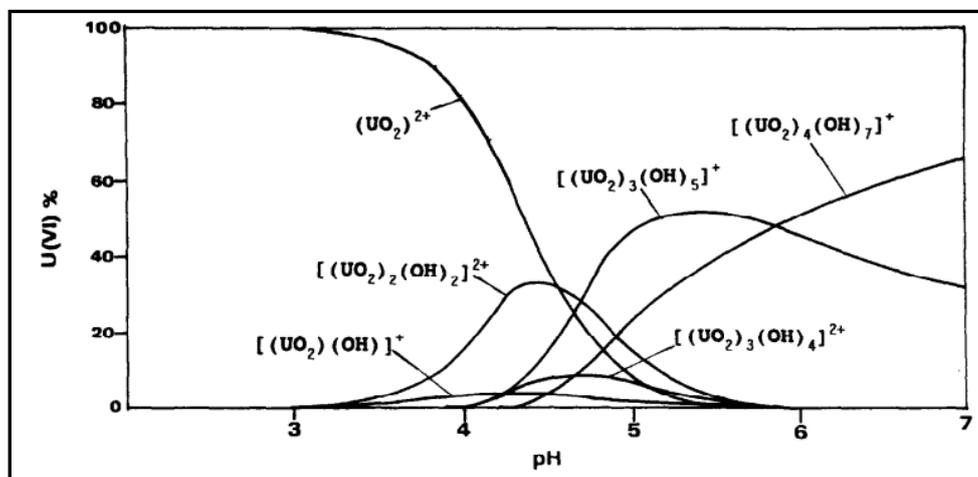


Figure III. 9: Diagramme de Pourbaix pour la distribution des espèces de l'uranium pour une concentration totale de 10^{-3} M (Misaelides et al., 1995).

D'après la littérature (Chen et al., 2013, Krestou et al., 2003, Misaelides et al 1995), pour des pH inférieurs ou égaux à 3, l'uranium (VI) se présente sous la forme d'ion uranyle UO_2^{2+} qui est l'espèce prédominante. Pour des pH compris entre 3 et 5, les ions hydroxocomplèxes $[(\text{UO}_2)(\text{OH})]^+$ et $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ sont présents avec l' UO_2^{2+} . Pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 7, l'hydrolyse de l'uranium est plus intense et d'autres produits polynucléaires $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ et $[(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7]^+$ sont formés.

Lorsque la valeur du pH est supérieure à celle du pH_{PZC} , des matériaux MCM-48 élaborés, de 4,57, 4,20 et 3,51 pour le MCM-48 (a), (b) et (c) respectivement, la surface des silices MCM-48 devient chargée négativement due à la déprotonation des groupements silanols (Si-OH) formant des groupements silanoates (Si-O⁻) (Huynh J., 2017). Ce qui signifie une forte interaction électrostatique entre la surface des matériaux MCM-48 et les espèces aqueuses hydroxylique de l'uranyle. Par conséquent, toutes les espèces peuvent être adsorbées par les groupes fonctionnels présents à la surface des différents matériaux MCM-48.

Toutefois, aux valeurs de pH supérieures à 7, il y'a présence des carbonates mononucléaires $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ et $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ (Bayou et al., 2017). Ces derniers tendent à précipiter et concurrencent le phénomène d'adsorption (Anirudhan et al., 2009 ; Camacho et al., 2010). Cela peut expliquer les valeurs de q_e (quantité d'uranium adsorbée) trouvées.

Sur la base des résultats obtenus, la valeur optimale du pH égale à 6 a été sélectionnée pour la réalisation des prochaines expériences. Cette valeur concorde avec les résultats des travaux réalisés par Vidya et al., 2004 et Stamberg et al., 2003.

I.3.3. Effet de la concentration initiale en uranium

L'étude de la concentration initiale de l'uranium en solution sur la capacité d'adsorption de l'uranium des différents matériaux a été menée sur une gamme de concentration comprise entre 10 et 300 mg U/L. Les résultats obtenus sont illustrés par les différentes courbes de la figure III. 10 présentée ci- dessous.

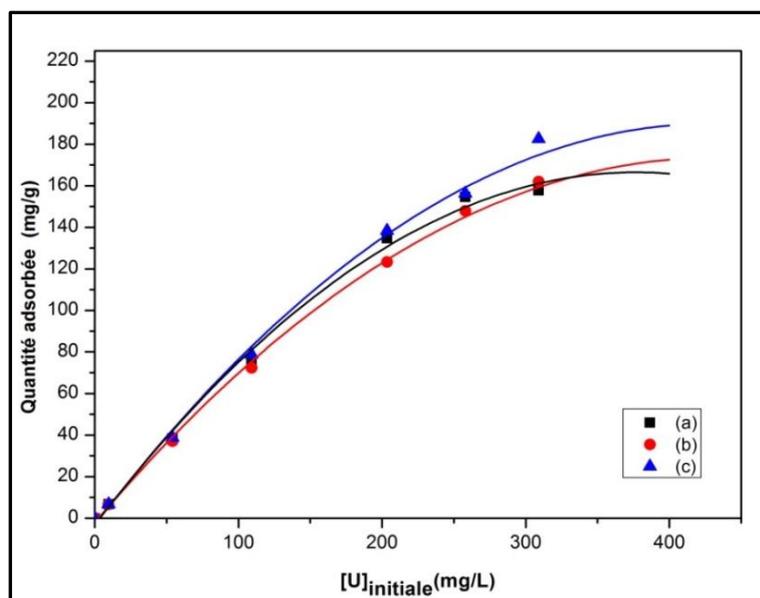


Figure III. 10: Effet la concentration initiale de l'uranium en solution sur la capacité d'adsorption de l'uranium des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants :

(a) $C_{16}TABr$, (b) $C_{16}TACl$, (c) $C_{12}TACl$.

(pH=6, S/L=1,4 g/L, t=5h, $\omega = 160$ rpm, T=25°C)

Il est observé d'après la figure III.10 que les courbes représentant l'évolution de la quantité d'uranium adsorbée des différents MCM-48 en fonction de la concentration initiale de l'uranium en solution, présentent la même allure. La quantité d'adsorbat fixée sur les différents MCM-48 augmente avec l'augmentation de la teneur en uranium de la solution initiale jusqu'à atteindre l'équilibre vers 160 mg/g.

I.4. Modélisation

I.4. 1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les paramètres des modèles cinétiques ont été déterminés par extrapolation des tracés de la forme linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre et pseudo second ordre. Ces tracés sont représentés par les figures suivantes :

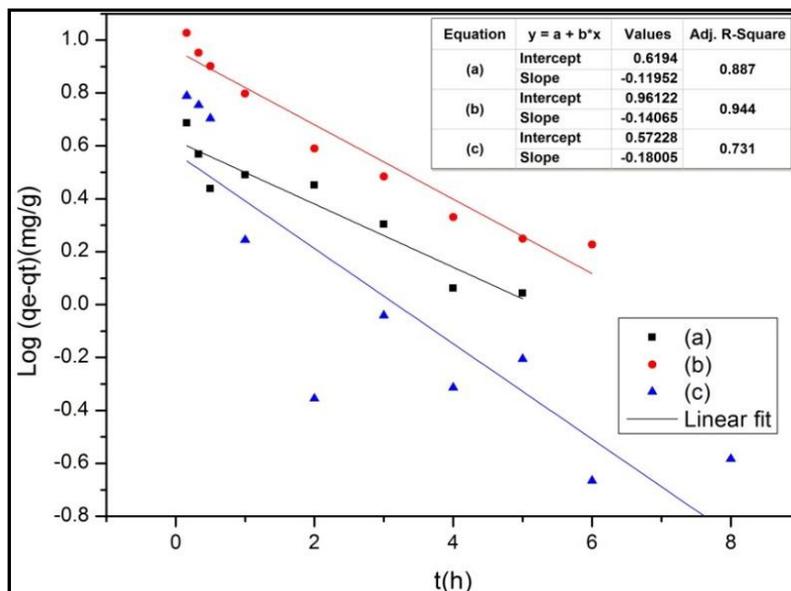


Figure III. 11: Représentation graphique du modèle pseudo première ordre des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants : (a) $C_{16}TABr$, (b) $C_{16}TACl$, (c) $C_{12}TACl$. ([U]= 50 mg/L, pH=4,3, m=21mg, V=15mL, ω = 160 rpm, T=25°C)

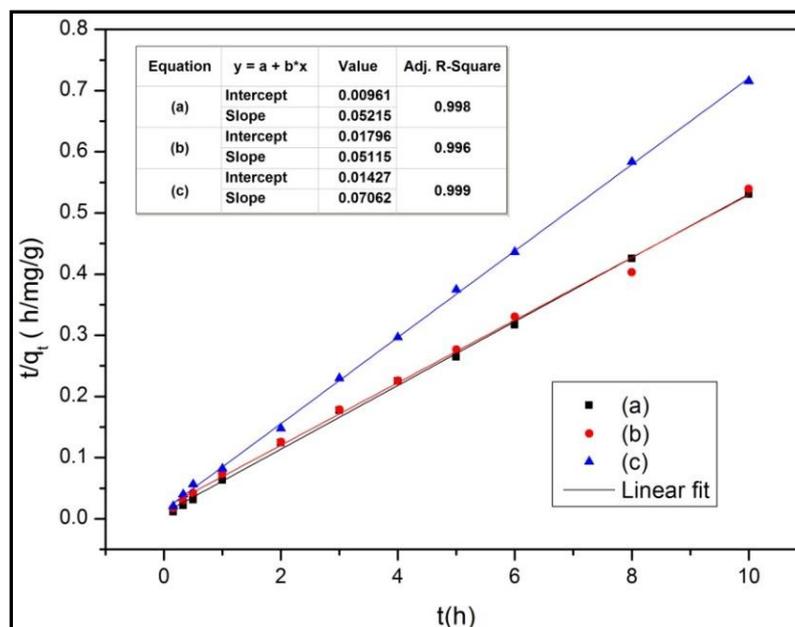


Figure III. 12: Représentation graphique du modèle pseudo second ordre des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants : (a) $C_{16}TABr$, (b) $C_{16}TACl$, (c) $C_{12}TACl$. ([U]= 50 mg/L, pH=4,3, m=21mg, V=15mL, ω = 160 rpm, T=25°C)

Les valeurs des paramètres cinétiques (k_1 , q_e , k_2) et des coefficients de corrélations résultants de la modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de l'uranium sur les matériaux MCM-48 sont regroupées dans le tableau III.4.

Tableau III. 4: Valeurs des paramètres cinétiques d'adsorption de l'uranium sur les matériaux MCM-48

Matériaux	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	$k_1(1/h)$	$q_e(mg/g)$	R^2	$k_2(g/mg/h)$	$q_e (mg/g)$	R^2
MCM-48 (a)	0,28	4,16	0,887	0,28	19,18	0,998
MCM-48 (b)	0,32	9,15	0,894	0,05	19,55	0,996
MCM-48 (c)	0,41	3,74	0,731	0,35	14,16	0,999

Au vu des résultats présentés dans le tableau III.4, il apparaît que la cinétique d'adsorption de l'uranium par les matériaux MCM-48 suit bien le modèle de pseudo-second ordre. De plus, les quantités d'uranium adsorbées à l'équilibre données par le modèle pseudo second ordre de 19,18; 19,55 et 14, 16 mg/g respectivement pour les matériaux MCM-48 a, b, c sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement, à savoir : 18,89; 18,54 et 13,94. Ce modèle suggère que l'adsorption est de nature chimique mettant en jeu le partage ou l'échange d'électrons (Iftikhar et al., 2009).

En comparaison avec d'autres types d'adsorbants utilisés dans des conditions expérimentales similaires (tableau III.5), le matériau MCM-48 (a) présente une capacité d'adsorption la plus élevée.

Tableau III. 5: Comparaison de la capacité d'adsorption de l'uranium du matériau MCM-48 (a) avec d'autres types d'adsorbants.

Adsorbants	Conditions expérimentales	$q_{max} (mg/g)$	References
Nanofeuilles d'oxyde de graphène	pH=5, T=20°C	97,5	Zhao et al.(2012)
Nanotubes de carbone	pH=6 , T= 25°C	137,80	Chen et al.(2018)
Argile pontée de Zirconium immobilisé à l'acide nitrique	pH=6, T=30°C	132,68	Anirudhan et al.(2010)
Clinoptilolite naturelle	pH =6, T=25°C	2,88	Camacho et al. (2010)
MCM-48 (a)	pH=6, T=25°C	161,29	Le present travail

I.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les représentations graphiques de la forme linéaire des modèles de Langmuir et Freundlich sont sur les figures suivantes :

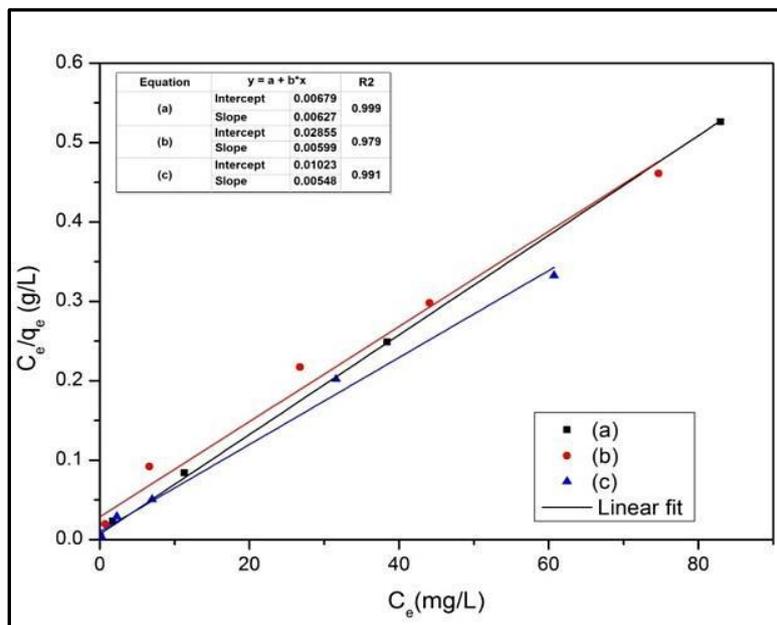


Figure III. 13: Représentation graphique de l'isotherme selon le modèle de Langmuir
(pH=6, S/L=1,4 g/L, t=5h, $\omega = 160$ rpm, T=25°C)

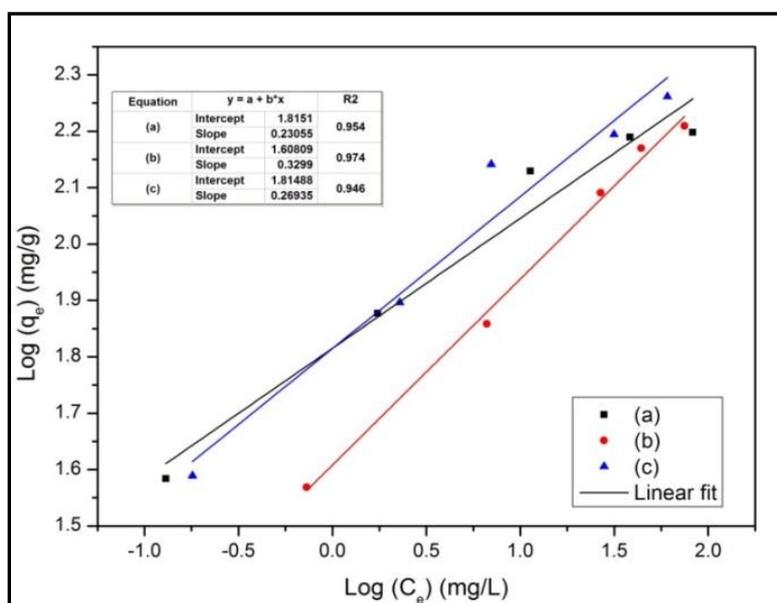


Figure III. 14: Représentation graphique de l'isotherme selon le modèle de Freundlich
(pH=6, S/L=1,4 g/L, t=5h, $\omega = 160$ rpm, T=25°C)

Les valeurs des principaux paramètres caractérisant chaque isotherme, sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III. 6: Valeurs des paramètres d'adsorption de l'uranium sur les matériaux MCM-48 selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich

<i>Matériaux</i>	<i>Modèle de Langmuir</i>				<i>Modèle de Freundlich</i>		
	$q_{max}(mg/g)$	$k_L(L/mg)$	R_L	R^2	$k_F ((mg^{(1-n)}L^n)/g)$	n	R^2
MCM-48 (a)	161,29	0,93	0,003-0,10	0,999	64,31	4,34	0,954
MCM-48 (b)	169,49	0,21	0,02-0,32	0,978	40,55	3,03	0,974
MCM-48 (c)	185,19	0,49	0,01-0,17	0,991	65,31	3,71	0,946

Les résultats obtenus montrent que le modèle de Langmuir est celui qui décrit le mieux les isothermes d'adsorption de l'uranium des matériaux MCM-48 élaborés. Ceci suppose que nous avons une adsorption de nature chimique où l'adsorbat (l'uranium) se dépose à la surface des matériaux MCM-48 en une monocouche mettant en jeu des sites d'adsorption homogènes et les molécules adsorbées ne présentent pas d'interaction entre elles.

Les capacités d'adsorption maximales de l'uranium par les matériaux MCM-48 (a), (b) et (c) données par le modèle de Langmuir sont respectivement de l'ordre de 161 mg/g, 169 mg/g et 185 mg/g et sont relativement proches des valeurs expérimentales à savoir 158mg/g, 162 mg/g et 183mg/g.

De plus, le matériau MCM-48 (a) présente une affinité accrue ($k_L= 0,93$ L/g) pour l'uranium.

La détermination du facteur de séparation (R_L), caractéristique de l'isotherme de Langmuir, a montré que les valeurs trouvées pour les différents matériaux MCM-48 sont toutes comprises entre 0 et 1 pour toutes les concentrations initiales en uranium étudiées, indiquant ainsi que l'adsorption est favorable (Sdiras et al., 2011). Ceci confirme que les matériaux MCM-48 sont favorables à l'adsorption de l'uranium dans les conditions opératoires adoptées lors de cette étude.

I. 5. Etude thermodynamique de l'adsorption de l'uranium par les matériaux MCM-48

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption de l'uranium par les matériaux MCM-48 élaborés a été étudié dans l'intervalle 25 à 55°C.

Les résultats de la variation de la quantité d'uranium adsorbée par les différents MCM-48 élaborés en fonction de la température sont représentés sur la figure suivante :

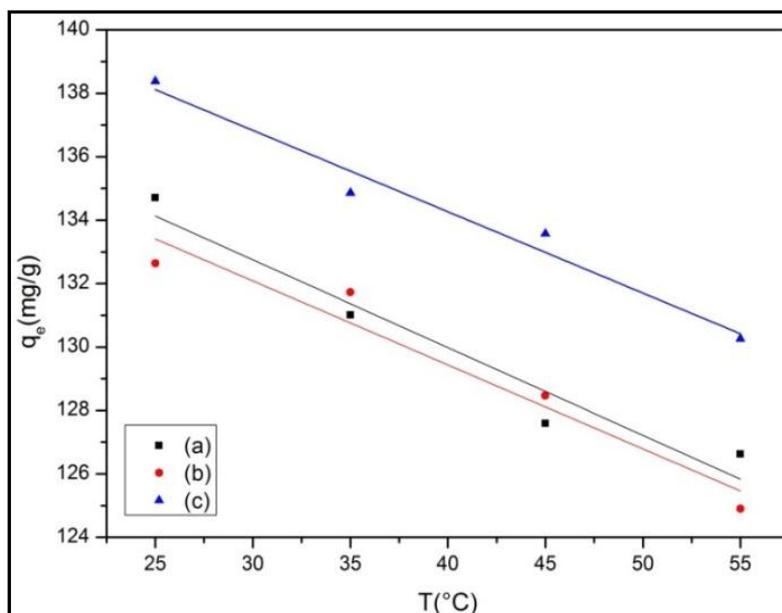


Figure III. 15: Effet de la température sur la capacité d'adsorption de l'uranium des matériaux MCM-48 élaborés avec différents structurants :

(a) C₁₆TABr, (b) C₁₆TACl, (c) C₁₂TACl.

([U]= 200 mg/L, pH=6, t=5h, S/L=1,4 g/L, ω = 160 rpm)

D'après la figure III. 15, il est clairement observé que la quantité d'uranium adsorbée diminue avec l'accroissement de la température pour l'ensemble des matériaux MCM-48 élaborés. Il en résulte que l'adsorption de l'uranium sur les matériaux MCM-48 élaborés est de nature exothermique.

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'énergie libre (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°) ont été estimés à partir des constantes d'équilibres à différentes températures.

Le tracé de $\ln Kd$ en fonction de $1/T$ (figure. III. 16) est une droite de pente ($-\Delta H^\circ/R$) et d'ordonnée à l'origine ($\Delta S^\circ/R$). Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus aux différentes températures et sont résumés dans le tableau.III.7.

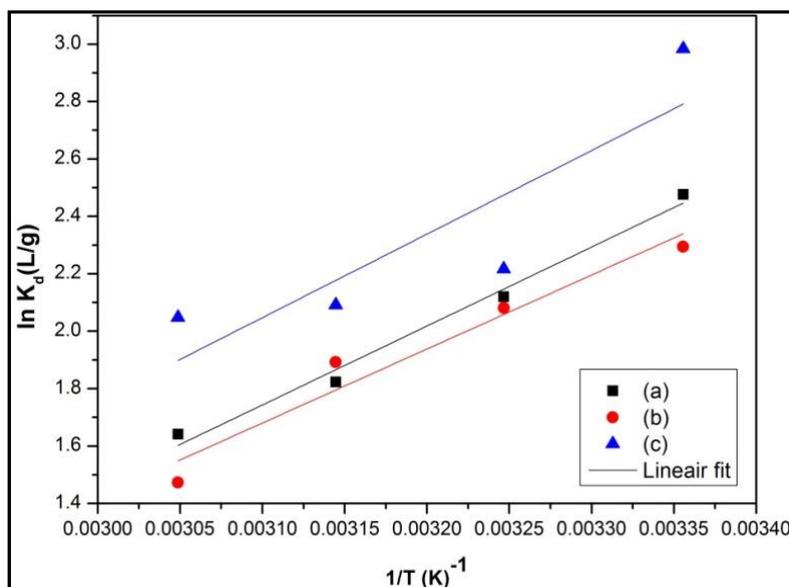


Figure III. 16: Représentation graphique de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ des MCM-48 élaborés avec différents structurants : (a) $C_{16}TABr$, (b) $C_{16}TACl$, (c) $C_{12}TACl$.

($[U] = 200 \text{ mg/L}$, $pH=6$, $t=5h$, $S/L=1,4 \text{ g/L}$, $\omega = 160 \text{ rpm}$)

Les valeurs négatives observées pour l'enthalpie (tableau III.7), suggèrent que l'adsorption de l'uranium par les matériaux MCM-48 est exothermique, ceci est en accord avec les résultats trouvés par Chen et al., 2013. De plus, les valeurs négatives de ΔS^0 révèlent que le caractère aléatoire diminue aux différentes interfaces adsorbat/adsorbant (ion uranyle/matériau MCM-48) pendant le processus d'adsorption.

Les valeurs négatives de ΔG^0 observées pour tous les matériaux MCM-48 indiquent que le processus d'adsorption de l'uranium est spontané et que le degré de spontanéité diminue avec l'augmentation de la température.

Tableau III. 7: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'uranium par les matériaux MCM-48 élaborés

Matériaux	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol/K)	ΔG^0 (kJ/mol)			
			298K	308K	318K	328K
MCM-48 (a)	-28,87	-56,40	-6,12	-5,43	-4,82	-4,47
MCM-48 (b)	-21,43	-52,47	-5,68	-5,32	-5,00	-4,01
MCM-48 (c)	-24,20	-57,99	-7,93	-5,67	-5,52	-5,58

Références

- Anirudhan T. S., Radhakrishnan P. G., (2009), Improved performance of a biomaterial-based cation exchanger for the adsorption of uranium (VI) from water and nuclear industry wastewater, *Journal of Environmental Radioactivity*, 100, 250-257.
- Anirudhan T., Bringle C.D., Rijith S., (2010), Removal of uranium (VI) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid-immobilized zirconium pillared clay, *Journal of Environmental Radioactivity*, 101, 267-276.
- Aguado J., Arsuaga J. M., Arencibia A., Lindo M., Gascón V., (2009), Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 213–221.
- Bandyopadhyay M., Gies H., (2005), Synthesis of MCM-48 by microwave-hydrothermal process, *Comptes rendus Chimie*, 8, 621-626.
- Bayou N., Ait Amar H., Attou M., Menacer S., (2017), Removal of uranium (VI) from nuclear effluents onto aluminophosphate and silicoaluminophosphate molecular sieves, *Comptes Rendus Chimie*, 20, 1-6.
- Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E., (1940), On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *American Chemical Society*, 62, 1723-1732.
- Camacho LM., Deng S., Parra RR., (2010), Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration, *Journal of Hazardous Materials* 175, (1), 393–398
- Chabane Sari M., Namane A., Arrar J., Mélikchi R., Kerbachi R., (2020), The study of batch adsorption of uranium ions by mcm-48 materials synthesized at room temperature, *Environmental Engineering and Management Journal*, 19, (1), 1-9.
- Chen H., Chen Z., Zhao G., Zhang Z., Xu C., Chen J., Zhuang L., Haya T., Wang X, Liu Y., (2018), Enhanced adsorption of U(VI) and ²⁴¹Am(III) from wastewater using Ca/Al layered double hydroxide@carbon nanotube composites, *Journal of Hazardous Materials*, 347, 67-77.
- Chen S-W., Li Y., Guo B.-L., Song L-J., Wang Y-L., (2013), Study on sorption of U(VI) onto ordered mesoporous silicas, *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295, 1435-1442.
- Ding DX., Liu XT., Hu N., Li GY., Wang YD., (2012), Removal and recovery of uranium from aqueous solution by tea waste, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 293, (3), 735-741.
- ElShafei G M S., Al-Wadaani F., Zahran A., (2018), Controlling textural, surface and adsorption characteristics of MCM-48 via hydrothermal treatment, *Journal of Taibah University for Science*, 12, (2), 1-10.
- Fayoud N., Alami Younssi S. 1, Tahiri S., Albizane A., (2015) , Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes, *Journal of Materials and Environmental Science*, 6, (11), 3295-3306.
- Han R., Zou W., Wang Y., Zhu L., (2007), Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect, *Journal of Environmental Radioactivity*, 93, 127-143.
- Hu J., Xie Z., He B., Sheng GD., Chen CL., Li JX., Chen YX., Wang XK., (2010), Sorption of Eu(III) on GMZ bentonite in the absence/ presence of humic acid studied by batch and XAFS techniques, *Science China Chemistry*, 53, 1420-1428.

- Huynh J., (2017), Mécanisme d'adsorption des espèces en solution de l'uranium sur matériaux poreux a haute capacité, *Thèse de doctorat*, Université de poitiers, France.
- Iftikhar A.R., Bhatti H.N., Hanifa M.A., Nadeem R., (2009), Kinetic and thermodynamic aspects of Cu(II) and Cr(III) removal from aqueous solution using rose waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 161, (2-3), 941-947.
- Koyano K.A., Tatsumi T., (1997), Synthesis of titanium-containing MCM-41, *Microporous Materials* 10, 259-271.
- Krestou A., Xenidis A., Papias D., (2003), Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff, *Minerals Engineering*, 16, 1363-1370.
- Li H., Wang X., You W., He D., (2014), Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by mesoporous MCM-48, *Dispersion Science and Technology*, 36, 394-401.
- Longloiler R., Chaisuwan T., Luengnaruemitchai A., Wongkasemjit S., (2011), Synthesis of MCM-48 from silatrane via sol-gel process, *Sol-Gel Science and Technology*, 58, 427-435.
- Melendez-Ortiz H.I., Mercado Y.A., Garcia-Cerda L.A., Merado-Silva J.A., Castruita G., (2014), Influence of the reaction conditions on the thermal stability of mesoporous MCM-48 silica obtained at room temperature, *Ceramics International*, 40, 4155-4161.
- Maneesuwan H., Longloilert R., Chaisuwan T., Wongkasemji S., (2013), Synthesis and characterization of Fe-Ce-MCM- 48 from silatrane precursor via sol-gel process, *Materials Letters*, 94, 65-68.
- Matei D., Cursaru D.L., Mihai S., (2016), Preparation of MCM-48 mesoporous molecular sieve influence of preparation conditions on the structural properties, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 1, 271-276.
- Misaelides P., Godeltisas A., Filippidis A., Christos D., Anousis I., (1995), Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials, *The Science of the Total Environment*, 173, (1-6), 237-246.
- Nishiyama N., Park D. H., Koide A., Egashira Y., Ueyama A K., (2001), A mesoporous silica (MCM-48) membrane: preparation and characterization, *Journal of Membrane Science.*, 182, 235-244.
- Ren X.M., Wang S.W., Yang S.T., Li J.X., (2010), Influence of contact time, pH, soil humic/fulvic acids, ionic strength and temperature on sorption of U(VI) onto MX-80 bentonite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 283, 253-259.
- Sidiras D., Batzias F., Schroeder E., Ranjan R., Tsapatsis M., (2011), Dye adsorption on autohydrolyzed pine sawdust in batch and fixed-bed systems, *Chemical Engineering Journal*, 171, 883– 896.
- Sayari A., Hamoudi S., Yang Y., (2005), Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 1. Removal of Heavy Metal Cations and Organic Pollutants from Wastewater, *Chemistry of Materials*, 17, 212-216.
- Sidiras D., Batzias F., Schroeder E., Ranjan R., Tsapatsis M., (2011), Dye adsorption on autohydrolyzed pine sawdust in batch and fixed-bed systems, *Chemical Engineering Journal*, 171, 883-896.
- Stamberg K., Venkatesan K.A., Vasudeva Rao P.R., (2003), Surface complexation modeling of uranyl ion sorption on mesoporous silica, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 221, 149-162.

Vidya K., Gupta N.M., Selvam P., (2004) , Influence of pH on the sorption behaviour of uranyl ions in mesoporous MCM-41 and MCM-48 molecular sieves, *Materials Research Bulletin*, 39, 2035–2048.

Zhao G., Wen T., Yang X., Yang S., Liao J., Hu J., Shao D., Wang X., (2012), Preconcentration of U(VI) ions on few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions, *Dalton Transactions*, 41, 6182-6188.

Zhao X. S., Lu G. Q., Whittaker A. J., Millar G. I., (1997), Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using PSI CP/ MAS, NMR, FTIR, Pyridine TPD and TGA, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 6525-6531.

Zuo L., Yu S., Zhou H., Tian X., Jiang J., (2011), Th(IV) adsorption on mesoporous molecular sieves: effects of contact time, solid content, pH, ionic strength, foreign ions and temperature, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 288, 379-387.

Partie III :

***Etape II: Adsorption de
l'uranium en dynamique***

II.1. Introduction

Après une étude en batch, l'adsorption de l'uranium sur le matériau MCM-48 en dynamique a été envisagée. En raison du faible diamètre des particules du MCM-48, une encapsulation du matériau à différentes proportions dans l'alginate de calcium a été opérée. Dans ce qui suit, nous exposons les résultats obtenus à l'issue de cette étude. Ils sont présentés en trois sections.

La première aborde les résultats obtenus à l'issue de la caractérisation par différentes techniques d'analyse des billes élaborées d'alginate de calcium et des mixtes (MCM-48-alginate) à différentes proportions en MCM-48.

La seconde présente les résultats relatifs à l'étude en batch de l'adsorption de l'uranium sur les billes élaborées sèches et hydratées. Les résultats de la modélisation des données expérimentales sont également présentés.

La troisième concerne l'essai d'adsorption de l'uranium en dynamique sur un lit fixe de billes mixtes MCM-48-alginate.

II.2. Elaboration des billes d'alginate de calcium et mixtes (MCM-48 - alginate de calcium)

Les billes d'alginate de calcium (0:4) et mixtes (MCM-48 – alginate de calcium) à différentes concentrations en MCM-48 (1:4), (2:4) et (4:4) ont été préparées par extrusion dans les conditions opératoires optimisées obtenues à la suite des essais préliminaires, à savoir : une concentration en alginate de sodium de 4% et un débit d'alimentation de la solution alginate de sodium de 3,37 mL/min (résultats donnés en annexe N°3).

II.3. Caractérisation des billes élaborées

II.3.1. Détermination du taux d'humidité (TH)

Le résultat du taux d'humidité des billes élaborées humides et celles séchées à l'air est donné dans le tableau suivant :

Tableau III. 8: Taux d'humidité des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (MCM-48-alginate)

	<i>Billes d'alginate (0:4)</i>	<i>Billes mixtes (1:4)</i>	<i>Billes mixtes (2:4)</i>	<i>Billes mixtes (4:4)</i>
TH (%) des billes humides	93,42	91,95	90,38	88,49
TH(%) des billes sèches	22,79	22,23	20,90	19,13

D'après les résultats du tableau III.8, le taux d'humidité des billes humides et sèches diminue faiblement avec l'augmentation de la quantité de MCM-48 encapsulée dans l'alginate de calcium.

II.3.2. Morphologie et taille des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (MCM-48 -alginate) humides et sèches

La figure III.17 représente les photos des billes obtenues d'alginate de calcium et des billes mixtes (MCM-48 - alginate) humides et sèches. Il est observé que l'ensemble des billes humides élaborées sont de couleur blanche et opaque (fig. III.17 a), qui est due à la gélification de l'alginate par les ions calcium. Cependant, elles sont de couleur marron pour les billes d'alginate de calcium (couleur de l'alginate) et de couleur blanche pour les billes mixtes après séchage à l'air pendant 48 heures (fig.III.17. b). Cette différence dans la couleur des billes formées confirme la présence du matériau MCM-48 dans les billes d'alginate de calcium.

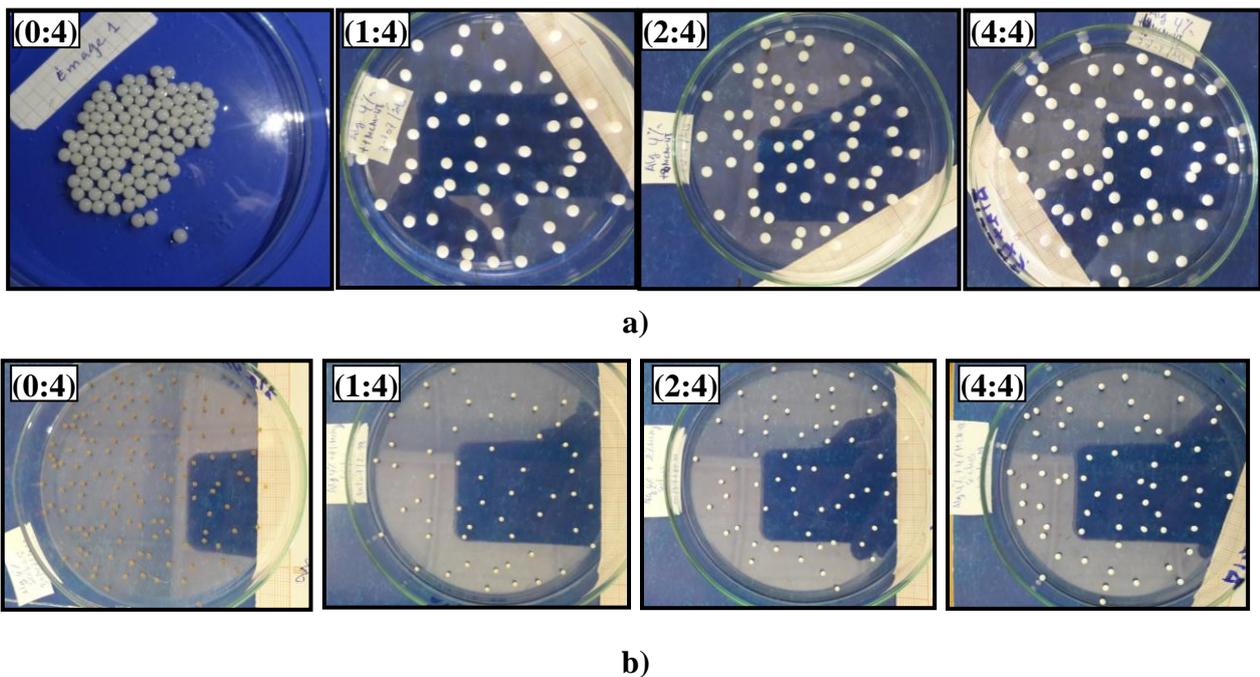


Figure III. 17: Billes d'alginate de calcium et des billes mixtes : a) humides et b) sèches

Le diamètre moyen des différentes billes humides et sèches élaborées a été déterminé par analyse d'images à l'aide d'un logiciel développé au Centre de Recherche Nucléaire de Draria. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III. 9: Diamètre moyen des billes d'alginate et des billes mixtes (MCM-48:alginate)

	<i>Billes d'alginate (0:4)</i>	<i>Billes mixtes (1:4)</i>	<i>Billes mixtes (2:4)</i>	<i>Billes mixtes (4:4)</i>
Diamètre moyen des billes humides (mm)	4,20	4,26	4,43	4,44
Diamètre moyen des billes sèches (mm)	1,43	1,49	1,68	2,08

Le diamètre moyen des billes humides varie peu avec l'apport du MCM-48. Par contre après séchage, il augmente avec la quantité de MCM-48 ajoutée. La diminution remarquée du diamètre des billes après séchage est due au phénomène connu sous le nom de synérèse au cours duquel l'eau du gel est désorbée, ce qui a pour effet de diminuer les dimensions de celui-ci et d'augmenter localement la concentration en polymère (Hammimed., 2016).

II.3.3. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des billes d'alginate de calcium et mixtes (MCM-48-alginate) sont représentés dans la figure III.18.

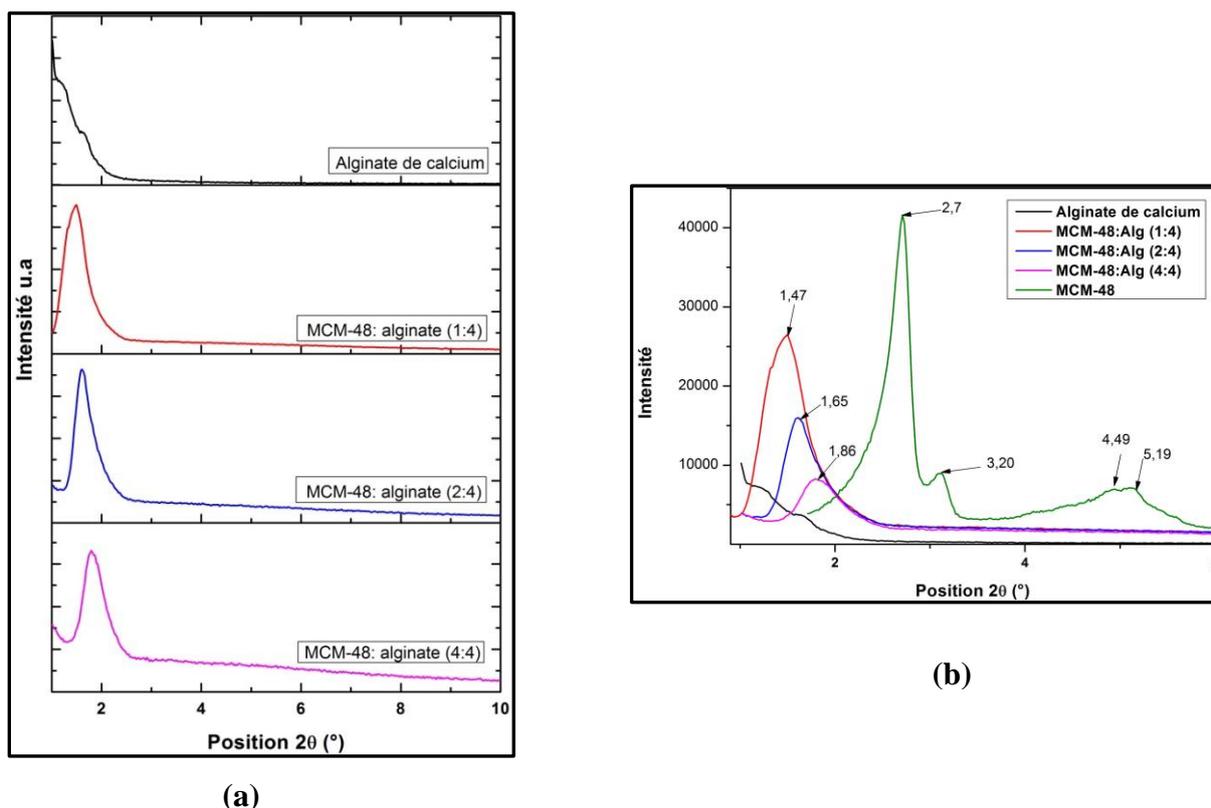


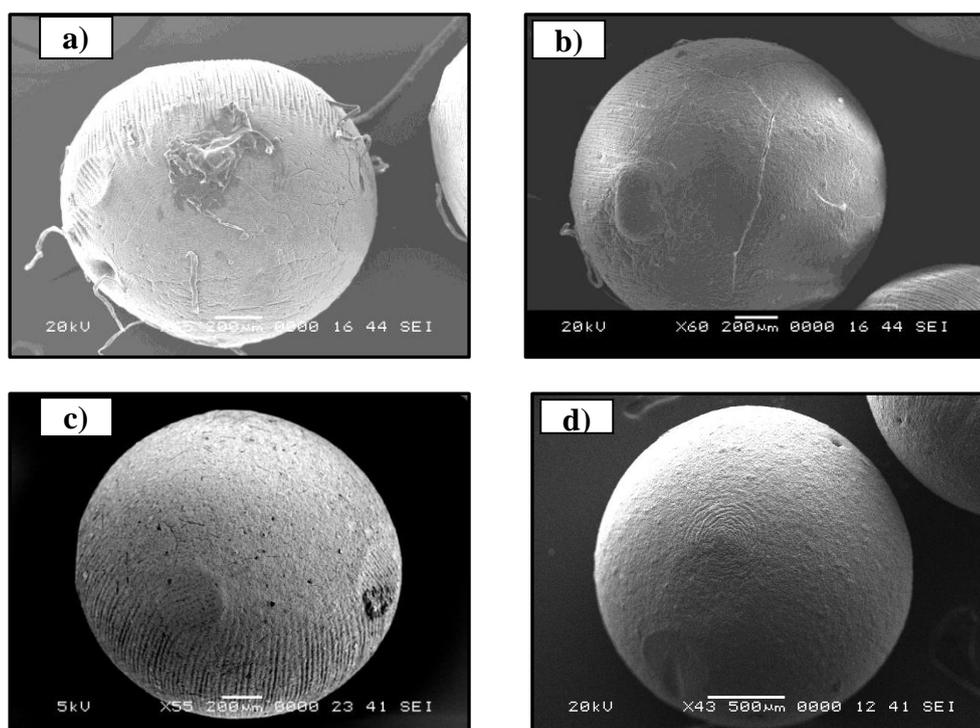
Figure III. 18: a) Diffractogrammes des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes
b) Diffractogrammes des billes élaborées et celui du matériau MCM-48 (a)

Il est montré d'après la figure III.18. a que l'alginate de calcium 4% ne présente aucun pic caractéristique dans la région en 2θ ° de 0 à 10° car c'est une région amorphe. Effectivement et d'après Sartori., 1997, le spectre de diffraction des RX de l'alginate montre des réflexions aux positions 2θ °de $13,5^\circ$, $21, 7^\circ$ et 40° . Aucune réflexion n'a été observée pour des valeurs en 2θ ° inférieure à 10° . Par conséquent l'alginate ne présente pas de cristallinité dans cette région.

Cependant, les diffractogrammes des billes mixtes (MCM-48:alginate) (fig. III.18.a) révèlent la présence d'un pic de diffraction probablement due à l'incorporation du matériau cristallin le MCM-48 dans l'alginate. Un déplacement vers des angles plus faible du pic le plus intense caractéristique du matériau MCM-48 a été observé (fig.III.18. b). En effet, ce déplacement est de $2,7^\circ$ à $1,47^\circ$, $1,65^\circ$ et $1,86^\circ$ en 2θ ° respectivement pour les matériaux mixtes MCM-48-alginate (1:4), (2:2) et (4 :4). Il est également montré que l'intensité des pics de diffraction est inversement proportionnelle à l'augmentation du pourcentage de MCM-48 dans les billes mixtes. Toutes ces observations indiquent forcément un changement des propriétés structurales de ces matériaux.

II.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (MCM-48-alginate) obtenues par MEB à différents grossissements sont représentées par la figure suivante :



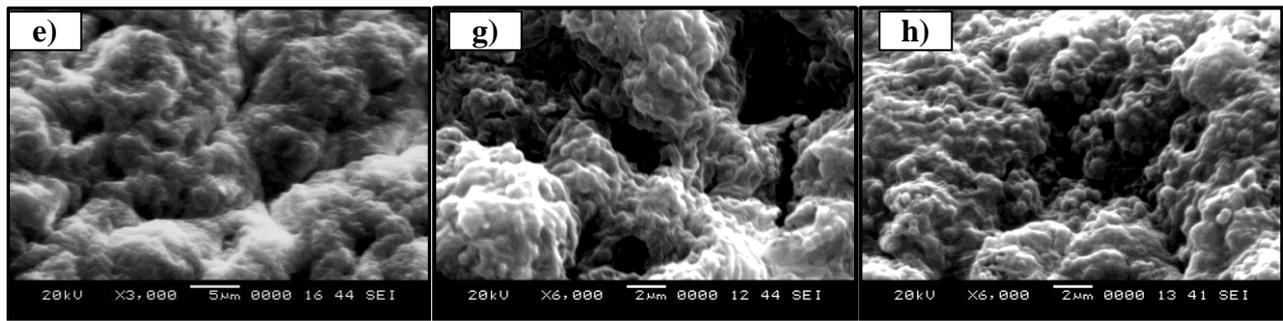


Figure III. 19: Micrographies des billes sèches élaborées obtenues avec différents grossissements : billes d'alginate de calcium (0:4) (a) ; billes mixtes (1 :4) (b, e); (2:4) (c, g); (4:4) (d,h)

D'après les figures III.19 (a, b,c, d), nous observons que les matériaux élaborés présentent une forme sphérique avec des diamètres de 1,42 mm, 1,47 mm, 1,70 et 2,06 mm pour les billes d'alginate de calcium (0:4) et les billes mixtes: (1:4), (2:4) et (4:4) respectivement. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues par analyse d'image.

Le matériau alginate de calcium (fig.III.19 a), présente une surface dont une partie comportant des stries et une autre présentant des plis. Ces observations sont similaires à celles obtenues par Ely., 2010 et Funduean., 1999.

Par contre, les billes mixtes (MCM-48-alginate) (fig. III.19. b, c, d) ont une surface rugueuse. Ceci peut être lié à la présence de particules de matériau MCM-48 de taille nanométrique (entre 200 et 500 nm) dans les billes telles observées sur la figure III.19 (g, h), dont leur dispersion semble cependant régulière. La présence de cavité à la surface de ces matériaux est également observée (fig.III.19. e, g, h).

II.3.5. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les résultats d'analyse par FTIR des billes d'alginate de calcium, des billes mixtes (MCM-48- alginate) et celui du MCM-48 (a) sont illustrés dans les figures III.20 et 21.

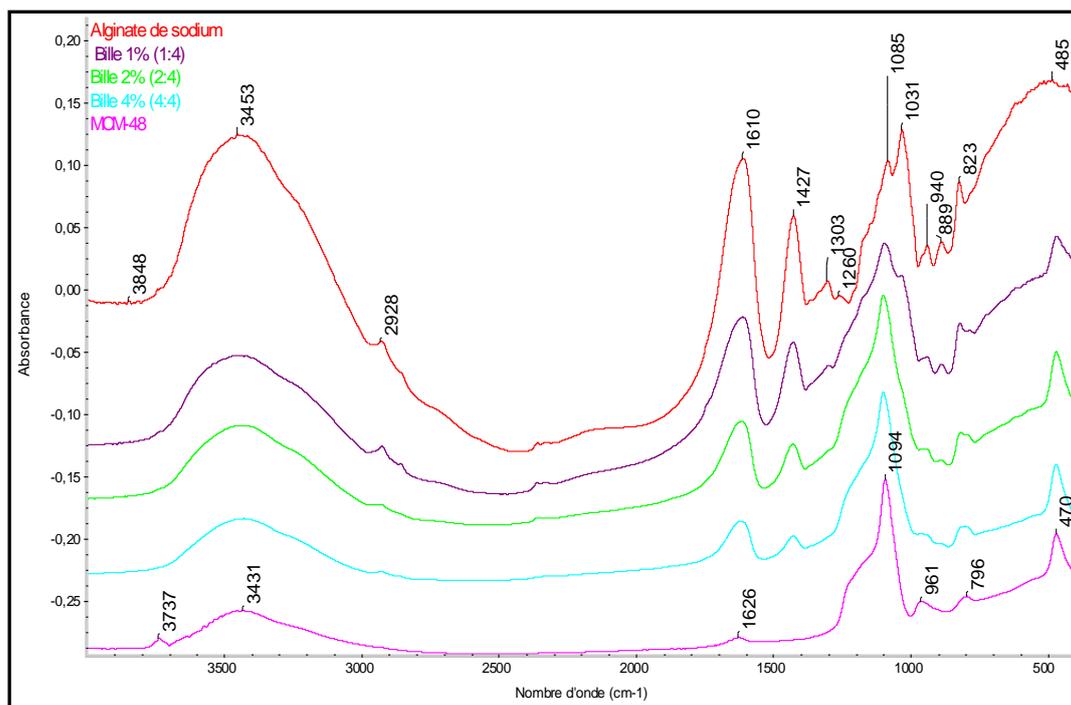


Figure III. 20: Spectres infrarouges du matériau: MCM-48, des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (gamme spectrale 4000-400 cm^{-1})

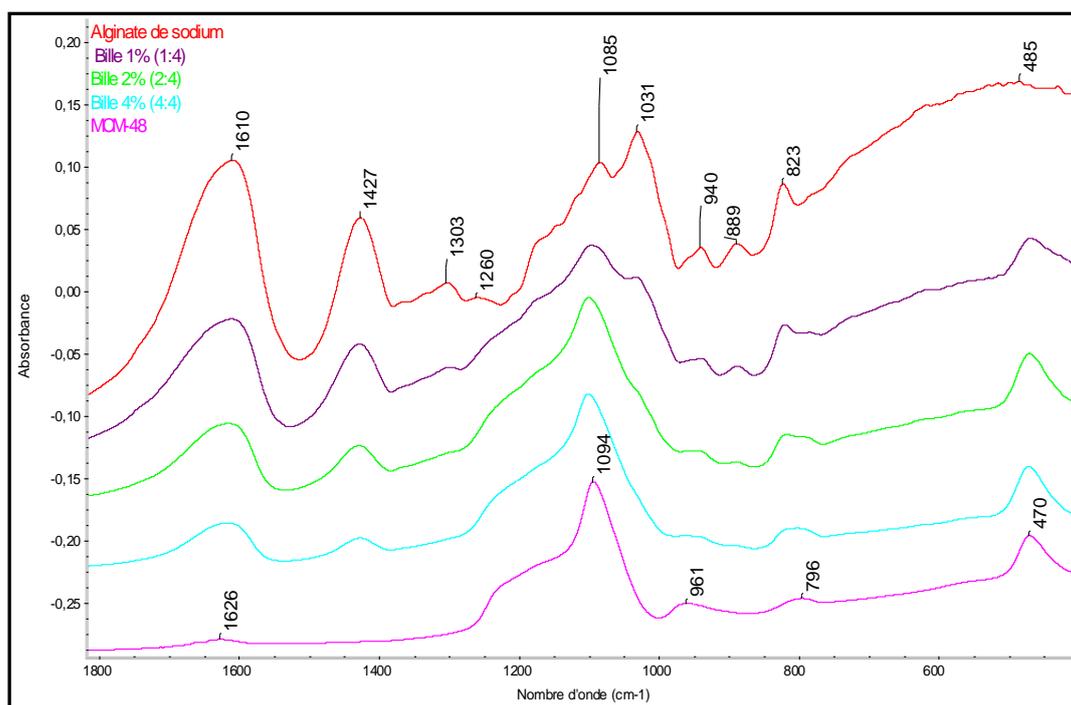


Figure III. 21: Spectre infrarouge du matériau MCM-48, des billes d'alginate de calcium et des billes mixtes (gamme spectrale 1800-400 cm^{-1})

Le spectre FTIR des billes d'alginate de calcium (fig.III.20) montre une large bande entre 3000-3600 cm^{-1} avec un pic situé à 3453 cm^{-1} est attribuée à des vibrations d'élongation symétrique des liaisons O-H des molécules d'eau adsorbées dans l'alginate réticulé. La bande

à 2928 cm^{-1} caractérise les vibrations d'élongation des liaisons CH_x (Tavakoli et al., 2013). Les absorptions très intenses à 1610 et 1427 cm^{-1} caractérisent les élongations de vibration asymétrique et symétrique du groupement carboxylique de l'alginate $-\text{COO}^-$ (Sarmiento et al., 2006, Fenoradosa et al., 2010 ; Papageorgiou et al., 2010). La bande trouvée à 1303 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des liaisons C-C-H et O-C-H. Il présente aussi, à 1085 et 1032 cm^{-1} , des bandes correspondant à la vibration d'élongation du groupement C-O (Fenoradosa et al., 2010). La bande à 940 cm^{-1} indique la présence d'acide mannuronique par la vibration d'élongation de liaison C-O (Papageorgiou et al., 2010). Les bandes observées à 889 et 823 cm^{-1} sont dues à la vibration asymétrique cyclique du α -L- gulopyranuronic C-H ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) et aux résidus d'acide mannuronique respectivement C-H ($-\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$) (Papageorgiou et al., 2010). La bande à 490 cm^{-1} est attribuée au mode de translation des liaisons $\text{Ca}^{2+}-\text{COO}^-$.

Les spectres FTIR des billes mixtes (MCM-48-alginate) (fig. III.21) font apparaître un ensemble de bandes à 1610 cm^{-1} et à 1427 cm^{-1} caractérisant la liaison carboxylate asymétrique et symétrique attribuée à l'alginate. Les bandes à 1094 cm^{-1} (vibration de liaison Si-O-Si), et à 470 cm^{-1} (liaison Si-O) sont associées à la structure du matériau MCM-48. D'après ces résultats nous pouvons déduire l'absence de réaction entre les deux matériaux, le MCM-48 et l'alginate, qui conservent leurs principaux groupes fonctionnels indiquant la nature physique du composant mixte MCM-48-alginate.

II.3.6. Surface spécifique

Le résultat de la mesure de la surface spécifique par adsorption/désorption d'azote obtenue par BET des billes élaborées est résumé dans le tableau suivant :

Tableau III. 10: Valeurs de la surface spécifique des billes d'alginate et des billes mixtes (MCM-48:alginate)

	<i>Billes d'alginate (0:4)</i>	<i>Billes mixtes (1:4)</i>	<i>Billes mixtes (2:4)</i>	<i>Billes mixtes (4:4)</i>
$S_{\text{BET}}\text{ (m}^2\text{/g)}$	1,03	1,30	12,82	84,97

Il est observé d'après le tableau III.10 que la valeur de la surface spécifique des billes mixtes augmente avec l'augmentation de la proportion de MCM-48 dans l'alginate. Néanmoins, ces valeurs restent très faibles par rapport à celle obtenue pour le MCM-48, qui est de l'ordre de $1334\text{ m}^2\text{/g}$. Cela peut être dû à la polymérisation des monomères à l'intérieur des canaux du matériau MCM-48 Tavakoli et al., 2013.

II.4. Etude en batch de l'adsorption de l'uranium sur les billes d'alginate de calcium et mixtes (MCM-48- alginate)

Les essais en batch de l'adsorption de l'uranium par les matériaux élaborés ont été réalisés sur les billes sèches et réhydratées. L'effet du temps de contact, du pH et de la concentration sur l'adsorption de l'uranium a été étudié.

Avant d'entamer l'étude sur les billes réhydratées, il a été procédé à la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de réhydratation ainsi que leur taille. Les différents résultats obtenus sont présentés ci- après.

II.4.1. Cinétique de réhydratation

Le résultat du suivi de l'évolution du taux de réhydratation (S) des billes sèches d'alginate de calcium et mixtes (MCM-48- alginate) en fonction du temps est représenté par la figure suivante :

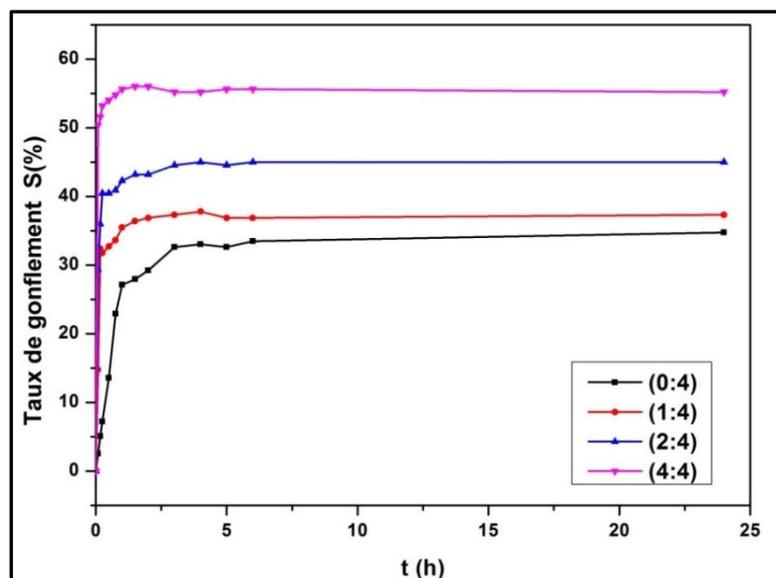


Figure III. 22: Evolution du taux de gonflement des billes élaborées en fonction du temps

Les courbes obtenues pour le suivi du taux de réhydratation des différentes billes en fonction du temps présentent la même allure avec des taux de réhydratation différents à l'équilibre (fig.III.22). Elles montrent que le taux de réhydratation augmente avec l'augmentation de la proportion du MCM-48 dans les billes mixtes (MCM-48-alginate), contrairement au temps d'équilibre qui lui diminue. Il est de 3 heures, 2,5 heures et de 1 heure pour les billes mixtes (1:4), (2:4) et (4:4) respectivement.

Selon Tahtat et al., 2017, la bille d'alginate se réhydrate (gonfle) par absorption de l'eau qui diffuse dans le volume libre du réseau tridimensionnel de la bille réticulée. La quantité d'eau absorbée augmente lorsque la bille est moins réticulée, et elle diminue lorsque

la densité de réticulation est assez importante. Par conséquent, l'augmentation du taux de réhydratation avec l'augmentation de la proportion du MCM-48 dans les billes mixtes (MCM-48-alginate) est probablement due au fait que le MCM-48 a contribué à la formation d'un réseau tridimensionnel moins dense.

Pour plus de pratique dans l'exécution des expériences de l'étude de l'adsorption de l'uranium sur les billes élaborées réhydratées, un temps de 24 heures a été sélectionné pour leur gonflement.

II.4.2. Détermination du diamètre des billes réhydratées

La détermination du diamètre des billes élaborées après réhydratation a été réalisée par analyse d'image. Le diamètre moyen des billes réhydratées est donné dans le tableau suivant.

Tableau III. 11: Diamètre moyen des billes réhydratées

	<i>Billes d'alginate (0:4)</i>	<i>Billes mixtes (1:4)</i>	<i>Billes mixtes (2:4)</i>	<i>Billes mixtes (4:4)</i>
Diamètre moyen des billes réhydratées (mm)	1,51	1,58	1,79	2,22

Une augmentation de la taille des billes d'alginate et celles mixtes (MCM-48-alginate) (1:4), (2:4) et (4:4) de 5,59%, 6,04%, 6,54% et 6,73 % respectivement est notée à la suite de la réhydratation (gonflement).

II.4.3. Effet du temps de contact

Les résultats obtenus de l'évolution des quantités adsorbées d'uranium (q_e) ainsi que les rendements d'adsorption (R) en fonction du temps (t) des billes sèches d'alginate de calcium et des billes mixtes (MCM-48-alginate) (S) et réhydratées (R) sont présentés dans la figure suivante :

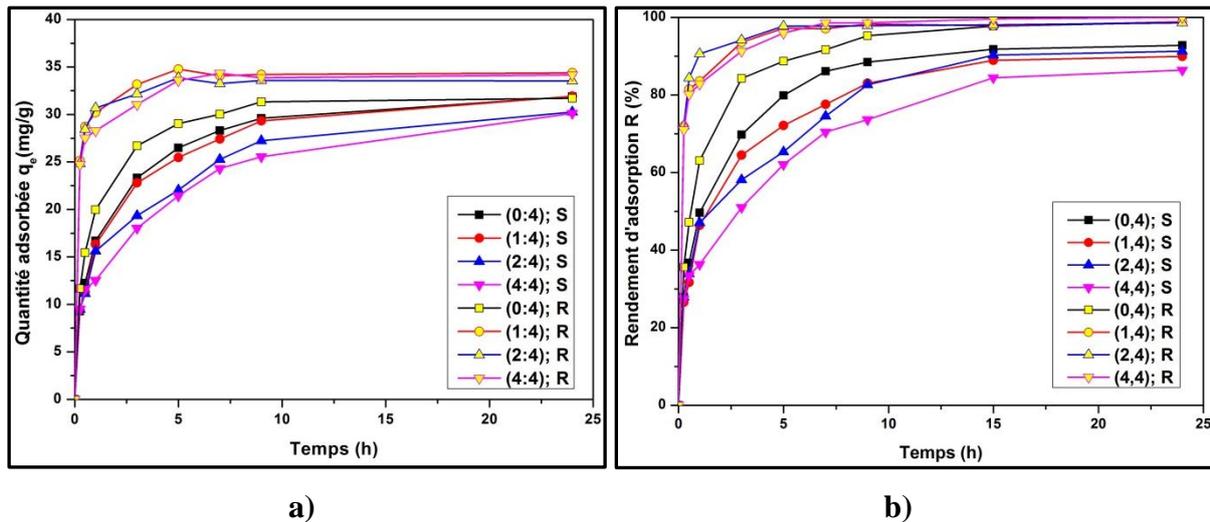


Figure III. 23: Effet du temps de contact sur (a) la capacité d'adsorption (b) le rendement d'adsorption de l'uranium des billes sèches et réhydratées

([U]= 50 mg/L, pH=4,3, m=21mg, V=15mL, T=25°C, ω =160 rpm)

D'après les résultats consignés dans la figure III.23, nous observons que les billes mixtes réhydratées présentent une cinétique d'adsorption beaucoup plus rapide que celles des billes sèches.

La quantité adsorbée augmente d'abord avec une forte pente, de sorte que plus de 80 % de l'adsorption a lieu au cours des 60 premières minutes pour les billes mixtes réhydratées contre 50 % pour les billes sèches. Ensuite, elle continue avec une pente douce jusqu'à ce qu'elle atteigne l'équilibre.

Au cours des premières minutes, la plupart des sites d'adsorption étant vides, la différence de potentiel chimique entre l'adsorbant et la solution est élevée et, par conséquent, la force motrice du transfert de masse est importante et la vitesse d'adsorption est élevée. Au fil du temps et avec le remplissage progressif des sites d'adsorption, la différence de potentiel chimique entre l'adsorbant et la solution diminue entraînant une baisse de la vitesse d'adsorption, qui atteint finalement une valeur constante (Khamseh et al., 2023).

L'équilibre est atteint au bout de 5 heures pour les billes mixtes réhydratées et un plus tard (9 heures) pour les billes réhydratées d'alginate de calcium correspondant à un rendement d'adsorption en uranium de l'ordre de 98%.

Concernant les billes sèches, 15 heures sont nécessaires pour atteindre l'équilibre correspondant à un rendement de l'ordre de 85%.

D'après ces résultats, il apparaît que la réhydratation des billes a permis d'une part, de réduire le temps d'équilibre et d'autre part d'améliorer leur capacité d'adsorption. Ceci est

probablement dû au fait que la réhydratation préalable a permis l'accès et la contribution d'un plus grand nombre de sites fonctionnels.

Par conséquent, un temps de 24 heures pour les billes sèches et de 6 heures pour les billes réhydratées ont été retenus comme temps d'équilibre dans les expériences ultérieures.

II.4.4. Effet du pH initial

Pour observer l'effet du pH sur l'adsorption de l'uranium par les billes élaborées sèches et les billes mixtes réhydratées, et afin de déterminer le pH optimal d'adsorption de chaque adsorbant, nous avons tracé les résultats de la variation de la quantité d'uranium adsorbée et du rendement d'adsorption en fonction du pH. Les courbes obtenues sont présentées par la figure suivante :

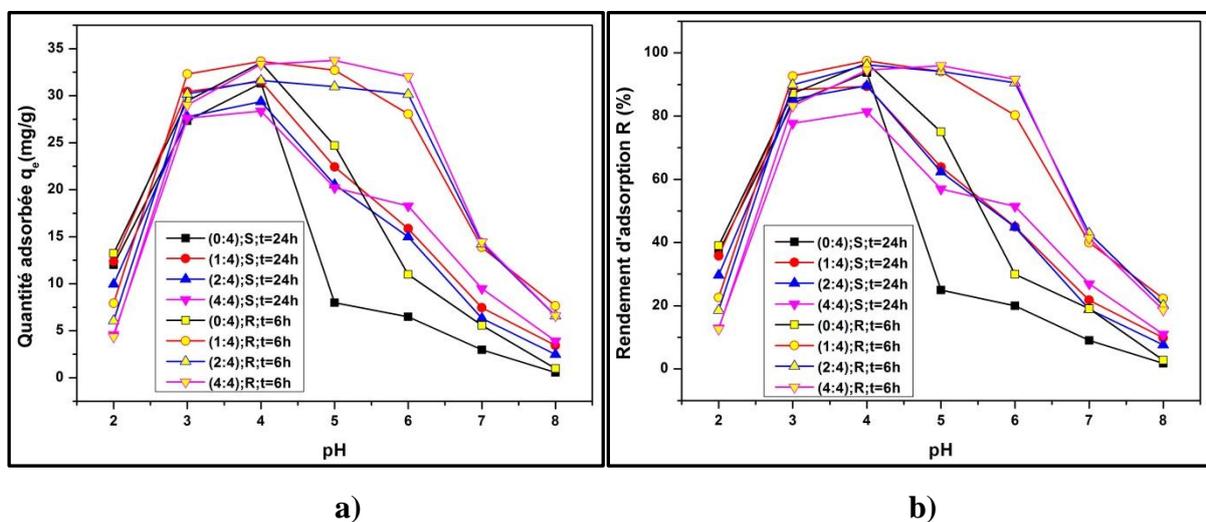


Figure III. 24: Effet du pH sur (a) la capacité d'adsorption (b) le rendement d'adsorption de l'uranium des billes sèches ($t=24h$) et réhydratées ($t=6h$) ($[U]=50\text{ mg/L}$, $m=21\text{ mg}$, $V=15\text{ mL}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\omega=160\text{ rpm}$).

Comme le montre la figure III.24, le pH initial de la solution joue un rôle très important dans l'adsorption de l'uranium. La capacité d'adsorption de l'uranium augmente rapidement de 12,02 ; 12,39 ; 9,95 ; 4,60 mg/g pour les billes sèches d'alginate de calcium et mixtes (1 :4) ; (2 : 4) ; (4 :4) respectivement à 31,31 ; 31,53 ; 29,39 ; 28,37 mg/g avec l'augmentation du pH initial de la solution uranifère de 2,0 à 4,0 et atteint son maximum à pH 4,0 correspondant à un pourcentage d'élimination de l'uranium de l'ordre de 93% pour les billes sèches d'alginate de calcium, de 89% pour les billes mixtes sèches (1 :4) ; (2 : 4) et de 81% pour les billes mixtes (4 :4). Au-delà de pH 4,0, une diminution brutale de la capacité est observée de 7,98 mg/g à pH 5,0 dans le cas des billes sèches d'alginate de calcium. Elle est dégressive pour les billes mixtes sèches (1:4) ; (2: 4) ; (4:4) jusqu'à atteindre une capacité d'adsorption de l'ordre de 3 mg/g à pH initial de 8,0.

Les résultats de l'effet du pH sur la capacité d'adsorption de l'uranium des billes réhydratées (fig. III.24) montrent que l'adsorption augmente avec l'augmentation du pH, elle suit la même allure que celle des billes sèches jusqu'à pH 4,0. Ensuite, elle diminue pour les billes d'alginate de calcium et présente pratiquement un palier jusqu'à pH 6,0 pour les billes mixtes correspondant à des capacités de l'ordre de 33 mg/g pour les billes (1:4) ; (4:4) et de 31 mg/g pour les billes (2:4) dont le pourcentage d'élimination de l'uranium est d'environ de 97% ; 96% et 95% pour les billes réhydratées (1 :4) ; (2 : 4) ; (4 :4) respectivement. Au-delà de pH 6,0, les quantités adsorbées des billes mixtes diminuent. Néanmoins, ces valeurs restent supérieures à celles des billes sèches.

L'adsorption des ions métalliques par les adsorbants pourrait être attribuée à plusieurs mécanismes tels que l'échange d'ions, la complexation, l'attraction électrostatique et la microprécipitation. Pour l'alginate, l'échange d'ions a été considéré comme le principal mécanisme responsable de l'adsorption des métaux (Crist et al., 1988 ; Gok et al 2009). Le mécanisme d'échange d'ions de la liaison des ions uranyle à l'alginate est compliqué puisque le cation uranium UO_2^{2+} est hydrolysé dans les solutions aqueuses dans la gamme du pH étudiée. La répartition des espèces d'uranium hydrolysées dépend du pH de la solution et de la concentration totale d'uranium dans la solution. D'après le diagramme de Pourbaix (fig.III.9, page 99) et Khani et al., 2006, pour des pH inférieurs ou égaux à 3 l'uranium (VI) se présente sous la forme d'ion uranyle UO_2^{2+} qui est l'espèce prédominante. Pour des pH compris entre 3 et 5 les complexes hydrolysés $[UO_2OH]^+$ et $[(UO_2)_2(OH)_2]^{2+}$ sont présents avec l' UO_2^{2+} . Pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 7, l'hydrolyse de l'uranium est plus intense et d'autres produits polynucléaires $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ et $[(UO_2)_4(OH)_7]^+$ sont formés. Selon Collins et Stotzky.,(1992), les espèces hydrolysées peuvent évidemment être mieux adsorbées que les ions libres hydratés. En particulier, les ions hydrolysés monovalents, comparés aux ions hydrolysés divalents, ont une affinité encore plus élevée pour l'alginate lors de l'échange d'ions avec des protons, car ils pourraient remplacer des protons uniques sur des sites de liaison séparés dans l'alginate. De plus, les billes d'alginate de calcium contiennent une teneur élevée en groupes carboxyle, dans des solutions fortement acides (pH < 3,0), davantage d'ions hydrogène entreront en compétition avec UO_2^{2+} pour se lier aux groupes carboxyle (Bai et al., 2013).

D'autre part, l'adsorption des ions métalliques a été expliquée également en termes de différence de taille ionique des métaux et espèces hydrolysés, de la nature et de la distribution des groupes actifs sur l'adsorbant (Bera et al.,2007).

La quantité d'uranium adsorbée dans l'alginate de calcium augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à pH 4,0. Au-delà, l'adsorption diminue en raison de la présence des ions hydrolysés mono et divalents de tailles ioniques différentes. Des résultats similaires ont été observés dans les travaux de Gok et al.,2009 et Bai et al., 2013.

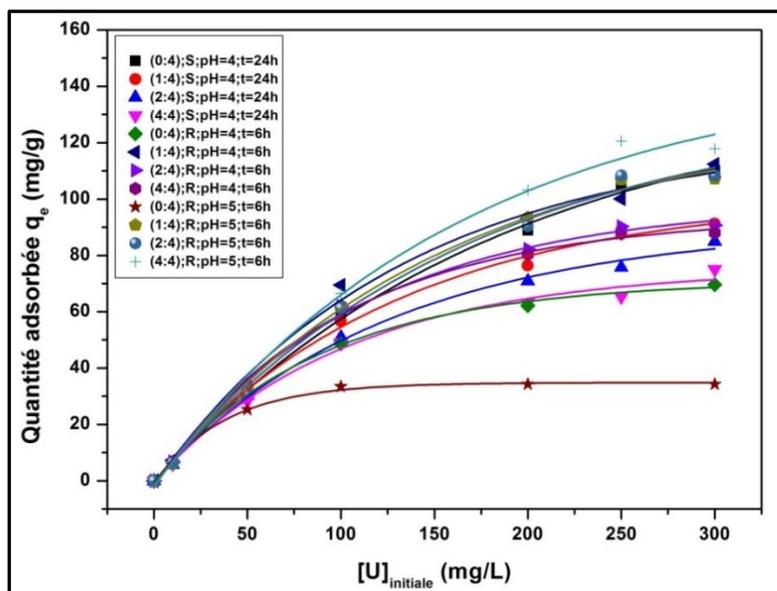
La variation de la quantité d'uranium adsorbée sur les billes mixtes (MCM-48- alginate) sèches et réhydratées en fonction du pH peut être attribuée à l'effet synergique des groupes fonctionnels de l'alginate et du MCM-48.

Etant donné que le pH du point de charge zéro (PZC) pour le MCM-48 est de 4,57, on s'attend à ce que la quantité de sites de liaison négatifs au MCM-48, qui existe dans les billes mixtes (MCM-48-alginate), puisse être rapidement augmentée après le PZC (Vidya et al., 2004, Stamberg et al 2003). En conséquence, un plus grand nombre d'espèces d'uranium positives peut être absorbées par les groupes fonctionnels. Ces comportements entraînent l'amélioration de l'adsorption de l'uranium des billes mixtes sèches et réhydratées par rapport à celle des billes sèches d'alginate de calcium pour les valeurs de pH supérieures à 4,0. De plus, l'effet de réhydratation des billes sèches a permis l'accès et la contribution d'un plus grand nombre de sites fonctionnels des matériaux.

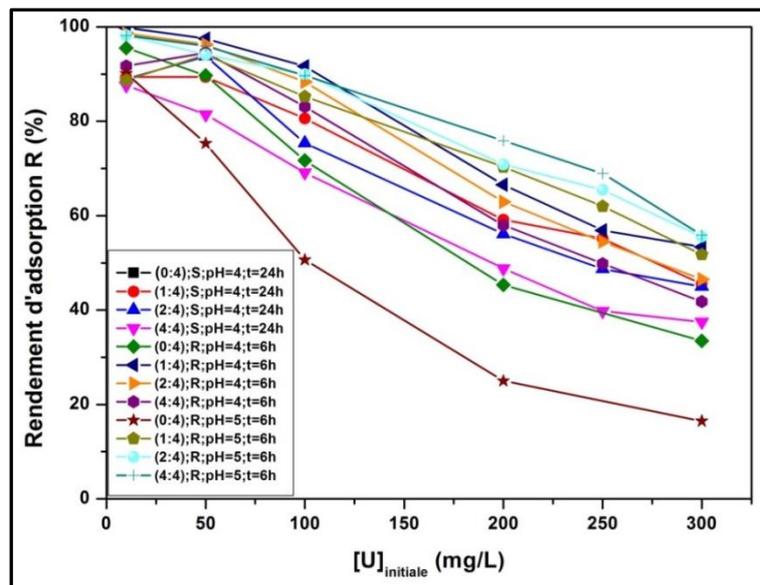
Sur la base de ces résultats, les valeurs de pH 4,0 pour les billes sèches et pH 4,0 et 5,0 pour les billes réhydratées ont été sélectionnées pour la suite de cette étude.

II.4.5. Effet de la concentration initiale en uranium

La variation de la quantité d'uranium adsorbée et du rendement d'adsorption des billes sèches et réhydratées en fonction de la concentration initiale de l'uranium en solution sont illustrées par la figure III.25.



a)



b)

Figure III. 25 : Effet de la concentration initiale de l'uranium en solution sur (a) la capacité d'adsorption, (b) le rendement d'adsorption de l'uranium des billes sèches (pH=4, t=24h) et des billes réhydratées (pH =4 et pH=5,t=6h) (m=21mg, V=15mL, T=25°C ω =160 rpm)

Il est observé d'après la figure III.25. a, que la quantité d'uranium adsorbée des billes sèches et réhydratées augmente avec l'accroissement de la concentration initiale de l'uranium en solution, puis tend vers un équilibre. En revanche, le rendement d'adsorption diminue (fig.III.25.b).

En fait, l'augmentation de la capacité d'adsorption est due à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites fonctionnels pour l'adsorption des ions uranyles. En concentration élevée, la stabilisation de la capacité d'adsorption est attribuée à la saturation des sites actifs de l'adsorbant (Hu et al., 2017, Khamseh et al., 2023).

La capacité d'adsorption maximale obtenue expérimentalement est de 110 mg/g, 91mg/g, 88 mg/g et 75mg/g pour les billes sèches (0:4), (1:4) (2:4), (4:4) respectivement à pH 4,0 et pour un temps de contact de 24 heures.

Concernant les billes réhydratées (0:4), (1:4) (2:4), (4:4), la capacité d'adsorption trouvée avec un temps de contact de 6 heures à pH 4,0, est de 67mg/g, 112mg/g, 91mg/g et 88 mg/g respectivement contre 35 mg/g, 107 mg/g, 110 mg/g et 120 mg/g à pH =5. L'amélioration observée de la capacité d'adsorption des billes mixtes réhydratées à pH 5 par rapport à pH 4, montre la contribution du matériau MCM-48 à l'adsorption de l'uranium, qui augmente avec l'augmentation de la quantité de MCM-48 encapsulé dans l'alginate de calcium.

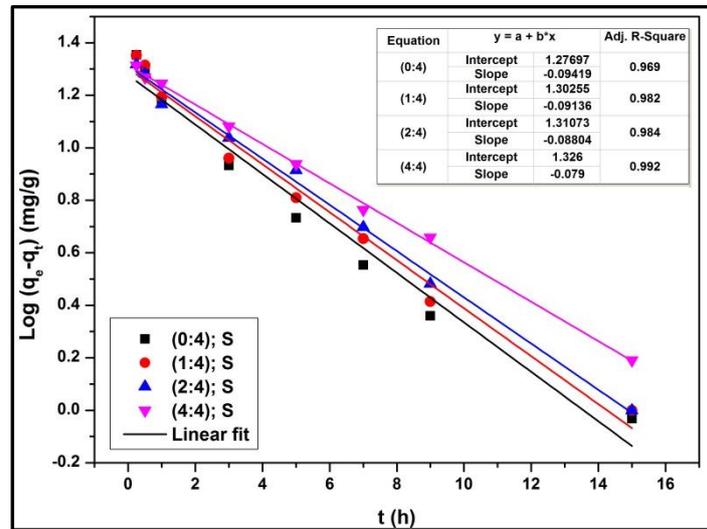
II.5. Modélisation

II.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

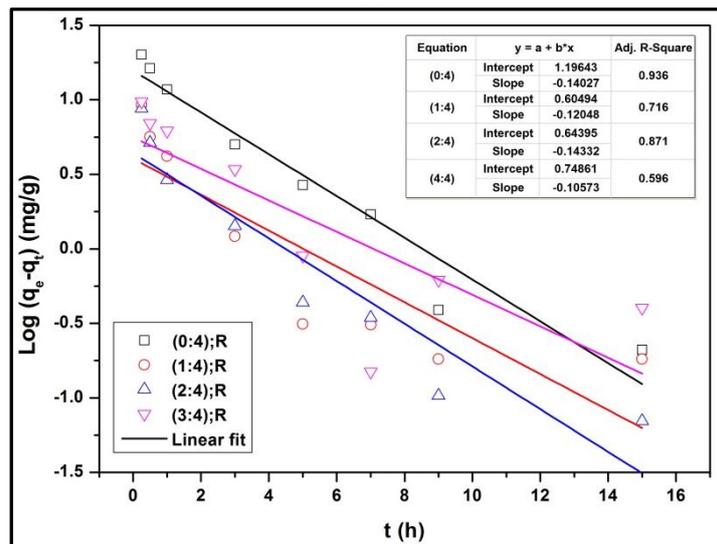
Les données expérimentales de l'adsorption de l'uranium par les billes d'alginate de calcium, les billes mixtes sèches et réhydratées élaborés ont été examinées en utilisant les deux modèles suivant :

- Modèle de pseudo premier ordre;
- Modèle de pseudo second ordre.

Les résultats des tracés de la forme linéaire des deux modèles sont montrés sur les figures suivantes :



(a)

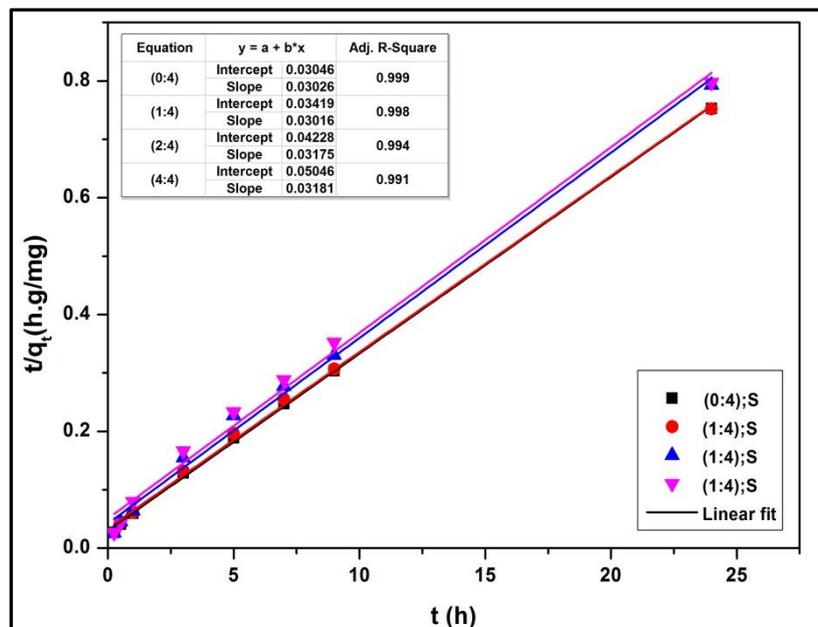


(b)

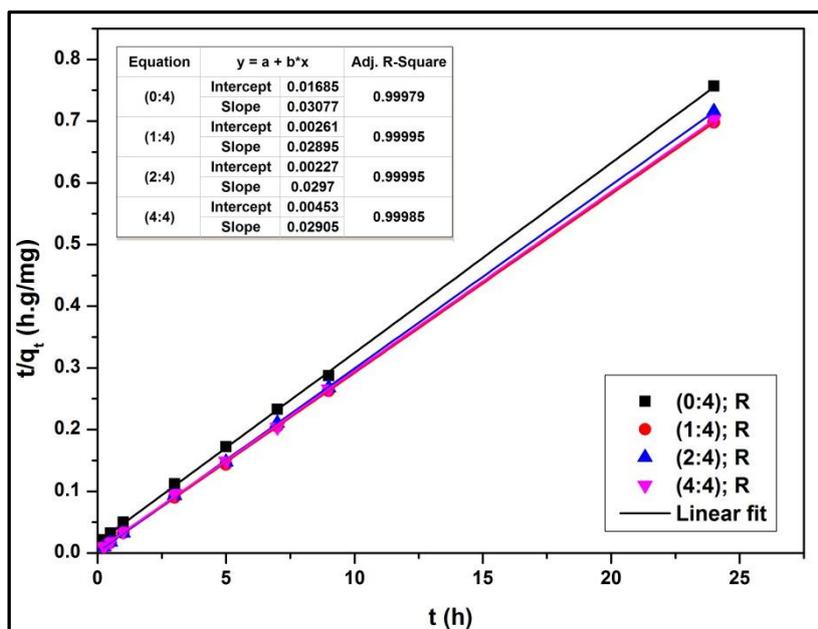
Figure III. 26: Représentation graphique du modèle pseudo premier ordre des billes

a) sèches et b) réhydratées.

([U]= 50 mg/L, pH=4,3, m=21mg, V=15mL, T=25°C, ω =160 rpm)



(a)



(b)

Figure III. 27: Représentation graphique du modèle pseudo second ordre des billes

a) sèches et b) réhydratées.

([U]= 50 mg/L, pH=4,3, m=21mg, V=15mL, T=25°C, ω =160 rpm)

Les paramètres des modèles cinétiques déterminés par extrapolation des tracés de la forme linéaire sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III. 12 : Valeurs des paramètres cinétiques d'adsorption de l'uranium sur les billes d'alginate de calcium, des billes mixtes (MCM-48- alginate) sèches et réhydratées.

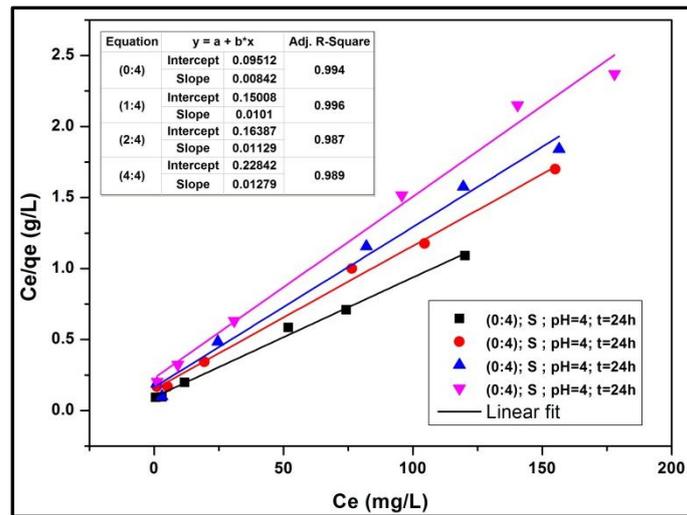
Billes alginate de calcium et mixtes		Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			$q_{e \text{ exp}} \text{ (mg/g)}$
		$k_1 \text{ (1/h)}$	$q_e \text{ (mg/g)}$	R^2	$k_2 \text{ (g/mg/h)}$	$q_e \text{ (mg/g)}$	R^2	
Sèches	(0:4)	0,22	18,92	0,969	0,03	33,05	0,999	31,89
	(1:4)	0,21	20,07	0,982	0,03	33,16	0,998	31,92
	(2:4)	0,20	20,47	0,984	0,02	31,50	0,994	30,26
	(4:4)	0,18	20,70	0,992	0,02	31,44	0,995	30,11
Réhydratées	(0:4)	0,32	15,72	0,936	0,03	32,50	0,999	31,77
	(1:4)	0,28	4,03	0,716	0,32	34,54	0,999	34,38
	(2:4)	0,33	4,40	0,871	0,38	33,67	0,999	33,52
	(4:4)	0,24	5,61	0,596	0,19	34,42	0,999	34,17

D'après les résultats présentés dans le tableau III.12, le modèle de type pseudo second ordre se révèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux avec des coefficients de corrélation supérieur à 0,99. Il est remarqué également que les quantités d'uranium adsorbées à l'équilibre, calculées à l'aide du modèle pseudo second ordre, sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement. D'après la littérature, une meilleure description des données expérimentales par le modèle pseudo second ordre indique que le processus d'adsorption est gouverné par la chimisorption impliquant des forces de valence par partage ou échange d'électrons (Bera et al., 2007).

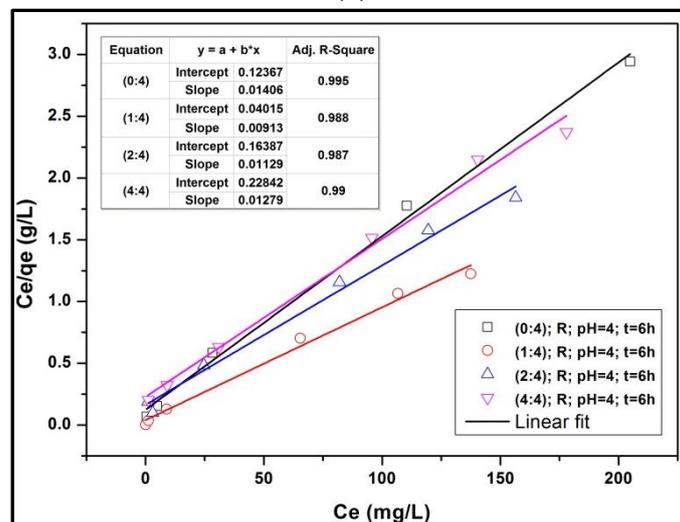
II.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les équations de Langmuir, et de Freundlich ont été utilisées pour modéliser les résultats expérimentaux de l'adsorption de l'uranium sur les billes sèches et gonflées.

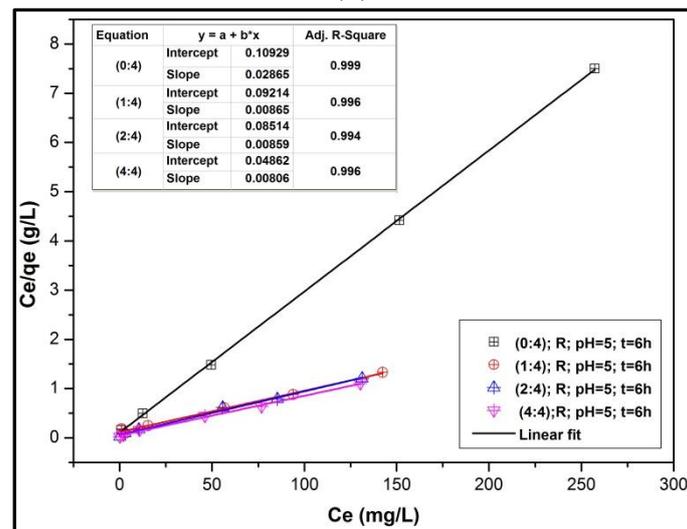
Les résultats des tracés de leur forme linéaire sont présentés sur les figures suivantes :



(a)



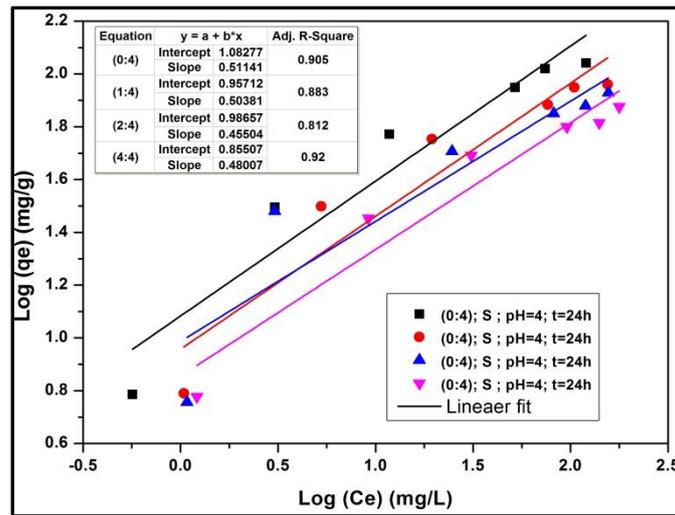
(b)



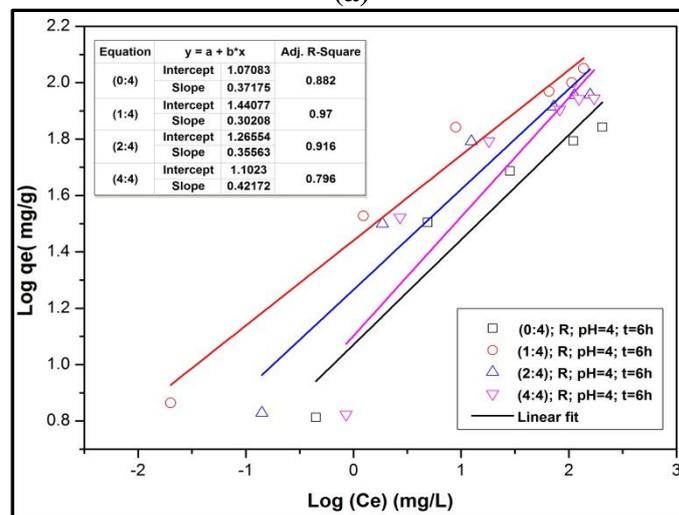
(c)

Figure III. 28: Représentation graphique des isothermes des billes sèches et réhydratées selon le modèle de Langmuir :

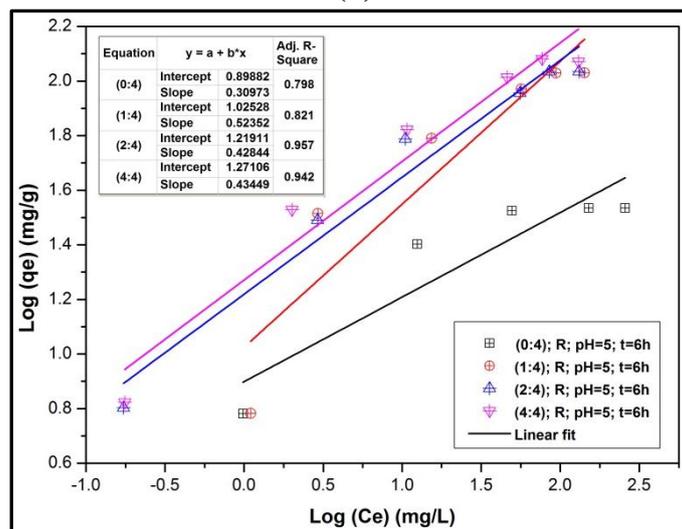
(a): sèches, pH=4, t=24h ; (b) : réhydratées, pH=4, t=6h ; (c) : réhydratées, pH=5, t=6h



(a)



(b)



(c)

Figure III. 29: Représentation graphique des isothermes des billes sèches et réhydratées selon le modèle de Freundlich :

(a): sèches, pH=4, t=24h ; (b) : réhydratées, pH=4, t=6h ; (c) : réhydratées, pH=5, t=6h

Les valeurs déterminées à la suite du tracé de la forme linéaire des deux modèles, sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau III. 13 : Valeurs des paramètres d'adsorption de l'uranium sur les billes d'alginate de calcium, des billes mixtes (MCM-48-alginate) sèches et réhydratées selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Matériaux Billes mixtes (MCM-48 - alginate)		Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
		$q_{max}(mg/g)$	$k_L (L/mg)$	R_L	R^2	$k_F ((mg^{(1-n)}L^n)/g)$	n	R^2
Sèches pH =4; t=24h	(0:4)	118,75	0,09	0,03-0,56	0,994	12,11	1,95	0,905
	(1:4)	99,01	0,07	0,05-0,59	0,995	9,06	1,98	0,883
	(2:4)	88,57	0,07	0,05-0,59	0,987	9,70	2,20	0,812
	(4:4)	78,19	0,06	0,05-0,62	0,989	7,16	2,08	0,920
Réhydratées pH =4; t=6h	(0:4)	71,12	0,11	0,03-0,48	0,995	11,77	2,69	0,882
	(1:4)	109,55	0,06	0,05-0,62	0,988	27,59	3,32	0,916
	(2:4)	92,59	0,07	0,05-0,59	0,987	18,43	2,81	0,796
	(4:4)	92,34	0,12	0,03- 0,45	0,998	12,66	2,37	0,957
Réhydratées pH =5; t=6h	(0:4)	34,97	0,26	0,01-0,28	0,999	7,92	3,23	0,798
	(1:4)	115,65	0,09	0,04-0,53	0,996	10,60	1,91	0,821
	(2:4)	116,39	0,10	0,03-0,50	0,994	16,56	2,33	0,957
	(4:4)	124,02	0,17	0,02-0,37	0,996	18,67	2,30	0,942

Les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) trouvées pour le modèle de Langmuir sont supérieures à celles du modèle de Freundlich pour l'ensemble des matériaux (tableau.III.13). De ce fait, le modèle de Langmuir est celui qui décrit au mieux l'adsorption de l'uranium par les billes d'alginate de calcium et les billes mixtes (MCM-48-alginate) sèches et réhydratées dans la plage de concentration étudiée. Il traduit une adsorption en monocouche. Ce résultat est en accord avec ceux de Shehzad et al., 2019 et Abou-Lilah et al., 2020.

D'après les résultats du tableau. III.13, il apparaît clairement que la valeur de la capacité maximale d'adsorption des matériaux étudiés est influencée par les conditions opératoires (pH, temps de contact et état des billes sèches ou réhydratées). La capacité d'adsorption maximale de l'uranium trouvée pour les billes mixtes (MCM-48-alginate) réhydratées est plus élevée pour pH égal à 5,0. Cette valeur correspond au pH pour lequel l'adsorption de l'uranium par le MCM-48 est favorable comme présenté dans la partie I de ce

chapitre. De plus, la capacité augmente légèrement avec l'augmentation de la quantité MCM-48 encapsulé dans l'alginate de calcium. Elle est de 115,65 mg/g, de 116,39 mg/g et de 124,02 mg/g pour les billes mixte (1:4) (2:4), (4:4) respectivement.

Il est remarqué également que pour le pH de 5, l'alginate de calcium contribue aussi à l'adsorption de l'uranium avec un pourcentage de l'ordre de 30 % de la capacité totale, prouvant ainsi l'effet synergie des groupements fonctionnels à la fois de l'alginate de calcium et du MCM-48.

Les valeurs de R_L sont comprises ($0 < R_L < 1$) pour l'ensemble des matériaux, ce qui suggèrent une adsorption favorable de l'uranium par les adsorbants élaborés (Shehzad et al., 2019).

Le tableau suivant regroupe l'essentiel des résultats obtenus pour les billes mixtes (MCM-48-alginate) et le matériau MCM-48.

Tableau III. 14 : Résultats obtenus pour les billes mixtes (MCM-48-alginate) et le matériau MCM-48.

<i>Matériaux</i>		<i>% en MCM-48</i>	<i>Diamètre (mm)</i>	<i>Temps de d'équilibre (h)</i>	<i>pH</i>	<i>q_{max} (mg/g)</i>
Billes mixtes Sèches	(1:4)	20	1,49	15	4	99,01
	(2:4)	33	1,68	15	4	88,57
	(4:4)	50	2,08	15	4	78,19
Billes mixtes réhydratées	(1:4)	20	1,58	5	5	115,65
	(2:4)	33	1,79	5	5	116,39
	(4:4)	50	2,22	5	5	124,02
MCM-48 (a)		100	62,57 μ m	5	6	160

Au vu de ces résultats, les valeurs de la capacité d'adsorption maximale des billes mixtes réhydratées sont supérieures à celles des billes sèches dans les conditions optimales respectives. Cependant, elles restent plus faibles que celle obtenue pour le MCM-48 (160 mg/g). En effet, la quantité de MCM-48 représente 20%, 33% et 50% de la masse totale des billes mixtes MCM-48-alginate (1:4) (2:4), (4:4) respectivement.

Les billes mixtes réhydratées (MCM-48-alginate) avec la proportion de (2 :4) ont été sélectionnées pour mener l'essai d'adsorption de l'uranium en dynamique avec un pH de la solution uranifère à 5.

Nous pouvons conclure, d'après l'ensemble des résultats trouvés, que l'encapsulation du MCM-48 dans l'alginate de calcium a été réalisée avec succès. Elle a permis d'une part, de

solutionner le problème lié à la taille des particules du MCM-48. D'autre part, de réduire la quantité de MCM-48 à utiliser.

II.6. Essai d'adsorption de l'uranium en dynamique sur un lit fixe de billes mixtes (MCM-48-alginate)

L'objectif de cet essai est de tester l'adsorption de l'uranium en dynamique sur un lit fixe de matériau MCM-48 encapsulé dans l'alginate de calcium et d'évaluer sa capacité d'adsorption. L'essai a été réalisé avec les billes mixtes réhydratées (MCM-48-alginate) de proportion massique (2 :4). Il est à signaler qu'en absence de norme des rejets générés par l'activité nucléaire en Algérie, nous avons pris comme gamme de concentration entre 0,1 et 0,5 mgU/L des rejets autorisés par les industries nucléaires (Anirudhan et al., 2010).

Le suivi de l'évolution de la concentration de sortie en fonction du temps nous permet de tracer la courbe de percée représentée par la figure suivante.

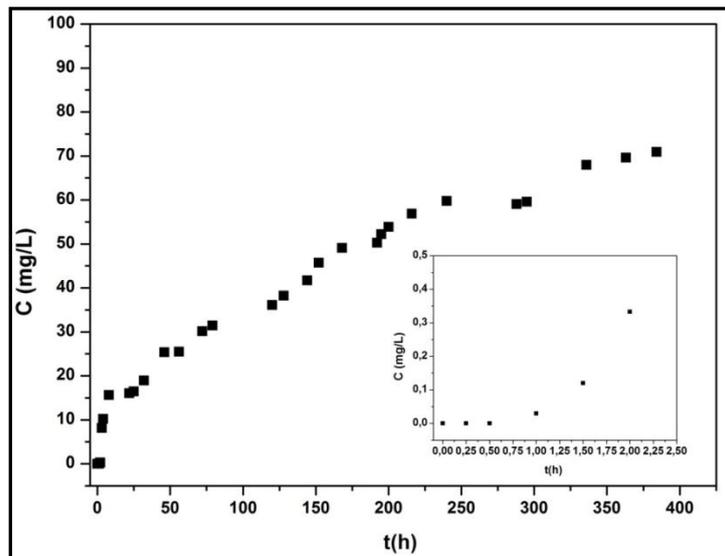


Figure III. 30 : Courbe de percée de l'adsorption de l'uranium sur les billes mixtes (MCM-48-alginate) (2 :4) réhydratées.

([U]= 100 mg/L ; pH=5 ; $H_L=7,4$ cm ; $m=2,8$ g ; $V= 11,52$ L ; $D= 0,03$ L/h)

De prime à bord, il semble d'après la figure III.30 que le point de percée correspondant à une concentration en uranium comprise entre 0.1 et 0.5 mg/L est obtenu au bout de 2 heures de fonctionnement du lit et que la saturation du lit n'est pas atteinte même après un fonctionnement de 16 jours.

Les différents paramètres calculés à partir des équations relatives à la technique de calcul de la ZTM sont regroupés dans le tableau.III.15.

La quantité d'uranium adsorbée à l'intérieur de la zone de transfert a été trouvée en calculant l'aire sous la courbe en traçant $(C_0 - C)$ en fonction du volume (V) représenté par la figure suivante :

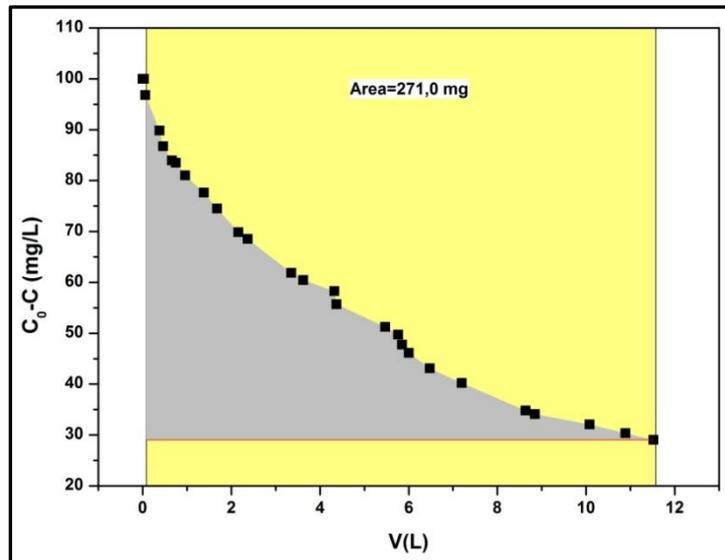


Figure III. 31: Variation de $(C_0 - C)$ en fonction du volume de la solution uranifère

Tableau III. 15 : Récapitulatif des paramètres calculés à partir de la courbe de percée

V_p (L)	V_e (L)	t_p (h)	t_e (h)	X_p (mg)	X_z (mg)	X_T (mg)	F	H_z (cm)	U_z (cm/h)	N_z	X_z/m (mg/g)	X_T/m (mg/g)
0,06	11,52	2	384	10	271	281	0,23	30,80	0,08	0,24	96,78	100,35

D'après les résultats obtenus (tableau.III.15) et dans les conditions opératoires adoptées lors de cet essai, nous constatons que:

- La capacité fractionnaire (F) trouvée de 0,23 traduit que l'accès aux sites d'adsorption de l'uranium est difficile probablement dû à l'encombrement stérique ou à la taille de la molécule d'uranium hydrolysé.
- Le nombre d'unité de transfert (N_z) est égal à 0,24. Généralement, l'efficacité minimale d'un lit est considérée pour un N_z égal à 1. Dans notre cas, le minimum de hauteur qu'il fallait choisir pour les conditions opératoires adoptées aurait dû être multipliée par 4.
- La vitesse de déplacement de la zone transfert est lente (0,08 cm/h).
- La quantité totale de l'uranium adsorbé par gramme de matériau (100,35 mg/g) représente 86% de celle obtenue en batch, toute en sachant que le lit n'a pas fini d'adsorber.

La figure suivante représente les photos du lit (filtre) avant et après adsorption. Celle-ci, montre le changement de la couleur du lit du blanc au jaune, couleur caractéristique de l'uranium à l'état (VI).

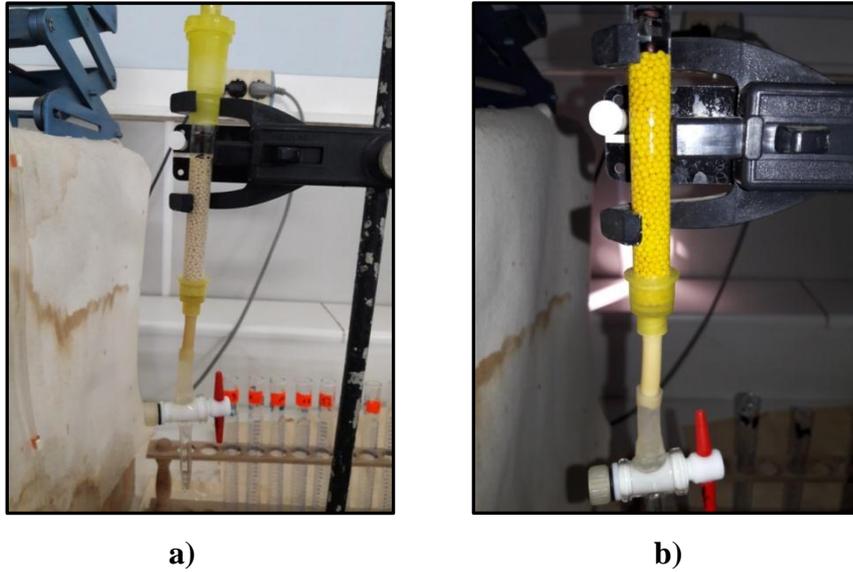


Figure III. 32: Photos du lit des billes mixtes MCM-48-alginate (2:4) : a) avant et b) après adsorption de l'uranium.

Références

- Abou-Lilah R, Rizk H., Elshorbagy M., Gamal A., Ali A., Badawy N., (2020): Efficiency of bentonite in removing cesium, strontium, cobalt and uranium ions from aqueous solution: encapsulation with alginate for column application, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102, (12), 2913–2936.
- Anirudhan T., Bringle C.D., Rijith S., (2010), Removal of uranium (VI) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid-immobilized zirconium pillared clay, *Environmental Radioactivity*, 101, 267-276.
- Bai J., Fan F., Wu X., Tian W., Zhao L., Yin X., Fan F., Li Z., Tian L., Qin Z W Y., Guo J., (2013), Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of uranium biosorption by calcium alginate beads, *Journal of Environmental Radioactivity*, 126, 226-231.
- Bera D., Shukla A., Ray L., (2007), Studies on Cr(VI), Pb(II) and Cu(II) adsorption–desorption using calcium alginate as biopolymer, *Chemical Speciation & Bioavailability*, 19, (1), 17-24.
- Camacho L.M., Deng, S., Parra R.R., (2010), Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: effects of pH and initial feed concentration, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 393–398.
- Collins Y.E and Stotzky G., (1992), Heavy metals alter the electrokinetic properties of bacteria, yeasts, and clay materials, *Applied and Environmental Microbiology*, 58, 5, 1592-1600.
- Crist R.H., Oberholser K., Schwartz D., Marzoff J., Ryder D., Crist D.R., (1988), Interactions of metals and protons with algae, *Environmental Science. Technology*, 22,(7), 755-760.
- ELY A., (2010), Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux, *Thèse de Doctorat*, option Chimie et Microbiologie, Université de Limoges, France.
- Fenoradosa T A., Ali G., Delattre C., Petit E., Wadouachi A., Michaud P., (2010), Extraction and characterization of an alginate from the brown seaweed *Saragassum turbinarioides* grunow, *Journal of Applied Phycology*, 22, 131-137.
- Fundueanu G., Nastuzzi C., Carpov A., Desbrieres J., Rinaudo M., (1999), Physico chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with diligent methods, *Biomaterials*, 20, 1427-1435.
- Gok C., Aytas S., (2009), Biosorption of uranium (VI) from aqueous solution using calcium alginate beads, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 369-375.
- Hammimed M, (2016), Elaboration des billes à base d'alginate. Etude rhéologique et comportement, *Thèse de Doctorat*, option Chimie et Physique des Polymères, Université M'hamed Bougarra, Boumerdes, Algérie.
- Hu S., Lin X., Shi M., Luo X., (2017), Preparation of Ca-alginate coated nZVI core shell beads for uranium (VI) removal from aqueous solution, *Journal of Radioanalytical and Nuclear chemistry*, 314, 2405-2416.
- Khamseh A., Ghorbanian S A., Amini Y., Shadman M.M., (2023), Investigation of kinetic, isotherm and adsorption efficacy of thorium by orange peel immobilized on calcium alginate, *Scientific reports*, 13, 8393. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-35629-z>

Khani M.H., Keshtkar A.R., Meysami B., Zarea M.F., Jalali R., (2006), Biosorption of uranium from aqueous solutions by nonliving biomass of marine algae *Cystoseira indica*, *Electronic Journal of Biotechnology*, 9, 100-106.

Mahmood Z., Amin A., Zafar U., Raza M.A., Hafeez i., Akram A., (2015), Adsorption studies of cadmium ions on alginate-calcium carbonate composite beads, *Applied Water Science*, 7, 915-921.

Papageorgiou S K., Kouvelos E P., Favvas E P., Sapalidis A A., Romanos G E., Katsaros F K., (2010), Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy, *Carbohydrate research*, 345, 469-473.

Sarmiento B., Ferreira D., Veiga F., Ribeiro A., (2006), Characterization of insulin-loaded alginate nanoparticles produced by ionotropic pre-gelation through DSC and FTIR studies, *Carbohydrate Polymers*, 66, 1-7.

Sari A., Tuzen M., (2008); Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green alga (*Ulvalactuca*) biomass, *Journal of Hazardous. Materials*, 152, 302-308.

Sartori C., (1997), The characterization of alginate systems for biomedical applications, *Thèse de Doctorat*, Université de Brunel, Royaume-Uni.

Shehzad H., Zhou L., Wang Y., Ouyang J., Huang G., Liu Z., LiZ., (2019), Effective biosorption of U(VI) from aqueous solution using calciumalginate hydrogel beads grafted with amino-carbamate moieties, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06631-5>.

Stamberg K., VenkatesanKA., Venkatesan KA., VasudevaRao PR., (2003), Surface complexation modeling of uranyl ion sorption on mesoporous silica, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 221, 149-162.

Tahtat D., Bouaicha M. N., Benamer S., Nacer-Khodja Assia., Mahlous M., (2017), Development of alginate gel beads with a potential use in the treatment against acute lead poisoning, *International Journal of Biological Macromolecules*, 105, 1010-1016.

Tavakoli H., Sepehrian H., Cheraghali R., (2013), Encapsulation of nanoporous MCM-41 in biopolymeric matrix of calcium alginate and its use as effective adsorbent for lead ions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 343-348.

Vidya K., Gupta NM., Selvam P., (2004), Influence of pH on the sorption behaviour of uranyl ions in mesoporous MCM-41 and MCM-48 molecular sieves, *Materials Research Bulletin*, 39, 2035-2048.

Partie III :

***Etape III: Application des
matériaux élaborés pour le
traitement d'un effluent
uranifère réel***

III.1.Introduction

Les tests d'adsorption sur les matériaux MCM-48 et les billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium) réhydratées pour le traitement d'un effluent uranifère issu du procédé de purification d'un concentré uranifère ont été menés uniquement en batch. Afin de déterminer la quantité d'adsorbant nécessaire pour le traitement de l'effluent, l'effet de la masse a été étudié dans les conditions optimales de temps et de pH.

Une fiche technique de cet effluent a été établie, où la concentration en uranium a été déterminée par UV-visible méthode Arsénazo III et celle des autres éléments par absorption atomique. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III. 16: Fiche technique de l'effluent uranifère

<i>Eléments</i>	<i>Concentration (mg/L)</i>
Uranium	108,935
Fer	15,652
Cuivre	0.196
Magnésium	12,561
Zinc	6,55
Nickel	1,848
Manganèse	ND
Plomb	ND
Cobalt	ND
Cadmium	ND

ND : non déterminée

III.2.Application des matériaux élaborés pour le traitement d'un effluent uranifère réel

L'ajustement de la valeur du pH initial (0,22) de l'effluent aux conditions opératoires avec du NaOH concentré a entraîné une précipitation partielle de l'uranium. La concentration résiduelle de l'uranium en solution est donnée dans le tableau III.17.

Tableau III. 17: Concentration en uranium de l'effluent après ajustement du pH

	<i>[U] (mg/L)</i>
Effluent pH= 0,22	108,935
Effluent pH= 5	96,19
Effluent pH=6	86,55

Des pourcentages de précipitation de 11,70% et de 20,5% ont été obtenus après ajustement du pH de la solution à pH 5 et à 6 respectivement. A cet effet, les solutions ont été filtrées avant utilisation pour les tests ultérieurs.

III.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant

L'évolution de la capacité et du rendement d'adsorption de l'uranium des matériaux MCM-48 élaborés en fonction de la masse, aux conditions optimales de temps et de pH, est présentée par la figure suivante :

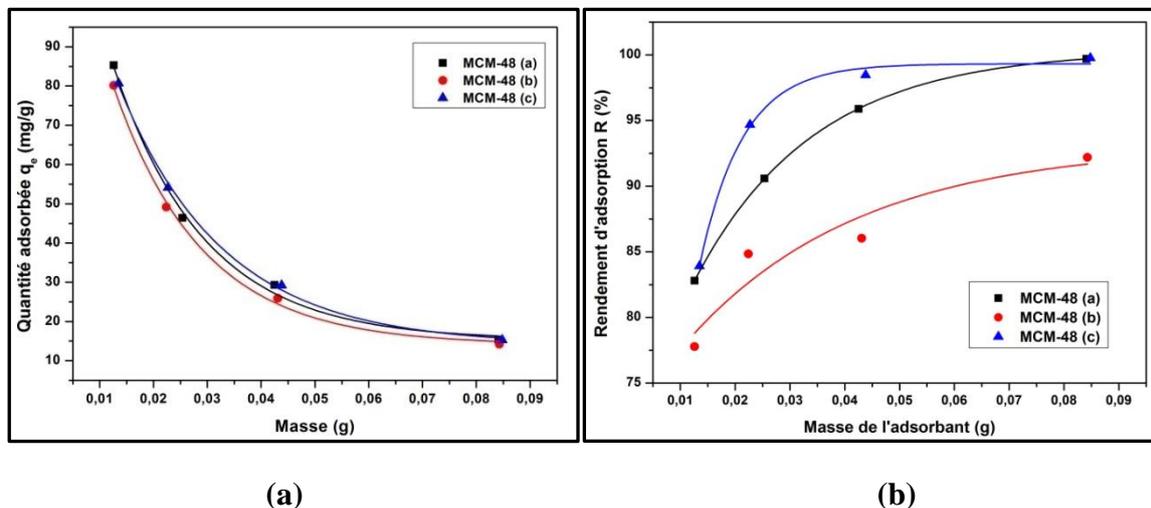


Figure III. 33: Effet de la masse des adsorbants MCM-48 sur (a) la capacité d'adsorption et (b) le rendement d'adsorption de l'uranium à partir de l'effluent réel

($V=15\text{mL}$, $\text{pH}=6$, $t=5\text{h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\omega=160\text{ rpm}$)

Il est remarqué d'après la figure. III.33, que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse des adsorbants MCM-48. Par contre, leurs rendements d'adsorption augmentent. Des rendements de l'ordre de 99,7% sont obtenus pour le MCM-48 (a) et (c) correspondant à une capacité d'adsorption de 15mgU/g et une concentration résiduelle en uranium de la solution après traitement de 0,25 mgU/L. Cette valeur est comprise dans la gamme de concentration des rejets autorisés pour les industries nucléaires entre 0,1 et 0,5 mgU/L selon Anirudhan et al., 2010. Par conséquent, la solution traitée peut être rejetée dans l'environnement.

Concernant les billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium) réhydratées, les résultats n'ont pas été présentés en raison de la destruction des matériaux. Ceci pourrait être expliqué par la concentration très élevée du sodium dans le milieu après ajustement du pH. Selon Lezhari., 2011, la dissolution peut s'obtenir si l'on déplace les ions calcium par un chélatant (phosphate, citrate,..) ou par de fortes concentrations de sodium ou magnésium. En effet le déplacement du calcium diminue la réticulation et accroît l'instabilité de la matrice.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que les matériaux MCM-48 (a) et (c) s'avèrent être des adsorbants potentiels pour le traitement des effluents uranifères. En

revanche, les billes mixtes réhydratées ne peuvent pas être utilisées dans un milieu où la concentration en ions Na^+ est élevée.

Références

Lezhari M., (2011), Préparation et caractérisation de supports adsorbants à base d'argile pontées et d'alginate. Application de l'adsorption de composés organiques et métaux lourds, *Thèse de Doctorat*, option chimie industrielle, Université Saad Dahleb, Blida, Algérie.

Anirudhan T., Bringle C.D., Rijith S., (2010), Removal of uranium (VI) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid-immobilized zirconium pillared clay, *Environmental Radioactivity*, 101, 267-276.

Conclusion générale

IV. Conclusion générale

Dans le but d'apporter une contribution au traitement des effluents uranifères générés par l'activité de purification de concentrés d'uranium au Département de Purification de l'Uranium du Centre de Recherche Nucléaire de Draria, des matériaux mésoporeux type MCM-48 ont été élaborés à température ambiante, en vue de leur utilisation comme adsorbants pour le traitement des effluents. Le travail entrepris dans le cadre de cette thèse nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

Dans la partie élaboration du matériau MCM-48 à température ambiante, en utilisant différents agents structurants, à savoir : $C_{16}TABr$, $C_{16}TACl$ et $C_{12}TACl$, de l'ammoniaque comme catalyseur et le TEOS comme source de silice, il a été constaté que :

- Les diffractogrammes obtenus pour les matériaux MCM-48 calcinés synthétisés à partir de $C_{16}TABr$ et $C_{16}TACl$ exhibent les mêmes plans cristallographiques (211), (220) et (332), et aux mêmes positions ($2\theta^\circ$). Ces plans sont caractéristiques du matériau MCM-48 dont la structure est cubique bicontinue de symétrie $Ia3d$. Toutefois, le diffractogramme du matériau obtenu à partir du $C_{12}TACl$ montre que les réflexions des plans (211) et (220) sont présentes aux côtés d'un large pic ayant comme plan cristallographique (211) localisé à la position $3,2^\circ$.
- Le contre-ion et la longueur de la chaîne alkyl du structurant organique affecte la valeur du paramètre de maille a_0 du produit élaboré. Il est de 7,98 nm, de 7,79 nm et de 6,76 pour le MCM-48 élaboré à partir du $C_{16}TABr$, du $C_{16}TACl$ et du $C_{12}TACl$ respectivement.
- Les isothermes d'adsorption /désorption d'azote des différents matériaux MCM-48 élaborés sont toutes de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux.
- Les matériaux MCM-48 élaborés présentent des valeurs de surface spécifique élevées supérieures à $900 \text{ m}^2/\text{g}$, caractéristiques des matériaux mésoporeux, avec des diamètres de pores donnés par le modèle BJH variant de 2,3 à 6 nm.
- La distribution granulométrique des MCM-48 élaborés est monomodale avec un diamètre moyen en volume $D [4,3]$ de $62,57 \mu\text{m}$ pour le MCM-48 (a), de $84,48 \mu\text{m}$ pour le MCM-48 (b) et de $48,28$ pour le MCM-48 (c).
- Le pH_{PZC} des matériaux MCM-48 élaborés est compris entre 3,5 et 4,6. Ceci traduit que les matériaux élaborés présentent une surface à caractère acide.

L'étude menée en batch en vue d'évaluer les performances des matériaux MCM-48 élaborés en tant qu'adsorbants pour la rétention de l'uranium, a permis de déduire les constatations suivantes :

- L'étude cinétique révèle que le processus d'adsorption de l'uranium par les matériaux MCM-48 suit bien le modèle de pseudo-second ordre et l'adsorption est de nature chimique.
- Le modèle de Langmuir est celui qui décrit le mieux les isothermes d'adsorption de l'uranium par les matériaux MCM-48 élaborés et la fixation de l'uranium se fait par l'adsorption en monocouche.
- Des capacités d'adsorption maximales de l'ordre de 160 mg/g ont été obtenues pour le MCM-48 élaborés.
- L'étude thermodynamique révèle que l'adsorption de l'uranium par les matériaux MCM-48 élaborés est exothermique, que le processus d'adsorption est spontané et que le degré de spontanéité diminue avec l'augmentation de la température.

Concernant la seconde partie de ce travail relative à l'élaboration des billes mixtes par encapsulation du MCM-48 dans l'alginate de calcium, les résultats trouvés ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les billes humides et sèches obtenues sont de forme sphérique et de couleur blanche. Une diminution marquée du diamètre et une structure plus rigide sont observées suite au séchage à l'air. Le diamètre des billes sèches augmente avec l'augmentation de la quantité de MCM-48 encapsulée.
- Les spectres FTIR des billes mixtes sèches élaborées mettent en évidence l'absence de réaction entre le MCM-48 et l'alginate, qui conservent leurs principaux groupes fonctionnels indiquant la nature physique du composant mixte MCM-48-alginate.
- La surface spécifique des billes mixtes sèches augmente avec l'augmentation de la proportion de MCM-48 dans l'alginate.

L'étude en batch de l'adsorption de l'uranium sur les billes mixtes sèches et réhydratées, menée dans le but de sélectionner l'adsorbant à utiliser pour effectuer l'essai en dynamique, montre que :

- La cinétique d'adsorption de l'uranium est plus rapide pour les billes mixtes réhydratées et le temps d'équilibre n'est pas affecté par l'augmentation de la proportion de MCM-48 dans les billes.
- Le modèle de type pseudo second ordre est le plus adapté pour décrire le processus d'adsorption de l'uranium par les billes mixtes sèches et réhydratées.

- Dans la plage de concentration étudiée, le modèle de Langmuir est celui qui décrit au mieux l'adsorption de l'uranium par les billes mixtes (MCM-48-alginate) sèches et réhydratées.
- Les capacités d'adsorption maximales des billes mixtes réhydratées sont plus élevées que celles des billes sèches dans les conditions optimales respectives.
- La capacité d'adsorption de l'uranium augmente légèrement avec l'augmentation de la proportion de MCM-48. Elle est de 115,65 mg/g, de 116,39 mg/g et de 124,02 mg/g pour les billes réhydratées à (1:4) (2:4), (4:4) respectivement. Néanmoins, ces valeurs restent plus faibles que celle obtenue pour le MCM-48 (160 mg/g).

L'essai d'adsorption de l'uranium en dynamique sur un lit fixe de billes mixtes réhydratées de proportion (2:4) a permis d'atteindre une capacité d'adsorption de 100,35mg/g, toute en sachant que nous n'avons pas atteint la saturation.

L'application des matériaux élaborés pour le traitement d'un effluent réel issu de la purification d'un concentré uranifère en batch a permis d'atteindre des rendements d'adsorption en uranium de 99,7% pour le MCM-48 (a) et (c), correspondant à une capacité d'adsorption de 15mg/g et une concentration résiduelle en uranium de la solution après traitement de 0,25 mg/L. Cette concentration étant comprise entre 0,1 et 0,5mg/L, par conséquent, la solution traitée peut être rejetée dans l'environnement.

Concernant les billes mixtes (MCM-48-alginate de calcium), il y a eu destruction des matériaux.

A l'issue des différents résultats obtenus, nous pouvons conclure que les matériaux MCM-48, synthétisés à température ambiante, s'avèrent des adsorbants potentiels et très intéressants pour le traitement des effluents uranifères. L'encapsulation du MCM-48 dans l'alginate de calcium a été réalisée avec succès. Elle a permis d'une part, de solutionner le problème lié à la taille des particules du MCM-48 et d'autre part, de réduire la quantité de MCM-48 à utiliser. En revanche, les billes mixtes obtenues par encapsulation du MCM-48 dans l'alginate de calcium ne peuvent pas être utilisées pour l'adsorption de l'uranium dans un milieu où la concentration en ions Na^+ est élevée.

Cette recherche pourrait avoir comme perspective, l'étude en premier lieu de la stabilité des billes mixtes dans différents milieux de manière à pouvoir les mettre en œuvre dans un système en continu. L'étude paramétrique de l'adsorption en dynamique et de la désorption pourrait être également envisagée.

Annexes

Annexe N°1

Dosage de l'uranium par spectrophotométrie UV-visible méthode Arsénazo III

1- Principe

Dans une solution uranifère dont le pH doit être compris entre 1 et 3, l'ion uranyle UO_2^+ réagit avec l'arsénazo III en formant un complexe de couleur violette. La lecture de l'absorbance s'effectue à une longueur d'onde de 652nm.

Certains éléments tels que : le thorium, le zirconium, le vanadium, le chrome, peuvent avoir une grande interférence avec l'ion uranyle. A cet effet, nous devons ajouter l'EDTA afin de les masquer. Ceci a pour effet d'augmenter la sélectivité de la méthode.

2- Mode opératoire

2.1-Réactifs utilisés

- Solution standard d'uranium à 10 μ g U/ml,
- Solution tampon de Cl-CH₂COOH (Merck, 99%) à 10%, (pour ajuster le pH =2,5),
- Solution d'EDTA (BDH, 98%) à 0,1 M (masquant),
- Solution d'arsénazo III ((Merck) à 0,03% (complexant),
- Indicateur para-nitro-phénol à 1% dans l'alcool (éthanol).

2.1- Procédure expérimentale

❖ Etablissement de la courbe d'étalonnage

Préparer à partir de la solution mère à 10 μ g/ml, des solutions étalons de 0 à 30 μ g d'uranium dans des fioles de 25ml. A l'aide de l'indicateur para-nitro-phénol, ajuster le pH des solutions avec NaOH et HCl, jusqu'à décoloration. Ajouter 1 ml de la solution tampon (Cl-CH₂ COOH) à 10%, 1ml de la solution d'EDTA et 2 ml de la solution d'arsénazo III à 0.03% puis diluer jusqu'au trait de jauge. Mesurer les densités optiques à la longueur d'onde de 652 nm dans des cuves de 1 cm.

❖ Procédure pour les échantillons

Pour les solutions à doser, prendre des aliquotes de 0.1 à 1mL de sorte à ne pas dépasser les 30 μ g en uranium et procéder comme décrit précédemment pour l'établissement de la courbe d'étalonnage.

Les résultats obtenus pour l'établissement de la courbe d'étalonnage sont représentés par la figure suivante :

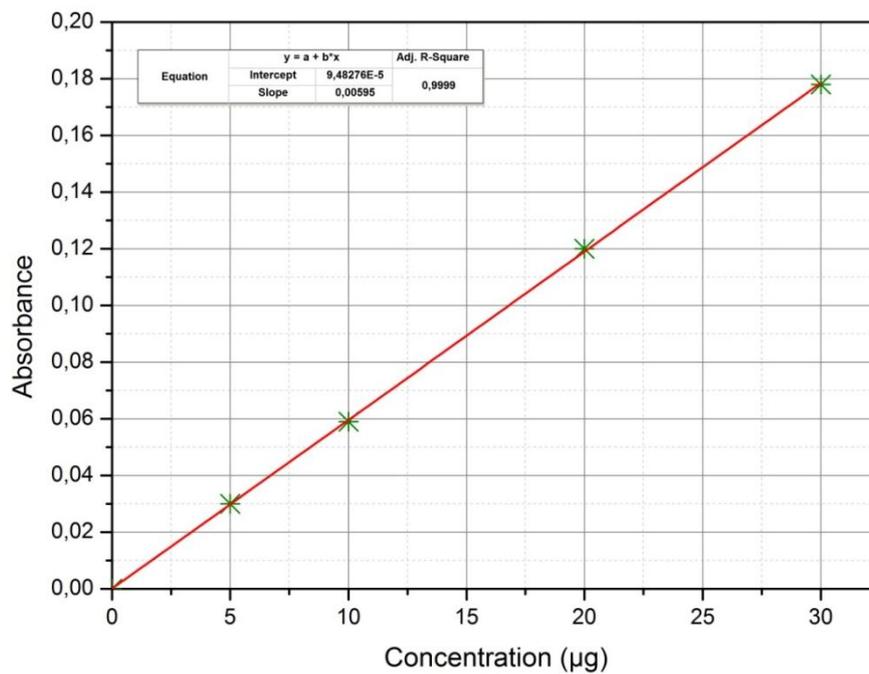


Figure.1 : Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'uranium par UV-visible

Il est remarqué que la courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation R2 (0.9999) très proche de l'unité.

Annexe N°2**Fiche ASTM 00-050-0511**

Date: 17/02/2015 Time: 16:02:35

File: AA 07072014 MCM 41C

User: glesaut

Name and formula

Reference code: 00-050-0511
 PDF index name: Silicon Oxide
 Zeolite name: Zeolite MCM-48
 Empirical formula: O₂Si
 Chemical formula: SiO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Ia-3d
 Space group number: 230
 a (Å): 81.0900
 b (Å): 81.0900
 c (Å): 81.0900
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 533214.38

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Cement and Hydration Product
 Zeolite
 Quality: Star (S)

Comments

General comments: Z=13,300.
 Sample preparation: Tetraethylorthosilicate was hydrolyzed in an aqueous solution of cetyltrimethylammonium chloride. The mixture was placed in a steam box at 100 C for 48 hours. The product was calcined at 540 C for 1 hour.

References

Primary reference: Vartuli, J., Schmitt, K., Kresge, C., Roth, W., Leonowicz, M., McCullen, S., Hellring, S., Beck, J., Schlenker, J., Olson, D., Sheppard, E., *Chem. Mater.*, **6**, 2317, (1994)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	2	1	1	33.08820	2.668	100.0
2	2	2	0	28.63800	3.083	12.0
3	3	2	1	21.73050	4.063	1.0
4	4	0	0	20.29840	4.350	1.0
5	4	2	0	18.12970	4.870	4.0

1 Of 2

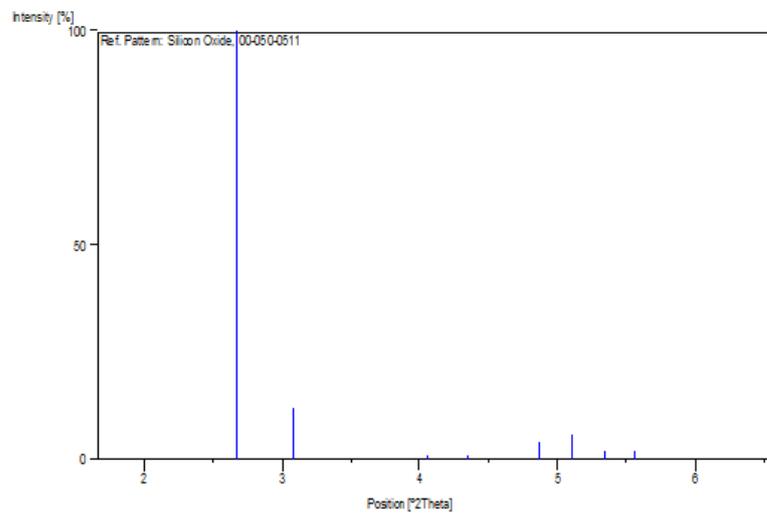
Date: 17/02/2015 Time: 16:02:35

File: AA 07072014 MCM 41C

User: glesaout

6	3	3	2	17.29630	5.105	6.0
7	4	2	2	16.52080	5.345	2.0
8	4	3	1	15.89430	5.556	2.0

Stick Pattern



Annexe N°3

Essais préliminaires

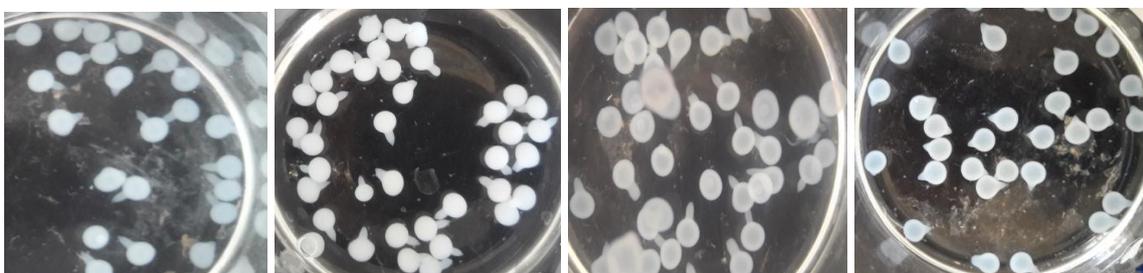
Les essais préliminaires menés ont pour objectif la détermination des paramètres opératoires pour l'obtention des billes d'alginate de calcium de forme sphérique. Les billes obtenues dans les conditions opératoires étudiées (concentration d'alginate et débit d'alimentation) sont représentées par les figures suivantes :

❖ Alginate 1%



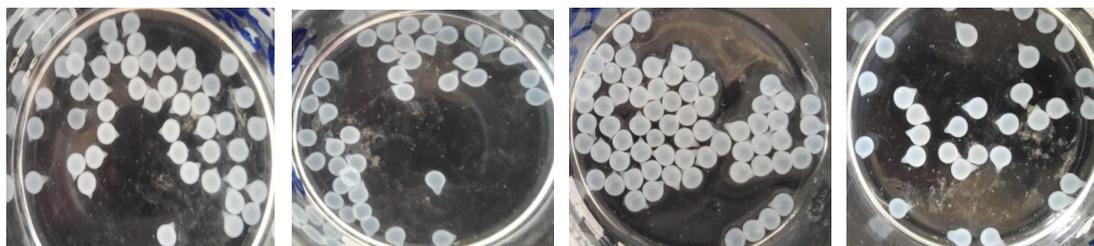
Débit 2,99 mL/min

❖ Alginate 2%



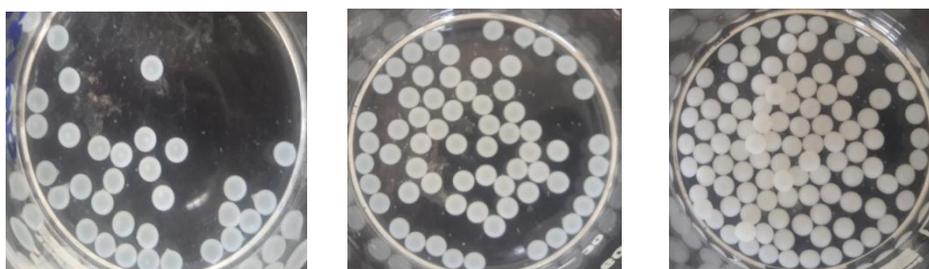
Débit: 1,20mL/min Débit: 2,31mL/min Débit 2,99 mL/min Débit: 3,37 mL/min

❖ Alginate 3%



Débit: 1,20mL/min Débit: 2,31mL/min Débit 2,99 mL/min Débit: 3,37 mL/min

❖ Alginate 4%; hauteur de chute 3 cm



Débit: 2,31 mL/min

Débit : 2,99 mL/min

Débit : 3,37 mL/min

Figure.1: Photos des billes d'alginate de calcium obtenues à différents débits d'alimentation et concentrations en alginate de sodium.

D'après les résultats obtenus, présentés par la figure 1, nous constatons que :

- Pour un débit de 2,99 mL/min, une forme allongée est obtenue pour le produit élaboré à partir de l'alginate à 1%. Par contre, une forme sphérique avec queue est observée pour les matériaux élaborés à partir de l'alginate à 2, 3 et 4.
- Les billes formées à partir des solutions d'alginate à 2 et 3% à différents débits d'alimentation présentent une forme sphérique avec queue. Cependant, celles formées à partir de la solution à 4% sont sphériques avec la présence d'une pointe qui disparaît au fur et à mesure que le débit d'alimentation de la solution augmente.

Au vu des différents résultats obtenus, les conditions opératoires optimums permettant l'obtention de billes sphériques d'alginate de calcium par extrusion sont :

- Concentration en alginate : 4% ;
- Débit d'alimentation de la solution d'alginate de sodium : 3,37mL/min.