



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

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire des technologies de Séparation et de purification

Pour l'obtention du diplôme d'

Master

Option : Sciences séparatives et environnement

Thème

Extraction liquide – solide de l'ion uranyle

Par l'acide

polyéthylèneimineméthylènephosphonique

Présenté par

M^{elle} Merad Sarah Nesrine

Soutenu le 20/06/2012

Devant les membres de jury:

Président

M Didi Mohamed Amine

Professeur à l'Université de Tlemcen

Examineurs

M.Oukabdene Khalil

Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen

M Belkhouche Nasr-Eddine

Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen

Rapporteur

M Abderrahim Omar

Maitre de Conférences à l'Université de Tlemcen

Dédicace

A mes très chers parents Nouria et Fawzi les remerciant pour leur soutien et confiance

A mes très chers frères Chakib et Walid

A ma très chère tante Fatima

A mes chers oncles : Abdelaziz, Youcef, Nacer et Djamel

A ma chère tante Linda

A mes chers cousins et cousines adorés

A tous mes chers amis

A la mémoire de nos jeunes prodiges disparus suite à l'explosion survenue à la cité
universitaire le 25/05/2012

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans un premier temps au Laboratoire des Technologies de Séparation et Purification de l'Université AbouBakrBelkaid de Tlemcen sous la direction de Monsieur Abderrahim Omar (Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen). Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt et l'encouragement qu'il a manifesté envers mon travail et pour ses précieux conseils.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur le Professeur Mohamed Amine Didi, Directeur du Laboratoire des Technologies de Séparation et Purification, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Belkhouche Nasreddine (Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen) d'avoir accepté d'examiner mon travail..

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur Oukabdene Khalil (Maître de Conférence à l'université de Tlemcen) d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je ne peux, bien sûr, oublier de témoigner ma profonde gratitude à tous mes enseignants, qui ont contribué à ma formation.

Introduction générale	1
Techniques d'extraction	
I. Introduction	3
II. Différentes techniques d'extraction	3
II.1. Les différentes techniques d'extraction à travers les âges	3
II.2. Extraction par solvant	4
II.3. Extraction liquide-liquide	5
II.4. Extraction par un solide	5
II.5. Extraction solide-liquide	5
II.6. Extraction liquide - solide	6
II.6.1. Introduction	6
II.6.2. Principe	6
II.6.3. Caractérisation du système d'extraction	7
II.6.4. Choix de la phase solide	7
II.6.5. Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide	7
a. Séparation par adsorption	7
b. Séparation par partage	8
c. Séparation par échange d'ions	8
d. Séparation par complexation	9
e. Séparation par chélation	9
II.6.6. Avantages	9
II.6.7. Facteurs influençant sur l'extraction	9
II.6.8. Les applications d'une extraction	9
II.6.9. Equilibre d'adsorption	10
a. Concept d'isotherme d'adsorption	10
Isotherme de Langmuir	10
Isotherme de Freundlich	11
b. Approche thermodynamique	11
c. Cinétique d'adsorption	12
Modèle cinétique du pseudo premier ordre	13
Modèle du pseudo second ordre	13

d. Modèles de diffusion	13
Diffusion à travers le film liquide	14
Diffusion à travers le solide	14
Diffusion par réaction chimique	14
Extractant organophosphoré	
I. Introduction	15
II. Polymères polyéthylènimines (Lupasol)	15
II.1. Propriétés chimiques des Lupasols	17
II.2. Synthèse de l'extractant PEIMPA	17
Les Métaux	
I. Introduction	19
II. Les Actinides	19
III. Uranium	19
III.1. Origine	20
III.2. Propriétés chimiques	21
III.3. Abondance	21
III.4. Mobilité et biodisponibilité en milieu terrestre	21
III.4.1. Sols	21
III.4.2. Végétaux	22
III.4.3. Animaux	22
III.4.4. Eaux	23
III.4.5. Gisements et exploitation	23
III.4.6. Procédé de synthèse	23
III.4.7. Applications	24
III.4.8. Toxicité chimique	25
III.4.9. Radiotoxicité	25
IV. Ion Uranyle	25
IV.1. Définition	25
IV.2. Structure	26
IV.3. Utilisation	26
IV.4. Dangereusité	26

V. Europium	27
V.1. Historique	27
V.2. Caractéristiques	27
V.3. Abondance	27
V.4. Applications	27
V.5. Effets sur la santé	28
V.6. Impact sur l'environnement	28
Techniques d'analyse	
I. Introduction	29
II. Spectrométrie UV-Visible	30
II.1. Introduction	30
II.2. Principe	30
II.3. Loi de Beer-Lambert	31
II.4. Les limites de la spectrométrie UV-Visible	31
II.4.1. Domaine spectral utilisé	32
II.4.2. Déviation de la loi de Beer-Lambert	32
II.5. Applications	33
II.6. Avantages	33
II.7. Appareillage	33
III. Dosage de l'ion uranyle	34
III.1. Réaction de l'arsenazo III	35
III.2. Réactions de complexation de l'ion uranyle avec l'Arsenazo III	36
III.3. Dosage de l'ion Eu(III)	36
Partie Expérimentale	
I. Introduction	37
II. Produits chimiques utilisés	37
III. Appareils et verreries utilisés	38
IV. Préparation des produits	38
IV.1. Préparation de la solution d'arsenazo(III) à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	38
IV.2. Préparation d'une solution tampon à $\text{pH} \approx 2,07$	38

IV.3. Préparation d'une solution d'uranyle à 10^{-2} mol.L ⁻¹	39
IV.4. Préparation d'une solution d'euporium $6,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L ⁻¹	39
V. Procédés d'extraction	39
V.1. Dosage de la solution aqueuse d'uranyle	39
V.2. Dosage de la solution aqueuse d'euporium(III)	39
VI. Etude paramétrique	40
VI.1. Effet du pH	40
VI.2. Effet de la concentration en uranyle	40
VI.3. Effet du temps d'agitation	40
VI.4. Effet de la force ionique de la phase aqueuse	41
VI.5. Effet de la granulométrie	41
VI.6. Effet de la température	41
VI.7. Comparaison avec l'euporium(III)	41
Résultats et Discussion	
I. Introduction	
II- Description de l'extractant	43
III- Courbe d'étalonnage	43
IV. Extraction de l'ion uranyle par la résine polyéthylèneimine fonctionnalisée par une fonction phosphonique	45
IV.1. Etude paramétrique	45
IV.1.1. Détermination du temps d'équilibre	45
IV.1.2. Effet du pH	47
IV.1.3. Mode de sorption	50
IV.1.4. Effet de la granulométrie	51
IV.1.5. Effet de la concentration de l'uranyle	52
IV.1.6. Effet de la température	53
IV.2. Etude thermodynamique	54
IV.3. Isotherme d'adsorption	56

IV.3.1. Isotherme de Langmuir	56
IV.2.2. Isotherme de Freundlich	57
IV.3. Modèle cinétique	58
IV.3.1. Modèle du pseudo premier ordre	58
IV.3.2. Modèle du pseudo second ordre	59
IV.4. Modèles de diffusion	60
V. Extraction de l'Europium(III) par le PEIMPA	63
Conclusion	66
Références	67

Introduction

Depuis la nuit des temps, et ce tout au long de son interminable prélude à la civilisation, l'homme a dû rejeter, contaminer et souiller les écosystèmes. Mais dès lors, l'environnement n'avait connu d'importantes dégradations. Ce n'est qu'en ce dernier siècle, avec la révolution industrielle et les différentes guerres que le monde ait subi, que la pollution connut une vraie apogée.

En terme général, la pollution désigne tout changement physique ou chimique des écosystèmes affectant négativement la santé humaine et d'autres organismes. Elle est présente dans divers endroits dont le sol, l'air et l'eau. Elle provient des activités domestiques, agricoles et industrielles.

Les conséquences de la pollution sur l'environnement peuvent être très lourdes et se traduisent par l'effet de serre, les pluies acides, la dégradation de couche d'ozone, ainsi sur la végétation entraînant des actions agressives pouvant entraîner des maladies, voire la mort des végétaux. Le plus grave réside dans l'impact sur la santé humaine, entraînant des maladies respiratoires chroniques, divers syndromes toxiques, asthme-allergie, irritations broncho-pulmonaires ect ...

Les remèdes de la pollution peuvent variés et l'on peut citer: la préconcentration qui consiste en l'oxydation thermique récupératrice des effluents à traiter sur une masse adsorbante (charbon actif, polymère adsorbant...). L'extraction qui est une méthode très efficace et répandue dans l'industrie de traitement et qui consiste à récupérer (extraire) les métaux, en particulier, sur une résine ou polymère absorbant. Nous pouvons ainsi citer l'extraction liquide-liquide, liquide-solide, l'extraction sur phase solide, précipitation, nanofiltration.....

L'objectif de ce travail consiste en une étude d'extraction liquide-solide de l'ion uranyle à partir d'une solution aqueuse. Pour cela, nous avons utilisé comme phase solide (extractant) un organophosphoré qui est l'acide polyéthylèneimineméthylènephosphonique (PEIMPA). Cette extractant a été fonctionnalisé par l'acide phosphonique.

Ce travail s'articule autour de trois parties :

- Une partie théorique englobant l'ensemble des définitions nécessaires à la compréhension du travail effectué,
- Une partie expérimentale décrivant les étapes et expériences suivies lors de l'étude des différents paramètres influant l'extraction,
- Une partie résultats et discussion dont laquelle sont présentés nos résultats expérimentaux et interprétations,
- Nous terminons la rédaction de ce mémoire par une conclusion générale.

Techniques d'extraction

I. Introduction

L'extraction est un procédé qui permet d'obtenir une espèce chimique à partir d'une substance naturelle qui la contient. Cette technique utilise un moyen d'extraction pour séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange sur la base de propriétés chimiques et/ou physiques. Le moyen d'extraction est pas ou peu miscible avec les composants principaux du mélange alors que le composé à extraire possède plus d'affinités avec le moyen d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange. L'opération d'extraction se déroule en deux parties: une première phase d'extraction proprement dite où l'on assiste à un transfert du composé à extraire entre le mélange initial et le moyen d'extraction. Pour améliorer le transfert, on mélange de manière vigoureuse le moyen d'extraction avec le mélange initial. Puis la deuxième phase qui consiste en la séparation du moyen d'extraction du mélange principal.

L'agent d'extraction peut être:

- **Liquide:**
 - Extraction liquide-liquide
 - Extraction solide-liquide
- **Solide:**
 - Adsorption
 - Echange d'ions
 - Complexation
 - Chélation

II. Différentes techniques d'extraction

De tout temps, pour peindre ou pour colorer les tissus, les hommes ont dû extraire les couleurs des plantes ou des animaux (insectes). Depuis le 13^{ème} siècle, la distillation, technique issue du Moyen-Orient, permet d'obtenir des huiles essentielles odorantes. Jusqu'au 19^{ème} siècle où le développement de nouveaux solvants permet d'isoler de certaines plantes, les molécules chimiques, utilisées par exemple, comme principes actifs de médicaments.

II.1. Les différentes techniques d'extraction à travers les âges

Depuis la haute antiquité (Egypte...), l'homme utilise des colorants, des parfums, des arômes, et les extraits de produits naturels grâce aux techniques suivantes:

- **La filtration:** elle date de la préhistoire et permet, par exemple, au travers d'un lit de sable ou de mousse de rendre une eau boueuse limpide.
- **Le pressage:** par exemple, il s'agit d'exercer une pression sur une orange pour obtenir le jus, ou d'écraser des fleurs pour extraire les arômes comme le faisaient les égyptiens.
- **La décoction:** on place la racine ou l'écorce d'une plante dans de l'eau froide ; le tout est porté à ébullition et les constituants se dissolvent dans l'eau. Cette méthode est très ancienne.
- **L'enfleurage:** les fleurs fragiles (violette ou jasmin) sont posées sur des châssis enduits de graisse animale très pure et inodore qui absorbe le parfum des fleurs au contact ; en fin de séchage, les graisses sont imprégnées de substances odorantes que l'on extrait avec de l'alcool.
- **L'infusion:** on verse de l'eau bouillante sur les feuilles ou les fleurs finement hachées puis on les laisse tremper pour dissoudre les principes actifs. Le thé en est un exemple.
- **La macération:** une substance séjourne à froid dans un solvant organique pour en extraire les constituants solubles dans ce solvant. Exemple: le séjour de fruits dans l'alcool.
- **Entraînement à la vapeur ou hydrodistillation:** les parfums de la plante (huiles parfumées ou huiles essentielles) sont entraînés par de la vapeur d'eau. Cette technique date de l'Egypte ancienne.

II.2. Extraction par solvant

L'extraction par solvant consiste à dissoudre le composé recherché dans un solvant non miscible avec l'eau et à séparer la phase organique contenant le composé à extraire de la phase aqueuse.

II.3. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une méthode de choix pour la séparation de liquide lorsque la distillation ou la cristallisation ne sont pas possibles ou trop difficiles. En général, ce procédé de séparation est utilisé dans les cas suivants:

- Séparation de mélanges avec des points d'ébullitions similaires;
- Séparation de produits thermosensibles (ex.: antibiotiques);
- Séparation de produits ayant un haut point d'ébullition et une faible concentration en solution aqueuse;
- Séparation de mélanges ayant un haut point d'ébullition;
- Séparation de mélanges azéotropiques;
- Extraction de sels ou de métaux.

II.4. Extraction par un solide

Cette extraction s'effectue par sorption (adsorption et/ou absorption) suivi par une désorption par élution par exemple. Deux exemples d'extraction par un solide sont l'enfleurage et la microextraction sur phase solide (SPME).

II.5. Extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer ou de dissoudre, par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide, un ou plusieurs composants (solide ou liquide) mélangés à un solide.

Le champ d'application de l'extraction solide-liquide étant très vaste, le grand nombre de vocables employés pour définir les opérations et les produits circulant impose la définition de quelques termes couramment utilisés.

Le liquide d'extraction, appelé solvant, dissout un (ou plusieurs) composant cristallisé ou liquide, dénommé soluté, pour donner une solution ou extrait (solvant + soluté) et laisse un solide épuisé, appelé résidu, inerte ou insoluble, contenant très peu ou pas de soluté.

L'extraction solide-liquide est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, la matière à extraire, et une phase liquide, le solvant d'extraction, les constituants recherchés pouvant être soit le soluté, soit le résidu.

On peut donc considérer que l'opération a pour but d'enlever par dissolution un corps utile d'un solide sans valeur ou d'éliminer un produit indésirable, soluble, qui souille un solide intéressant.

Elle permet de séparer des liquides (ou des solides) avec un solide lorsque cette séparation est peu commode ou incomplète par les opérations mécaniques ou thermique.

L'extraction solide-liquide est réalisée, en principe, par contact intime de solide avec le solvant et séparation mécanique de la solution d'avec le solide. Toutefois une certaine quantité de solution est retenue à la surface du solide, ce qui oblige parfois à procéder à un lavage par élution ou à l'opération nommée désolvantisation qui consiste à chasser, par évaporation, le solvant imbibé dans le résidu (séchage).

La totalité de l'opération se déroule en trois étapes théoriques :

- Le passage du soluté dans le solvant (ou dissolution) ;
- Le lavage du solide par du solvant frais ou pauvre en soluté ;
- La séparation mécanique du solide.

II.6. Extraction liquide - solide

II.6.1. Introduction

La technique d'extraction liquide - solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide, et la simplicité des équipements et procédés. L'extraction liquide – solide par rapport à une extraction liquide – liquide, présente les avantages suivants [1,2]:

- La rapidité de l'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectue par simple filtration),
- Plus de sélectivité par le large choix des phases solides extractantes (résines fonctionnalisées,),
- Plus économique (pas d'utilisation de solvants organiques),
- Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat.

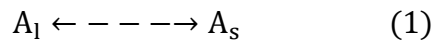
II.6.2. Principe

Le principe d'une extraction liquide - solide est similaire à celui de l'extraction liquide - liquide, seulement, pour le procédé d'extraction liquide-solide, le transfert des espèces métalliques se fait de la phase liquide (dans la laquelle se trouve l'échantillon contenant le métal) vers la phase solide (adsorbant, échangeurs d'ions et/ou chélateurs). Les molécules qui

retiennent les solutés sont greffées sur une phase solide qui est généralement une résine macroporeuse [3].

II.6.3. Caractérisation du système d'extraction

Comme pour l'extraction liquide - liquide, le soluté (A) se partage entre deux phases liquide et solide, et l'équilibre suivant s'établit:



$[A]_l$ et $[A]_s$ représentent les concentrations du soluté A dans la phase liquide et solide respectivement.

Le coefficient de distribution (partage) D [4] est défini par la relation:

$$D = \frac{[A]_s}{[A]_{aq}} \quad (2)$$

II.6.4. Choix de la phase solide

Le choix de la phase solide est régi par les critères suivants:

- La phase solide (extractant) doit être insoluble dans l'eau,
- L'extractant doit être le plus hydrophile possible,
- Grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire,
- Simplicité du procédé du recyclage.

II.6.5. Mécanismes de l'extraction Liquide-Solide

Pour l'extraction liquide-solide, la rétention des ions métalliques peut se faire par l'un ou une combinaison de mécanismes suivants:

- Adsorption,
- Partage,
- Echange d'ion,
- Complexation,
- Chélation

a. Séparation par adsorption

L'extraction liquide-solide utilise la réaction physico-chimique d'adsorption, dont le soluté (adsorbat) se fixe sur la surface solide de l'adsorbant [5], sous l'effet des forces de Van Der

Waals ou d'interaction hydrophobe [6]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [7].

L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [5].

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

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption,
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique,
- Les propriétés des adsorbats en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution, donc désorbés [8].

b. Séparation par partage

Elle est basée sur l'utilisation de phases greffées obtenues par synthèse. Sur un noyau tel que la silice, le polystyrène, les polyéthylèneimine ou la cellulose, généralement inerte vis-à-vis des solutés à séparer; on greffe des groupements actifs. La séparation n'est plus fondée sur une adsorption mais sur un partage des solutés entre la phase greffée et la phase liquide. Elle dépend donc des différences d'interaction des solutés avec les motifs organiques greffés.

Les phases greffées peuvent être polaires ou apolaires. Le mécanisme de partage est réversible et le mécanisme principal de rétention des corps organiques est dû aux interactions de type Van Der-Waals.

c. Séparation par échange d'ions

L'échange ionique a un avantage dans le traitement des effluents du fait de la production d'un minimum de déchets contaminés. Cependant, bien qu'il soit intensivement employé dans l'adoucissement de l'eau, l'élimination des nitrates et le traitement des eaux des chaudières, les problèmes dus à la sélectivité d'échange de cation/anion limitent leur utilisation dans plusieurs autres domaines. Les interactions ioniques ou électrostatiques ont lieu entre le soluté chargé de la phase aqueuse et la phase solide portant une charge opposée. Deux cas d'échanges peuvent se présenter, cationique (entre charge positive) et anionique (entre charges négatives). Ces interactions sont fortement dépendantes du pH, et sont généralement sujettes à des cinétiques relativement longues [9].

d. Séparation par complexation

Les interactions complexantes ou métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives (covalence de coordination). Elles sont fondées sur les réactions de formation de complexes entre un soluté à séparer (ion métallique) et un ligand fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et/ou covalentes.

e. Séparation par chélation

Plusieurs atomes de groupe fonctionnel sont capables de chélater les métaux. Les atomes les plus fréquemment utilisés sont l'azote, l'oxygène et le soufre. La nature du groupe fonctionnel donnera une idée sur la sélectivité du ligand vers les métaux. Différents ligands immobilisés sur une variété de matrices solides ont été utilisés avec succès pour la pré-concentration, la séparation et la détermination des traces des ions métalliques [10].

II.6.6. Avantages

Par rapport à l'extraction liquide – liquide, l'extraction liquide-solide présente plusieurs avantages notables [11-13]:

- La rapidité (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectuent par simple filtration),
- Haute sélectivité par un choix large d'échangeurs d'ions,
- Economique et moins polluante (pas de consommation de solvants organiques),
- Facilité de la régénération de la phase solide (par un lavage adéquat acide ou basique).

II.6.7. Facteurs influençant sur l'extraction

L'extraction liquide - solide dépend de certains facteurs, qui sont:

- Le choix de la phase solide: on prend en considération le nombre des sites disponibles pour la fixation des solutés,
- La nature hydrophobe ou hydrophile de la phase solide,
- La vitesse d'agitation,
- Le temps de contact: c'est le temps nécessaire pour que la phase solide sorbe le maximum de composés d'intérêt présents dans la phase aqueuse [14].

II.6.8. Les applications d'une extraction

La principale application des extractions est dans la purification des échantillons pour l'analyse quantitative où l'analyte doit être exempt de toutes impuretés interférentes dans l'analyse, dans la pré-concentration d'analytes, dans une matrice, pour qu'ils deviennent détectables ou quantifiables. Des exemples spécifiques incluent la détermination de pesticides et herbicides dans des sols, détermination des hydrocarbures polycycliques aromatiques dans l'eau potable, polluants gazeux industriels et urbains et les drogues dans les fluides biologiques.

II.6.9. Equilibre d'adsorption

La connaissance des paramètres influençant un équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités de sorption d'un sorbant [5].

a. Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations en masse, nombre de mole ou en volume du substrat adsorbé (gaz, liquide ou solide dissout dans un solvant) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration du substrat en phase liquide ou de la pression du substrat en phase gazeuse à l'équilibre. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques [15]. Les isothermes d'adsorption les plus utilisées sont:

- Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

Cette isotherme est représentée par l'équation suivante:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Où :

q_e : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption, mg.g^{-1}),

q_m : quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (mg.g^{-1}),

C_e : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L^{-1}),

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L.g^{-1}).

Des développements de l'équation (3) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, deux sont très utilisées:

$$\text{Langmuir I} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

$$\text{Langmuir II} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + C_e \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

- Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que ce modèle ne s'applique que dans le cas de solutions diluées et peut être décrit par l'équation suivante:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (6)$$

Où :

q_e et C_e étant la capacité d'adsorption en mg.g^{-1} et la concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}) respectivement.

K_F et n , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Ces deux constantes peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (6) pour donner l'équation (7):

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + n\text{Ln}C_e \quad (7)$$

b. Approche thermodynamique

L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans aucune spéculation quant au chemin, souvent très complexe, suivi par la réaction d'adsorption ou de désorption [16].



La constante d'équilibre K prend l'expression suivante:

$$K = \frac{[\text{métal}_{\text{résine}}]}{[\text{métal}_{\text{aq.}}]} \quad (9)$$

et qui est égale au coefficient de partage D.

L'adsorption est une réaction d'équilibre et l'enthalpie d'adsorption est donnée par les relations suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (11)$$

Des deux équations (10) et (11), on peut déduire:

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{(\Delta H - T\Delta S)}{RT} = -\frac{1}{RT}\Delta H + \frac{1}{R}\Delta S$$

$$\ln K = \left(-\frac{\Delta H}{R}\right)\frac{1}{T} + \frac{1}{R}\Delta S \quad (12)$$

Où :

K est la constante d'équilibre de l'extraction,

ΔH : variation de l'enthalpie,

R: constante des gaz parfaits,

T: température en kelvin.

Le traçage de la courbe qui suit l'évolution de $\ln K$ en fonction de $1/T$, nous permettra de calculer ΔH , ΔS et ΔG .

c. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat fixé sur le solide et l'adsorbat restant en phase liquide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat [16].

L'étude cinétique d'adsorption est importante car elle nous fixe le temps d'équilibre, temps nécessaire pour réaliser les isothermes dans des conditions satisfaisantes [17]. Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption [7].

La modélisation des cinétiques de sorption est basée sur la représentation que l'on se fait de la détermination de la sorption selon les trois situations suivantes [8]:

➤ La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules (ions) de solutés et les surfaces.

➤ La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination «driving force models»; ce sont des modèles basés sur la composition des milieux,

➤ La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire (ionique), il s'agit des modèles de diffusion.

Dans cette étude, nous avons testé les deux modèles cinétiques, modèle du pseudo-premier ordre et modèle du pseudo-second ordre.

- **Modèle cinétique du pseudo premier ordre**

Dans ce modèle (modèle de Lagergren), on suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible [8].

La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (13)$$

où $k_1(\text{mn}^{-1})$ est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation (13) donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (14)$$

- **Modèle du pseudo second ordre**

Ce modèle suggère l'existence d'une chimie-sorption, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbant et l'adsorbant solide [8].

Il est représenté par l'équation (15) suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (15)$$

où $k_2 (\text{mg.g}^{-1}.\text{mn}^{-1})$ est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation (15) donne:

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e^2 k_2} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e} \quad (16)$$

d. Modèles de diffusion

L'adsorption des ions uranyles sur le polymère PEIMPA, à partir de solutions nitrate à deux concentrations différentes en métal ($0,2$ et $0,5 \cdot 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$), a été étudiée en fonction du temps à température ambiante. L'adsorption sur ce polymère échangeur d'ions doit être considérée comme une réaction en phase liquide-solide qui comprend plusieurs étapes [18]:

- La diffusion des ions de la solution à la surface de la résine,
- La diffusion des ions dans la résine solide,
- La réaction chimique entre les ions et les groupes fonctionnels de la résine.

L'adsorption du métal est régie par le plus lent de ces procédés. Les modèles cinétiques et les équations de vitesse ont été établis pour les trois cas décrits ci-dessus. L'échange $UO_2^{2+} \rightarrow H^+$ peut être décrit par les équations de Nernst-Planck qui s'appliquent à la contre-diffusion de deux espèces dans un milieu presque homogène.

- Diffusion à travers le film liquide

Si la diffusion à travers le film liquide (surface et macropore) contrôle le taux d'échange, la relation suivante est utilisée:

$$- \ln(1 - F) = kt \quad (17)$$

- Diffusion à travers le solide

Si le cas de diffusion des ions dans la résine (micropore) contrôle le processus, l'équation utilisée est:

$$- \ln(1 - F^2) = kt \quad (18)$$

Dans les deux équations (17) et (18), k est le coefficient cinétique (constante de vitesse). k est donné par l'expression (19):

$$k = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (19)$$

Où :

D est le coefficient de diffusion dans la phase de résine

r_0 est le rayon moyen des particules de résine (0,5 mm).

- Diffusion par réaction chimique

Lorsque l'adsorption des ions métalliques implique le transfert de masse accompagné par une réaction chimique, le processus peut être expliqué par le modèle de liaison mobile. Dans ce cas, l'équation de vitesse est donnée par la relation (20):

$$3 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} - 2F = kt \quad (20)$$

où F est la réalisation fractionnaire de l'équilibre, qui est exprimé en $F = q_t/q_e$.

Extractant organophosphoré

I. Introduction

L'importance des composés organophosphorés dans la vie moderne ne cesse de croître, ils offrent un large champ d'applications scientifiques et technologiques. En effet, la chimie du phosphore est devenue une science à part entière. Les organophosphorés sont utilisés actuellement dans la composition des médicaments, comme détergents, additifs aux dentifrices, insecticides, huiles additives, agents plastifiants, additifs dans les carburants, agents de flottation, antioxydants, agents ignifuges, agents extractants ou complexants [9].

Parmi ces multiples applications, l'extraction et l'enrichissement des solutions contenant des métaux rares occupent une place prépondérante au vu de leurs grandes sélectivités. Les composés organophosphorés extractants présentent une grande stabilité chimique et thermique. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par des atomes d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique et/ou par complexation.

Dans ce travail, on ne s'intéressera qu'à l'application, dans une extraction phase solide, d'un polymère synthétisé à partir d'un polymère commerciale, le polyéthylène imine (Lupasol P).

II. Polymères polyéthylèneimines (Lupasol)

Le polymère de base pour la synthèse de notre extractant est la Lupasol P, qui est un polymère aminé obtenu par l'homo-polymérisation des monomères éthylèneimines. Les polyéthylèneimine peuvent être décrits par la formule générale:

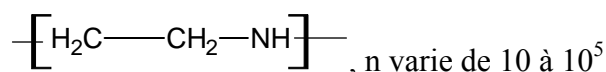


Figure 1: Formule générale de la Lupasol

En réalité, les polyéthylèneimine homo-polymériques sont ramifiés, de formes sphériques ayant des rapports de fonctions amine primaire, secondaire et tertiaire bien définis et sont mieux représentés par la formule partielle de la structure suivante (figure 2):

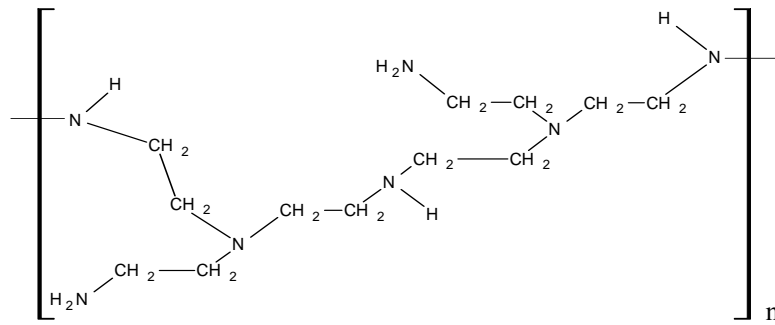


Figure2: Structure développée de la Lupasol

La structure chimique des Lupasols suit un ordre simple, une fonction amine (primaire, secondaire ou tertiaire) suivie toujours par groupe éthylène (-CH₂-H₂C-). Ce sont des produits très solubles dans l'eau, leurs viscosités dépendent de leurs poids moléculaires et de leurs teneurs en eau. Ils sont clairs ou faiblement teintés en jaune, solubles dans les solvants polaires (méthanol,...), peu solubles dans l'acétate d'éthyle, tétrahydrofurane (THF) et toluène, insoluble dans le n-Hexane. Les lupasols appartiennent à la classe des polymères cationiques ayant les propriétés physiques suivantes (tableau 1):

Tableau 1: Propriétés physiques des Lupasols P, SK et WF

Lupasol	P	SK	WF
Aspect	Liquide	Liquide	Liquide
Viscosité à 20 °C (mPa.s)	24000	750	200000
Teneur en eau (%)	50	76	< 1
Point de congélation (°C)	-3	0	-3
Point d'ébullition (°C)	100	100	> 200
Température de décomposition (°C)	-	-	270
Densité à 20 (°C)	1,09	1,06	1,10
pH (1% dans l'eau)	11	8,3	11
Poids moléculaire	750000	200000	25000
Rapport des amines Prim.: Sec.: Tert.	1:1,07:0,77	-	1:1,2:0,76

II.1. Propriétés chimiques des Lupasols

Les produits Lupasol appartiennent à la classe des polymères cationiques. Leur structure est constituée toujours d'un azote d'amine et de deux groupes méthylènes, ils forment la classe des polymères cationiques ayant la plus haute densité de charges par molécule ou par poids, un pouvoir de fixation très élevé sur les surfaces polaires, l'adhésion qui en résulte est très forte. Ce sont des tensioactifs très puissants et peuvent lier deux substrats très fortement. A faible concentration, ils forment un film mince (couche monomoléculaire) adhésif, 1 mg de polyéthylènimine peut couvrir, totalement en couche monomoléculaire, une surface d'environ

2 m² d'une substance non poreuse. Avec des systèmes anioniques, les Lupasol forment des sels qui précipitent dans certaines solutions.

Les produits Lupasol réagissent bien avec les aldéhydes, cétones et colorants avec un léger changement dans la couleur. Ils peuvent être greffés sur diverses matrices de polymères comme les polyamides, polyesters, polyéther cétone, polyéther sulfones, polyoléfines, polystyrènes et autres.

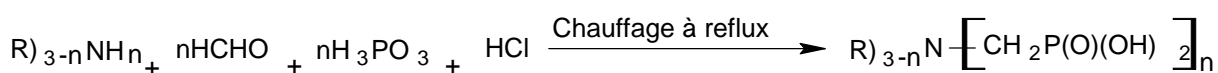
Aussi, ces derniers complexent réversiblement les sels de métaux lourds avec une force comparable à celle de l'EDTA. Les Lupasols spécifiquement modifiées peuvent faire des séparations sélectives de certains métaux.

II.2. Synthèse de l'extractant PEIMPA

Le haut niveau que la technologie de synthèse des résines a atteint a permis aujourd'hui aux fabricants de focaliser les efforts sur l'amélioration des propriétés physico-chimiques des résines, telles que la stabilité dans des milieux agressifs, la porosité, la surface spécifique, l'hydrophobie/hydrophilie, la capacité d'échange et la sélectivité.

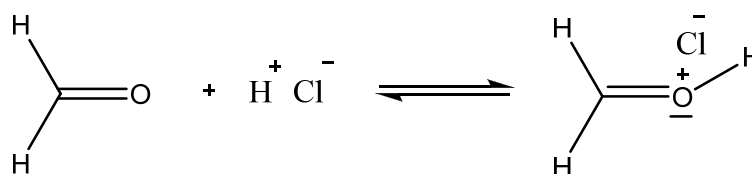
C'est dans ce contexte qu'on a voulu synthétiser une résine aminophosphonique par l'introduction d'un groupement phosphonique sur la résine Lupasol P par une réaction chimique appelée réaction de Moedritzer & Irani.

La synthèse des acides aminophosphoniques est une modification de la réaction de Mannich développée par Moedritzer et Irani [19] et dans laquelle, sous un reflux par chauffage thermique ou par irradiations micro-ondes, une amine primaire ou secondaire réagit avec le formaldéhyde (HCHO) et l'acide phosphoreux (H₃PO₃) dans un milieu fortement acide (HCl). Cette réaction peut être schématisée comme suit:

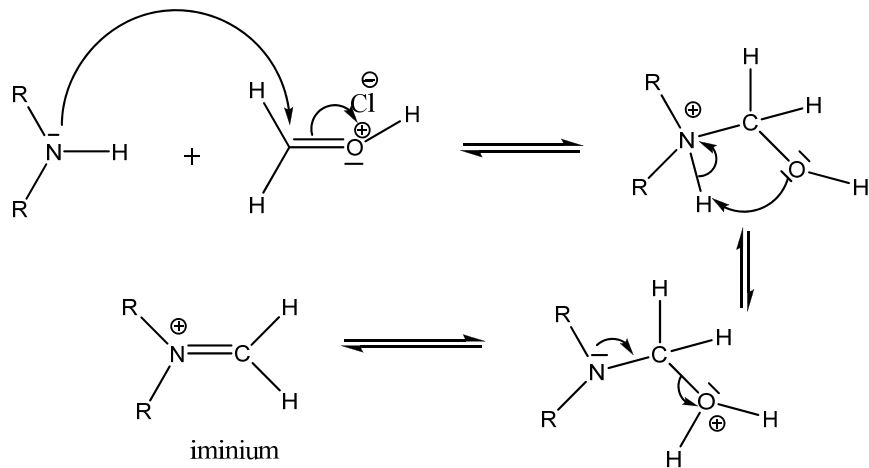


Le mécanisme réactionnel proposé par Moedritzer et Irani comporte 3 étapes:

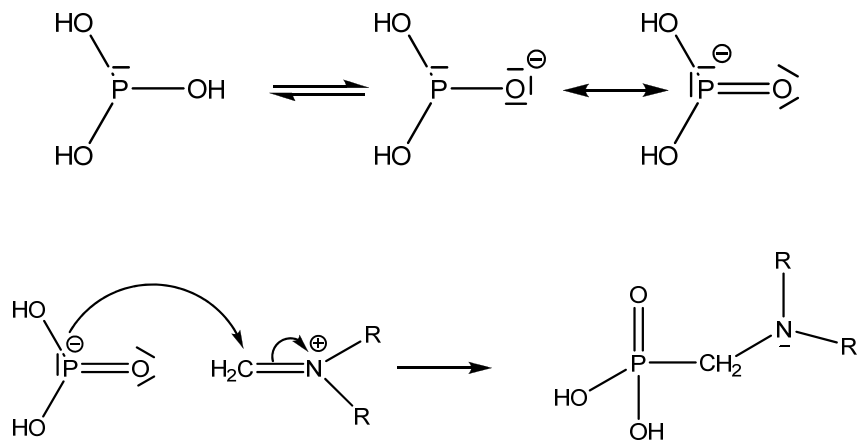
- Protonation du formaldéhyde (milieu fortement acide)



- Attaque nucléophile de l'amine sur le carbocation formé en milieu acide



- Attaque nucléophile de l'acide phosphoreux sur l'iminium:



A la fin de la réaction, le produit obtenu est lavé plusieurs fois par l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de réactifs (formaldéhyde, Lupasol P, acide phosphoreux et acide chlorhydrique) et pour éliminer aussi tout fragment de polymère soluble dans l'eau. Ainsi, on ne garde que les fragments de polymère de longues chaînes insolubles dans l'eau.

Métaux

I. Introduction

Un métal est une matière conductrice d'électricité et de chaleur, en général malléable et ductile et réfléchit la lumière (éclat métallique). Les atomes d'un métal sont liés entre eux par des liaisons métalliques. L'atome d'un métal peut perdre des électrons pour former des cations et former des liaisons ioniques dans le cas des métaux alcalins. Les métaux sont un des trois groupes d'éléments, du tableau périodique, distingués par leurs propriétés d'ionisation et de liaison chimique ; les deux autres sont les métalloïdes et les non-métaux. On distingue les métaux alcalins et alcalino-terreux, les métaux de transition (éléments dont la couche d est partiellement remplie), les lanthanides ou terres rares (dont la couche 4f est partiellement remplie) et les actinides (la couche 5f partiellement remplie).

II. Les Actinides

La série chimique des actinides comprend les éléments chimiques du tableau périodique se situant entre l'actinium et le lawrencium, possédant donc un numéro atomique entre 89 et 103 inclus. Les actinides sont tous des éléments radioactifs et tirent leur nom de l'actinium ($Z=89$) et possèdent des propriétés chimiques voisines.

Les actinides comprennent des éléments artificiels, les transuraniens, plus lourds que l'uranium: ils sont générés par des captures de neutrons qui n'ont pas été suivies de fissions.

III. Uranium

Isolé pour la première fois par Peligot en 1841. L'uranium est un élément chimique de symbole U et de numéro atomique 92. C'est un élément naturel assez fréquent, d'abondance supérieure à celle de l'argent, comparable à celle du molybdène ou de l'arsenic, quatre fois moins abondant que le thorium. Il se trouve partout à l'état de traces, y compris dans l'eau de mer. C'est un métal radioactif lourd (émetteur alpha) de période très longue (~ 4,5 milliards d'années pour l'uranium 238 et ~ 700 millions pour l'uranium 235). Sa faible radioactivité, additionnée à celle de ses descendants dans sa chaîne de désintégration, génère une puissance de 0,1 Watt par tonne, ce qui en fait, avec le thorium (quatre fois plus abondant, mais trois fois moins radioactif), la principale source de chaleur qui tend à maintenir les hautes températures du manteau terrestre. L'isotope ^{235}U est le seul isotope naturellement fissile. Sa fission libère une énergie voisine de 200 MeV par atome fissionné. Cette énergie est plus d'un

million de fois supérieure à celle des combustibles fossiles pour une masse équivalente. De ce fait, l'uranium est devenu la principale matière première utilisée par l'industrie nucléaire. L'uranium est un métal gris à quatre valences possibles (de +III à +VI), les valences 4 et 6 étant les plus répandues dans les minerais. L'uranium est un radioélément qui possède trois principaux isotopes naturels (^{234}U , ^{235}U et ^{238}U) qui se désintègrent en émettant des rayonnements α et γ , et plusieurs isotopes artificiels. L'uranium naturel tel qu'il est extrait de son minerai, contient 99,275 % de l'isotope ^{238}U , 0,719 % de l'isotope ^{235}U et 0,0057 % de ^{234}U . Ainsi, pour 1 g d'Uranium naturel, l'élément chimique se répartit comme suit:

- ✓ $^{238}\text{U}=0,99275$ g ;
- ✓ $^{235}\text{U}=0,00719$ g ;
- ✓ $^{234}\text{U}=0,000057$ g.

III.1. Origine

L'origine de ce radioélément est exclusivement naturelle avec une redistribution liée aux activités anthropogéniques [20]. Quatre sources principales d'activité industrielle enrichissent en uranium certains compartiments de la biosphère comme les sols, les sédiments ou les eaux continentales.

1. Le cycle du combustible nucléaire depuis l'exploitation des mines uranifères jusqu'au traitement des déchets: En général, le combustible nucléaire est soit un alliage d'uranium, soit le dioxyde d'uranium, soit un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium, soit encore un carbure d'uranium;

2. L'utilisation militaire de l'uranium appauvri (uranium naturel dont le contenu en ^{235}U a été réduit de 0,7 à 0,2 %) : Le métal est utilisé pour ses propriétés pyrophoriques et les sites bombardés par ce type d'armes sont enrichis en fines particules d' $\text{UO}_2(\text{s})$ déposées à proximité des lieux d'explosion;

3. L'utilisation de charbon dont la combustion conduit à l'émission atmosphérique d'uranium;

4. L'utilisation agricole d'engrais phosphatés issus de phosphates naturels particulièrement riches en uranium 238.

III.2. Propriétés chimiques

Numéro atomique	92
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse atomique	238,03 g.mol ⁻¹
Masse volumique	18,95 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1132 °C
Température d'ébullition	3818 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,121 nm
Rayon ionique	0,103 nm (+3) et 0,093 nm (+4)
Configuration électronique	[Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²

III.3. Abondance

L'uranium est une ressource non renouvelable, pas toujours facilement exploitable dans des conditions économiques acceptables.

Les réserves 3P (prouvées + probables + possibles) d'uranium sont réparties essentiellement entre l'Australie (31 %), le Kazakhstan (12 %), le Canada (9 %) et la Russie (9 %).

L'uranium est un constituant trace de la croûte terrestre [20]. Dans la lithosphère, la teneur moyenne en uranium est de 3 à 4 ppm mais l'éventail est très large selon les matériaux. Les teneurs en uranium (ppm) sont de l'ordre de 1 à 13 pour les schistes, de 1 à 80 dans les schistes carburés, de 3 à 27 dans les bauxites, de 0,1 à 9 dans les roches carbonatées, de 1 à 350 dans les phosphates. Cet actinide est présent naturellement dans les systèmes aquatiques continentaux à des concentrations variant de 10⁻⁶ à 10⁻³ ppm. Dans l'eau de mer, sa concentration moyenne est de 3,3.10⁻³ ppm.

Les concentrations des espèces dissoutes sont fonction du potentiel rédox, du pH, de la nature et de la teneur des ligands présents. La concentration en phase liquide d'U(IV) n'excède jamais le µg.L⁻¹ alors que pour l'U(VI), elle peut atteindre la dizaine de mg.L⁻¹[21].

III.4. Mobilité et biodisponibilité en milieu terrestre

III.4.1. Sols

Le comportement de l'uranium dans les écosystèmes terrestres est étroitement lié aux conditions d'oxydo-réduction du milieu [22]. En milieu oxydant, l'uranium se trouve sous la valence +VI (ion uranyle UO₂²⁺) qui est la forme la plus stable et la plus mobile. En conditions anaérobies, il peut être réduit à l'état +IV ou +III en U(OH)₄ ou U(OH)₃ ou encore réagir avec les sulfures.

L'uranium a une mobilité moyenne dans les sols. En condition aérobie, il se complexe facilement avec la matière organique, les carbonates, les phosphates et les sulfates. Ces composés, plus ou moins solubles, ainsi que les oxy-hydroxydes de fer déterminent pour une grande part la mobilité de l'uranium dans les sols. Ces phénomènes conduisent, en particulier, à l'existence de zones d'accumulation dans les horizons riches en matières organiques. Les minéraux argileux ne jouent qu'un rôle secondaire dans la rétention de l'uranium par les sols. La corrélation souvent observée entre la richesse d'un sol en particules fines et sa teneur en uranium est probablement due à l'adsorption à la surface des particules et non à une rétention de type ionique ou à une rétention intra-foliaire. En milieu réducteur (par exemple dans les sols inondés ou au contact d'une nappe phréatique), l'uranium se trouve à la valence +IV et a alors tendance à précipiter.

III.4.2. Végétaux

Du fait qu'il soit présent dans tous les sols sous forme partiellement disponible, on trouve de l'uranium dans toutes les plantes [23]. Les concentrations moyennes mesurées, exception faite des végétaux provenant de zones uranifères, sont de l'ordre de quelques milli-Becquerels par kilogramme de matière fraîche avec une importante variabilité en fonction des types de sols. De façon générale, les végétaux inférieurs absorbent davantage l'uranium que les végétaux supérieurs. Pour ces derniers, il y a une forte corrélation entre la teneur en uranium des sols et celle des plantes. Dans les zones très uranifères il a été observé des modifications de pigmentations chez certaines espèces végétales et des bouleversements dans leur croissance.

III.4.3. Animaux

L'uranium présent dans la viande et les produits laitiers a pour origine la nourriture d'origine végétale des animaux, les aliments de compléments élaborés à partir des phosphates naturels et fournis aux vaches laitières. L'ingestion de particules de sol, soit directement soit par l'intermédiaire d'herbe souillée par de la terre est susceptible d'être une composante importante de la contamination du bétail. Les paramètres de transfert de l'uranium naturel sont connus pour les principales espèces productrices de viande (bovine, ovine et porcine) ainsi que pour le lait de vache.

III.4.4. Eaux

La concentration en uranium total est contrôlée par la forme U(VI) dans les environnements oxydants et la mobilité de l'élément est liée à la fraction colloïdale. L'ion uranyle UO_2^{2+} est

l'espèce dominante dans les eaux de surfaces en milieu oxydant, jusqu'à pH = 6. Au delà, apparaissent les formes hydroxylées puis pour des pH supérieurs à 8, les formes carbonatées. En plus du pH et du potentiel d'oxydoréduction, la spéciation de l'uranyle en eau douce peut être influencée par la concentration en ligands organiques en particulier les substances humiques qui forment des complexes d'uranyle stables et contribue ainsi à la migration de l'élément dans les systèmes aquatiques [24]. En rivière, plus de 90 % de l'uranium peut être associé à la fraction colloïdale, soit en liaison avec des colloïdes de fer, soit par interactions avec les acides humiques ou les humines. Cette fraction colloïdale gouverne les mécanismes de transport de l'uranium dans les hydro-systèmes et a tendance à diminuer linéairement avec l'augmentation de la salinité. En milieu estuarien, moins de 5 % de l'uranium est associé à cette fraction pour une salinité de l'ordre de 3‰ [25].

III.4.5. Gisements et exploitation

Le minerai d'uranium est appelé uraninite, ou pechblende. Ce minerai, extrait notamment au Congo, au Canada, en Russie, au Kazakhstan, en Namibie et au Niger, est néanmoins trop peu concentré en isotope fissile pour être utilisé directement dans les centrales nucléaires de type Pressurized Water Reactor. C'est la raison pour laquelle il doit être purifié sous forme de yellowcake puis enrichi en uranium 235 dans des centrifugeuses. Les centrales de type CANDU utilisent l'uranium naturel mais exigent beaucoup d'eau lourde comme modérateur.

III.4.6. Procédé de synthèse

Deux étapes sont nécessaires à la synthèse:

1. Le raffinage:

- Le minerai d'uranium pulvérisé «yellowcake» est dissous dans l'acide nitrique, fournissant une solution de nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2$,
- Eventuellement filtration,
- Le nitrate d'uranyle pur est obtenu par extraction par solvant, avec une solution de TBP.

Cette étape permet d'obtenir un nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2$ de grande pureté (>99,95 %).

2. La conversion en elle-même:

- précipitation du nitrate d'uranyle par l'ammoniac gazeux pour obtenir du diuranate calcination du diuranate d'ammonium, vers 400 °C, pour produire l' UO_3 ,

- réduction de l' UO_3 par l'hydrogène pour obtenir de l' UO_2 ,
- hydrofluoration d' UO_2 par l'acide fluorhydrique HF dans un four pour produire du tétrafluorure d'uranium UF_4 ,
- réduction de l' UF_4 avec Calcium finalement pour obtenir du métal pur.

III.4.7. Applications

1. Utilisations

Le minerai d'uranium a été utilisé comme pigment dans la verrerie, la céramique et la faïence, sous forme de diuranate de sodium ou d'ammonium [11]. Dans le verre, l'uranium est typiquement utilisé à des concentrations de 0,1 % à 2 % en masse pour produire de l'ouraline, solide d'un jaune fluorescent ou légèrement vert facile à identifier. Il a été utilisé pour colorer des céramiques dentaires à de très faibles concentrations. Il produit une pigmentation jaune à faibles concentrations, puis crème, orange, brun, vert, ou noir, quand la concentration augmente. Il sert également de catalyseur dans certaines réactions chimiques spécialisées et dans des films photographiques [26].

L'uranium appauvri a également été utilisé pour ces emplois physico-chimiques [26]. Sous forme d'acétate d'uranyle et de zinc (réactif de Blanchetière), il donne des cristaux jaune-verts fluorescents avec les ions sodium Na^+ . Il permet donc de caractériser facilement ce métal lors des analyses en chimie minérale.

2. Industrie nucléaire

Historiquement, la première utilisation du minerai d'uranium par l'industrie nucléaire a été d'en extraire le radium, pour des applications médicales. Le principal usage contemporain de l'uranium exploite ses propriétés nucléaires.

L'uranium 235 est le seul isotope fissile naturel, ce qui permet l'exploitation de l'uranium dans les réacteurs nucléaires (après un éventuel enrichissement), ainsi que pour la fabrication d'armes nucléaires (après un fort enrichissement).

L'uranium 238 est à la fois fissile dans les réacteurs à neutrons rapides, et fertile par capture neutronique, il se transforme finalement en plutonium 239, fissile. Il est envisagé d'exploiter cette double possibilité dans le cycle du combustible nucléaire, pour des cycles fondés sur la combustion du plutonium.

L'uranium 233, qui peut être artificiellement produit par irradiation du thorium, est également fissile en neutrons thermiques. Cette possibilité est à la base d'un cycle surgénérateur fondé sur le thorium.

III.4.8. Toxicité chimique

L'uranium présente une toxicité comparable à celle d'autres métaux lourds, du même ordre que celle du plomb. La dose létale pour l'homme semble être de quelques grammes [27].

Le rein est l'organe critique pour la toxicité chimique. Les études à long terme portant sur des professionnels exposés à l'uranium ont signalé certains troubles de la fonction rénale selon l'intensité de l'exposition. Il semblerait néanmoins d'après certaines données que ces troubles puissent être transitoires et que la fonction rénale revienne à la normale après élimination de la source d'une exposition excessive [28]. Le seuil de toxicité chimique rénale est estimé à 70 µg/kg de poids corporel ou 16 µg/g de rein.

III.4.9. Radiotoxicité

Quel que soit son enrichissement, la radioactivité de l'uranium est toujours du type alpha de l'ordre de 4,5 MeV. Sa radiotoxicité dépend donc de son activité massique et faiblement de sa composition. Elle est de l'ordre de 0,6 µSv/Bq (F) à 7 µSv/Bq (S) en inhalation, 0,05 µSv/Bq (F) à 0,008 µSv/Bq (S) en ingestion, les poumons et les os étant alors les organes critiques [29]. La radiotoxicité de l'uranium serait du même ordre de grandeur que celle de la toxicité chimique: elle l'emporte pour des enrichissements supérieurs à 6%.

IV. Ion Uranyle

Dans la nature, l'uranium ne se trouve jamais seul mais toujours combiné à d'autres éléments, tels l'oxygène, l'azote, le soufre, le carbone sous forme d'oxydes, de nitrates, de sulfates ou de carbonates. On le trouve, par exemple, combiné à l'oxygène dans l'uranite et la pechblende, deux des principaux minerais d'uranium, constitués d'oxyde uraneux (UO₂).

IV.1. Définition

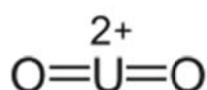
L'ion uranyle est un oxycation de l'uranium dans l'état d'oxydation 6, avec la formule chimique [UO₂]²⁺. Il est connu de longue date. Très tôt remarqué en raison de ses propriétés physiques (fluorescence) et de son utilisation comme colorant (jaune-vert) des verres et céramiques, la notoriété de cet ion de l'uranium VI (degré d'oxydation VI ou hexavalent) a atteint son apogée avec K₂UO₂(SO₄)₂ qui a permis le développement de la radioactivité. Le développement de sa chimie en solution aqueuse fut fortement corrélé à celui de l'industrie nucléaire. La stabilité et l'inertie de la liaison uranium-oxygène ainsi qu'une réactivité essentiellement limitée à l'interaction de ligands avec le métal dans un plan perpendiculaire

au groupement triatomique linéaire $\{o = u = o\}$, sont les principales caractéristiques chimiques et structurales de cet ion.

Comme tous les composés de l'uranium, les sels d'uranyle sont toxiques et leur toxicité est augmentée par le fait qu'ils sont plus facilement assimilables par l'organisme que d'autres formes de l'uranyle.

IV.2. Structure

La géométrie de l'ion uranyle a été largement débattue. La liaison U-O courte (170 à 190.10⁻² Å) des deux atomes d'oxygène autour de l'atome d'uranium empêche l'établissement d'une autre liaison U-O de même type.



IV.3. Utilisation

Les sels d'uranyle sont utilisés pour colorer les échantillons pour les études en microscopie électronique et électromagnétique de l'ADN.

IV.4. Dangerosité

Le nitrate d'uranyle est un composé oxydant et très toxique lorsqu'il est ingéré : il provoque une insuffisance rénale sévère accompagnée d'une nécrose des tubules dans le néphron, et se comporte comme un mitogène des lymphocytes.

Les organes cibles sont principalement les reins, le foie, les poumons et le cerveau. L'ion uranyle s'accumule dans les tissus, y compris dans les gonocytes, provoquant des maladies congénitales ainsi que des désordres du système immunitaire en attaquant les leucocytes. Les composés d'uranyle sont également des neurotoxines.

V. Europium

V.1. Historique

L'euporium fut découvert par Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran en 1890, qui obtint une fraction concentrée de samarium-gadolinium possédant des lignes spectrales n'appartenant ni au samarium ni au gadolinium. Toutefois, le crédit de la découverte est généralement attribué au chimiste français Eugène Anatole Demarçay, qui suspecta en 1896 que des échantillons de samarium récemment découverts étaient contaminés par un élément inconnu. Il fut capable d'isoler l'euporium en 1901[30].

V.2. Caractéristiques

L'euporium, qui tire son nom du continent européen, est un métal argenté de dureté semblable au plomb et assez ductile, élément relativement mou. Les travaux de recherche ont mis en évidence la très forte réactivité de l'euporium, le plus réactif et le plus rare des lanthanides. Cet élément s'enflamme spontanément à une température de 150 à 180 °C et réagit très violemment au contact de l'oxygène et de l'eau. Refroidit à 1,8 K à une pression de 80 GPa, l'euporium devient supraconducteur [30].

L'euporium appartient à la famille des terres rares (lanthanides + scandium + Yttrium), Les terres rares ont tous des propriétés comparables et présentes dans deux types de minerais: la monazite et la bastnaésite. Ils sont utilisés en catalyse, métallurgie, dans les verres et les céramiques et aussi dans certaines lampes (fluorescente,...).

V.3. Abondance

Quelles que soient les teneurs en euporium des milieux, les abondances entre les deux isotopes formant l'euporium naturel sont approximativement les mêmes: ^{151}Eu (47,8%) et ^{153}Eu (52,2%). On trouve donc dans une tonne d'euporium naturel pur 478 Kg d'euporium 151 et 522 Kg d'euporium 153. Il existe aussi deux autres isotopes mais artificiels, ^{150}Eu et ^{152}Eu .

V.4. Applications

Les applications commerciales de l'euporium sont limitées

- Dans l'industrie, l'euporium sert surtout à activer le phosphore, qui donne la couleur rouge sur les écrans de télévision. On en retrouve aussi dans les écrans des appareils à rayons X, dans les alliages super-conducteurs et dans les lasers, dont il est l'un des matériaux de fabrication.

- Il est utilisé pour doper certains plastiques afin de faire des lasers.

- Grâce à sa bonne capacité à absorber les neutrons, on a aussi étudié son utilisation dans les réacteurs nucléaires. Majoritairement les barres de contrôle des réacteurs nucléaires des sous-marins russes utilisent l'euporium.

- L'euporium est utilisé en géochimie: il se concentre préférentiellement dans les feldspaths plagioclases calciques (anorthites). Par exemple, les Highlands lunaires (anorthosites) présentent une anomalie positive en **euporium** par rapport aux autres terres rares, alors que les mers lunaires (coulées basaltiques) sont déprimées en cet élément.

- L'euporium et ses dérivés peuvent être utilisés pour modifier le déplacement chimique de certains noyaux en RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), après fixation sélective sur des atomes de type bases de Lewis par exemple. Ceci permet de déterminer des structures moléculaires complexes de produits organiques naturels ou de synthèse [31].

V.5. Effets sur la santé

On trouve peu d'euporium dans la nature, car il est présent en petites quantités. L'euporium est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air, ce qui peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. L'euporium et les terres rares en général ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés.

V.6. Impact sur l'environnement

L'euporium et les terres rares en général sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs, ...). On rejette aussi des terres rares dans l'environnement lorsqu'on jette certains équipements ménagers (télévision, ordinateur,). L'euporium s'accumule graduellement dans le sol et dans ses eaux et, finalement, on va augmenter les concentrations en euporium et en terre rare chez l'homme, les animaux et dans le sol.

Chez les animaux aquatiques, l'euporium provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux.

Techniques d'analyses

I. Introduction

La chimie analytique peut être classée de diverses manières. Avant d'aborder les différentes méthodes de l'analyse chimique conventionnelle, on doit en général procéder à un certain nombre d'opérations généralement connues sous le nom d'Analyse Immédiate". Il s'agit pour l'essentiel de méthodes physiques (surtout) voire chimiques (quand elles sont suffisamment spécifiques) dont le but est de séparer les différentes espèces chimiques présentes dans un échantillon. Le broyage, le tamisage, l'élutriation, la distillation, la cristallisation, la filtration, la centrifugation etc. sont parmi beaucoup d'autres des opérations de l'Analyse Immédiate. Les méthodes chromatographiques et les méthodes analogues (telles les électrophorèses) sont des techniques de séparation extrêmement puissantes et font partie de l'ensemble des techniques propres à l'Analyse Immédiate. L'approche moderne des méthodes dites "non destructives" où l'échantillon est traité comme un tout dont la consommation reste négligeable vis-à-vis de la masse totale de celui-ci, offre évidemment l'économie de l'analyse immédiate, conserve cet échantillon aux fins de contre-analyse si nécessaire, mais se heurte à des difficultés redoutables telles les effets de matrice et les problèmes de l'étalonnage. Il est commode de distinguer dans tout échantillon quel qu'il soit les deux termes suivants:

- Ce que l'on cherche à déterminer: l'Analyte,
- Tout le reste: la Matrice.

Les analyses peuvent donc être classées:

- Selon le type: analyse qualitative ou quantitative,
- Selon la manière de l'exécuter: analyse classique, ou titrage, ou analyse instrumentale,
- Selon le produit cible: analyse organique ou analyse minérale,
- Selon la quantité d'échantillons utilisée: macro ou microanalyse,
- Selon la conservation postérieure de l'échantillon: analyse destructive ou non destructive,
- Selon l'automatisme: analyse manuelle ou automatique.

Pour l'analyse des cations uranyle (UO_2^{2+}), les techniques adoptées sont:

- Titrages oxydo-réducteurs et colorimétrie,
- Spectrométrie de masse,
- Spectrométrie d'absorption,
- Spectrofluorimétrie,

- Spectrométrie des rayons X,
- Analyse multiélémentaires,
- Méthodes nucléaires et spectrométrie des rayonnements.

Lors de notre étude, la technique d'analyse de l'uranyle utilisée est la spectrométrie d'absorption en ultraviolet-visible.

II. Spectrométrie UV-Visible

II.1. Introduction

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV ainsi que dans le visible est exploitée en analyse quantitative par l'application de la loi de Beer-Lambert. Cette méthode s'applique d'une part, aux composés qui présentent une absorption dans ce domaine et, d'autre part, aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption [32-35].

II.2. Principe

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie dite électronique, responsable des liaisons entre atomes, et des énergies de vibration et de rotation, dues aux mouvements internes de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement le spectroscopiste, car leur énergie n'est pas quantifiée. Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible) et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière, étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine de l'infrarouge d'absorption du rayonnement, a pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou π (liantes ou anti-liantes) assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule. Ces électrons sont alors excités. Pour que cette interaction ait lieu, il faut que l'énergie $h\nu$ d'un photon du rayonnement soit égale à la différence d'énergie entre le niveau d'énergie initial E_1 d'un électron et l'un des niveaux supérieurs E_2 permis à cet électron, soit:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (21)$$

Si cette condition est vérifiée, le rayonnement est absorbé, et c'est ainsi que de nombreuses substances absorbent certaines radiations. Pour une substance donnée, les différences des

niveaux énergétiques des électrons dépendent de la nature des molécules dont la substance est constituée. Il s'en suit qu'une substance donnée n'absorbera qu'une certaine gamme de fréquences ou de longueur d'onde.

II.3. Loi de Beer-Lambert

Les spectres dans l'UV-Visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement (λ) ou parfois du nombre d'onde ($1/\lambda$). La transmittance, notée T, est donnée par:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (22)$$

Où I_0 est l'intensité incidente et I, l'intensité transmise. L'absorbance est définie par:

$$A = -\log T \quad (23)$$

Cette dernière grandeur est très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert qui s'exprime comme suit:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad (24)$$

Avec:

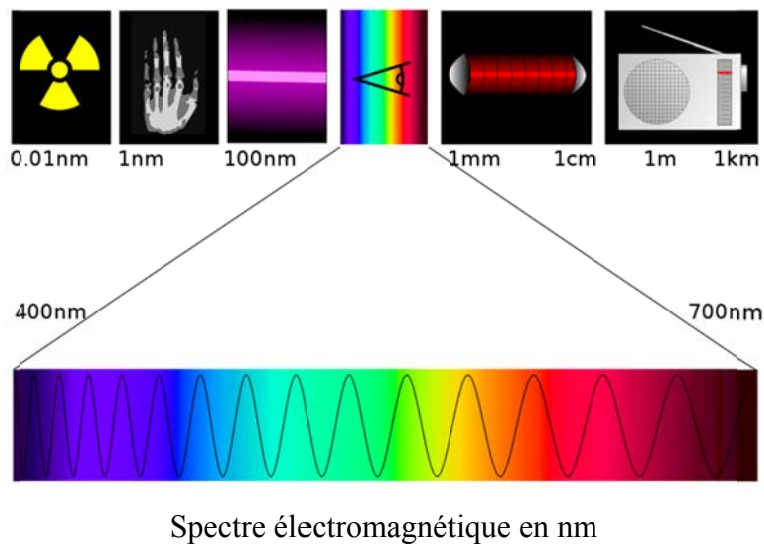
- A: Absorbance,
- C: Concentration molaire de l'analyte (mol.L^{-1}),
- L: Epaisseur de la cuve à échantillon,
- ϵ : Coefficient d'absorbance molaire ou d'extinction ($\text{L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée. D'après la loi de Beer-Lambert, ϵ est indépendant de la concentration. Dans le cas des solutions, il dépend du corps dissous, de la longueur d'onde, de la température et il est indépendant du solvant.

ϵ peut varier considérablement, les plus hautes valeurs connues en analyse sont voisines de 10^5 . Il est important de noter que ϵ est une fonction de la longueur d'onde et donc que la loi de Beer-Lambert est seulement vraie en lumière monochromatique.

II.4. Les limites de la spectrométrie UV-Visible

La spectrométrie UV-visible emploie le spectre compris entre 190 et 800 nm.



II.4.1. Domaine spectral utilisé

Pour obtenir des résultats fiables, il faut s'assurer que l'on analyse bien l'échantillon souhaité. Cette remarque est une évidence: elle constitue pourtant une des principales limitations de la spectrométrie. Le faisceau incident peut en effet être absorbé par des éléments intermédiaires tels que:

- Par la cuve: le verre absorbe la plus grande partie du spectre IR et le lointain UV,
- Par des fibres optiques (si l'appareil en comporte) à cœur silice,
- Par l'oxygène de l'air: en dessous de 190 nm l'absorption par l'oxygène trouble systématiquement toutes les mesures,
 - Par les impuretés sur le trajet de la lumière: la vapeur d'eau, le CO₂ atmosphérique parasitent la mesure sur les appareils à simple rayon,
 - Par le solvant.

II.4.2. Déviation de la loi de Beer-Lambert

De nombreux paramètres peuvent provoquer une déviation de la loi de Beer-Lambert. Celle-ci n'est plus vérifiée quand la concentration devient trop élevée, quand une réaction modifie la composition ou le pH, ou quand il reste des impuretés. En outre elle doit être adaptée en cas de liaisons hydrogène avec le solvant, de solvation, d'interactions molécule-molécule aux fortes concentrations, ou de fluorescence. Le calibrage doit alors faire appel à des méthodes non linéaires.

II.5. Applications

La spectrométrie s'utilise principalement dans deux cas:

- En laboratoire afin d'établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde,
- En analyse industrielle soit pour déterminer la composition d'un échantillon, soit pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...).

II.6. Avantages

Les avantages de l'utilisation de cette technique sont nombreux:

- Un large domaine d'application: en chimie minérale, organique, biochimie, ...; 90% des analyses médicales reposent sur de la spectrométrie UV-visible,
- Une grande sensibilité: les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} à 10^{-5} mol.L⁻¹ et jusqu'à 10^{-6} M après certaines modifications,
- Une sélectivité largement adaptable: il existe souvent une longueur d'onde que seul le corps à doser absorbe, ce qui dispense d'une séparation chimique des composants,
- Une grande précision: les erreurs ne dépassent pas 5% et peuvent être réduites à quelques dixièmes de pour-cent sous certaines précautions,
- La simplicité et la rapidité d'utilisation.

II.7. Appareillage

Le spectrophotomètre utilisé dans le domaine ultraviolet et/ou visible comporte une source de rayonnement, un dispositif monochromateur, un récepteur et un appareil de mesure ou d'enregistrement. En UV-VIS, le porte échantillon est placé à la sortie du monochromateur, et non pas juste après la source, afin d'éviter de détériorer des molécules fragiles avec tout le rayonnement UV de la source et de provoquer des fluorescences. L'échantillon (souvent une cuve contenant une solution), placé entre le monochromateur et le récepteur, est donc éclairé en rayonnement monochromatique.

La courbe de transmission de la substance est déterminée en définissant:

- Le zéro, indication de l'appareil en absence de lumière,
- Les intensités: I_0 transmise à travers la cuve contenant le solvant de référence et I transmise à travers une cuve identique contenant l'échantillon en solution dans le même solvant.

Les sources les plus utilisées sont celles au deutérium qui émet fortement dans l'UV mais peu dans le Visible et une lampe au tungstène qui émet fortement dans le Visible mais peu dans la région basse de l'UV.

Afin de constituer un appareil d'emploi commode, on adjoint le plus souvent au montage optique un photomètre qui permet d'effectuer à la sortie du monochromateur, dans le schéma optique standard, un dédoublement des faisceaux. Ainsi, le rayonnement monochromatique passe alternativement à travers l'échantillon (voie de mesure) et en dehors de ce dernier (voie de référence) de sorte que les intensités I et I_0 sont mesurées successivement et que le rapport en est immédiatement calculé. L'équipement prend alors le nom de spectrophotomètre à double faisceau (figure 3).

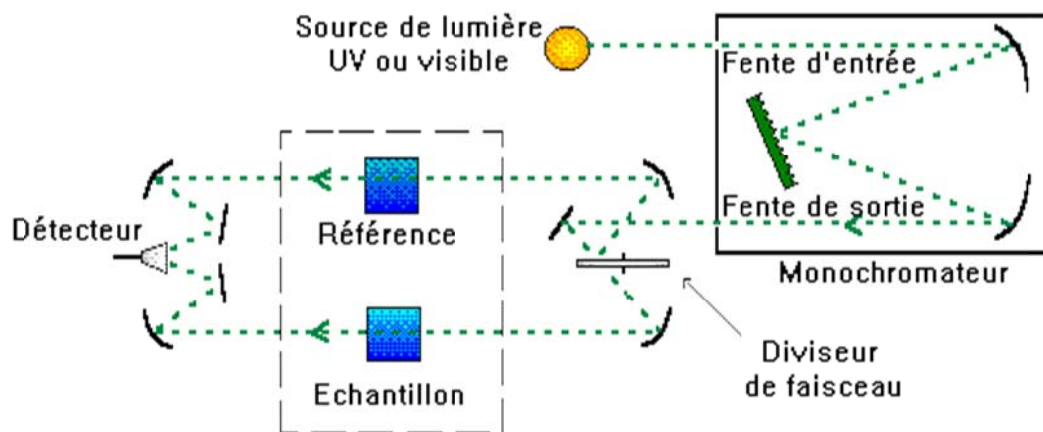


Figure 3:Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible double faisceau

III. Dosage de l'ion uranyle

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arséneux- AsO_3H_2 . Parmi ces réactifs, l'arsenazo III (figure 4) qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3 o-aminophenylarsonique, de nom systématique Acide 1,8-dihydroxynaphthalène-3,6-disulphonique acide-2,7-bis [(azo-2)-phenylarsonique], est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible [36].

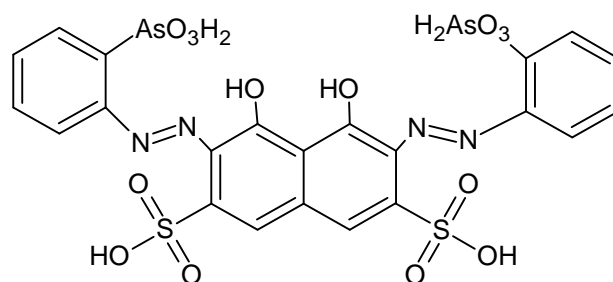


Figure 4 : Structure développée de l'arsenazo III

L'avantage de l'utilisation de l'Arsenazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes [37] et sa possibilité de détecter plusieurs éléments [38]. La détermination spectrophotométrique de l'uranium par l'Arsenazo III est simple et sélective et a été largement étudiée [39-43]. Il est le réactif par excellence pour la détermination de l'uranium par spectrophotométrie. Sa bonne réactivité réside dans la complexation des métaux à des pH spécifiques, d'où son utilisation sélective. Il est soluble dans l'eau et les acides minéraux dilués [38, 48].

La couleur des solutions aqueuses d'Arsenazo III dépend du pH de milieu. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique 4 à 10N et qui est la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

III.1. Réaction de l'arsenazo III

La réaction de l'Arsenazo III avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau 2). Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium, uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum.

Tableau2: Coloration des divers complexes formés avec l'Arzenazo(III)

Elément	Condition de dosage	Couleur du complexe	Eléments interférents
Réactif à blanc	HCl 4 - 10 N	Rosâtre-cramoisie	-
Th	HCl 0,01 - 10 N	Vert	Zr ¹
U (IV)	HCl 0,05 - 10 N	Vert	Th ¹
Zr	HCl 0,2 - 10 N	Vert	Th
UO ₂ ²⁺	pH = 1 - 4	Vert	Zr, terres rares, Ca ²
Sc	pH = 1 - 4	Violet	Th, Zr, U, Ca et Cu
La et les lanthanides	pH = 3 - 4	Vert	Th, Zr, U, Ca et Cu
Bi	pH = 1,5 - 4,5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Pb	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Fe(III)	pH = 1,5 - 3	Lilas-violet	Plusieurs éléments
Cu	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Ba	pH = 4,5 - 5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Ca	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Eu	pH = 2,8	Bleu	Plusieurs éléments

- 1) En présence de l'acide oxalique pour masquer le zirconium.
- 2) En présence de Trilon B et de fluorure de potassium, pour masquer le thorium et d'autres éléments.

III.2. Réactions de complexation de l'ion uranyle avec l'Arzenazo III

Effet du pH sur la complexation

Le spectre UV visible d'une solution du complexe arsenazoIII-uranyle est fortement lié au pH. A pH = 0,5, le spectre d'une solution arsenazoIII-uranyle présente une seule bande à ≈ 603 nm qui est identique au spectre d'arsenazo III seule, ceci indique que la complexation ne se produit pas à ce pH.

Par une augmentation du pH, on observe l'apparition d'une nouvelle bande à ≈ 651 nm. L'intensité de cette bande augmente jusqu'à atteindre son maximum à pH compris entre 2,0 et 2,4. Ceci est expliqué par l'augmentation de la quantité complexée d'uranyle par l'arsenazo III. A des pH $>2,4$, l'intensité de ce pic décroît et conduit à l'apparition d'une large bande à 625 nm, donc pour le dosage de l'ion uranyle, on a travaillé à un pH = 2,07.

III.3. Dosage de l'ion Eu(III)

Le même mode opératoire décrit précédemment a été utilisé pour le dosage de l'Eu(III). L'absorbance maximale du complexe Eu(III)-Arzenazo(III) est enregistrée à $\lambda = 654$ nm (Vogel'sinorganic).

Partie Expérimentale

I. Introduction

Le chapitre entamé est consacré à la description du protocole expérimentale ainsi que la technique d'analyse utilisée.

Mon travail concerne l'étude de la sorption de l'ion uranyle présent en solution aqueuse par une résine fonctionnalisée.

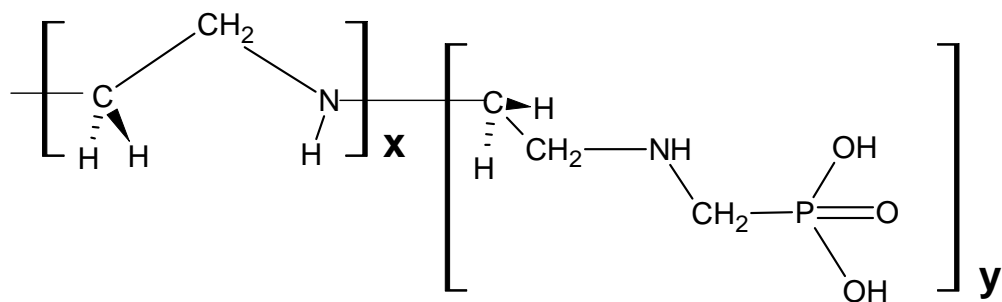
L'extraction liquide-solide est la technique utilisée, lors de cette étude, pour la rétention du métal. Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leur effet sur la capacité de sorption, et qui sont:

- Effet du pH initial de la phase aqueuse,
- Effet de la concentration initiale de l'uranyle,
- Effet du temps d'agitation,
- Effet d'un ajout de sel en phase aqueuse,
- Effet de la granulométrie de l'extractant,
- Effet de la température,
- Comparaison avec le cation europium(III).

II. Produits chimiques utilisés

Les réactifs ainsi que solvants utilisés lors du travail expérimental sont:

- Solution tampon KCl + HCl à $\text{pH} \approx 2,07$ préparée,
- Nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Merck
- Carbonate d'euporium $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_2$, Merck,
- Arsenazo (III), Merck,
- Acide chlorhydrique HCl (36%), Organics,
- Chlorure de sodium, Prolabo,
- Chlorure de potassium, Prolabo.
- Résine phosphonique (Acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique) synthétisée au laboratoire, de structure:



III. Appareils et verreries utilisés

- pH mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée,
- Micropipette (Accumax),
- Balance analytique (KERN ABS),
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (Specord 210 plus),
- Plaque agitatrice avec régulateur de température (Yellow Line),
- Agitateur magnétique multiposte (Kika-Werke),
- Banc vibrant (Haier),
- Vortex (IKA-Genius 3),
- Tamis (ORTO-ALRESA),
- Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer,.....) et de mesure (fiolle jaugée, pipette,.....).

IV. Préparation des produits

IV.1. Préparation de la solution d'arzenazo(III) à 10^{-2}mol.L^{-1}

Dans une fiolle jaugée de 10 mL, introduire une masse d'arzenazo(III) = 0,0788g. Dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

IV.2. Préparation d'une solution tampon à $\text{pH}\approx 2,07$

a. Préparation d'une solution HCl à 0,05 M

Dans une fiolle jaugée de 200 mL, introduire un volume de 0,864 mL d'HCl concentré. Ajouter une petite quantité d'eau distillée. Dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge.

b. Préparation d'une solution KCl à 0,09 M

Dans une fiolle jaugée de 200 mL, introduire 1,3482g de KCl. Dissoudre dans une petite quantité d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

Mélanger les deux solutions pour avoir une solution tampon de $\text{pH} = 2,07$ (Vogel's inorganic)

IV.3. Préparation d'une solution d'uranyle à 10^{-2} mol.L⁻¹

Dans une fiole jaugée de 100mL, introduire 0,4700 g de nitrate d'uranyle hexahydraté (470,03 g.mol⁻¹). Ajouter un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

IV.4. Préparation d'une solution d'euporium $6,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹

Dans une fiole jaugée de 50 mL, introduire 0,1565 g de carbonate d'euporium (Eu₂(CO₃)₃, 483,92 g.mol⁻¹) et solubiliser le solide dans un minimum d'acide nitrique. Compléter avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

V. Procédés d'extraction

L'extraction liquide-solide de l'uranyle est réalisée dans des erlenmeyers de 10 mL (in batch). Un volume bien déterminé de la solution contenant l'élément à extraire (5mL) est mis en contact avec une quantité, pesée sur balance analytique, de l'acide phosphonique (PEIMPA) durant un temps suffisant afin qu'il y est un maximum d'extraction sous des conditions fixées d'ion commun, pH_i.... Une fois l'équilibre atteint, les deux phases, solide et liquide, sont séparées par filtration sur papier filtre. Le filtrat est analysé par spectrophotométrie UV-Visible.

V.1. Dosage de la solution aqueuse d'uranyle

Le dosage de l'ion uranyle, avant et après extraction, est effectué par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe métal-arzenazo(III) (651 nm). Pour cela, mettre dans des tubes à essais 2 mL de la solution tampon préparée, 100 μL de la solution d'uranyle à différentes concentrations et 100 μL de la solution d'arzenazo(III). Pour la référence, introduire dans un tube à essais les mêmes solutions d'arzenazo(III) et tampon mais en remplaçant la solution d'uranyle par de l'eau distillée.

V.2. Dosage de la solution aqueuse d'euporium(III)

Le dosage du cation Eu(III) est réalisé de la même manière qu'avec l'uranyle mais à une longueur d'onde (λ_{\max}) égale à 654 nm.

VI. Etude paramétrique

Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction de l'uranyle par la résine phosphonique, différents paramètres ont été étudiés:

VI.1. Effet du pH

Dans des tubes à essais, introduire 5 mL de la solution d'uranyle de concentration $0,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ et ajuster le pH par ajout d'une solution d'acide acétique (CH_3COOH) ou d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH), compléter à un volume constant (6 mL) avec l'eau distillée si nécessaire (cet ajout permet d'avoir des solutions d'uranyle à des pH différents mais en gardant constante la concentration en UO_2^{2+}). Prendre des erlenmeyers dans lesquels on introduit une masse de la résine fonctionnalisée = 0,030g et y ajouter 5 mL de solutions uranyle dont le pH a été ajusté. Les deux phases sont mises sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 4 heures. Après, les deux phases sont séparées par filtration sur papier filtre et des prélèvements ont été faits pour l'analyse avec UV-Visible.

VI.2. Effet de la concentration en uranyle

Des solutions d'uranyle à différentes concentrations ont été introduites dans des erlenmeyers de 10 mL auxquelles a été ajoutée une masse de la résine fonctionnalisée = 0,030g et mises sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 4 heures. Après que le temps soit écoulé, séparer les deux phases par filtration sur papier filtre. Des prélèvements de 100 μL de la phase aqueuse sont effectués pour analyse sur UV-Visible.

VI.3. Effet du temps d'agitation

L'étude cinétique correspond à la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre ou le maximum d'extraction. L'étude est faite pour deux concentrations différentes d'uranyle ($0,5 \cdot 10^{-3}$ et $0,2 \cdot 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$). Pour cela, prendre des erlenmeyers dans lesquels on introduit la même quantité de résine fonctionnalisée (0,030g) et ajouter 4 mL d'une solution d'uranyle. Mettre les erlenmeyers sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes pendant une durée de temps déterminée et différente (allant de 5 à 180 minutes) pour chaque mélange. Une fois les deux phases séparées, la phase aqueuse est analysée par UV-Visible.

VI.4. Effet de la force ionique de la phase aqueuse

Pour chaque erlenmeyer contenant une solution d'uranyle de concentration de $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de même volume (4 mL) et de même quantité de résine fonctionnalisée (0,030g), ajouter des quantités différentes de sel (NaCl). Chaque mélange est soumis à une agitation sur agitateur magnétique multipostes pendant trois (03) heures. Une fois l'équilibre atteint, les deux phases sont séparées par filtration sur papier filtre et un prélèvement de la phase aqueuse est analysé par UV-Visible.

VI.5. Effet de la granulométrie

La synthèse de la résine phosphonique donne un solide marron, après broyage et tamisage sur différents tamis, cinq échantillons de différentes tailles de grains (d, mm.mm) sont obtenus (tableau 3). Ces échantillons d'extractant sont introduits dans des erlenmeyers contenant 4 mL de la solution d'uranyle à une concentration de $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les mélanges sont mis sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 3 heures. Une fois l'équilibre atteint, les phases sont séparées par filtration sur papier filtre et un prélèvement de 100 μl de la phase aqueuse est analysé par UV-Visible.

Tableau 3: Granulométrie de l'extractant

Echantillon	1	2	3	4	5
d, (mm.mm)	$0,63 \leq d \leq 1,0$	$0,4 \leq d \leq 0,63$	$0,25 \leq d \leq 0,4$	$0,20 \leq d \leq 0,25$	$d \leq 0,20$

VI.6. Effet de la température

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire est suivi. On met en contact intime une quantité de résine fonctionnalisée (0,020g) et 4 mL de la solution d'uranyle de concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et sous les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures en utilisant une plaque agitatrice chauffante avec régulateur de température. Les températures prises sont 20, 27, 35 et 45°C. Le mélange est mis sous agitation pendant trois (03) heures. Après la séparation des deux phases par filtration, une analyse de la phase aqueuse est effectuée sur UV-Visible.

VI.7. Comparaison avec l'euporium(III)

Afin d'effectuer cette étude, plusieurs solutions d'euporium(III) ont été préparées à différentes concentrations. Le procédé expérimental suivi est le même utilisé pour les autres paramètres; mettre dans des erlenmeyers les solutions d'euporium(III) de différentes

concentrations aux mêmes proportions, y ajouter la même quantité de la résine fonctionnalisée et soumettre à une agitation sur agitateur magnétique multipostes pendant trois (03) heures. Ensuite les deux phases sont séparées par filtration et la quantité d'Eu(III) en phase aqueuse est analysée par UV-Visible.

La comparaison se fait entre l'extraction de l'uranyle et celle de l'euporium. Le meilleur rendement d'extraction nous indiquera avec quel métal la résine est plus efficace.

Résultats et discussion

I. Introduction

Notre travail porte sur l'extraction de l'ion uranyle à partir d'une solution aqueuse du sel $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. L'extraction est faite par un extractant solide et insoluble dans l'eau, l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique (PEIMPA). Pour doser l'ion uranyl on a choisi la technique spectrophotométrique dans l'UV/visible.

II- Description de l'extractant

L'extractant est un polymère obtenu par la réaction de Moedritzer et Irani entre un polymère amine (Lupasol P), l'acide phosphoreux et le formaldéhyde dans une solution d'acide chlorhydrique (1:1). L'extractant (PEIMPA) a la structure donnée dans la figure 5 [9].

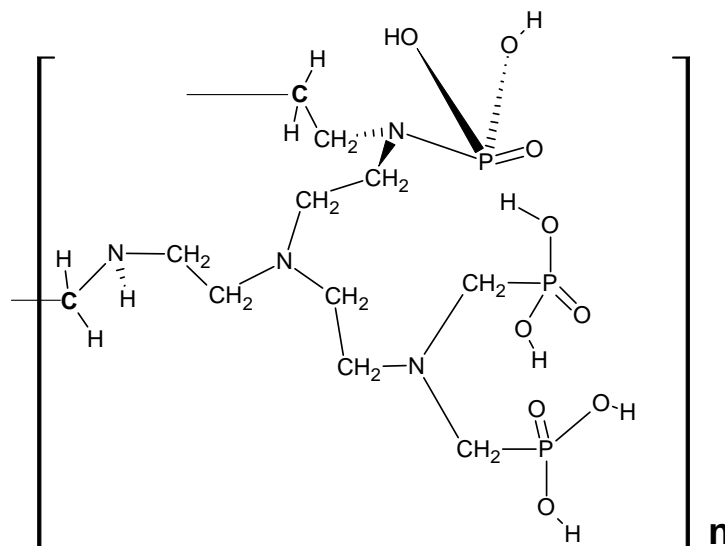


Figure 5 : Structure de l'extractant (PEIMPA)

III- Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, l'Arzenazo III, de couleur violette, réagit avec l'ion uranyl rapidement pour former un complexe de couleur bleue, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 652$ nm). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions d'uranyl à des concentrations connues avec précisions ($5,0 \cdot 10^{-5}$, $1,0 \cdot 10^{-4}$ et $5,00 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹) et sous les conditions opératoires suivantes:

- Volume de la solution d'uranyl à analyser = 100 μL ,

- Volume de la solution d'Arzenazo III à ajouter = 100 μL , de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- Volume de la solution tampon à ajouter = 2 mL de pH = 2,07,
- $\lambda_{\text{max}} = 652 \text{ nm}$.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4 et représentés sur la figure 6:

Tableau 4: Evolution de l'absorbance des solutions d'uranyl en fonction de leurs concentrations initiales à $\lambda_{\text{max}} = 652 \text{ nm}$

$[\text{UO}_2^{2+}]$, mol.L^{-1}	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$
Absorbance à λ_{max} , %	0,1262	0,1541	0,4575

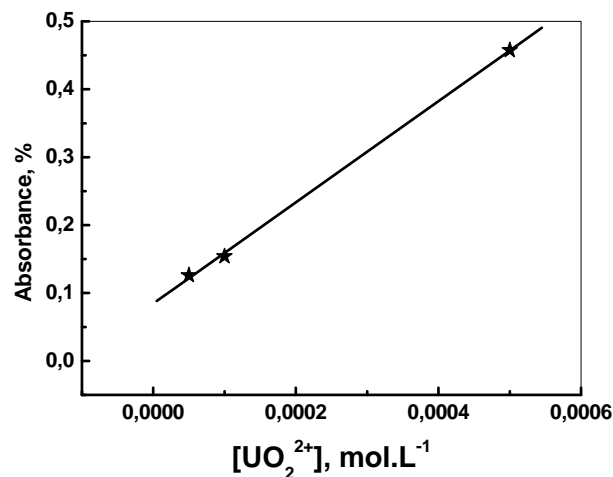


Figure 6: Evolution de l'absorbance des solutions d'uranyl en fonction de leurs concentrations initiales à $\lambda_{\text{max}} = 652 \text{ nm}$

La courbe ci-dessus (fig.6) est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer – Lambert (Eq. 24) est vérifiée.

$$\text{Absorbance} = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon L C \quad (24)$$

La droite de la figure 6 a pour équation la relation suivante:

$$\text{Abs} = 0,08457 + 744,76712[\text{UO}_2^{2+}] \quad (25)$$

avec R (coefficient de corrélation)= 0,99967

d'où l'expression qui donne, directement, la concentration en uranyl pour n'importe quelle absorbance située dans l'intervalle [0,08457 - 0,4575].

$$[\text{UO}_2^{2+}] = \frac{\text{Abs} - 0,08457}{744,76712}, \text{ mol. L}^{-1} \quad (26)$$

IV. Extraction de l'ion uranyle par la résine polyéthylèneimine fonctionnalisée par une fonction phosphonique

L'extraction de l'ion uranyle (UO_2^{2+}) à partir d'une solution de nitrate d'uranyle est réalisée dans des erlenmeyers, sous agitation magnétique de 0,030 g de résine fonctionnalisée (m) et de 4mL de solution de UO_2^{2+} (V) sous différentes conditions de temps d'agitation, pH, concentration de l'uranyle en phase aqueuse, présence d'un sel et température.

IV.1. Etude paramétrique

Afin d'optimiser les conditions d'extraction de l'ion uranyle (UO_2^{2+}) par la résine fonctionnalisée, l'acide PolyEthylèneImineMéthylènePhosphonique (PEIMPA), les effets de plusieurs facteurs physico-chimiques sont étudiés.

IV.1.1. Détermination du temps d'équilibre

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction [45]. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 5 jusqu'à 180 minutes (mn) et pour deux concentrations différentes d'uranyle ($0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5 et représentés sur les figures 7 et 8:

Tableau 5: Résultats de l'effet du temps d'agitation sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption de l'uranyle

	temps, mn	5	10	20	40	90	180
$[\text{UO}_2^{2+}] =$	Rdt, %	65,56	67,26	70,91	76,1	83,91	83,88
$0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	q, mg.g ⁻¹	4,55	4,86	5,14	5,5	5,85	5,75
$[\text{UO}_2^{2+}] =$	Rdt, %	67,87	71,90	84,05	88,28	90,37	90,4
$0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	q, mg.g ⁻¹	12,10	12,65	15,03	15,28	18,12	17,48

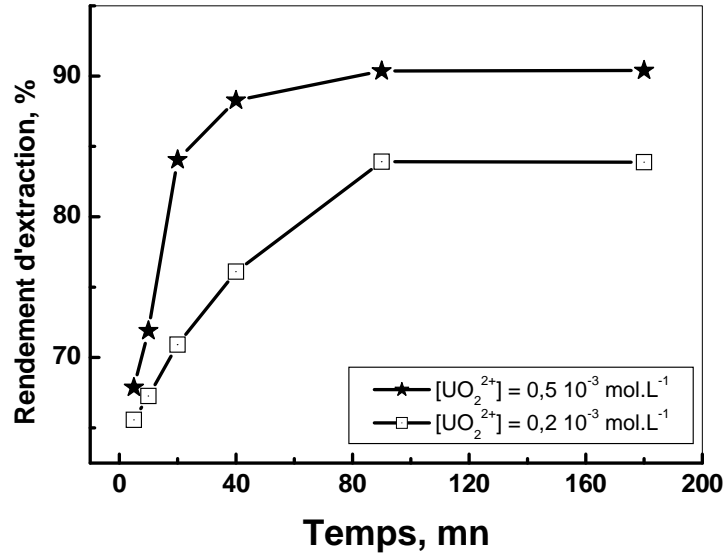


Fig.7: Evolution du rendement d'extraction de l'uranyle par la résine fonctionnalisée en fonction du temps d'agitation; V = 4 ml, m = 0.030 g, pH_i = 3,79

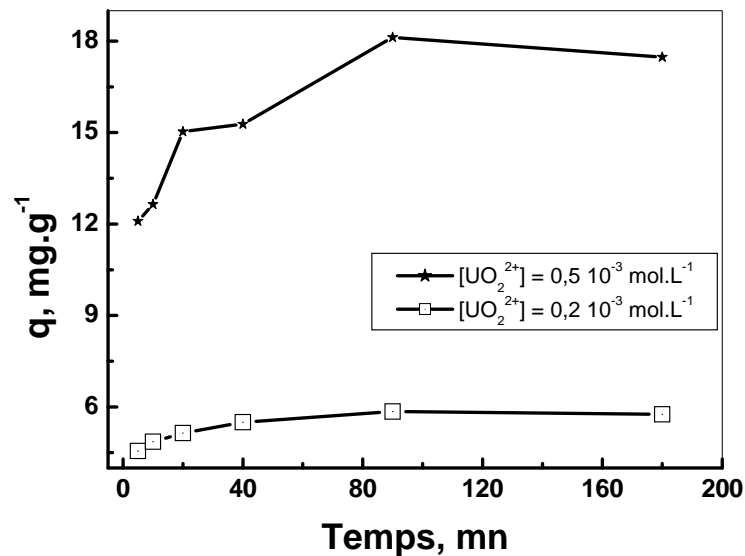


Fig.8: Effet du temps d'agitation sur la capacité de rétention de l'uranyle par la résine fonctionnalisée; V = 4 ml, m = 0.030 g, pH_i = 3,79

La courbe de la cinétique d'extraction de l'uranyle à 0,5 10⁻³ mol.L⁻¹ (figure 7) peut être divisée en trois paliers. La vitesse de sorption est rapide durant le premier (entre t = 0 et 20 mn), ceci est expliqué par la disponibilité de:

- Un grand nombre de sites actifs pour la rétention des ions UO₂²⁺ libre dans la solution,

- Une phase aqueuse plus riche en ion uranyle.

Au cours du deuxième palier, dans l'intervalle de temps] 20 - 90mn [, la vitesse d'extraction diminue très lentement. Dans ce stage, les sites actifs sont moins disponibles et il y a moins d'ions uranyle. A $t \geq 90$ min, notre résine est saturée dans nos conditions opératoires et la vitesse de sorption n'évolue plus. Ceci est expliqué par l'égalité entre le nombre de moles d'uranyle qui passe de la phase aqueuse vers la phase solide (extraction) avec celui qui fait le chemin inverse (dissolution).

La courbe de la cinétique d'extraction de l'uranyle à $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (figure 4) peut être divisée en seulement deux paliers. La vitesse de sorption est relativement rapide durant le premier (entre $t = 0$ et 90 mn). Cette rapidité par rapport au deuxième palier est expliquée par la disponibilité de:

- Un grand nombre de sites actifs pour la rétention de l' UO_2^{2+} libre dans la solution,
- Une phase aqueuse riche en ion uranyle mais moins qu'avec la première concentration, d'où une vitesse moindre.

Le deuxième palier de $t \geq 90$, un équilibre s'établit entre l'uranyle qui passe dans la phase aqueuse et l'uranyle qui se libère de la phase solide pour revenir dans la phase aqueuse.

La figure 4 montre que le temps de demi-extraction (< 5 mn) et le temps d'équilibre ne dépendent pas de la concentration de la phase aqueuse en uranyle. La figure 5 montre aussi que la capacité de sorption est dépendante de la concentration en UO_2^{2+} .

IV.1.2. Effet du pH

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'extraction de l'uranyle, est réalisée en variant le pH de la phase aqueuse entre 0,72 et 6,08 et en gardant tous les autres paramètres constants.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 6 et représentés sur les figures 9 et 10:

Tableau 6: Variation du pH de la phase aqueuse avant et après extraction

pH initial	0,72	1,40	1,71	2,11	3,79	6,08
pH final	0,70	1,41	1,5	1,86	1,89	2,64
Rdt, %	79,76	91,82	91,84	92,30	90,37	88,93
q, mg.g^{-1}	18,1	20,9	20,8	20,6	20,5	19,7

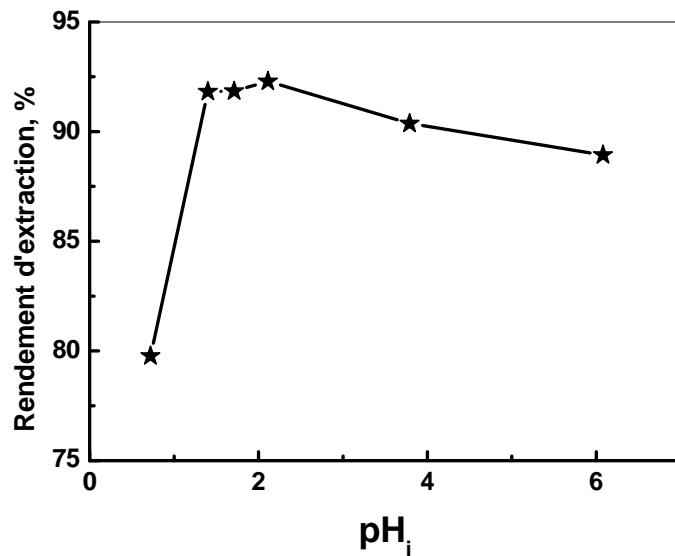


Figure 9: Variation du rendement d'extraction en fonction du pH initial
 $m = 0,030 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $[\text{UO}_2^{2+}] = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

La figure 9 montre que le rendement de l'extraction de l'ion UO_2^{2+} par la résine fonctionnalisée augmente rapidement dans l'intervalle de pH initial $[0,72 - 1,40]$, puis il devient presque constant à un maximum égal à 92,30% à un pH compris entre 1,40 et 2,11. A $3,79 \leq \text{pH} \leq 6,08$, le rendement d'extraction diminue de 90,37 à 88,93%.

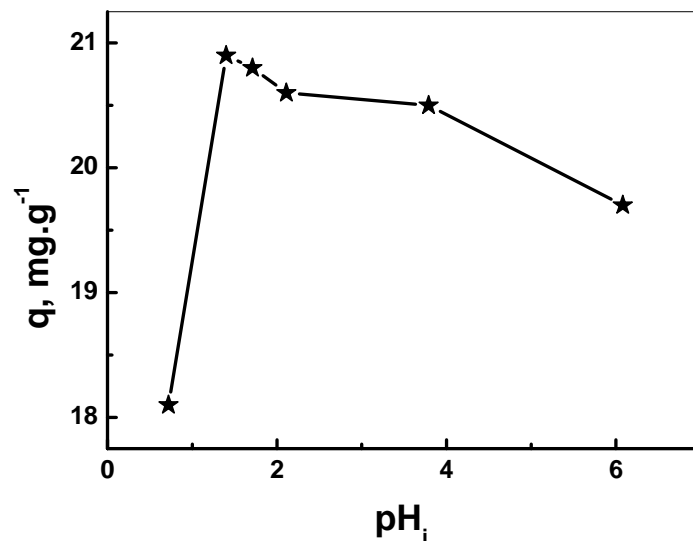


Figure 10: Variation de la capacité de sorption de l'uranyle par la résine fonctionnalisée en fonction du pH_i; $m = 0,030 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $[\text{UO}_2^{2+}] = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

De la figure 10, on remarque que la capacité de sorption de l'ion uranyle par la résine fonctionnalisée augmente dans l'intervalle de pH initial [0,72 - 1,40], puis elle ne diminue que faiblement (de 20,9 à 20,5) lorsque le pH augmente de 1,40 à 3,79. A un pH = 6,08 la capacité d'échange n'est que de 19,7 mg.g⁻¹.

Ces résultats montrent que le pH initial de phase aqueuse est un facteur important. Il agit simultanément sur la prédominance des espèces de l'ion uranyle présentes en solution et sur la forme acide ou basique de notre échangeur de cation (résine modifiée).

- ❖ A un pH faible (pH ≤ 1,40), le milieu aqueux est riche en ion H₃O⁺ et les groupements fonctionnels actifs (P=O et P-OH, N, et NH) sont bloqués par protonation et ne peuvent ni former de liaison dative (P=O, -NR₃ et -NH(R)), ni échanger leur proton (O-H) contre le cation UO₂²⁺ de la phase aqueuse. On assiste à une compétition entre les ions à se fixer sur la résine, et vu que la concentration des ions H⁺ est plus élevée, c'est ces derniers qui vont être mieux retenues. Le diagramme de prédominance (figure 11) indique pour cette zone de pH, la présence seule de l'espèce UO₂²⁺ libre. Cette espèce peut être sorbée par échange cationique, mais vu la protonation des sites actifs, ceci est défavorisée, ou par adsorption mais vu que l'adsorption des ions H₃O⁺ est plus facile ceci rendra l'approche des ions UO₂²⁺ impossibles à cause de la répulsion électrostatique.
- ❖ Au pH moins acide (≥1,40), le rendement de sorption augmente car le phénomène est inversé et c'est les ions uranyle qui sont plus abondants d'où le meilleur rendement. Les sites actifs sont moins bloqués par les protons est l'adsorption des ions UO₂²⁺ est plus probable que les ions H₃O⁺.
- ❖ A un pH dans l'intervalle [2,50 – 5,0[, on a l'apparition des nouvelles espèces chargées (UO₂)₂(OH)₂²⁺, (UO₂)(OH)⁺ et (UO₂)₃(OH)₅⁺ avec des abondances maximales 20,5, 5 et 2,5%, respectivement. L'apparition de ces deux espèces n'a qu'une faible influence négative sur l'extraction (figure capacité de sorption en fonction de concentration). La cause peut être attribuée à la nature de la charge des espèces qui reste positive, donc la possibilité d'un échange cationique et/ou d'une adsorption n'est pas à écarter.
- ❖ A un pH ≥ 4,1, on a l'apparition du complexe [(UO₂(OH)₂H₂O)] avec une abondance qui atteint 100% à pH = 5,5. Cette espèce est neutre ce qui rendra l'extraction une simple adsorption. Cette limitation fait diminuer le rendement d'extraction.

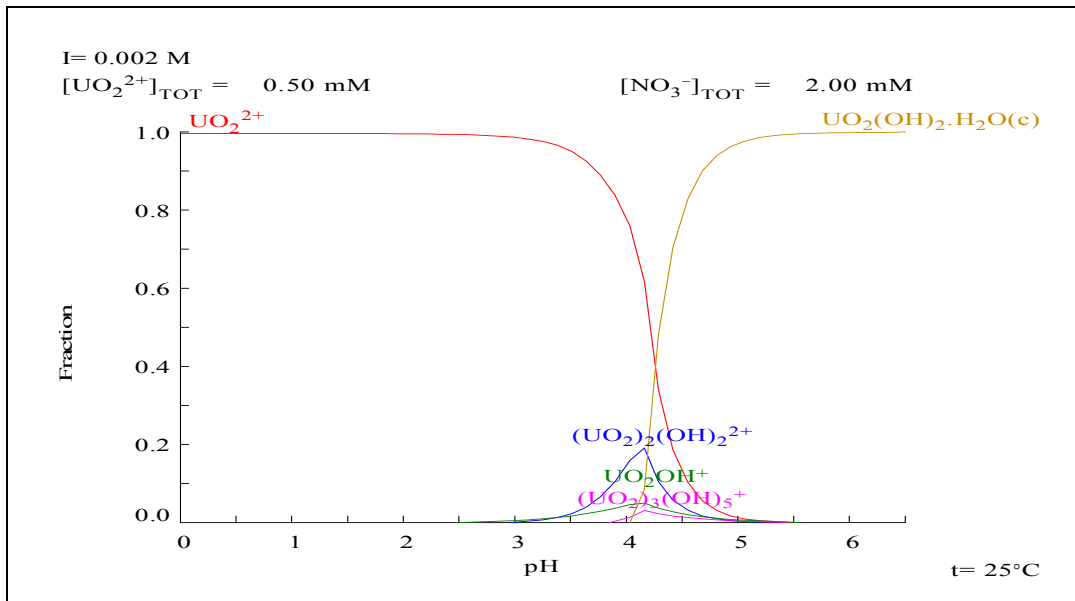


Figure 11: Prédominance des espèces de l'ion uranyle en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu

Ce diagramme de prédominance des espèces de l'ion uranyle est élaboré à l'aide du logiciel MEDUSA (**M**ake**E**quilibrium**D**iagrams**U**sing**S**ophisticated**A**lgorithms), qui est une interface windows aux programmes INPUT-SED-PREDOM de MS-DOS et qui exécutent les calculs requis pour créer des diagrammes d'équilibre chimique. La base de données utilisée par le logiciel MEDUSA (HYDRA) a été développée par InorganicChemistry, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden (www.kemi.kth.se).

IV.1.3. Mode de sorption

La mesure du pH de la phase aqueuse avant et après extraction de l'uranyle par le PEIMPA, montre que l'acidité de la phase aqueuse augmente (pH diminue) avec l'avancement de l'extraction (tableau 7). Ce constat apporte une preuve supplémentaire que l'extraction se fait, en plus de l'adsorption, par échange cationique entre le PEIMPA et la phase aqueuse, le PEIMPA libère ses protons acides dans la phase aqueuse (augmentation de l'acidité de la phase aqueuse, tableau 7) et complexe le cation uranyle dans la phase solide.

Tableau 7: Variation du pH de la phase aqueuse lors des extractions à des pH initiaux différents

pH initial	0,72	1,40	1,71	2,11	3,79	6,08
pH final	0,70	1,41	1,5	1,86	1,89	2,64

IV.1.4. Effet de la granulométrie

La synthèse de l'extractant PEIMPA donne un solide marron compact et insoluble dans l'eau. Le broyage et le tamisage de l'extractant sur des tamis de porosités différentes, a donné l'extractant avec différentes granulométries (d , mm.mm). L'étude de l'influence de ce facteur sur l'extraction est réalisée en considérant trois granulométries différentes: $d \leq 0,20$, $0,25 \leq d \leq 0,40$ et $0,63 \leq d \leq 1,0$.

L'étude a donné les résultats présentés dans le tableau 8 et représentés par la figure 12.

Tableau 8: Effet de la taille des grains de l'extractant sur le rendement d'extraction de l'uranyle

Granulométrie, d (mm.mm)	$d \leq 0,20$	$0,25 \leq d \leq 0,40$	$0,63 \leq d \leq 1,0$
m extractant	0,0303	0,0312	0,0299
Rdt, %	93,68	92,39	82,34
q, mg.g^{-1}	16,70	16,00	14,87

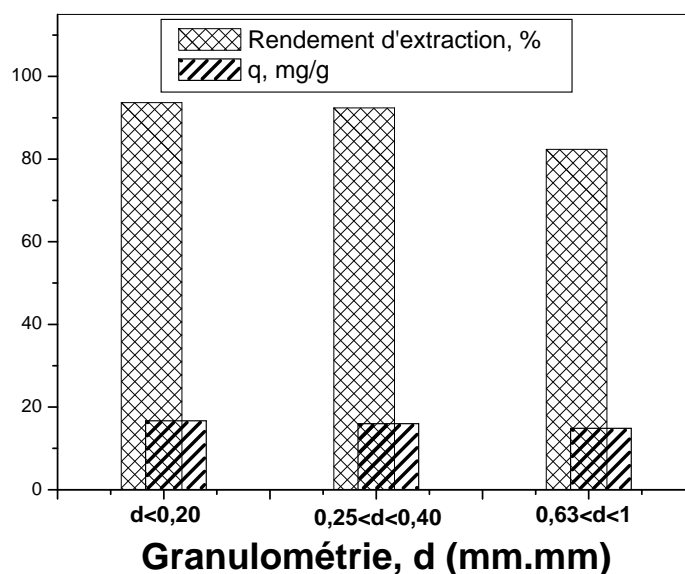


Figure 12: Effet de la granulométrie de la résine sur l'extraction de l'ion uranyle, $[\text{UO}_2^{2+}] = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0.030 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $t = 3 \text{ h}$

Des deux courbes précédentes, on remarque que plus la taille des grains de l'extractant augmente, plus le rendement et la capacité de sorption diminuent. Ces deux grandeurs décroissent de 93,7% et de $16,70 \text{ mg.g}^{-1}$ à 82,3% et à $14,9 \text{ mg.g}^{-1}$ lorsque la taille des grains de l'extractant augmente de 0,20 mm.mm à 1,0 mm.mm. Ce comportement ne peut être attribué qu'à:

- la variation de la surface utile présentée par l'extractant dans les trois cas. Plus la taille des grains est importante et moins est la surface superficielle mise en contact avec la phase aqueuse, car la quantité d'extractant est gardée constante,
- l'efficacité de l'agitation sur banc vibrant, plus les grains de l'extractant sont grands et plus leur agitation est moins optimale.

IV.1.5. Effet de la concentration de l'uranyle

L'effet de la concentration initiale en uranyle sur le rendement d'extraction est étudié en variant les concentrations entre $0,3 \cdot 10^{-3}$ et $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (tableau 9).

La capacité de sorption (q) de l'ion UO_2^{2+} par la résine modifiée est déterminée par la relation suivante:

$$q \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = (C_0 - C_e) \cdot V \cdot \frac{M}{m} \quad (27)$$

où :

C_0 et C_e sont respectivement les concentrations des ions uranyle UO_2^{2+} dans la phase aqueuse à l'état initial et à l'équilibre en mol.L^{-1} ,

V est le volume de la solution d'uranyle traitée (5 ml),

M est la masse molaire de $(\text{UO}_2^{2+}, 270,03 \text{ g.mol}^{-1})$,

m est la masse de la résine modifiée (0,0300 g).

Les résultats obtenus (rendement d'extraction et la capacité de sorption) sont résumés dans le tableau 9 et par la figure 13.

Tableau 9: Effet de la variation de la concentration de l'uranyle en phase aqueuse sur l'efficacité de l'extraction

$[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{ini}}, \text{mol.L}^{-1}$	0,0003	0,0005	0,0007	0,001	0,005	0,01	0,015
Masse de PEIMPA	0.0299	0.0300	0.0300	0.0298	0.0298	0.0298	0.0300
$q, \text{mg.g}^{-1}$	9,6	18,0	23,0	32,6	207,0	284,0	284,3

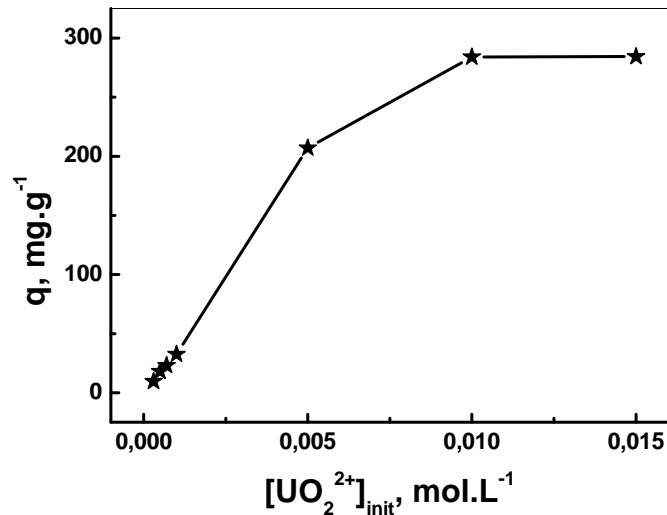


Figure 13: Effet de la concentration de l'uranyle sur la capacité de rétention par la résine fonctionnalisée, $m=0,030$ g, $V = 5$ mL, $pH_i = 3,79$

La figure 13 montre que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en uranyle. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de moles des ions uranyle ce qui pousse l'équilibre d'extraction vers la formation de plus de complexes d'uranyle dans la phase solide (principe de Le Chatelier). La capacité maximale de sorption est égale à 284 mg.g^{-1} atteinte à une concentration égale à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ sous les conditions opératoires suivantes: pH initial = $3,79$, temps d'agitation = 180 min, $m = 0.030$ g et $V = 5$ mL

IV.1.6. Effet de la température

Effet de la variation de la température sur le rendement d'extraction

L'effet de la température sur l'extraction de l'ion uranyle est étudiés aux températures 20 , 27 , 35 et 45 °C, les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 10 et représentés par la figure 14.

Tableau 10: Evolution du rendement d'extraction de l'uranyle en fonction de la température

T, °C	20	27	35	45
$1/T, K^{-1}$	0,00341	0,00333	0,00325	0,00314
Rdt, %	98,4	96,87	95,84	95,27
m ext, g	0,0204	0,0203	0,0201	0,0202
$q, mg.g^{-1}$	264	266	268	265
$C_e, mol.L^{-1}$	$8,51 \cdot 10^{-6}$	$1,61 \cdot 10^{-5}$	$2,13 \cdot 10^{-5}$	$2,42 \cdot 10^{-5}$

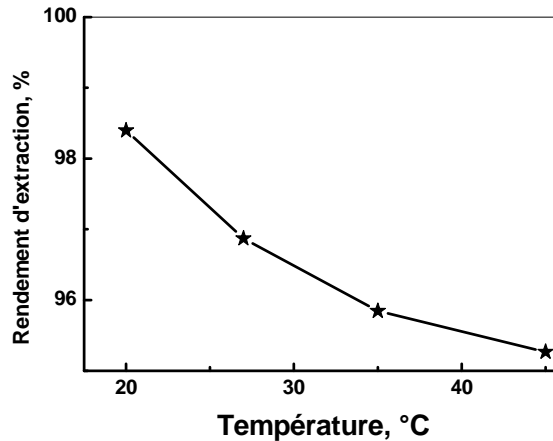


Figure 14: Effet de la température sur le rendement d'extraction de l'ion uranyle, $m = 0,020$ g, $V = 4$ ml, $[UO_2^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $pH_i = 3,79$.

La courbe de la figure 14, montre qu'une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [20 °C – 45 °C] fait diminuer le rendement d'extraction. Ce résultat peut être attribué à :

- l'augmentation de l'hydrophobie de la résine avec le chauffage,
- la nature exothermique du processus d'extraction.

IV.2. Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction de l'uranyle par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (28)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (29)$$

De ces deux équations on tire l'expression suivante:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (30)$$

Où R: constante des gaz parfaits ($R = 8,314$ J.mol⁻¹ K⁻¹), K_d et le coefficient de distribution de UO_2^{2+} entre les deux phases, aqueuse et solide.

Le K_d , le coefficient de partage de l'ion uranyle, à l'équilibre, entre la phase résine et la phase aqueuse, est défini par la relation (31):

$$K_d = \frac{\overline{U(VI)}}{U(VI)_{aq}} \quad (31)$$

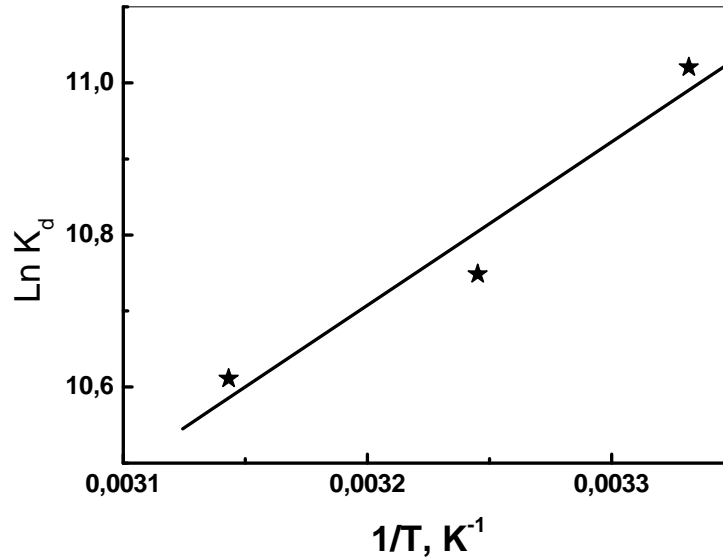


Figure 15: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction de l'uranyle, $m = 0,020$ g, $V = 4$ ml, $[UO_2^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $pH_i = 3,79$

La courbe de la figure 15 est une droite

$$\ln K_d = 3,83487 + 2147,70177 \frac{1}{T} \quad (32)$$

de coefficient de corrélation, $R = 0,972$

La comparaison entre l'équation (30) et la relation donnant la droite de la figure 15 (éq. 32), donne:

$$3,83487 = \Delta S/R \Rightarrow \Delta S = 3,83487 \times 8,314 = 31,88 \text{ J.mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

et

$$2147,70177 = -\Delta H/R \Rightarrow \Delta H = -2147,70177 \times 8,314 = -17,86 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La valeur positive de ΔS indique l'augmentation du désordre entre la phase solide (sorbant) et la solution aqueuse pendant l'extraction par la formation de nouvelles espèces sur la résine et l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse.

La valeur négative de ΔH montre le caractère exothermique de l'extraction.

Tableau 11: paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion uranyle par la résine modifiée

Paramètres thermodynamiques	ΔH , (kJ.mol ⁻¹)	ΔS , (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG , (kJ.mol ⁻¹)		
			300	308	318
Température (K)	-	-	300	308	318
Valeurs	- 17,86	+ 31,88	- 27,42	- 27,70	- 28

Si on suppose que le ΔH et le ΔS soient constants dans l'intervalle de température [300 – 318 K], on note que les valeurs de ΔG de la sorption de l'ion uranyle par la résine fonctionnalisée sont négatives (tableau 11), ce qui indique que le processus d'extraction est spontané [46].

IV.3. Isotherme d'adsorption

IV.3.1. Isotherme de Langmuir

L'application de l'équation (33) à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en uranyle sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans le tableau 12 et la figure 16.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + C_e \frac{1}{q_m} \quad (33)$$

Tableau 12 : Effet de la concentration à l'équilibre sur la capacité de sorption à l'équilibre

C_e , mol.mL ⁻¹	$8,80 \cdot 10^{-8}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$	$1,89 \cdot 10^{-7}$	$2,79 \cdot 10^{-7}$	$4,21 \cdot 10^{-7}$	$3,72 \cdot 10^{-6}$
C_e/q_e , g.mL ⁻¹	$8,46 \cdot 10^{-3}$	$7,53 \cdot 10^{-3}$	$8,22 \cdot 10^{-3}$	$8,26 \cdot 10^{-3}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$	$9,48 \cdot 10^{-3}$

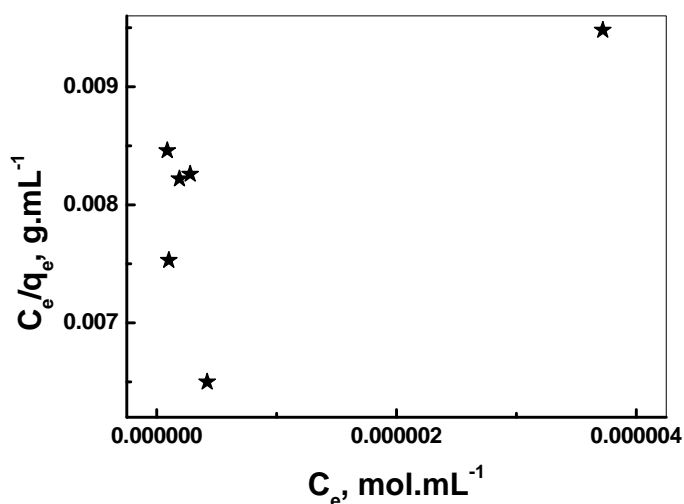


Figure 16: Isotherme de Langmuir pour l'extraction de l'uranyle

La figure précédente montre que la courbe C_e/q_e en fonction de C_e n'est pas une droite ce qui montre que l'adsorption des ions uranyle sur la résine est plus complexe que le modèle proposé par Langmuir.

IV.3.2. Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich (équation 34) est appliquée pour l'adsorption de l'ion uranyle sur notre résine fonctionnalisée. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans le tableau 13 et la figure 17.

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + n\text{Ln}C_e \quad (34)$$

Tableau 13 : Variation de $\text{Ln}q_e$ en fonction de $\text{Ln}C_e$

$\text{Ln } C_e$	-9,338	-9,200	-8,574	-8,184	-7,773	-5,594
$\text{Ln } q_e$	1,033	1,286	1,826	2,210	2,862	4,663

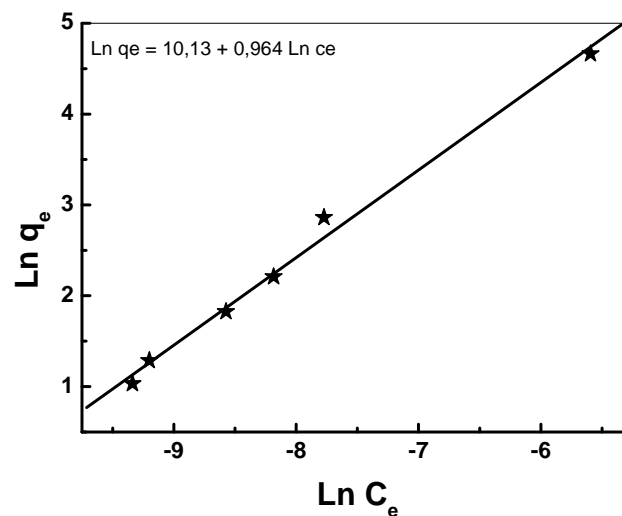


Figure 17: Isotherme de Freundlich pour l'extraction de l'uranyle
 $V = 5 \text{ ml}$, $m = 0.030 \text{ g}$,

L'isotherme d'adsorption de Freundlich représente la relation entre la quantité de l'uranyle adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (q , mg.g^{-1}) et sa concentration en phase aqueuse à l'équilibre (C_e , mol.L^{-1}), K_F et n sont des constantes indicatives de la capacité et l'intensité de sorption, respectivement.

La courbe de $\ln q_e$ en fonction de $\ln c_e$ pour des concentrations initiales en uranyle différentes est une droite, indiquant l'applicabilité de ce modèle classique d'isotherme d'adsorption à ce système résine fonctionnalisée-uranyle. La constante indicative de la capacité de sorption théorique (K_F) est trouvée égale à 25084,36, alors que la constante indicative de l'intensité de sorption (n) vaut 0,964. La valeur élevée de K_F indique la grande affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat [47]. Plus K_F augmente plus la capacité de sorption est importante.

IV.4. Modèle cinétique

IV.4.1. Modèle du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre a pour équation mathématique la relation linéaire (35) suivante:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (35)$$

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps inférieur au temps d'équilibre et le temps d'agitation de l'extractant avec l'analyte.

Les deux courbes de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation, à deux concentrations initiales en uranyle, sont représentées dans la figure 18.

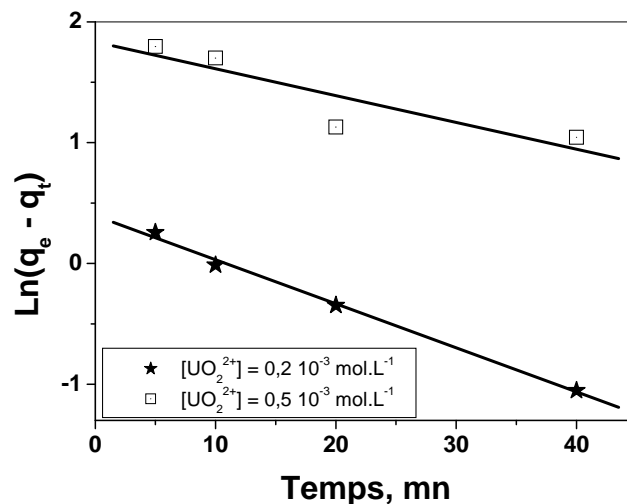


Figure 18: Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de l'uranyle par la résine fonctionnalisée, $V = 5 \text{ ml}$, $m = 0.030 \text{ g}$,

De cette figure, et en assimilant les courbes à des droites, on tire les constantes k (constante de la vitesse du processus d'extraction), q_e (capacité de rétention théorique) et R (coefficient de corrélation) représentées dans le tableau 14.

Tableau 14: les paramètres de l'équation de pseudo premier ordre

Paramètres	[UO ₂ ²⁺] 10 ⁺³ mol.L ⁻¹	
	0,2	0,5
K ₁ (min ⁻¹)	0,03647	0,0222
coefficients de corrélation (R)	0,99785	0,8919
q _e (théorique), (mg.g ⁻¹)	1,4850	6,2566
q _e (expérimentale), (mg.g ⁻¹)	5,85	18,12

Les coefficients de corrélation calculés de la courbe du pseudo premier ordre (fig.18) sont faibles surtout pour la concentration 0,5 10⁻³ mol.L⁻¹. En plus, les valeurs de la capacité de sorption attendues dans ce modèle ne coïncident pas avec les valeurs trouvées expérimentalement.

IV.4.2. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre a pour équation mathématique la relation linéaire 36 suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e^2 k_2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (36)$$

Le modèle cinétique du pseudo second ordre représente la relation qui lie le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps, inférieur au temps d'équilibre, et le temps de contact entre l'extractant et l'analyte.

Les deux courbes de t/q_t en fonction de t à deux concentrations initiales différentes en uranyle sont représentées dans la figure 19.

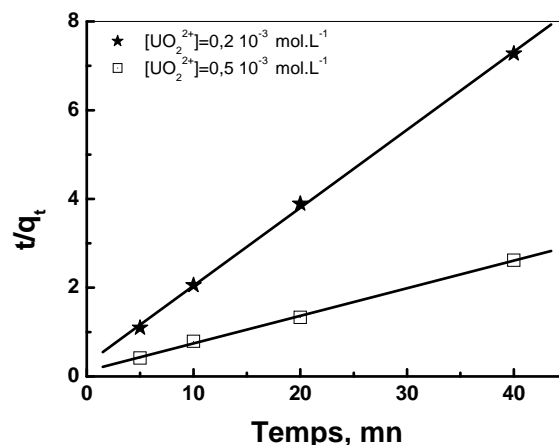


Figure 19: courbe de pseudo second ordre pour l'extraction de l'uranyle par la résine, $V = 5$ ml, $m = 0,030$ g, $pH_i = 3,79$

De cette figure, on remarque que les deux courbes sont presque des droites. Les coefficients de corrélation obtenus (tableau 15) sont élevés, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion uranyle par la résine fonctionnalisée. Aussi, les capacités de sorption des ions UO_2^{2+} (q_e) déduites de ce modèle sont très proches à celles trouvées expérimentalement (tableau 15). Un comportement similaire a été trouvé lors de l'application de la même résine dans la sorption de l'ion cuivre [48].

Tableau 15: Paramètres de l'équation du pseudo seconde ordre

Paramètres	$[UO_2^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol.L}^{-1}$	
	0,2	0,5
K_2 ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,1088	0,0316
coefficients de régressions (R)	0,99968	0,9993
q_e (théorique), (mg.g^{-1})	5,688	16,082
q_e (expérimentale), (mg.g^{-1})	5,85	18,12

IV.5. Modèles de diffusion

Le processus de diffusion des ions UO_2^{2+} dans la résine fonctionnalisée peut se faire en trois étapes distinctes [49] :

- 1- Transfert du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface externe ou les macropores du sorbant par l'intermédiaire d'une diffusion à travers le film liquide,

2- Transfert de soluté de la surface externe ou des macropores du sorbant vers les micropores ou les régions intérieures du sorbant par l'intermédiaire d'une diffusion à travers la particule,

3- Interactions du soluté avec les sites actifs de l'intérieur de l'adsorbant (réactions chimiques).

1^{ère} situation

➤ Si la diffusion à travers le film liquide contrôle la vitesse d'adsorption, la relation 37, suivante est utilisée:

$$-\ln(1 - F) = kt \quad (37)$$

F: est un nombre unidimensionnel, calculé par la relation 38:

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (38)$$

L'application de cette formule, pour deux concentrations initiales différentes de UO_2^{2+} dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la figure 20 :

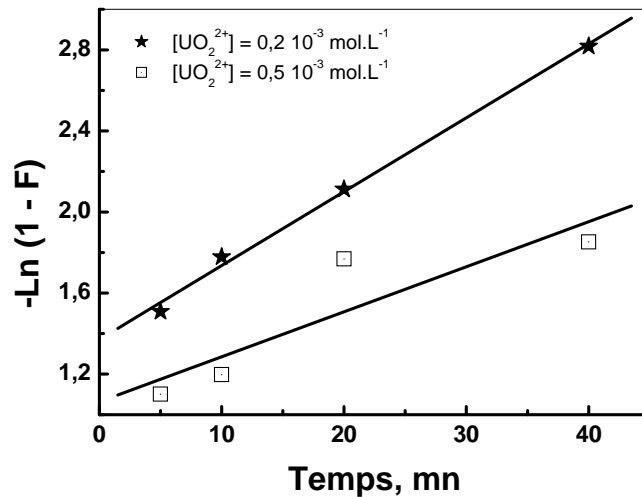


Figure 20: Evolution de $\{-\ln(1 - F)\}$ en fonction du temps, $V = 5 \text{ ml}$, $m = 0.030 \text{ g}$, $pH_i = 3,79$

2^{ème} situation

➤ Si la diffusion des ions uranyle dans la résine fonctionnalisée (à travers les pores de la résine) contrôle la vitesse d'adsorption, la relation (39) est appliquée.

$$-\ln(1 - F^2) = kt \quad (39)$$

L'application de cette formule, pour deux concentrations initiales différentes en ions uranyle dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la figure 21.

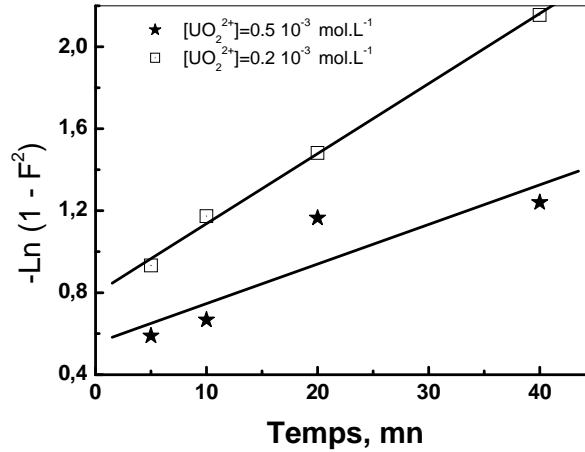


Figure 21: Evolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps, $V = 5 \text{ ml}$, $m = 0.030 \text{ g}$, $\text{pH}_i = 3,79$

Dans les deux relations (37) et (39), K est la constante de vitesse donnée par l'expression 40 suivante:

$$K = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (40)$$

où D_r est le coefficient de diffusion dans la phase résine et r_0 le rayon moyen des billes de la résine ($r_0 \cong 0,5 \text{ mm}$)

3^{ème} situation

➤ Si la réaction chimique entre le soluté et les groupements fonctionnels de la résine contrôle le processus d'adsorption, la relation (41) est utilisée.

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = kt \quad (41)$$

L'application de cette formule, pour deux concentrations initiales différentes en ions uranyle dans la phase aqueuse, donne les résultats représentés dans la figure 22.

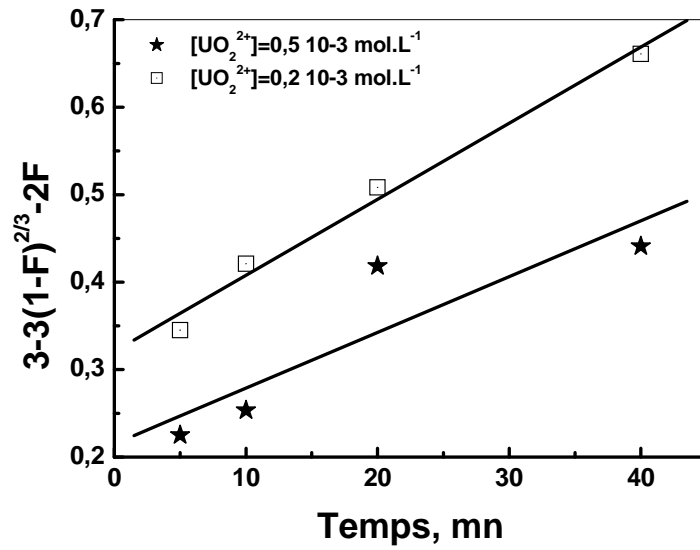


Figure 22: Evolution de $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps, $V = 5 \text{ ml}$, $m = 0.030 \text{ g}$, $\text{pH}_i = 3,79$

Les données (équation de régression et coefficient de corrélation) obtenues pour les trois modèles de diffusion par la comparaison entre les équations 37, 39 et 41 et les courbes expérimentales des figures 20, 21 et 22 sont résumées dans le tableau 16.

Tableau 16: Les caractéristiques des courbes des trois modèles de diffusion

	$[\text{UO}_2^{2+}] = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$[\text{UO}_2^{2+}] = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
Eq. 30	$Y = 1,37058 + 0,03647 t$ $R = 0,99785$	$Y = 1,06353 + 0,0222 t$ $R = 0,8919$
Eq. 32	$Y = 0,79531 + 0,03416 t$ $R = 0,9985$	$Y = 0,55387 + 0,0193 t$ $R = 0,89358$
Eq. 34	$Y = 0,3208 + 0,0087 t$ $R = 0,99284$	$Y = 0,21503 + 0,00638 t$ $R = 0,88966$

Le tableau 17 suivant donne les paramètres importants pour chaque modèle de diffusion.

Tableau 17: Paramètres de diffusion des ions uranyle

$[\text{UO}_2^{2+}] \cdot 10^3 \text{ mol.L}^{-1}$	$-\ln(1-F) = Kt$		$-\ln(1-F^2) = Kt$		$3-3(1-F)^{2/3}-2F = Kt$	
	K (min ⁻¹)	R	K (min ⁻¹)	R	K (min ⁻¹)	R
0,2	0,03647	0,99785	0,03416	0,9985	0,0087	0,99284
0,5	0,0222	0,8919	0,0193	0,89358	0,00638	0,88966

Du tableau 17, on voit que le processus qui dicte la vitesse d'extraction des ions uranyle est la diffusion des espèces UO_2^{2+} à travers les micropores de la résine fonctionnalisée.

L'équation(40) nous permet le calcul de la valeur du coefficient de diffusion (D_r) qui est donné dans le tableau suivant, pour deux concentrations différentes d'uranyle.

Tableau 18: Le coefficient de diffusion

	$[UO_2^{2+}] \text{ mol.L}^{-1}$	
Paramètre	0,2	0,5
$K, \text{ min}^{-1}$	0,03416	0,0193
$D_r 10^{-6}, \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$	8,661	4,893

V. Extraction de l'Europium(III) par le PEIMPA

Afin de comparer l'efficacité de notre extractant vis-à-vis d'un lanthanide, nous l'avons testé dans la sorption de l'ion europium(III) à partir d'une solution de nitrate d'Eu(III). La masse de résine, le temps d'agitation, le volume de la phase aqueuse et la vitesse d'agitation sont ceux appliqués lors de l'extraction de l'ion uranyle. Le pH de la phase aqueuse est pris égal à 3,79. L'extraction est effectuée en faisant varier la concentration initiale en Eu(III). Les résultats obtenus expérimentalement sont résumés dans la figure 23 :

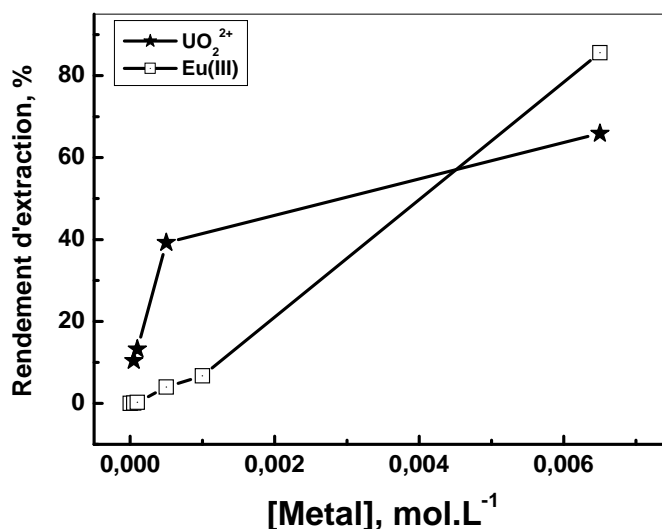


Figure 23: Variation du rendement d'extraction et de la capacité de sorption de l'Europium en fonction de sa concentration initiale, $m=0,030 \text{ g}$, $V = 4\text{mL}$, $\text{pH}_i= 4,5$, $[Eu^{3+}] = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

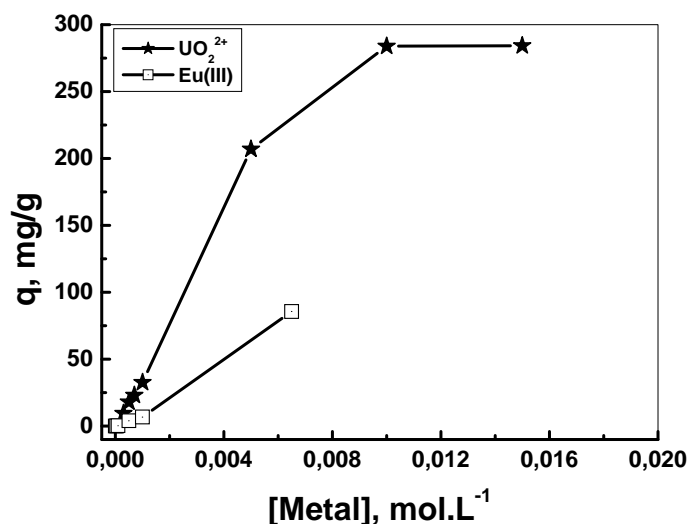


Figure 24: Comparaison des capacités de sorption de l'extractant PEIMPA vis-à-vis des ions uranyle et Eu(III)

La figure 24 montre que l'affinité de notre extractant envers l'ion uranyle est meilleure par rapport à celle présentée envers l'ion Eu(III) dans les domaines de concentrations considérés pour les deux métaux. A une même concentration d'uranyle et d'euporium(III) ($0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), les capacités de sorption sont 18 et $3,98 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivement.

Pour deux concentrations proches, d'uranyle et d'euporium(III) ($5,0 \cdot 10^{-3}$ et $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), les capacités de sorption deviennent 207,0 et $85,6 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivement. Le comportement de notre extractant est expliqué par le fait que les extractants de l'acide phosphonique ont plus tendance à complexer les ions les plus volumineux [50].

Conclusion générale

L'étude cinétique de l'extraction de l'ion uranyle par la résine fonctionnalisée a montré que le temps de demi-extraction (< 5 mn) et le temps d'équilibre ne dépendent pas de la concentration de la phase aqueuse en uranyle et que le modèle du pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion uranyle par la résine fonctionnalisée. Aussi, les capacités de sorption des ions UO_2^{2+} (q_e) déduites de ce modèle sont très proches à celles trouvées expérimentalement.

La mesure du pH de la phase aqueuse avant et après extraction de l'uranyle par le PEIMPA, montre que l'acidité de la phase aqueuse augmente (pH diminue) avec l'avancement de l'extraction. Ce constat apporte une preuve supplémentaire que l'extraction se fait, en plus de l'adsorption, par échange cationique entre le PEIMPA et la phase aqueuse.

La taille des grains de l'extractant influe sur le rendement de l'extraction, plus la taille des grains augmente plus le rendement et la capacité de sorption diminue.

La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en uranyle. La capacité maximale de sorption est égale à 284 mg/g atteinte à une concentration égale à 0,010 mol.L⁻¹.

L'augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [20 °C – 45 °C] fait diminuer le rendement d'extraction. La valeur positive de ΔS indique l'augmentation du désordre entre la phase solide (sorbant) et la solution aqueuse pendant l'extraction par la formation de nouvelles espèces sur la résine et l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse. La valeur négative de ΔH montre le caractère exothermique de l'extraction. Les valeurs négatives de ΔG indiquent que le processus d'extraction est spontané.

L'application des isothermes d'adsorption, montre que l'adsorption de l'ion UO_2^{2+} , dans les conditions opératoires utilisées lors de ce travail, suit le modèle de Freundlich.

L'étude diffusionnelle montre que c'est le modèle de la diffusion des espèces UO_2^{2+} à travers les micropores de la résine fonctionnalisée qui contrôle la vitesse d'adsorption.

La comparaison de l'efficacité de notre extractant envers les cations métalliques UO_2^{2+} et Eu(III) montre que l'uranyle est le plus sorbé dans le domaine de concentration considéré.

Références

- [1] M. Cox; 12th Romanian international conference on chemistry and chemical engineering, 13-15 September 2001, Bucharest – Romania, (2001).
- [2]- M. N. Gandhi et S. M. Khopkar; Solvent Extracriion in the Process Industries, Poc. ISEC 93 edited D.H. Logsdail et M. J. Slater, Elsevier Applied Science 3, p. 1671, (1993).
- [3] G. D. Christian, Analytical chemistry, Ed John Willey and Sons, chap. 16 (1994).
- [4]R. S. Juang; Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(A), 23(3), , p. 353, (1999).
- [5] N. Bouziane, thèse de doctorat: Elimination du 2- merptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et sur le charbon actif en poudre, Constantine; 2007.
- [6] V. Camel: Solid Phase Extraction of traces elements, SpectrochimicaActa Part B 58 (2003) 1177–1233.
- [7] N.Barka, thèse de doctorat: L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur les phosphates naturels et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Agadir, Maroc N° 64/2008.
- [8] N.Gherbi, thèse de doctorat: étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Constantine, 2008.
- [9] O. Abderrahim, Thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de d2EHPA/TOPO et par l'acide polyethyleniminemethylenephosphonique, Université de Tlemcen, 2006.
- [10] V. Camel: Solid Phase Extraction of traces elements, SpectrochimicaActa Part B 58 (2003) 1177–1233.
- [11] G. D. Christian, Analytical chemistry, Ed John Willey and Sons, chap. 16 (1994).
- [12] R. S. Juang, Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(A); Vol. 23, No. 3, p. 353, (1999).
- [13] J. L. Cortina et col., Reactive&FunctionalPolymers 32, p. 221 , (1997)
- [14] J. R. Dean: Extraction techniques in analytical sciences; first edition, UK, 2009.
- [15]F. Almardini, thèse de doctorat: Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Poitier, France, 2008.
- [16]T. Abdellah: thèse de doctorat: Etude de l'élimination de chrome et bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption, Rabat-Maroc, 2006.

- [17] A. Alrajab: thèse de doctorat: Impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, université de Lorraine; France; 2007
- [18] Ferrah N, Abderrahim O, Didi MA, Villemin D (2011) Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: polyethyleneimine methylenephosphonic acid. *Desalination* 269:17–24
- [19] K. Moedritzer, R. Irani, *Journal of Organic Chemistry* 31, p. 1603, (1966)
- [20] Paulin R (1997). Radionucléides naturels. , Q: 7R[LTXHV_QXFOPDLUHV. P. Galle, 2^{ème} édition, Masson, pp. 3-22
- [21] (Radgnarsdottir et Charlet, 2000)
- [22] (Cuney HW_ DO., 1992 ; Gueniot HW_ DO., 1988).
- [23] Mortved JJ (1996). Plant and soil relationships of uranium and thorium decay series radionuclides. A review. (*QYLURQ_4XDO* , 23: 643-650.
- [24] Moulin V, Tits J et Ouzounian G (1992). Actinide speciation in the presence of humic substances in natural water conditions. *5DGLRFKLP_ \$FWD*, 58/59: 179.
- [25] Andersson PS, Porcelli D, Gustafsson O, Ingri J et Wasserburg GJ (1998). Colloid and particle transport of U isotopes in the low salinity zone of a stable estuary. *0LQHUDO_0DJ*, 62A: 57-58.
- [26] Depleted Uranium: Sources, Exposure and Health Effects - Full Report [archive] WHO, Geneva 2001 (WHO/SDE/PHE/01.1).
- [27] Health Physics - Abstract: Volume 94(2) February 2008; p.170-179
- [28]: D'après présentation de l'IPSN, « *L'uranium, propriétés et toxicité.* »
- [29] Publication N° 68 de la CIPR, citée par l'IPSN dans sa présentation.
- [30] C. H. Evans, Episodes from the History of the Rare Earth Elements, Kluwer, (1996).
- [31] A. Lévêque, P. Maestro, Terres rares, Génie des procédés, Techniques de l'ingénieur, (1992).
- [32] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6^{ème} édition, Dunod, Paris (2004).
- [33] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, Chimie Analytique, 7^{ème} édition, De Boeck & Larcier, Paris & Bruxelles (1997).
- [34] J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes, M.J.K. Thomas, Analyse chimique quantitative de Vogel, 6^{ème} édition, De Boeck Université (2005)
- [35] Séamus P J Higson, Analytical Chemistry, Oxford University Press (2003).
- [36] S. B. Savvin, Doklady Akad. Nauk USSR, 127(1959) 1231
- [37] S.B. Savvin, Organic reagents of Arsenazo III Group, Atomizdat, Moscow (1971).

- [38] S.B. Savvin, *Talanta*. Pergmon Press Ltd. 8 (1961) 673
- [39] F.D. Snell, *Photometric and Fluorometric Methods of Analysis*, John Wiley & Sons, New York (1978).
- [40] C.J. Kantipuly and A.D. Westland, Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples, *Talanta*. 35 (1988) 1
- [41] M.H. Khan, S.M. Hasany and M.A. Khan, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 188 (1994) 341
- [42] E.R. El Sweify, F.H. Kamel and M.M. Shabana, *Arab J. Nucl. Sci. Appl.* 30 (1997) 95
- [43] H. Rohwer, N. Rheeder and E. Hosten, *Anal.Chim.Acta.* 341(1997) 263
- [44] M.F. Barakat and M.M. Abdel-Hamid, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 247 (2001) 159
- [45] Kinetic and thermodynamic studies of uranium (VI) adsorption using Amberlite IRA-910 resin, AkramRahmati, AhadGhaemi, Mohammad Samadfam ; *Annals of Nuclear Energy*, volume 39, Issue 1, January 2012, Pages 42–48].
- [46] L. Xiaoli et al: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for the removal of Cadmium (II) from aqueous solution by PS-EDTA resin; *Desalination*; DES-D-10-00845.
- [47] S. Rengaraj, Kyeong-Ho Yeon, Seung-Hyeon Moon, Removal of nickel from waeter and synthetic nuclear power plant coolant water by ion exchangeresins, *J. Radioa.Nucl.Chem.* 253(2), 241-245, 2002].
- [48] N. Ferrah, O. Abderrahim, M.A. Didi, D. Villemin, Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: Polyethyleneiminemethylenephosphonic acid, *Desalination* 269 (2011) 17–24].
- [49]- S. Dib, H. Seffahi, Mémoire d'ingénieur: Application d'une résine phosphonée dans la sorption de l'euporium(III), Tlemcen; 2010.
- [50] I. Matulková, J. Rohovec, Synthesis, characterization and extraction behavior of calyx [4] arene with four propylene phosphonic acid groups on the lower rim, *Polyhedron* 24 (2005) 311–317].