

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ ABOU BAKR BELKAÏD -TLEMCEN-
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire des technologies de séparation et de purification

Mémoire pour l'obtention du Diplôme de

MASTER

Option: Sciences séparative et environnement

Présentée par

BENDIAF Houria

***Adsorption du Thorium(IV) par la Bentonite sodique
et la bentonite sodique fonctionnalisée par la
maghémite***

Soutenu le: 15 / 06 /2014

Devant le jury composé de:

Président:

M^r ABDERRAHIM Omar

Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen

Examineurs:

M^r BELKHOUCHE Nasr-Eddine

Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen

M^r MAKHOUKHI Benamar

Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen

Rapporteur:

M^r DIDI Mohammed Amine

Professeur à l'Université de Tlemcen

Année universitaire : 2013/2014

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à:

الى روح كمال الطاهرة

A mon cher père Mohammed

*A celle qui m'a éclairci le chemin de la vie et ne cesse de m'encourager...ma
très chère mère Zoubida, que dieu la protège ;*

A mes sœurs Warda, Assia, Hanane, Fatiha et Bouchra

A mes frères Kada, Noureddine et Sidi Mohammed

A mes Chers neveux Mohammed, Adam, et le petit Mohammed

A tous mes amis (es) plus spécialement Amal

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

REMERCIEMENTS

*Je remercie **Dieu** en premier lieu, qu'il soit loué pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « L.T.S.P » de l'Université **Abou Bakr Belkaid** de Tlemcen.*

*Je tiens dans en premier à remercier Monsieur **DIDI MOHAMED AMINE**, Professeur à l'Université de Tlemcen et directeur du laboratoire (LTSP) à qui je présente l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir encadré et guidé durant mon master et mon mémoire de fin d'étude.*

*Toute ma gratitude va au **Mr Abderrahim Omar**, Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant de présider le jury.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur **Makhoukhi Benamar**, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, et Mr **Belhouche Nasr Eddine**, Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen, pour d'avoir honorés d'examiner le jury de cette thèse.*

*Mon vif remerciement va également aux enseignants du département de chimie de la Faculté des Sciences de l'Université **Abou Bekr Belkaid de Tlemcen**.*

*Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser la partie expérimentale en particulier Monsieur **Miraoui Abdelkader**.*

*Merci à tous ceux qui ont répondu à mes questions, qui m'ont donné un coup de main, à tous ceux qui m'ont apporté leur aide, et contribué, de proche ou de loin, dans l'élaboration de ce mémoire... **MERCI**.*

Symboles

A, Abs : l'absorbance.

[A]_L : la concentration du soluté A dans la phase liquide.

[A]_S : la concentration du soluté A dans la phase solide.

C : la concentration de la solution étudiée

C₀ : la concentration initiale de Th (IV) dans la phase aqueuse.

C_e : la concentration de Th (IV) dans la phase aqueuse à l'équilibre.

K : la constante de vitesse de sorption de l'équation de Lagergren.

F : le nombre unidimensionnel (qt/qe).

D : le coefficient de distribution (ou de partage).

D_r : le coefficient de diffusion dans l'adsorbant.

I₀ : l'intensité de lumière incidente.

I : l'intensité de lumière transmise.

K_d : le coefficient de distribution de Th(IV) entre la phase aqueuse et la phase solide.

K_F et **n** : les constantes de Freundlich.

K_L : la constante d'équilibre de Langmuir.

L : Le trajet optique (épaisseur de la cuve).

M : la masse molaire de Th(IV),

m : la masse de l'adsorbant.

q_e : la quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

q_m : la quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant.

q_t : la quantité de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant à l'instant t.

R : la constante des gaz parfaits.

r₀ : le rayon moyen des billes de l'adsorbant.

t : le temps.

T : température en kelvin.

$\overline{\text{Th(IV)}}$: la concentration dans la phase solide.

Th(IV)_{aq} : la concentration dans la phase aqueuse.

tpm : tour par minutes.

UV : l'ultraviolet visible.

V : le volume de la solution aqueuse (mL),

ϵ : le coefficient d'extinction molaire.

Φ : la vitesse d'agitation.

PM-s Bentonite: la bentonite sodique fonctionnalisée par les particules magnétiques.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE..... Erreur ! Signet non défini.

Partie théorique

Chapitre1:Pollution & environnement

I. INTRODUCTION	2
II. LA POLLUTION RADIOACTIVE	2
II. 1. GENERALITE	2
II. 2. LES SOURCES DE POLLUTION RADIOACTIVE	3
II. 2. 1. Les sources naturelles	3
II. 2. 2. Les sources artificielles.....	3
III. THORIUM	3
III. 1. HISTORIQUE	4
III. 2. ABONDANCE	4
III. 3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	5
III. 4. ISOTOPES	5
III. 5. UTILISATION	6
III. 6. IMPACT DU THORIUM SUR LA SANTE HUMAIN ET L'ENVIRONNEMENT	7

Chapitre2:Extraction Liquide-Solide

INTRODUCTION.....	8
I.2.DEFENITION.....	8
I.3.PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE.....	8
I.4.SYSTEME D'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE	9
I.5.CHOIX DE LA PHASE SOLIDE.....	9
I.6.MECANISMES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE.....	9

Chapitre3: Adsorption

INTRODUCTION	10
I.2. DEFINITION	10
I.3.TYPES D’ADSORPTION	10
1.ADSORPTION PHYSIQUE	11
2. ADSORPTION CHIMIQUE	11
I.4.FACTEURS INFLUENCANT LE PHENOMENE D’ADSORPTION	11
I.5.DESCRPTION DU MECANISME D’ADSORPTION	11
1. ISOTHERMES D’ADSORPTION	12
I. 6.CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D’ADSORPTION	13

Chapitre4: Les Argiles

INTRODUCTION	14
I. LA BENTONITE	15
1.MICROSTRUCTURATION.....	17
2.FORMULE CHIMIQUE DE BENTONITE.....	17

Chapitre5: Les Particules Magnétiques

I. INTRODUCTION	18
II. STRUCTURE CRISTALLINE DE LA MAGNETITE ET DE LA MAGHEMITE	18
III. STRUCTURE ET PROPRIETES DE LA MAGNETITE ET DE LA MAGHEMITE	20
III.1 STRUCTURE MAGNETIQUE	20

Chapitre6: Technique D'analyse De Thorium

I. INTRODUCTION	21
II. SPECTROPHOTOMETRIE UV/VISIBLE	21

II.1. PRINCIPE	21
II.2. LOI DE BEER-LAMBERT.....	22
III. ARZENAZO.....	23
III.1. PROPRIETES DE L'ARZENAZO(III).....	23
III.2. REACTIONS DE L'ARZENAZO(III).....	24

Protocole expérimentale

I. INTRODUCTION	26
II. PRODUITS CHIMIQUES	26
III. APPAREILS ET INSTRUMENTS DE MESURE	26
IV. PREPARATION DES SOLUTIONS	27
IV.1. Préparation de la solution mère de thorium	27
IV.2. Préparation de la solution d'ArzenazoIII	27
IV.3. Préparation de la solution de HCl	27
V. Préparation de l'adsorbant	27
V.1. Préparation de la bentonite sodique	27
V.2. Préparation de la PM-s Bentonite sodique	28
VI. EXTRACTION DU THORIUM.....	28
VII. ANALYSE.....	28
VIII. ETALONNAGE.....	29
IX. ETUDE CINETIQUE DE L'EXTRACTION (Détermination du temps d'équilibre)	29
X. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'EXTRACTION DU THORIUM.....	29
X. 1. Etude de la concentration initiale du thorium.....	29
X. 2. Influence du pH	30
X. 3. Effet de la force ionique	30
X.4. Effet de température	30
XI. ETUDE DE L'ELUTION.....	30
XI.1. Saturation de l'adsorbant.....	30
XI. 2. Effet de la nature de l'éluant	Erreur ! Signet non défini.

Résultats & discussion

INTRODUCTION.....	32
I. ANALYSE PAR UV-VISIBLE.....	32
II. ETUDE DE L'EXTRACTION DE THORIUM(IV)	34
II. 1. ETUDE CINETIQUE	34
Introduction	34
II. 1. 1. Détermination du temps d'équilibre	34
II. 1. 2. Effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption.....	36
II. 1. 3. Ordre de la vitesse	37
II. 1. 4. Modèles de diffusion	40
II. 2. ETUDE PARAMETRIQUE.....	45
II. 2. 1. Etude de l'effet de pH	45
II. 2. 2. Effet de la concentration initiale en Th(IV)	Erreur ! Signet non défini.
II. 2. 3. Isothermes d'adsorption.....	51
II. 2. 4. Effet de la force ionique sur l'extraction de Th(IV)	Erreur ! Signet non défini.
II. 2. 5. Effet de la température	58
II. 2. 6. Etude comparative	63
III. ETUDE DE L'ELUTION DE TH(IV).....	64
III. 1. EFFET DE LA NATURE DE L'ELUANT	64
<i>Conclusion générale</i>	65

Introduction Générale

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'environnement représente ce qui nous entoure: la nature, la faune, l'air... Les questions d'environnement sont au cœur de l'actualité et ces fonctions se développent dans les industries: il ne s'agit plus seulement de réduire la pollution mais également de rechercher à protéger l'environnement avec des solutions d'économie d'énergie.

L'intérêt porté à l'environnement s'est considérablement développé, et la protection de l'environnement est à présent inscrite dans l'action continue des administrations et des industriels. La prise de conscience de la gravité des problèmes posés par les déchets solides sur l'environnement en général et sur les ressources en eau en particulier est une réalité.

Les argiles jouent un grand rôle dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse:

- Dans le transport des polluants organiques (pesticides, herbicides) dans les sols
- Dans le transport des éléments métalliques dans les sols
- Dans le transport des isotopes radioactifs
- Dans la conception de barrières d'étanchéité dans les décharges
- Dans des problèmes de santé.

Quant à la rétention des éléments traces, dans les eaux naturelles et dans les sols, l'efficacité des argiles dépend des propriétés et de la concentration du réactant. Les argiles interviennent suites à leurs propriétés d'absorption qui consiste en l'accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, et d'adsorption qui regroupe les processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse.

L'objectif de notre travail consiste en une étude d'extraction liquide-solide de Th(IV) à partir d'une solution aqueuse. Pour cela, nous avons utilisé comme phase solide (extractant) la bentonite sodique seule, puis la bentonite fonctionnalisée par les particules magnétiques de type maghémite.

Ce travail s'articule autour de trois parties:

- Une partie bibliographique 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 les interprétations,
- Nous terminerons la rédaction de ce mémoire par une conclusion générale.

Partie Théorique

Basics of the course

I. Introduction

La pollution de l'environnement causée par les métaux solides confinés dans les sites d'enfouissement est un problème assez répandu et de nombreuses études lui ont été consacrées. Ce présent travail s'intéresse surtout à l'utilisation de la bentonite de Maghnia de type sodique à être utilisée dans la construction de barrières destinées au confinement de ces déchets.

Les polluants environnementaux de tous genres contaminent l'eau, l'air et la terre mettant en péril les humains et les écosystèmes. De plus, ils sont souvent sources de conflit entre populations et industrie.

Dans le sol, les métaux à cause de leurs charges positives, sont étroitement liés aux structures anioniques des zéolites du sol. Dans l'eau, les métaux sont présents, à l'état libre, lorsque le milieu est acide ou basique. Dans la majorité des cas, les métaux sont présents sous forme de mélanges ce qui complique leurs récupérations dans un état pur et nécessite le développement de procédés d'extraction sélectifs et non polluants [1].

II. LA POLLUTION RADIOACTIVE

II. 1. GENERALITE

Parmi les différents types de pollution du milieu, la pollution radioactive est incontestablement celle qui est la plus mal connue, c'est une pollution nocive pour l'homme quelque soit l'origine. Elle est provoquée par des substances radioactives qui sont présentes dans les déchets ou effluents déversés dans le milieu, elles peuvent être dangereuses pour l'homme à des concentrations très basses et généralement beaucoup plus basses que les autres substances toxiques.

Les substances radioactives ont la propriété d'émettre des rayonnements qui agissant sur la matière ou sur des tissus vivants, provoquent directement ou indirectement l'ionisation, ce phénomène d'ionisation peut avoir des conséquences biologiques, dont les plus graves sont les effets somatiques à long terme et les effets génétiques [2]. La pollution radioactive de l'atmosphère peut être définie comme une souillure de l'air par des substances radioactives naturelles ou artificielles venant du fait des activités humaines [3].

II. 2. LES SOURCES DE POLLUTION RADIOACTIVE

La pollution radioactive peut être causée par deux sources:

II. 2. 1. Les sources naturelles

Indépendamment de l'irradiation directe due aux rayons cosmiques et aux rayonnements de matières radioactives contenues dans les roches, l'homme est soumis à une certaine irradiation interne due aux radioéléments d'origine naturelle contenus dans l'air, l'eau de boisson et les aliments, et qui peuvent se déposer dans l'organisme après ingestion ou inhalation, la plus grande partie de la radioactivité naturelle de l'organisme est due à des éléments des séries de l'uranium et du *thorium*, au potassium 40 et au carbone 14.

II. 2. 2. Les sources artificielles

Dans les conditions actuelles, la pollution radioactive du milieu a deux origines principales qui sont les explosions d'armes nucléaires et les déchets radioactifs provenant du fonctionnement des usines atomiques pour la production d'énergie et de radioéléments, aussi bien que l'utilisation de ceux-ci à des fins médicales ou de recherches scientifiques.

III. THORIUM

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 ($Z=89$). L'uranium et le *thorium* sont relativement abondants à l'état naturel du fait de la très longue demi-vie de leurs isotopes les plus stables [4].



III. 1. HISTORIQUE

Lors de la mise en route de l'énergie nucléaire, les cycles ont d'abord été fondés sur la filière uranium-plutonium car l'uranium est le seul élément chimique à l'état naturel possédant un isotope fissile.

Néanmoins, comme l'uranium, le thorium possède un isotope présent dans la nature dit fertile c'est à dire susceptible de produire un noyau fissile artificiel par capture d'un neutron suivie de deux désintégrations, il s'agit du ^{232}Th .

Dans les années 60 à 70, dans un contexte d'économie des ressources naturelles en uranium, un vif intérêt pour l'utilisation de combustible thorium avait déjà conduit à la construction de plusieurs réacteurs. L'arrêt des études dans les années 70-80 est principalement dû aux difficultés liées à l'installation du cycle à cause des émissions gamma et aux moindres performances en terme de régénération en cycle fermé en comparaison du cycle uranium. Dans les années 90, des publications prouvant la minimisation des déchets à vie longue du cycle thorium ont relancé cette filière. [5]

III. 2. ABONDANCE ET RESSOURCE

La croûte terrestre comprend en moyenne de l'ordre de 6000 ppb (1000 ppb = 1 ppm) en masse de thorium contre 1800 ppb d'uranium [6]. Le thorium est présent sous diverses formes minérales dont la plus courante est l'oxyde de thorium (thorite). Les réserves de thorium sont principalement situées en Australie, en Inde, en Norvège, aux Etats-Unis, au Canada, en Afrique du Sud et au Brésil [7]. Toutefois, ces masses sont à comparer à la quantité de thorium réellement accessible.

En effet, il n'est pas sûr que les ressources de thorium accessibles soient supérieures à celle de l'uranium. Les incertitudes concernant les ressources en thorium restent donc assez élevées et ce critère d'abondance ne saurait être un critère déterminant pour le choix du combustible thorium.

Tableau 1: Estimation des réserves mondiales de thorium*

United States	440,000
Australia	300,000
India	290,000
Canada	100,000
South Africa	35,000
Brazil	16,000
Malaysia	4500
Other	90,000
<u>World</u>	<u>1,300,000</u>

*Source: USGS Mineral Commodities Summaries, Janvier 2010, [tonnes]

III. 3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Les propriétés physico-chimiques sont résumées dans le **tableau 2**.

Tableau 2: Propriétés physico-chimiques

Nombre atomique	90
Masse atomique(g)	232,0381
Densité (g / cm ³) pour un cristal	11,72
Isotope stable	228, 229, 230, 231, 232,233 et 234
Point de fusion (°C)	1750
Point d'ébullition (°C)	4788
Enthalpie de fusion (kJ mol ⁻¹)	19,2
Enthalpie d'évaporation (kJ mol ⁻¹)	513,67
Potentiel d'ionisation (ev)	1 ère / 2 ème / 3 ème/4 ème 6,3067 / 11,9 / 20 28,8.
Electronegativité	1,3
Rayon atomique (A°)	1,79
Conductivité thermique à W.m ⁻¹ .K ⁻¹	54
Conductivité électrique S.m ⁻¹	6,53.106

III. 4. ISOTOPES

Isotopes sont des formes différentes d'un élément qui a le même nombre de protons dans le noyau, mais un nombre différent de neutron, ou on peut dire le même numéro atomique et un nombre de masse différent.

Le thorium n'existe que sous forme radioactive. Il présente 13 isotopes dont le principal est le ²³²Th, émetteur de rayonnement alpha [8], (de masses atomiques allant de 212 à 236), Il donne naissance à de nombreux produits de filiation dont ²²⁸Ac, émetteur de rayonnements gamma et béta. Les différents

isotopes du thorium n'ont pas le même comportement apparent. Ce dernier est dû à leur mode de genèse (radioélément primordial ou descendant) (voir tableau 3)[9].

Tableau 3: Les différents isotopes de thorium

isotopes	Abondance	Période
^{228}Th	synthétique	1,9116 années
^{229}Th	synthétique	7 340 années
^{230}Th	synthétique	75 380 années
^{231}Th	traces	25,5 heures
^{232}Th	100 %	$14,05 \times 10^9$ années
^{233}Th	synthétique	22,3 minutes
^{234}Th	traces	24,1 jours

III.5.UTILISATION

Entre 1928 et 1955, le thorium a été utilisé dans le domaine médical. Son application la plus connue a été le Thorotrast (injection de dioxyde de thorium), produit de contraste utilisé en radiologie, principalement pour les artériographies.

Entre 1944 et 1951, le thorium a aussi été employé pour le traitement de certaines maladies comme la tuberculose ou la spondylarthrite ankylosante.

Dans l'industrie, le thorium est utilisé depuis longtemps pour ses propriétés physicochimiques et pour ses propriétés nucléaires.

Actuellement, ses principales applications sont dans:

- ***l'industrie aéronautique*** : il sert à renforcer la résistance thermique et la tenue à l'oxydation de métaux ;
- ***l'électronique*** : associée à différents métaux, la thorie (oxyde de thorium) forme des alliages céramique/métal employés comme sources d'électrons. La thorie entre également dans la composition des filaments de tungstène des lampes à incandescence;
- ***la production de céramiques et de matériaux réfractaires*** : la thorie est notamment utilisée pour la fabrication de creusets servant à la coulée de métaux en fusion et comme composant de résistances pour fours à haute température;

- *l'industrie chimique*: la thorie joue le rôle d'un catalyseur dans des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation (craquage des pétroles);
- *l'industrie nucléaire*: le thorium 232, associé à l'uranium 233, est utilisé comme combustible dans certains réacteurs nucléaires expérimentaux au Canada et en Inde [8].

III. 6. IMPACT DU THORIUM SUR LA SANTE HUMAIN ET L'ENVIRONNEMENT

Les gens seront toujours exposés à des petites quantités de thorium dans l'air, la nourriture et l'eau car on le trouve partout sur terre. Les quantités de thorium dans l'environnement peuvent être augmentées lors de libérations accidentelles de thorium par les industries, inhaler des quantités massives de thorium peut être mortel.

Il présente une double toxicité chimique et radiologique :

- Du point de vue chimique, il s'agit d'un métal lourd et sa toxicité est comparable à celle d'uranium. C'est l'ingestion de composés hydrosolubles qui est à l'origine de sa néphrotoxicité.
- Du point de vue radiologique, sa toxicité est supérieure à celle d'uranium. Le thorium 232 est classé dans le groupe 2 (forte radio toxicité) de la classification radio toxicologie des radios nucléides. Le thorium 228 est classé dans le groupe 1 (très forte radio toxicité).

L'inhalation de thorium peut augmenter les risques de développer des maladies des poumons, des cancers des poumons, et du pancréas longtemps après que les personnes aient été exposées. Le thorium a la capacité de modifier le comportement génétique.

L'absorption de thorium se fait par ingestion mais essentiellement par inhalation, où une partie est éliminée par les selles et les urines, le reste sera fixé dans l'organisme en fonction de la forme chimique absorbé, on estime que les tissue les plus concernés par cette fixation sont les os (de l'ordre de 85%), le rein et le foie [10].

I- Extraction liquide -solide

I.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.

I.2 Définition

L'extraction liquide - solide est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces d'une phase liquide (en générale aqueuse) vers une phase solide. Elle a le même principe que celui de l'extraction liquide - liquide, sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou adsorbées sur une phase solide organique (exemple : résines) ou minérale (exemple : zéolithe). 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. [11].

L'extraction liquide – solide par rapport à une extraction liquide – liquide, présente les avantages suivants:

- La rapidité de l'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectuent 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.

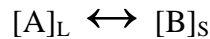
I.3 Principe de l'extraction liquide-solide

L'extraction liquide-solide est un procédé de transfert de matière d'un ou plusieurs espèces métalliques libres ou complexés d'une phase liquide vers une phase solide.

Elle a le même principe que celui de l'extraction liquide-liquide, sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou imprégnées sur une phase solide qui est généralement une résine macroporeuse [12].

I.4 Système d'extraction liquide-solide

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



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

$$D = [A]_S / [A]_L$$

I.5 Choix de la phase solide

Le choix de la phase solide est régi par les critères suivants [13]:

- 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.

I.6 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'ions,
- Complexation,
- Chélation.

I. Adsorption

I.1 Introduction

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumises à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force attractif. Ce champ a une portée limitée de l'ordre de 1 \AA , mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situées au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface. Ce phénomène est appelé adsorption.

I.2 Définition

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels parmi celles-ci sont:

-L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide.

-L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles: (liquide/solide) ou (gaz/solide), on parlera donc du couple (adsorbat/adsorbant).

-L'adsorption est un phénomène de surface, qui est à distinguer de l'adsorption qui est un phénomène de profondeur. Le terme surface doit s'étendre à la totalité des surfaces externes et internes, engendrée par les fissures, cavernes ou capillaires.

-L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat qui est appelée plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

I.3 Type d'adsorption

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption: l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Tableau 4).

- **Adsorption physique**

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimension voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant.

L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique, dans ce cas, l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantités plus au moins grandes. Ces quantités étant proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant.

• Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

Le tableau regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau 4. Distinction entre les adsorptions physique et chimique. [14]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Van der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

I.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

- Les caractéristiques de l'adsorbant: polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles;
- Les caractéristiques de l'adsorbat: polarité, solubilité et poids moléculaire;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu: température et pH [15,16].

I.5 Description du mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide; celui-ci par les

atomes superficiels du solide se concentrent à sa surface. Ce processus se déroule en trois étapes:

- Diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sien de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- Diffusion interne: les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- Diffusion de surface: elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

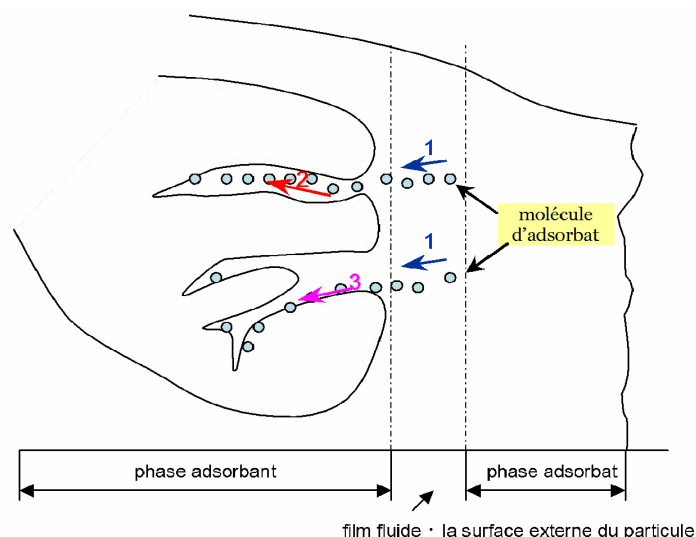


Figure.1 : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.

- **Isothermes d'adsorption**

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I.6. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La (**Fig.2**) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

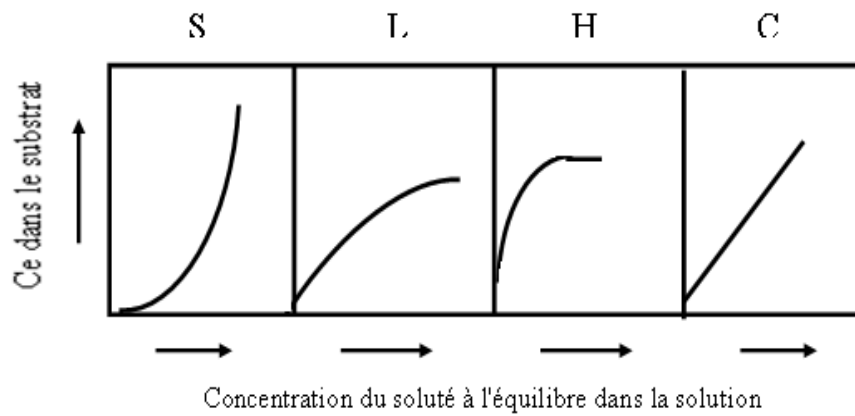


Fig. 2. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.[17]

Introduction

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [18].

Les argiles peuvent être classées en trois groupes: type 1:1, type 2:1 et 2:1:1. Leur structure est décrite ci dessous :

- ❖ Type 1:1: Leur structure consiste en un feuillet tétraédrique «T» juxtaposé à un autre octaédrique « O » relié par leur base.
- ❖ Type 2:1: Ces types d'argiles appartiennent au groupe des smectites. Ils sont formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques [19].
- ❖ Type 2:1:1: Dans ce cas, la structure est de type 2:1 avec une couche additionnelle soit de brucite soit de gibbsite occupant l'espace interfoliaire 2:1[20].

Les silicates lamellaires les plus utilisés dans la fabrication des nanocomposites appartiennent à la famille des phyllosilicates (2:1). Dans ce travail, nous avons choisi la bentonite de Maghnia.



Figure.3 : Photo du gisement de bentonite de Hammam Boughraa

La Bentonite

C'est un silicate d'aluminium hydraté, composé principalement de montmorillonite et structuré en feuillets. L'espace interfoliaire peut absorber de l'eau, il y a alors gonflement de la bentonite. Mise en suspension, elle forme une dispersion colloïdale dont les particules chargées négativement ont la propriété de fixer les protéines chargées positivement au pH du vin par exemple. Outre cette propriété, les bentonites renforcent l'effet du SO₂ sur la tyrosinase et a un effet clarifiant. Les bentonites disponibles sur le marché sont séparées en deux groupes: les sodiques et les calciques. Elles se distinguent par:

- leur rapport sodium/calcium (> 1 pour les sodiques et <1 pour les calciques).
- un gonflement plus important pour les sodiques.
- les sodiques adsorbent plus les protéines [21].

La bentonite de cette étude est produite à partir de plusieurs bassins volcaniques du Tertiaire à l'Ouest du pays.

L'analyse chimique d'échantillons de la bentonite de Maghnia préparés sous forme de pastilles peut être effectuée par spectroscopie de photoélectron X [22]. Ceci a permis de donner une composition chimique pour la bentonite de Maghnia dont les résultats de l'analyse est présenté dans les **tableaux 5 a** et **b** suivants:

Tableau 5: Résultat de l'analyse élémentaire et en % d'oxyde.

Elts	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe
%	45.2	5.59	2.63	14.4	22.6	0.042	0.0886	0.555	4.58	0.77	0.188	3.21

(a) Analyses élémentaires

Elts	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Rb ₂ O
%	58.455	17.143	4.589	4.364	1.078	7.532	5.512	0.314	0.221	0.107

(% en poids)

(b) les oxydes

L'analyse élémentaire montre que la bentonite de Maghnia contient, par rapport aux autres argiles, moins d'alumine et d'avantage d'éléments secondaires tels que le magnésium et le potassium.

Les principales propriétés mesurées de cette bentonite sont listées dans le **tableau 6**.

Tableau 6: Propriétés de la bentonite sodique de Maghnia [22].

Propriétés	Valeur
Surface Spécifique ¹	872 m ² /g
Masse Volumique (Gs) ²	2,72
Indice de Gonflement (Free Swell Index) ⁴ (Résultat de l'essai de gonflement libre modifié)	35 cm ³ /g
Absorption d'Eau à la Plaque (Plate Water ⁹ Absorption)	900%
Valeur au Bleu ⁵	29,41
pH ⁶	10,1
Limite de Liquidité ³	216%
Indice de Plasticité ³	120%
Limite de Retrait ⁷	11%
Teneur en Eau - à la livraison - ⁸	12%

1: Mesurer par l'essai suivant la norme ASTM C 204 – 89.

2 : Déterminer selon la procédure norme NF P 94 -054.

3 : Déterminer selon la procédure norme NF P 94 -051.

4 : Déterminer selon la procédure décrite dans la norme ASTM D 5890.

5 : Mesurer avec l'essai de bleu de méthylène d'après norme NFP 94 068.

6: Déterminer sur une suspension de 20g de bentonite dans 400 ml d'eau distillée.

7 : Déterminer selon la procédure ASTM D427-61.

8 : Déterminer selon la procédure norme NF P 94 -050.

9: Déterminer selon la procédure ASTM E-946.

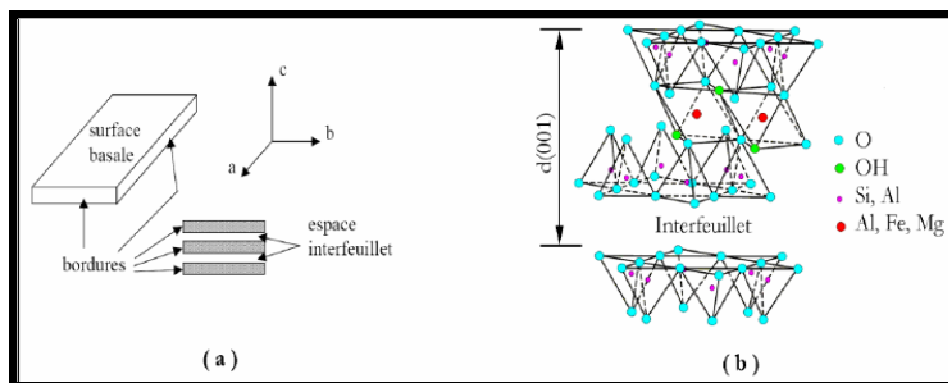


Figure.4: a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets.

b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite. [23]

Microstructuration

La phase solide du système argileux peut-être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités: le feuillet, la particule et l'agrégat (figure.5) [24].

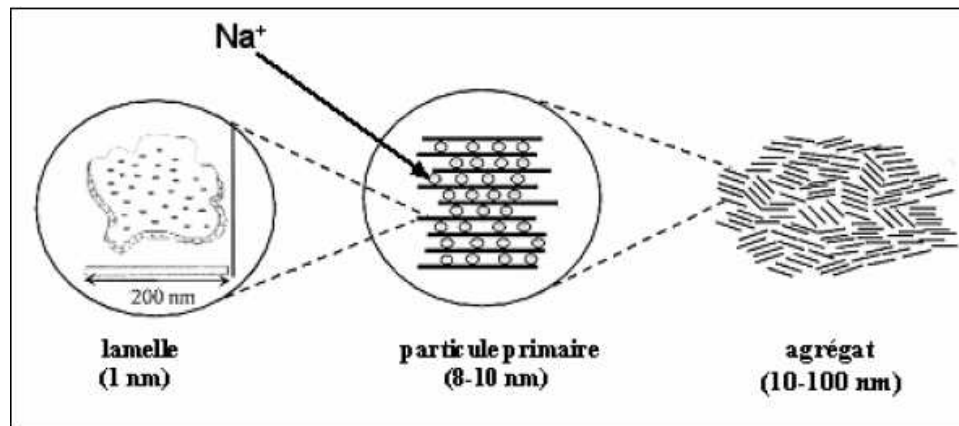
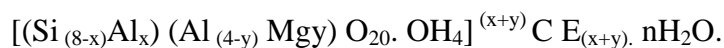


Figure.5. : Structure multi-échelle de la montmorillonite selon Lepluart [25].

Les cations qui compensent la montmorillonite sont en général des cations de calcium ou bien de sodium; les montmorillonites compensées par des cations de calcium sont appelées des montmorillonites calciques. Lorsqu'elles sont compensées par des cations de sodium, elles sont appelées des montmorillonites sodiques.

Formule chimique de la bentonite:

La formule idéalisée d'une maille unitaire peut s'écrire:



- $[(\text{Si}_{(8-x)}\text{Al}_x) (\text{Al}_{(4-y)} \text{Mgy}) \text{O}_{20} \cdot \text{OH}_4]$: Macro anion qui compose le feuillet.
- Y/8: Proportion de Si substituée par Al tétraédrique.
- X/4: Proportion de Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.
- CE(x, y): Cations échangeables dans l'espace inter-foliaire [26].

I. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre, les données structurales et magnétiques relatives à la magnétite et à la maghémite, toutes deux de structure spinelle. Nous explicitons ensuite les notions fondamentales nécessaires à la compréhension des propriétés magnétiques de la matière.

II. Structure cristalline de la magnétite et de la maghémite

La magnétite et la maghémite, de formules chimiques respectives Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, adoptent la structure spinelle. Celle-ci fut décrite pour la première fois par Bragg [27] et Nishikawa [28] et doit son nom au minéral MgAl_2O_4 . Les spinelles ont pour formule chimique générale AB_2X_4 dans laquelle A et B représentent les cations et X les anions.

Ils cristallisent dans le système cubique appartenant au groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Les 32 anions X (anions oxygènes O^{2-}) composent le réseau cubique d'empilement compact (cubique à faces centrées) qui délimitent les sites tétraédrique et octaédrique dans lesquels différents cations peuvent venir se placer. La maille consiste en 32 atomes d'oxygènes qui génèrent 64 sites tétraédriques dont seulement le huitième est normalement occupé (sites A) et 32 sites octaédriques dont la moitié peut être occupée (sites B).

La structure spinelle est construite à l'aide d'octaèdres FeO_6 et de tétraèdres FeO_4 (Fig 6). Chaque octaèdre est relié à six autres octaèdres par six côtés et à six différents tétraèdres par six sommets. Quand à l'environnement tétraédrique du fer, chaque tétraèdre est relié à douze octaèdres par ses quatre sommets (Fig 7). L'environnement de l'oxygène est constitué de quatre atomes de fer, trois en sites octaédriques et un en site tétraédrique. Les atomes d'oxygène définissent des couches à empilement compact de type cubique à face centrées (cfc: ABC) [29].

Les formes macroscopiques des cristaux de magnétite font apparaître les faces (111) et (110) (Fig 8).

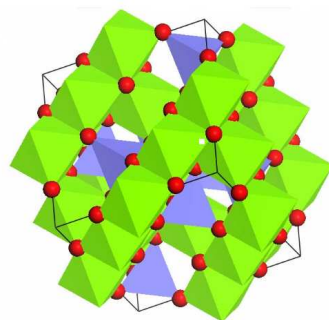


Figure 6. Structure spinelle: les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge. La maille élémentaire est représentée en trait plein noir.

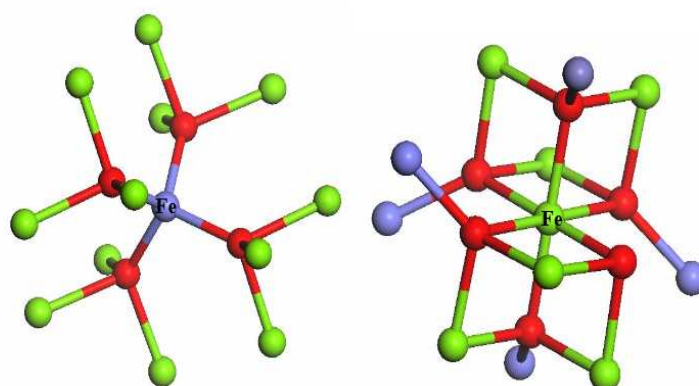


Figure 7. Environnement du fer dans un site tétraédrique (à gauche) et du fer dans un site octaédrique (à droite) de la structure spinelle. Les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge.

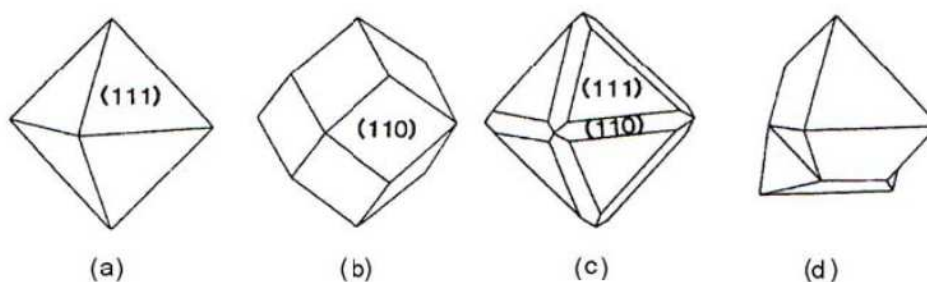


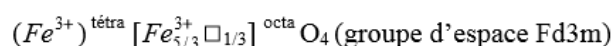
Figure 8. Formes les plus courantes de cristaux de magnétite:

(a) et (c) octaédrique, (b) rhombodécaédrique et (d) twinned (jumelé) [30].

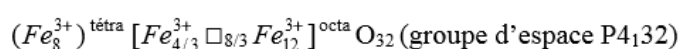
La magnétite est un oxyde mixte de Fe^{2+} et de Fe^{3+} de structure spinelle: $(\text{Fe}^{3+})^{\text{tétra}}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]^{\text{oct}}\text{O}_4$.

Les sites tétraédriques sont occupés par un cation trivalent et les sites octaédriques par les cations divalent et trivalent. Son paramètre de maille est égal à $0,8396 \pm 0,0001$ nm à température ambiante [31].

La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est obtenue par oxydation de la magnétite. Le fer se trouve entièrement dans l'état trivalent ce qui se traduit par l'apparition de lacunes cationiques, notées \square , dans les sites octaédriques. La formule de la maghémite peut s'écrire de la manière suivante:



ou



III. Structure et propriétés magnétiques de la magnétite et de la maghémite

a. Structure magnétique

Les ferrites de structure spinelle sont des matériaux ferrimagnétiques en dessous de leur température de Néel. L'intensité de l'aimantation dépend du nombre d'électrons célibataires présents par maille élémentaire (unité de formule). Le **Tableau 7** donne le nombre d'électrons célibataires pour Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ainsi que les valeurs observées et calculées du moment magnétique.

Tableau 7. Nombre d'électrons célibataires, moments magnétiques observés et calculés par unité de formule, exprimés en magnétons de Bohr (μ_B) [32,33].

Ferrite	Nombre d'électrons Célibataires	Moment observé μ_B	Moment calculé (Néel) μ_B
Fe_3O_4	14	4,2	4
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	13,33	3,15-3,17	3,33

La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est un semi-conducteur dopé n, avec un gap de 2,03 eV. L'occupation des sites donnée par la formule $(\text{Fe}^{3+}) [\text{Fe}_{5/3}^{3+} \square_{1/3}] \text{O}_4$ conduit à un moment de $(5/3-1) \cdot 5\mu_B = 3,33 \mu_B$. Les valeurs expérimentales déterminées sont 3,15 à 3,17 μ_B [32, 34, 35].

I. INTRODUCTION

L'analyse quantitative a pour objet le dosage de divers composés contenus dans un mélange. Les méthodes utilisées peuvent être physiques ou chimiques, et les deux grands groupes d'analyse sont: l'analyse volumétrique ou titrimétrique et l'analyse gravimétrique [36].

L'analyse peut être faite par des méthodes spectroscopiques, qui nous permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques, et de faire des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon [37].

II. SPECTROPHOTOMETRIE UV/VISIBLE

Les techniques de spectroscopies UV-Visible sont des méthodes simples et rapides pour contrôler et analyser les composés chimiques ; elles nous fournissent des informations sur la nature chimique, les propriétés physico structurales, et les caractéristiques optiques des composés dont chaque fonction est absorbée à une longueur d'onde bien déterminée [38-40]

II. 1. PRINCIPE

Les spectres UV-Vis représentent en général l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique [38]: un faisceau de lumière de longueur d'onde donnée traverse la solution dont se trouve l'analyte, où une partie de cette lumière incidente (I_0) est absorbée par l'analyte en solution et une partie (I) traverse la solution. A partir de la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on déduit la concentration de la substance absorbante [37].

Le rapport entre (I) et (I_0), c'est la transmittance, notée **Tr** est donnée par:

$$\mathbf{Tr} = \frac{I}{I_0}$$

L'absorbance est définie par:

$$\mathbf{Absorbance} = -\log \mathbf{Tr} = \mathbf{Log} \frac{I_0}{I}$$

Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée [41].

II.2. LOI DE BEER-- LAMBERT

Dans les méthodes spectrométriques, la concentration d'un composé est déterminée en mesurant la fraction de lumière absorbée lors de la traversée d'une épaisseur connue de solution [42]. L'absorbance, dans certaines conditions, est fonction de la concentration, du trajet optique et du coefficient d'extinction molaire suivant la loi de Beer-Lambert [38]:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon L C$$

A : Absorbance;

ε : Le coefficient d'extinction molaire à une longueur d'onde donnée en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$;

L : Le trajet optique (épaisseur de la cuve) en cm;

C : La concentration de la solution étudiée.

La valeur du coefficient **ε** dépend de la longueur d'onde, de la nature et la concentration du solvant ainsi dépend de la température [42].

De nombreux paramètres peuvent provoquer la déviation par rapport à cette loi. Elle 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 [38].

Remarque :

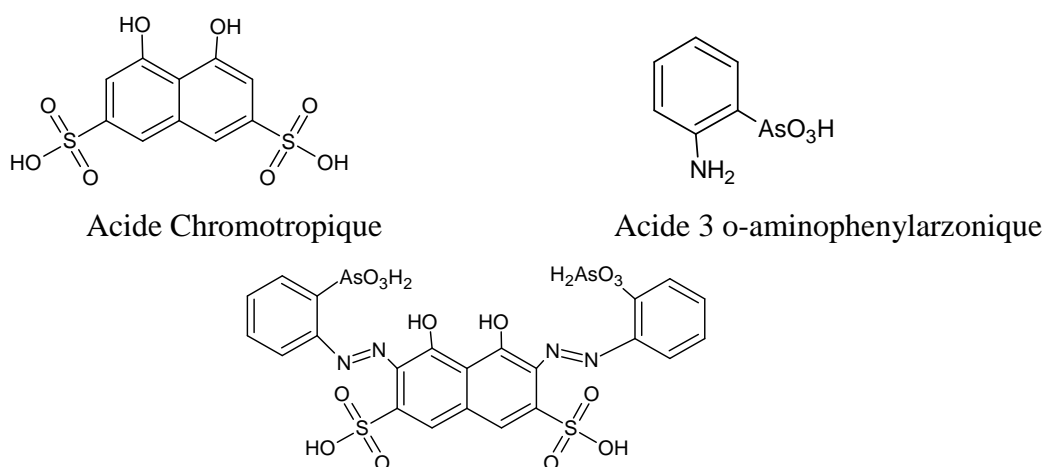
Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visibles de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de type (SPECORD 210/plus) qui est monté dans la figure ci-dessous :



Figure 9: spectrophotomètre UV-Visible type (SPECORD 210/plus)

III. ARZENAZO

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 arzéneux- AsO_3H_2 . Parmi ces réactifs, a été synthétisé l'Arzénazo. Plusieurs analogues de l'Arzénazo ont été synthétisés; tels l'Arzénazo II qui est une double molécule d'Arzénazo et l'Arzénazo III qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3 o-amino phenylarzonique et de nom systématique: Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7-bis (azo-2) phenylarzonique. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible. L'avantage de l'utilisation de l'Arzénazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes et sa possibilité de détecter plusieurs éléments [43].

**Figure10:** Structure de l'Arzénazo(III)

III. 1. PROPRIETES DE L'ARZENAZO (III)

L'Arzénazo III est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années.

Les agents d'oxydation (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et de réduction forts (Na, S, O, Ti (III)) attaquent le réactif; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur des solutions aqueuses d'Arzénazo 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. [43]

III. 2. REACTIONS DE L'ARZENAZO(III)

La réaction de l'Arzénazo III avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau 8). 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 en utilisant un spectrophotomètre, 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 [43].

Tableau 8: Colorations de divers complexes formés avec Arzénazo 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
U(IV)	HCl 0,05-10N	Vert	Th
Zr	HCl 0.2-10N	Vert	Th
UO ₂ ²⁺	pH= 1- 4	Vert	Zr, terres rares, Ca
Sc	pH=1-4	Violet	Th, Zr, U, Ca, 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

Pour la détermination des différents éléments tels que le thorium, il est possible d'atteindre un maximum de sensibilité, où l'excès d'Arzénazo (III) n'affecte pas le spectre d'absorption du complexe, le tableau ci-dessous nous donne les Conditions de sensibilités maximales:

Tableau 9: Sensibilité de détermination des complexes d'Arzénazo III

Elément	Condition de sensibilité maximale	Elément	Condition de sensibilité maximale
<i>Th</i>	9N HCl λ 665nm	<i>Ce</i>	pH=3,0 λ 655nm
<i>Zr</i>	9N HCl λ 665nm	<i>Gd</i>	pH=3,0 λ 655nm
<i>Hf</i>	9N HCl λ 665nm	<i>Tb</i>	pH=3,0 λ 655nm
<i>U(IV)</i>	4N HCl λ 670nm	<i>Yb</i>	pH=3,0 λ 655nm
<i>UO₂²⁺</i>	pH =2,0 λ 665nm	<i>Zn</i>	pH=3,0 λ 655nm
<i>Sc</i>	pH =1,7 λ 675nm	<i>Ca</i>	pH=5,0 λ 655nm
<i>La</i>	pH=3,0 λ 655nm	<i>Pb</i>	pH=5,0 λ 655nm

Protocole Expérimental

ΠΡΟΤΟΚΟΛΟ ΕΠΕΙΡΗΜΑΤΙΚΟ

I. INTRODUCTION

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

Dans ce travail, on s'est intéressé à:

A- fonctionnalisation de la bentonite sodique par les particules magnétiques (la maghémite),

B- l'étude de la sorption de Th(IV) à partir d'une solution aqueuse par la PM-s Bentonite,

C- l'étude de la sorption de Th(IV) à partir d'une solution aqueuse par la Bentonite sodique.

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

- *Effet du temps d'agitation,*
- *Effet de la concentration initiale de Th(IV),*
- *Effet du pH initial de la phase aqueuse,*
- *Effet de la force ionique de la phase aqueuse,*

Ainsi que le paramètre suivant sur la désorption du thorium retenu sur la Bentonite sodique et la PM-s Bentonite:

- *Effet de la nature de l'éluant.*

II. PRODUITS CHIMIQUES

Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont: Sel du thorium $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, (FLUKA), Acide chlorhydrique HCl, 37%, (ORGANICS), Acide sulfurique H_2SO_4 , 95%, (FLUKA), Hydroxyde de sodium NaOH, (SIGMA), Acide acétique $\text{CH}_3 \text{COOH}$, 100%, (RIEDEL DEHAEN), Acide nitrique HNO_3 , 69% (SIGMA-ALDRICH), Arsenazo (III) ($M = 776,36\text{g/mol}$), (MERCK), Acétate de sodium $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, Nitrate de sodium NaNO_3 , Thiosulfate de sodium NaS_2O_3 .

III. APPAREILS ET MATERIEL UTILISE

- On a utilisé des Erlenmeyers, Béchers, Pipettes, Fioles jaugées, Entonnoirs, Micro burettes, Micro pipettes de volumes variables 5-.50, 20 - 200 et 100 - 1000 μL ,
- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée de marque (Adwa),
- Un spectrophotomètre d'absorption atomique UV-Visible type (SPECORD 210/plus) a été utilisé pour le dosage des métaux étudiés, et les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type Balance analytique (KERN ABS),
- L'agitation est faite avec un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type Agitateur multiposte (Haier) et un Vortex de marque (IKA).

IV. PREPARATION DES SOLUTIONS

IV.1. Préparation de la solution mère de thorium

Il a été préparé une solution du Thorium à 10^{-2} M à partir de laquelle toutes les autres solutions de Thorium ont été préparées. Une masse bien déterminée a été pesée (0,552 g), mis dans une fiole jaugée de 100 mL et ensuite remplie à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

IV.2. Préparation de la solution d'ArzénazoIII

Pour la préparation de la solution d'ArzénazoIII à 10^{-3} M, une masse de 0,008 g a été pesée, mise dans une fiole jaugée de 10 mL et puis complétée avec de l'eau distillée.

IV.3. Préparation de la solution de HCl

Une solution de HCl 9N a été préparée à partir de HCl 37% et $d = 1,18$. Dans une fiole jaugée de 250 mL, on a mis 187,97 mL de HCl à 37% et puis diluée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

V. Préparation de l'adsorbant

V.1. Préparation de la bentonite sodique

La Bentonite sodique est préparée selon un protocole qui se déroule en deux étapes successives. La première est une simple extraction de la fraction argileuse de la bentonite correspondant à la montmorillonite suivie d'une phase d'homoionisation du produit afin d'obtenir un seul contre-ion dans tout l'échantillon. Les lavages successives tout du long de la

préparation assurent l'absence de cations d'excès (tous les cations Na^+ présents sont des contre-ions).

Le choix du sodium comme contre ion s'explique pour deux raisons. Tout d'abord, il s'agit du cation majoritaire de la bentonite à l'état naturel avec le calcium, l'étape d'homoionisation est d'autant plus facilitée. Ensuite, la bentonite, sous sa forme sodique, sert de base à la préparation des bentonites comportant d'autres contre-ions puisque ce cation s'avère l'un des plus facilement échangeable (l'équilibre d'échange est le plus souvent déplacé dans le sens du remplacement du sodium par le cation présent en solution) [44].

V.2. Préparation de la bentonite sodique fonctionnalisée par les particules magnétiques

On prépare la bentonite sodique intercalée par les particules magnétiques (composite magnétique) par la méthode suivante: dissoudre FeCl_3 (7,8 g, 28 mmol) et FeSO_4 (3,9 g, 14 mmol) dans 400 mL de solution à 70°C . On ajoute l'adsorbant choisi (la bentonite sodique) à 3,3, 6,6 ou 9,9 g dans cet ordre pour obtenir l'adsorbant: rapports en poids d'oxyde de fer 1:1, 1.5:1 et 2:1. A cette suspension, on ajoute une solution de NaOH (100 mL, 5 mol/L) goutte à goutte pour précipiter les oxydes de fer. Laver les matières solides obtenues avec l'eau distillée et les sécher dans un four à 100°C pendant 2 h. Après la préparation, un simple test avec un aimant peut être réalisé montrant que toute la matière est complètement attirée par l'aimant.

VI. EXTRACTION DU THORIUM

L'extraction du thorium à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction liquide-solide est réalisée dans des erlenmeyers. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (4 mL) est mis en contact avec une quantité de 0,01g de l'adsorbant (Bentonite sodique, ou la PM-s Bentonite) sous agitation mécanique (Agitateur multiposte (Haier) à 250 tpm), pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH_i , ...etc.

A la fin de l'extraction, les deux phases liquide et solide, sont séparées à l'aide d'un aimant puis une centrifugation pour la PM-s Bentonite et par la centrifugation pour la Bentonite sodique. Des prélèvements de 100 μL de thorium sont dosés par spectrométrie d'absorption UV-Visible après l'ajout de 2mL de HCl 9N et 100 μL d'Arzénazo (10^{-3}M).

Notons que toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante.

VII. ANALYSE

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé, est du type (specord 210/plus), muni de deux cellules (référence et mesure) en quartz et de 1 cm de trajet optique.

Le complexe formé entre le Thorium et l'Arzénazo (III) présente deux bandes d'absorption maximale dans le visible, une à 460 nm et l'autre à 665 nm.

La quantification du Thorium avant et après extraction par l'adsorbant, a été suivie par spectrométrie d'absorption UV-Visible en utilisant la courbe d'étalonnage.

Elément	Condition de sensibilité maximale		Sensibilité µg/mL	
			Spectrophotomètre	Visuel
<i>Th</i>	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,01-0,02	0,5-1

VIII. ETALONNAGE

Diverses solutions du thorium à différentes concentrations ont été préparées à partir de la solution mère de Th à 10^{-2}M et pour chaque solution; 100 µL a été prélevé et mis dans les tubes à essai pour analyse où on a mis 100 µL d'ArzénazoIII et 2 mL de HCl 9N. Après, les analyses à l'UV visible ont été faites.

Les solutions du Th(IV) à différentes concentrations ont été préparées et analysées à l'UV visible. On trace la courbe d'étalonnage: l'absorbance en fonction de concentration pour chaque solution.

Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction du Thorium(IV) par l'adsorbant (la Bentonite sodique ou la PM-s Bentonite), on a étudié l'influence des différents paramètres.

IX. ETUDE CINÉTIQUE DE L'EXTRACTION (Détermination du temps d'équilibre)

Dans des erlenmeyers, on introduit la même quantité de l'adsorbant (la Bentonite sodique ou la PM-s Bentonite, (0,01g)). On verse dans chaque erlenmeyer 4 mL de la solution de nitrate de thorium (10^{-4}M), et on applique une agitation de 250 tpm à l'aide d'un banc vibrant à multipostes. Des prélèvements sont effectués pendant des durées de temps bien définies. On calcule le rendement d'extraction pour chaque instant de temps et on trace la courbe qui donne le rendement d'extraction en fonction du temps.

X. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'EXTRACTION DU THORIUM

X. 1. Effet de la concentration initiale du thorium

Divers solutions du Th(IV) à concentrations différentes (entre 10^{-6} M et 10^{-3} M), ont été préparées dans des erlenmeyers et mélangées chacune avec la même masse de l'adsorbant (la Bentonite sodique ou la PM-s Bentonite) (0,01g).Après le temps d'équilibre, des prélèvements sont faites pour chaque solution, et les analyses à l'UV visible.

X. 2. Influence du pH initial

L'extraction du thorium est réalisée à partir de plusieurs solutions ayant les mêmes concentrations (10^{-4} M) mais à des pH initiaux différents allant de 1 jusqu'à 9. L'ajustement du pH se fait par l'ajout de l'acide nitrique ou l'hydroxyde de sodium.

La concentration du Thorium est de 10^{-4} M. Le temps d'agitation est maintenu constant et la vitesse d'agitation est fixée à 250 tpm avec les mêmes volumes (4mL), et la même masse de l'adsorbant (la Bentonite sodique ou la PM-s Bentonite) (0,01g), mais à des pH initiaux différents.

X. 3. Effet de la force ionique

Des extractions de Th(IV), à partir de solutions de mêmes concentrations en Th(IV) (10^{-4} M) et de même volume (4mL), la même masse de l'adsorbant (la Bentonite sodique ou la PM-s Bentonite) (0,01g), mais avec des quantités différentes de sel (NaNO_3 ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$), sont réalisées sous une forte agitation (250 tpm) jusqu'au temps d'équilibre, puis des prélèvements sont effectués pour analyser par UV visible.

X.4. Effet de température

Des extractions sont faites dans des erlenmeyers, où on a mit en contact une quantité de l'adsorbant (la Bentonite sodique ou la PM-s Bentonite) (0,01g) avec un volume constant (4mL) à une concentration de 10^{-4} M en Thorium, en variant la température du milieu (23°C, 30°C, 40°C et 50°C). Après le temps d'équilibre on prélève 100 μ L de la solution traitée et on l'analyse par UV visible après l'ajout de 2.0 mL de HCl 9N et 100 μ L d'Arzénazo (10^{-3} M).

XI. ETUDE DE L'ELUTION

XI.1. Saturation de l'adsorbant (Bentonite sodique ou la PM-s Bentonite)

Dans une erlenmeyer on introduit une quantité de l'adsorbant (0,5 g), et on ajoute 50 mL de la solution de nitrate de thorium à 10^{-3} M, le mélange est mis sous une forte agitation (250 tpm), pendant 3h. Une fois atteint le temps d'équilibre les deux phases: liquide et solide sont séparées à l'aide d'un aimant pour récupérer l'adsorbant (la Bentonite sodique ou la

PM-s Bentonite) saturée en Thorium. Après le séchage de la phase solide (l'adsorbant) par un papier absorbant, elle sera prête pour l'étude d'élution.

XI. 2. Effet de la nature de l'éluant

Dans des erlenmeyers on met une quantité de l'adsorbant saturée (0,01g), et pour chaque erlenmeyer on ajoute 4mL des solutions suivantes: HCl, CH₃COOH, HNO₃, H₂SO₄, à son état pur. Les mélanges sont mis sous agitation pendant 3 h sur un banc vibrant, ensuite on sépare les deux phases. Un volume de 100 µL de la phase aqueuse est analysé par UV visible après ajout de 2 mL de la solution de HCl et 100 µL d'Arzénazo.

Résultats & Discussion

RÉSULTATS & DISCUSSION

INTRODUCTION

Notre travail porte sur l'extraction de Th(IV) à partir de solution nitrée en utilisant deux types d'adsorbants (la Bentonite sodique et la PM-s Bentonite). L'analyse de Th(IV) est effectuée avec la technique spectrophotométrique dans l'UV-visible.

I. ANALYSE PAR UV-VISIBLE

La réaction d'Arzénazo(III) avec le Th(IV)) est très rapide pour former un complexe de couleur verte, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$). Différentes concentrations de Th(IV) variantes de 10^{-6} M à 10^{-4} M ont été préparées pour tracer la courbe d'étalonnage. La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions opératoires suivantes:

- ✓ 2 mL de HCl à une concentration 9 N.
- ✓ 100 μL d'Az(III) 10^{-3} M .
- ✓ 100 μL de Th(IV) à des différentes concentrations.
- ✓ H_2O comme référence.
- ✓ $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$.

La courbe d'étalonnage pour le Thorium par UV-visible est représentée dans la figure suivante:

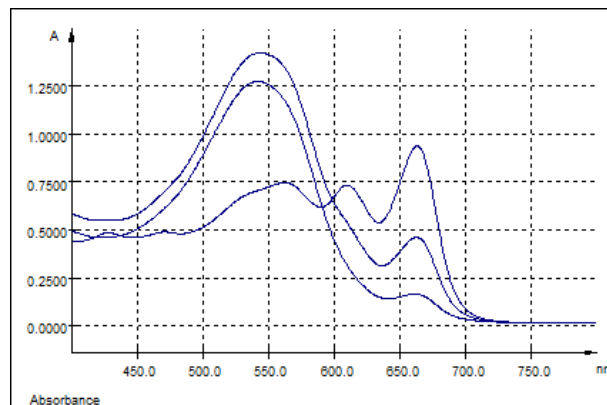


Figure 11: UV-visible de la courbe d'étalonnage.

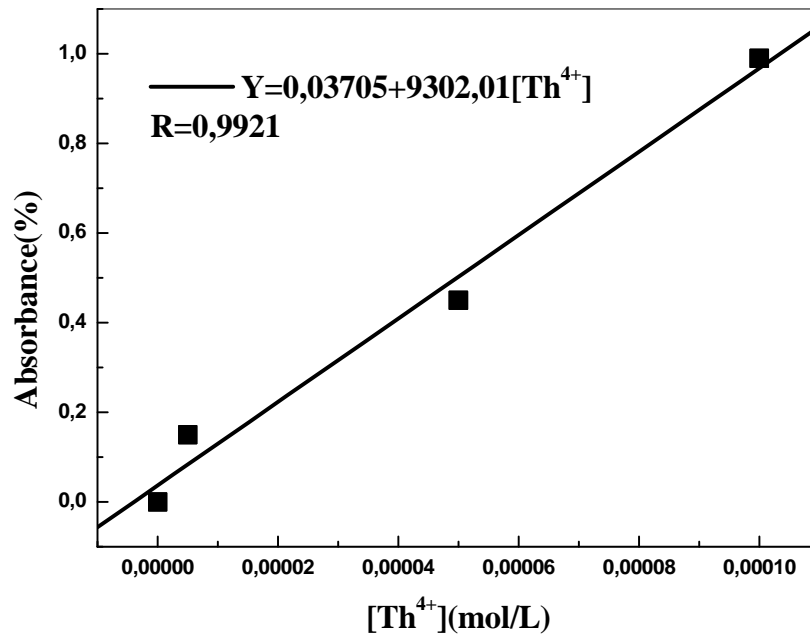


Figure12: Absorbance en fonction des concentrations en Thorium, $T=296\pm 1K$.

Dans cet intervalle de concentration, la courbe qui lie l'absorbance à la concentration est une droite, ce qui montre l'application de la loi de Beer Lambert « $A=\epsilon * L * C$ ».

L'équation de la courbe est:

$$\text{Absorbance}(\%)=9302,01 [\text{Th}^{4+}] + 0,0307$$

$$R=0,9921$$

D'où on peut tirer l'expression qui donne la concentration en Th(IV) pour des concentrations situées dans l'intervalle $[10^{-4}-10^{-6}]$ M en utilisant l'équation suivante:

$$[\text{Th}^{4+}] = \frac{\text{Absorbance}(\%) - 0,0307}{9302,01} \text{ mol/l}$$

II. ETUDE DE L'EXTRACTION DE THORIUM(IV)

II. 1. ETUDE CINÉTIQUE

Introduction

L'extraction du Th(IV) à partir d'une solution de nitrate de thorium $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, est réalisée par agitation sur un banc vibrant à 250 tpm, 0,01 g d'adsorbant et de 4 mL de solution de thorium à un pH= 7.

II. 1. 1. Détermination du temps d'équilibre

Le temps d'équilibre est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Th(VI) entre la phase aqueuse et l'adsorbant. Cet effet est parmi les paramètres les plus importants pour l'extraction. On peut le déterminer expérimentalement par des extractions adsorbant-solution de Th(IV) réalisées pendant différents temps, allant de 1 jusqu'à 180 minutes.

Des spectres UV-Visible obtenus, on trace le rendement d'extraction en fonction du temps.

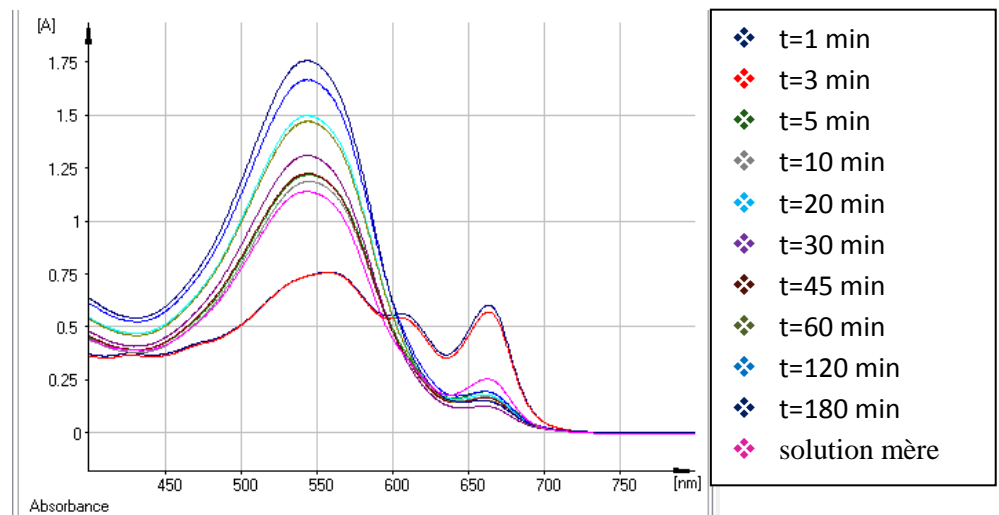


Figure 13: Spectres de la cinétique de l'extraction de $[\text{Th}(\text{IV})] 10^{-4} \text{M}$ par la PM-s Bentonite.

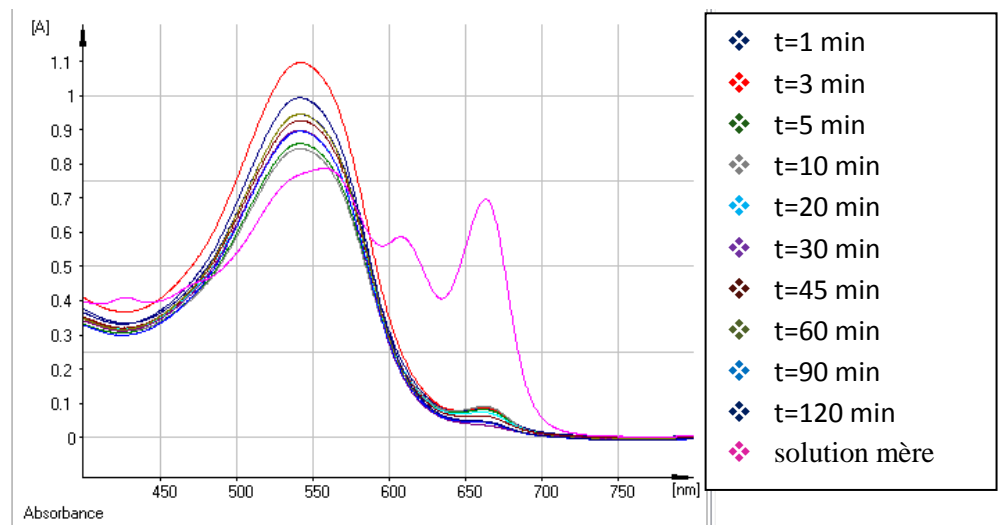


Figure 14: Spectres pour la cinétique de l'extraction de $[Th(IV)] 10^{-4}M$ par la Bentonite sodique.

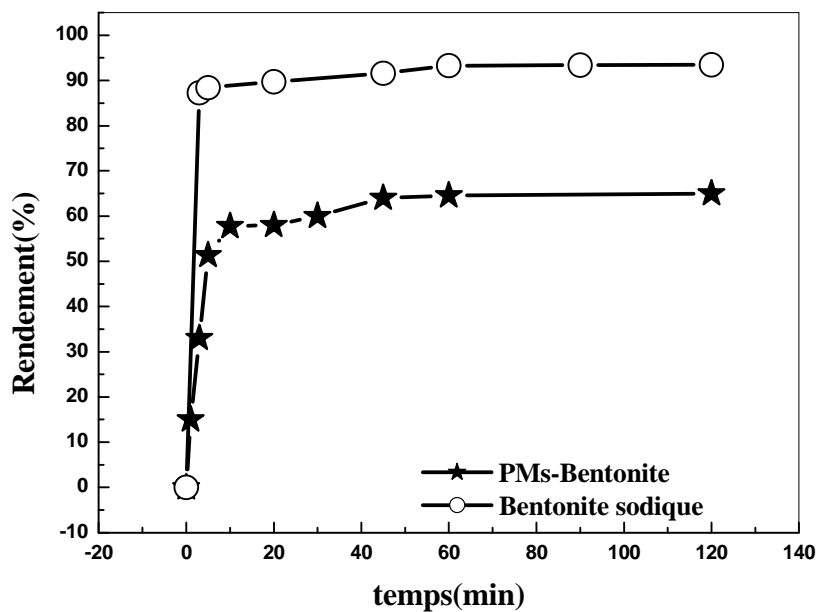


Figure15: Evolution du rendement d'extraction $Th(IV) 10^{-4} M$ en fonction du temps, $V= 4 mL$; masse résine = $0,01 g$; vitesse d'agitation = $250 tpm$, $T=296\pm 1K$.

De la courbe obtenue expérimentalement on remarque que le temps d'équilibre pour la PM-s Bentonite est de 45min et de 60min pour la Bentonite sodique. Toutefois dans les 10 premières minutes le rendement atteint les 58% et 89% pour la PM-s Bentonite et la Bentonite sodique respectivement.

II. 1. 2. Effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption

En utilisant les résultats de l'étude précédente, on trace la courbe qui donne l'évolution de la quantité de Th(IV) en mg retenue par gramme de la Bentonite sodique et la PM-s Bentonite à une concentration en Th(IV) de 10^{-4} M.

La capacité de sorption (q) de Th(IV) est déterminée par la relation suivante:

$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = (C_0 - C_e) \cdot V \cdot \frac{M}{m} \quad (1)$$

Où :

- C_0 : la concentration initiale de Th (IV) dans la phase aqueuse (mol/l),
- C_e : la concentration de Th (IV) dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol/l),
- V : le volume de la solution aqueuse (ml),
- M : la masse molaire de Th(IV),
- m : la masse de l'adsorbant (g).

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure suivante:

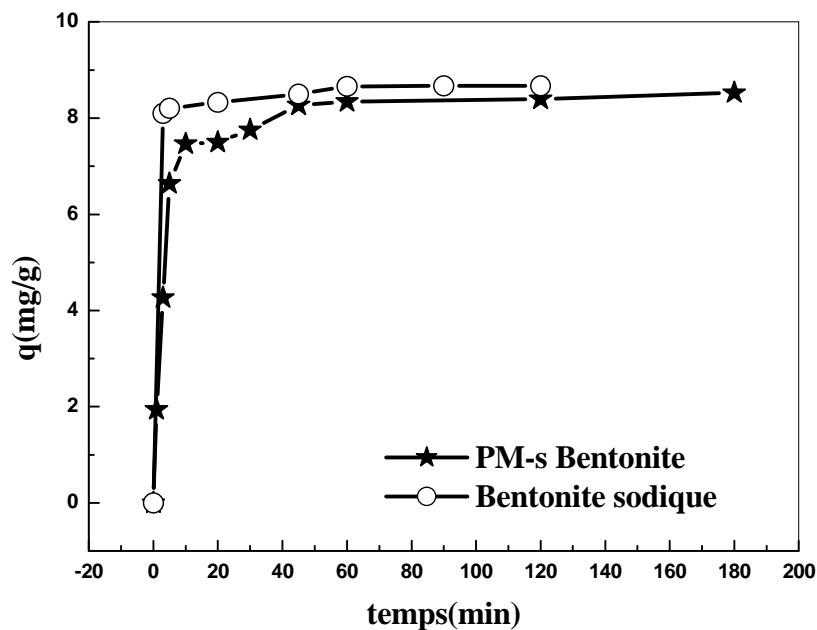


Figure16: Evolution de la quantité de Th(IV) retenu par gramme de l'adsorbant en fonction du temps, $m=0,01$ g, $V = 4$ mL; $[Th]=10^{-4}$ M, vitesse d'agitation=250 tpm, $T=296\pm 1K$.

De la **Figure 16**, on remarque que:

- Pour deux types d'adsorbants, le temps nécessaire pour que la bentonite adsorbe le maximum de quantité de Th(IV) est de 45min pour la PM-s Bentonite et de 60min pour la Bentonite sodique.
- On remarque aussi que la quantité de Th(IV) retenue par un gramme de la bentonite est égale à 8,26 mg/g pour la PM-s Bentonite et 8,65 mg/g pour la Bentonite sodique, pour une concentration en Th(IV) = 10^{-4} M.

II. 1. 3. Ordre de la vitesse

Cette étude est basée sur les résultats des **tableaux 10 & 11**, où deux modèles cinétiques sont testés:

- ❖ Modèle du pseudo-premier ordre.
- ❖ Modèle du pseudo-second ordre.

II. 1. 3. 1. Modèle du pseudo-premier ordre

Ce modèle est défini par l'équation mathématique linéaire:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K t \quad (2)$$

Où,

q_e : la quantité de Th(IV) adsorbée sur l'adsorbant à l'équilibre.

q_t : la quantité de Th(IV) adsorbée sur l'adsorbant à l'instant t.

K : la constante de vitesse de sorption de l'équation de Lagergren.

Les résultats obtenus sont représentés dans la **figure 17**:

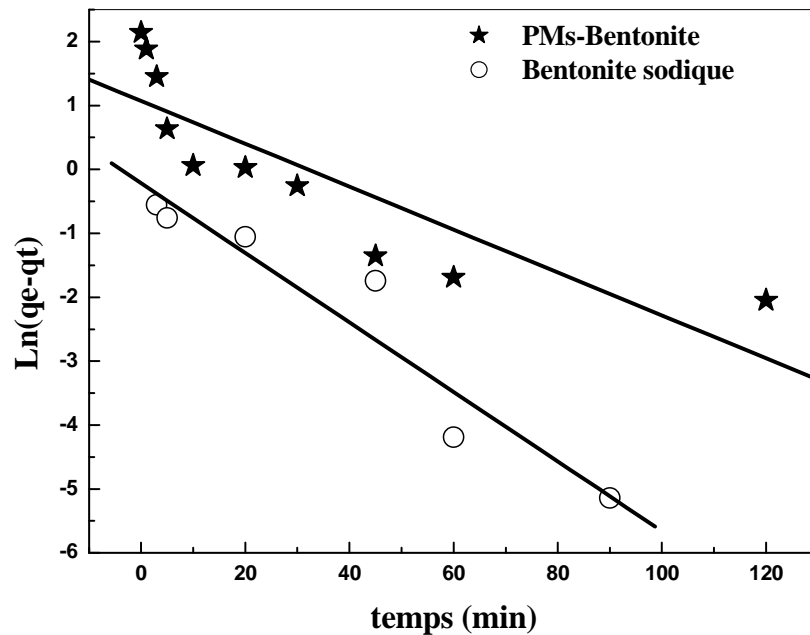


Figure17: Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de $Th(IV) 10^{-4}M$ par les deux types de la bentonite $V = 4 \text{ mL}$; $m = 0,01 \text{ g}$, $\Phi = 250 \text{ tpm}$, $T = 296 \pm 1K$.

D'après la **figure 17** on peut tirer les résultats suivants donnés dans le tableau 10.

Tableau 10: Paramètres de l'équation de pseudo-premier ordre.

$[Th^{+4}](10^{-4}M)$	PM-s Bentonite	Bentonite sodique
$k \times 10^4(\text{min}^{-1})$	335,6	544,2
$q_e \text{ (mg/g)}$	1,0761	0,80574
coefficient de régression (R)	0,86008	0,95904

II. 1. 3. 2. Modèle du pseudo-seconde ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre est défini par la relation mathématique suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e^2 k} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Où q_t et q_e sont les quantités de Th(IV) adsorbées sur l'adsorbant à l'instant t et à l'équilibre, k est la constante de vitesse, t est le temps.

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure ci-dessous:

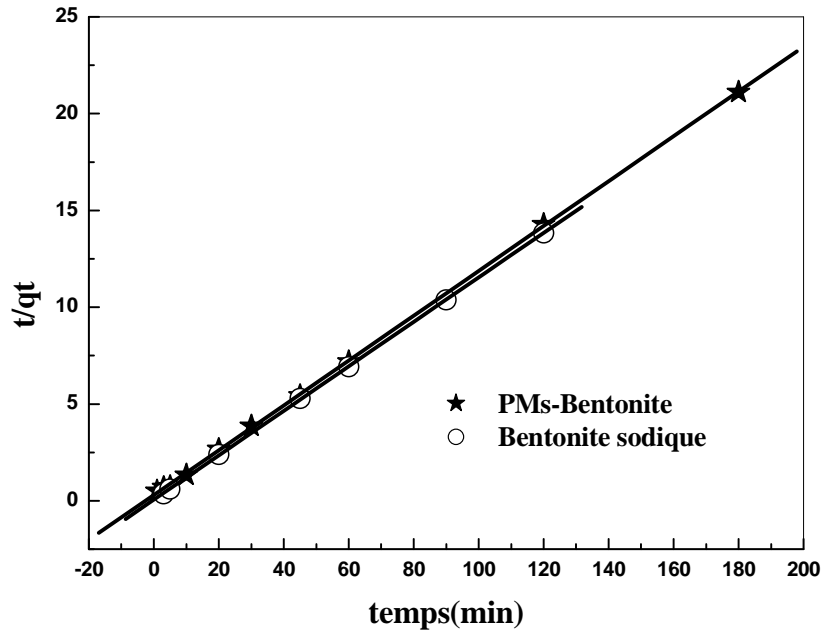


Figure18: Courbe de pseudo second ordre pour l'extraction de Th(IV) $10^{-4}M$ par les deux types d'adsorbants, $V=4\text{ mL}$, $m = 0,01g$, $\Phi = 250\text{ rpm}$, $T=296\pm 1K$.

D'après la **Figure 18** obtenue, on peut tirer les résultats donnés dans le tableau 11.

Tableau 11: Les paramètres de l'équation de pseudo seconde ordre.

$[Th^{+4}](10^{-4}M)$	PM-s Bentonite	Bentonite sodique
$k\text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0451	0,2109
$q_e\text{ (mg/g)}$	8,63	8,71
coefficient de régression (R)	0,99991	0,99997

Les résultats obtenus pour les deux modèles cinétiques sont résumés dans le **Tableau 12**.

Tableau 12: Récapitulatif des deux modèles.

[Th ⁴⁺](10 ⁻⁴ M)	PM-s Bentonite		Bentonite sodique	
L'ordre de la vitesse	1 ^{er} ordre	2 ^{ème} Ordre	1 ^{er} ordre	2 ^{ème} Ordre
k	0,03356	0,0451	0,05442	0,2109
R	0,86008	0,99991	0,95904	0,99997
q_e	1,07607	8,63	0,80574	8,71
q_e exp.	8,26		8,65	

D'après les résultats obtenus, on remarque que les valeurs de la capacité de sorption q_e , trouvées pour les deux types d'adsorbants pour le pseudo second ordre de vitesse sont très proches à celles trouvées expérimentalement; et lorsqu'on compare les coefficients de corrélation R obtenus pour les deux modèles on remarque que le modèle du pseudo second ordre est plus adapté pour décrire le mécanisme de l'extraction de Th(VI) par les deux types d'adsorbants.

II. 1. 4. Modèles de diffusion

Dans le traitement des résultats de l'étude cinétique, les adsorbants sont considérés comme des sorbants poreux et la sorption dépend de la vitesse de diffusion du soluté sur l'adsorbant. La vitesse du processus de diffusion de l'adsorbat se fait suivant trois étapes distinctes:

- 1) Transfert de soluté à partir du volume 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 régions intérieures par l'intermédiaire d'une diffusion à travers les particules,
- 3) Interaction de l'adsorbat avec les sites actifs de l'intérieure de l'adsorbant (réactions chimiques).

- Si la diffusion à travers le film liquide contrôle la vitesse d'adsorption, la relation, suivante est vérifiée:

$$-\ln(1 - F) = kt \quad (4)$$

k est la constante de vitesse, t est le temps et F est le nombre unidimensionnel, calculé par la relation suivante:

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (5)$$

L'application de cette relation, pour les deux types d'adsorbants à une concentration de Th(IV) égale à $10^{-4}M$, donne les résultats qui sont résumés dans les Figures suivantes:

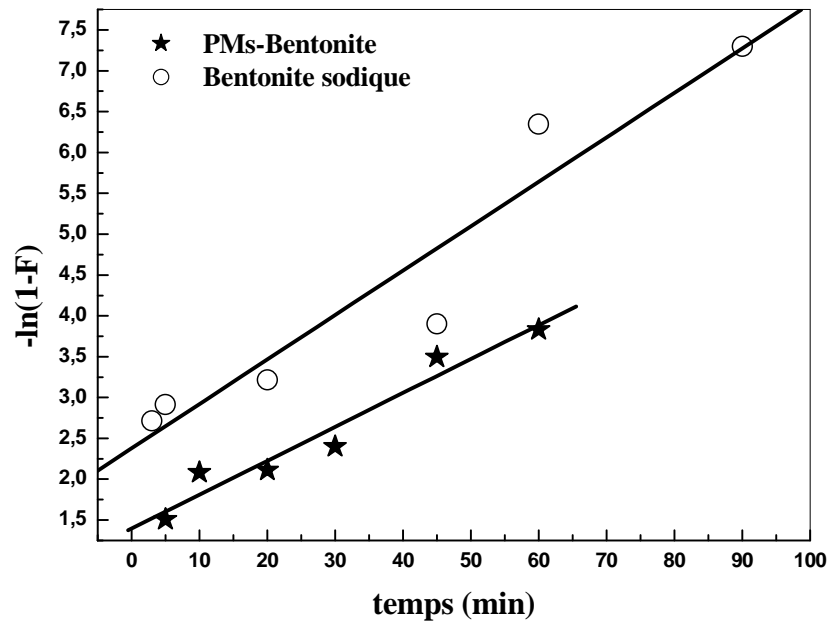


Figure 19: Evolution de $\{-\ln(1 - F)\}$ en fonction du temps.
 $V = 4 \text{ mL}$; $m = 0,01 \text{ g}$, $\Phi = 250 \text{ tpm}$, $[Th] = 10^{-4}M$, $T = 296 \pm 1K$.

De cette figure, pour la Bentonite sodique on remarque qu'il y a une divergence entre les données expérimentales et le tracé linéaire, le coefficient de corrélation est faible (voir **Tableau 13**).

Pour la PM-s Bentonite, la **Figure 19** montre une légère compatibilité entre les données expérimentales et le tracé linéaire, en cinétique initiale ($t < 45$ min). En plus, le coefficient de corrélation obtenu est acceptable (**Tableau 13**), donc la limitation diffusionnelle externe est beaucoup plus prédominante avec la PM-s Bentonite qu'avec la Bentonite sodique seule.

Tableau 13: Paramètres cinétiques, coefficients de régression de l'adsorption de Th(IV) $10^{-4}M$ pour les deux types d'adsorbants.

Paramètres	Th(IV) $10^{-4} M$	
	PM-s Bentonite	Bentonite sodique
k (min⁻¹)	0,0415	0,05442
coefficient de régression	0,97369	0,95904

- Si la diffusion des ions dans la matrice (à travers les pores de l'adsorbant) contrôle la vitesse d'adsorption, la relation suivante est utilisée:

$$-\ln(1 - F^2) = kt \quad (6)$$

t c'est le temps et k est la constant de vitesse donnée par l'expression suivante :

$$K = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (7)$$

D_r est le coefficient de diffusion dans l'adsorbant et r_0 le rayon moyen des billes de l'adsorbant. Les résultats obtenus sont résumés dans la **Figure 19**.

L'application de l'équation (6) (diffusion dans les pores ou la diffusion interne), pour la même concentration initiale en Th (IV), donne les résultats présentés sur la **Figure 19**.

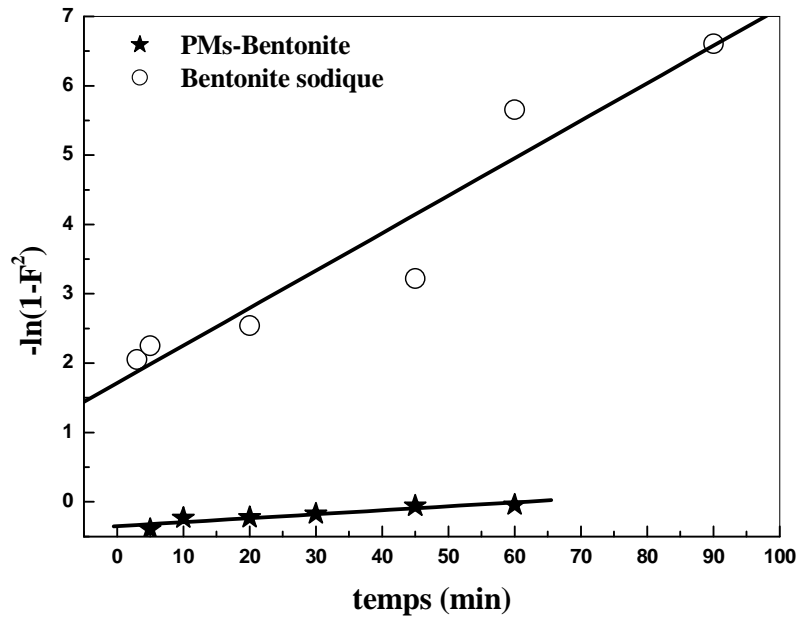


Figure 20: Evolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps
 $V = 4 \text{ mL}; m = 0,01 \text{ g}, \Phi = 250 \text{ tpm}, [\text{Th}] = 10^{-4} \text{ M}, T = 296 \pm 1 \text{ K}.$

De la **Figure 20**, on remarque qu’il y a une légère divergence entre les données expérimentales et le tracé linéaire, les coefficients de corrélation sont relativement faibles (**Tableau 14**).

Tableau14: Paramètres cinétiques, coefficients de régression de l’adsorption de Th(IV) sur l’adsorbant.

Paramètres	Th(IV) 10^{-4} M	
	PM-s Bentonite	Bentonite sodique
K (min⁻¹)	0,0057	0,05403
coefficients de régressions	0,93072	0,95852

- Si la réaction chimique entre l’adsorbat et les groupements fonctionnels de l’adsorbant contrôle le processus, la relation suivante est utilisée:

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = k t \quad (8)$$

L'application de l'équation (8) (réaction chimique), à une concentration initiale en Th(IV) de 10^{-4} M, donne les résultats présentés sur la **Figure 21**.

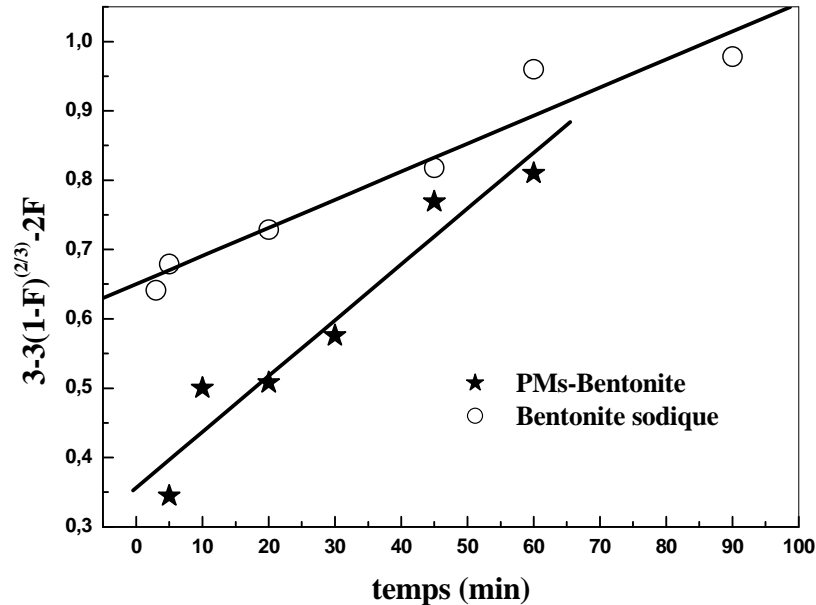


Figure21: Evolution de $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps
 $V = 4 \text{ mL}; m = 0,01 \text{ g}, \Phi = 250 \text{ tpm}, [Th] = 10^{-4} \text{ M}, T = 296 \pm 1 \text{ K}.$

Pour la PM-s Bentonite la modélisation selon le processus chimique montre que les résultats expérimentaux s'éloignent du tracé linéaire (**Figure 21**), ce qui prouve que le régime chimique est rapide.

Pour la Bentonite sodique, la **Figure 21** montre une légère compatibilité entre les données expérimentales et le tracé linéaire, et le coefficient de corrélation obtenu est acceptable (**Tableau 15**).

Tableau15: Paramètres cinétiques, coefficient de régression de l'adsorption de Th(IV) sur l'adsorbant

Paramètres	Th(IV) 10^{-4} M	
	PM-s Bentonite	Bentonite sodique
k (min⁻¹)	0,00805	0,00405
coefficient de régression	0,96492	0,96773

D'après les résultats obtenus, on remarque que la vitesse d'adsorption est contrôlée par la première étape de diffusion (film liquide) pour la PM-s Bentonite et contrôlée par la troisième étape (réaction chimique) de diffusion pour la Bentonite sodique.

II.2. ETUDE PARAMETRIQUE

II. 2. 1. Etude de l'effet de pH

L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de Th(IV) par les deux types d'adsorbants a été réalisée en variant le pH de 1,43 à 9,35. Les résultats obtenus sont résumés dans les figures ci-dessous:

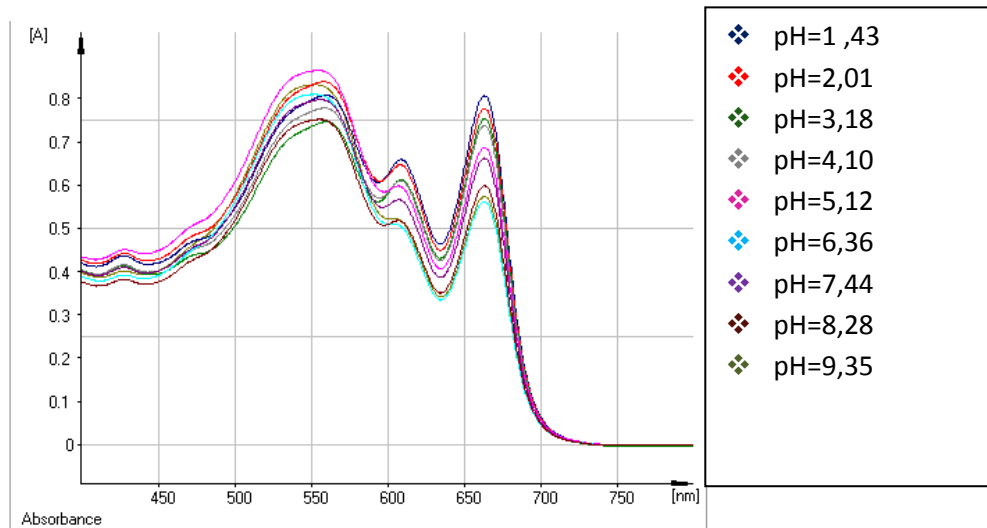


Figure22: Spectres UV-visible pour l'effet de pH avant l'extraction de $[Th(IV)] 10^{-4} M$ par la PM-s Bentonite.

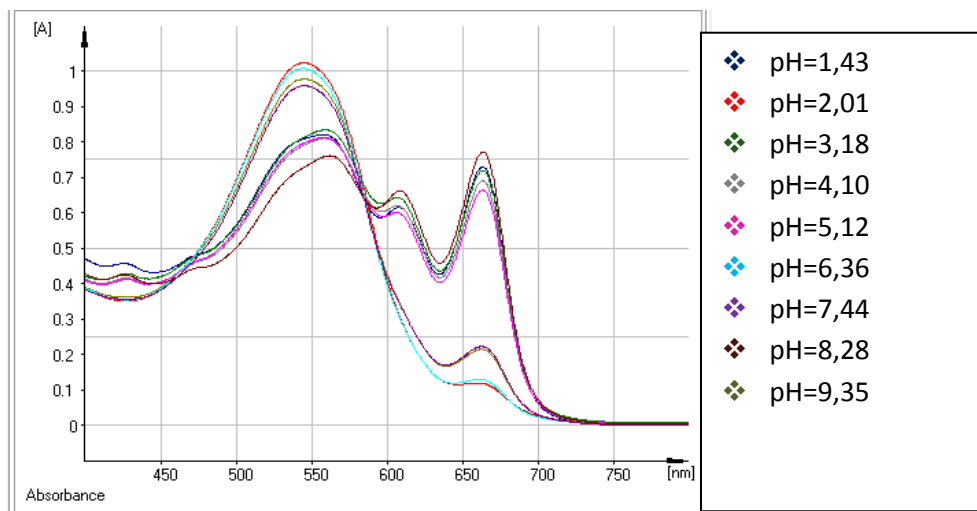


Figure23: Spectres UV-visible pour l'effet de pH après l'extraction de $[Th(IV)] 10^{-4} M$ par la PM-s Bentonite.

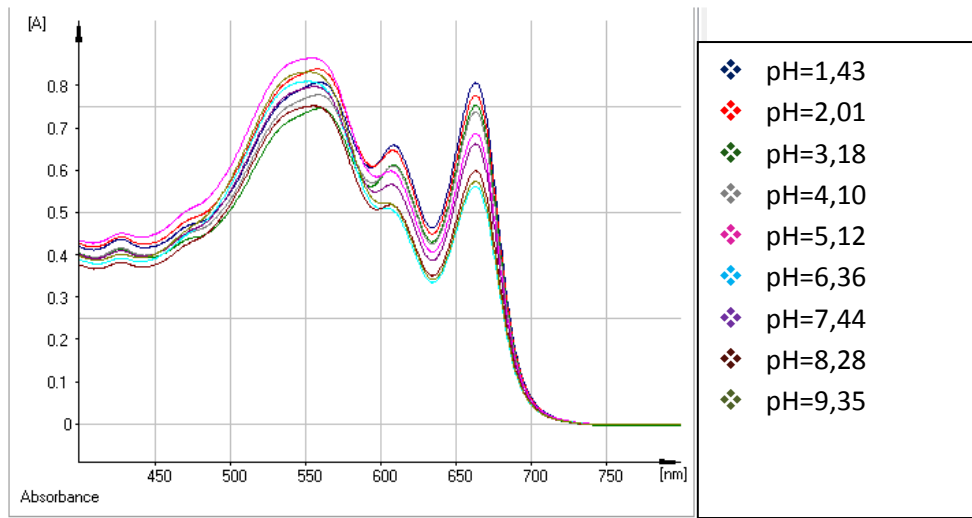


Figure 24: Spectres UV-visible pour l'effet de pH avant l'extraction de $[Th(IV)] 10^{-4}M$ par la Bentonite sodique.

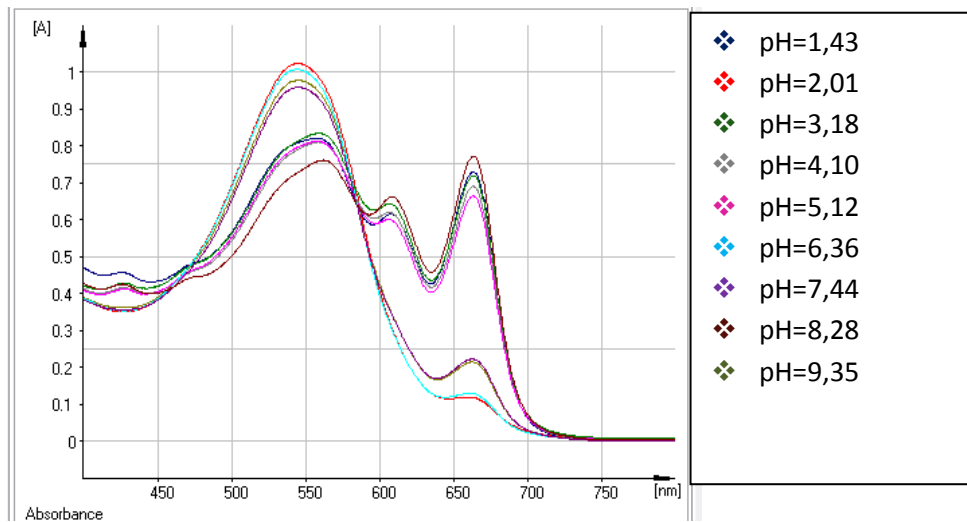


Figure 25: Spectres UV-visible pour l'effet de pH après l'extraction de $[Th(IV)] 10^{-4}M$ par la Bentonite sodique.

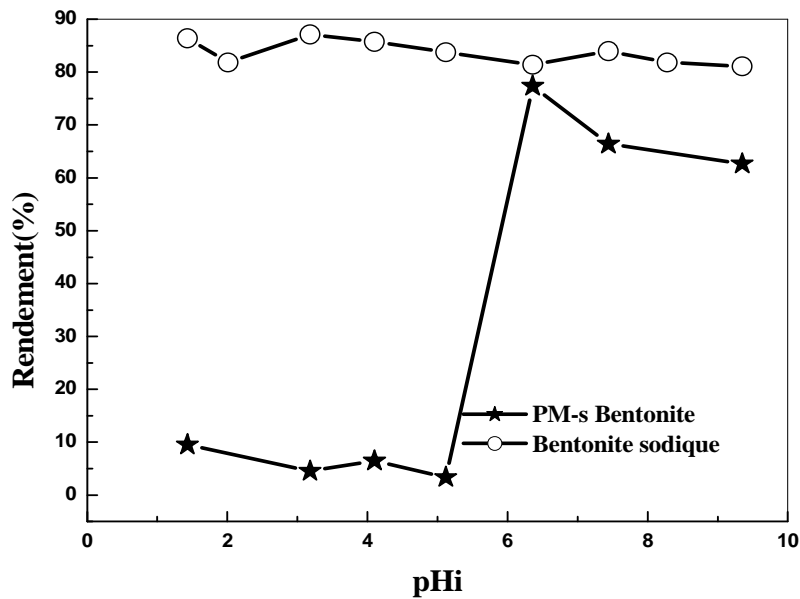


Figure 26: Effet du pH sur le rendement d'extraction du Th(IV) par les deux types d'adsorbants. $m = 0,01$ g, $[Th(IV)] = 10^{-4}$ mol/L, $V = 4$ mL, $\Phi = 250$ tpm, $T = 296 \pm 1$ K.

D'après la **Figure 26** on remarque pour la PM-s Bentonite que le rendement d'extraction atteint son valeur maximale de 77,4% à 6,36. Lorsque le pH dépasse 6,36 la figure montre que le rendement d'extraction diminue. Pour la Bentonite sodique, le rendement est sensiblement constant tout au long de la variation du pH. Il atteint une valeur maximale de 87,1%.

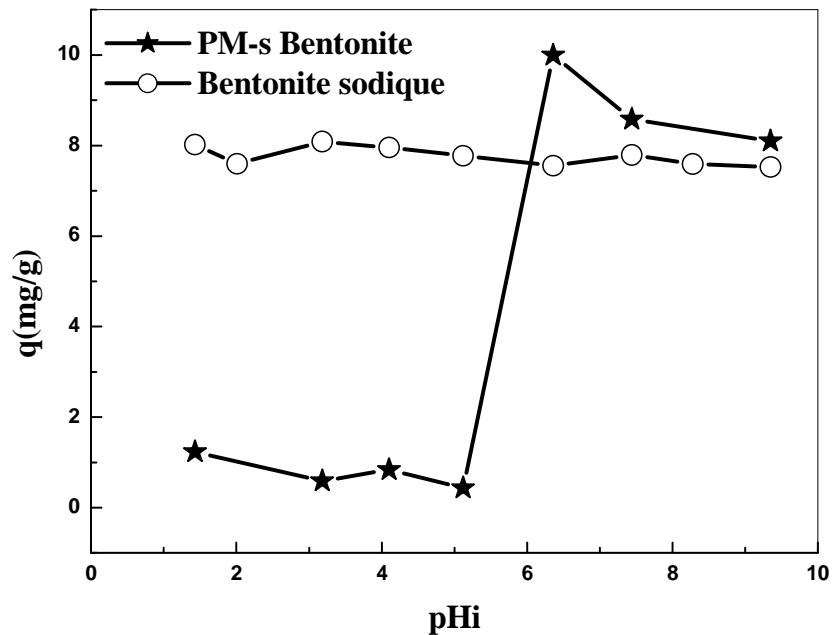


Figure 27: Effet du pHi sur la capacité de sorption du Th(IV) par l'adsorbant $m=0,01$ g, $[Th(IV)]=10^{-4}$ mol/l, $V=4$ mL, $\Phi=250$ tpm, $T=296\pm 1$ K.

La **Figure 27** nous montre que pour la PM-s Bentonite, la capacité de sorption atteint une valeur maximale de 9,99 mg /g à pHi = 6,36; mais lorsque le pH dépasse cette dernière la capacité de sorption diminue. Pour la Bentonite sodique elle atteint une valeur maximale de 8,39 mg/g dans tout l'intervalle étudié.

II. 2. 2. Effet de la concentration initiale en Th(IV)

Pour étudier cet effet, des solutions de Th (IV) ont été préparées en variant la concentration initiale de Th (IV), entre 10^{-6} et 5.10^{-4} mol/L, les résultats obtenus sont résumés dans les figures suivantes:

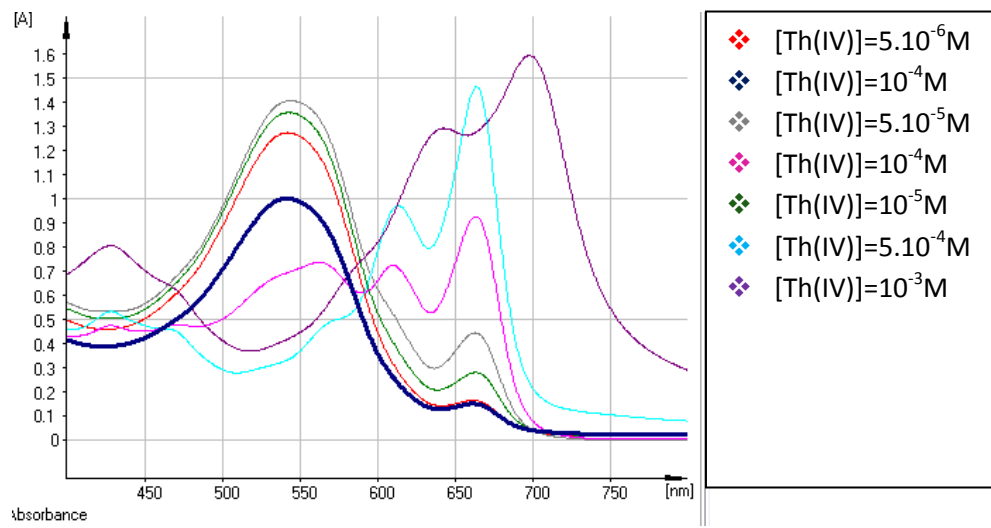


Figure 28: Spectres UV-visible pour l'effet de concentration de [Th(IV)] par la PM-s Bentonite.

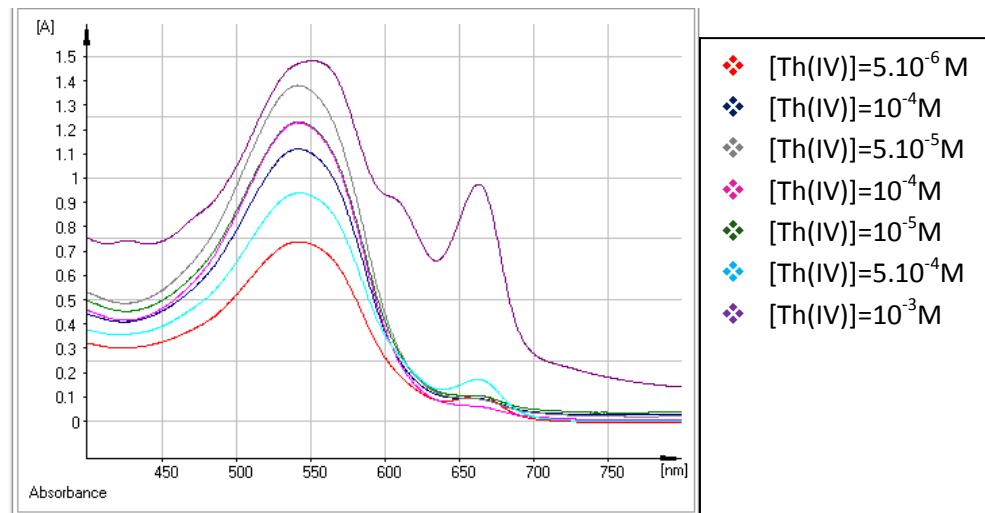


Figure 29: Spectres UV-visible pour l'effet de concentration de [Th(IV)] par la Bentonite sodique.

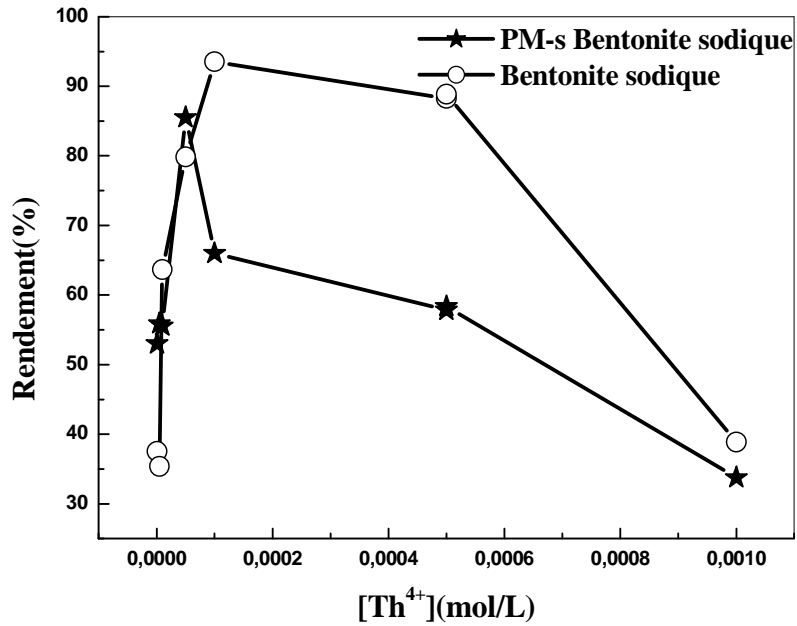


Figure 30: Effet de la concentration initiale de Th(IV) sur le rendement d'extraction
V = 4 mL; m = 0,01 g, $\Phi = 250$ tpm, $T = 296 \pm 1$ K.

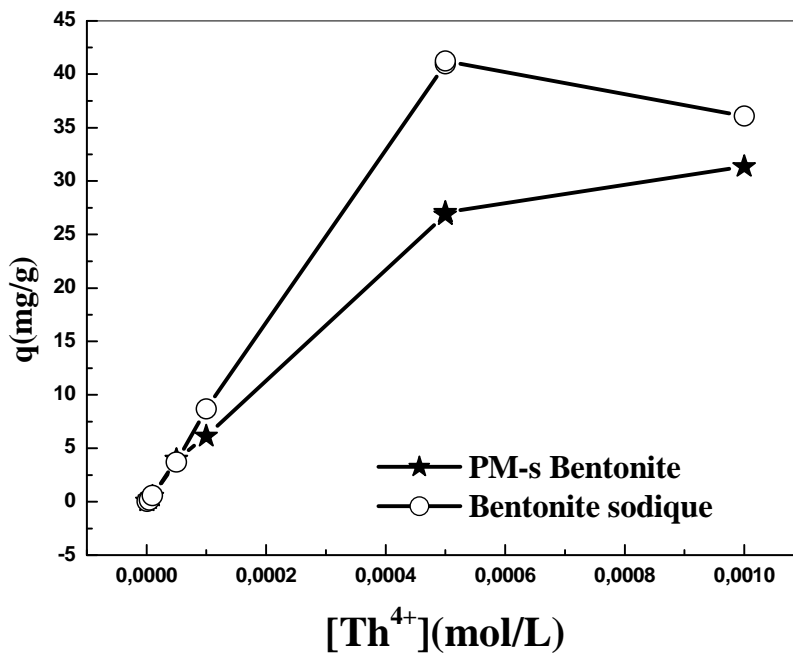


Figure 31: Effet de la concentration initiale de Th(IV) sur la capacité de sorption
V = 4 mL; m = 0,01 g, $\Phi = 250$ tpm, $T = 296 \pm 1$ K.

- ✓ La **Figure 30** montre que le rendement d'extraction atteint son maximum à une concentration de $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ pour la PM-s Bentonite et à une concentration de 10^{-4}M pour la Bentonite sodique, mais lorsque la concentration augmente le rendement diminue, cette chute est due à cause de la saturation de l'adsorbant.
- ✓ Et d'après la **Figure 31** on remarque que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration en Th(IV), où elle atteint sa valeur maximale 31,34 mg/g à une concentration égale à 10^{-3}mol/L pour la PM-s Bentonite et atteint sa valeur maximale 41,24 mg/g à une concentration égale à $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ pour la Bentonite sodique.
- ✓ Les solutions de concentrations au-delà de 10^{-4}M sont dosées après dilution afin de rester dans le domaine de la droite d'étalonnage.

II. 3. 1. Isothermes d'adsorption

Deux modèles d'isothermes d'adsorption sont appliqués: Isotherme de Langmuir et Isotherme de Freundlich. Dans ce travail, on utilise les résultats de l'effet précédent pour des concentrations faibles, ce qui nous permet de savoir si on a une adsorption en monocouche ou en multicouche.

II. 3. 1. 1. Isotherme de Langmuir

L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (9)$$

La capacité d'adsorption maximale q_m de Th(IV) et la constante de Langmuir K_L sont déterminées graphiquement à l'aide de la figure ci-dessous:

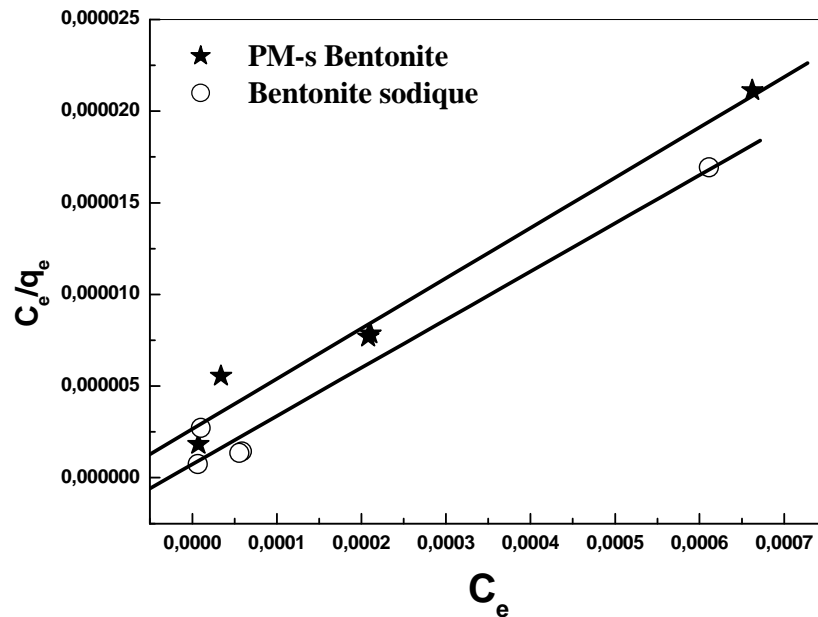


Figure32: Variation de C_e/q_e en fonction de C_e .

Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéaire de l'équation de Langmuir est de 0,98631 pour PM-s Bentonite et de 0,9883 pour la Bentonite sodique. Les valeurs de q_m et K_L sont respectivement de 36,44 mg/g (31,34 mg/g) et 10362,69 L/mol pour PM-s Bentonite et de 30,03 mg/g (41,24mg/g) et 35842,29 L/mol pour la Bentonite sodique.

II. 3. 1. 2. Isotherme de Freundlich

L'équation de l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante:

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (10)$$

On va appliquer cette équation aux résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de concentration sur la quantité de Th(IV) sorbée par gramme de l'adsorbant. Les résultats obtenus sont donnés dans la Figure33.

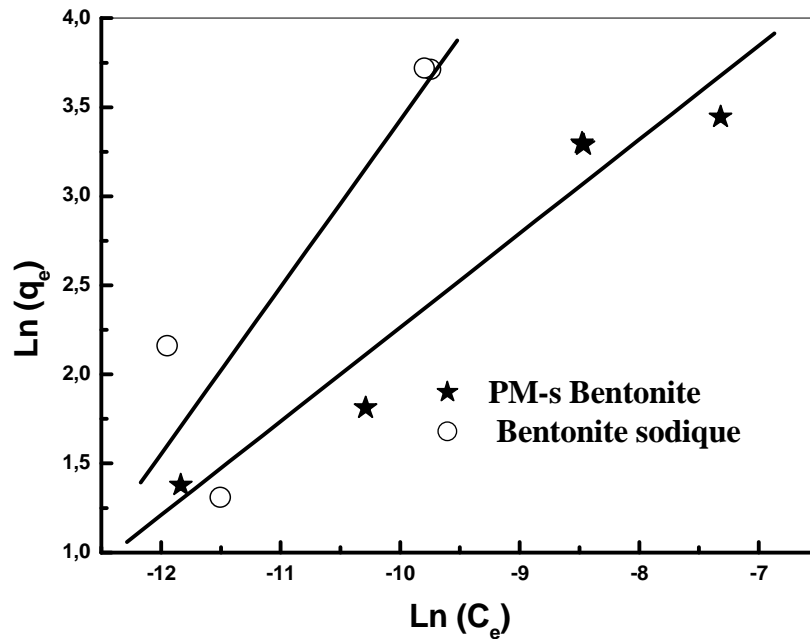


Figure33: Courbe de l'expression linéaire de Freundlich.

Les constantes K_f et n sont déterminées graphiquement à partir de la courbe de l'expression linéaire de Freundlich, qui sont respectivement de 1881,83 mg/g et 0,527 pour la PM-s Bentonite ; et ils sont de 362217,44 mg/g et 0,938 pour la Bentonite sodique.

Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéaire de l'équation de Freundlich R est de 0,9663 pour la PM-s Bentonite et de 0,8983 pour la Bentonite sodique. Les différents paramètres des deux isothermes sont mentionnés dans le **Tableau 16**.

Tableau16: Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

PM-s Bentonite					
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mol)	K_F (mg/g)	n	R
Isotherme de Langmuir	36,44	10362,69	-	-	0,9863
Isotherme de Freundlich	-	-	1881,83	0,527	0,9663
Bentonite sodique					
	q_{max} (mg/g)	K_L (l/mol)	K_F (mg/g)	n	R
Isotherme de Langmuir	30,03	35842,29	-	-	0,9883
Isotherme de Freundlich	-	-	362217,44	0,9380	0,8983

La comparaison entre les deux coefficients de corrélations, pour la même concentration choisie ($10^{-4}M$), montre que l'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption de Th(IV) par les deux types d'adsorbants. On peut conclure qu'on a une adsorption monocouche sur la surface de l'adsorbant et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

II. 3. 3. Effet de la force ionique sur l'extraction de Th(IV)

En général, la plupart des métaux se trouvent mélangés avec d'autres composés chimiques et se trouvent sous plusieurs formes en fonction de leurs origines (minerais) ou en fonction des procédés adoptés pour leur extraction et traitement.

Nous avons essayé de voir l'effet de la présence des sels ($NaNO_3$, CH_3COONa , $Na_2S_2O_3$) sur l'efficacité de l'adsorbant (la PM-s Bentonite et la Bentonite sodique) à extraire le Thorium.

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la présence des sels dans la phase aqueuse sont résumés dans les figures suivantes:

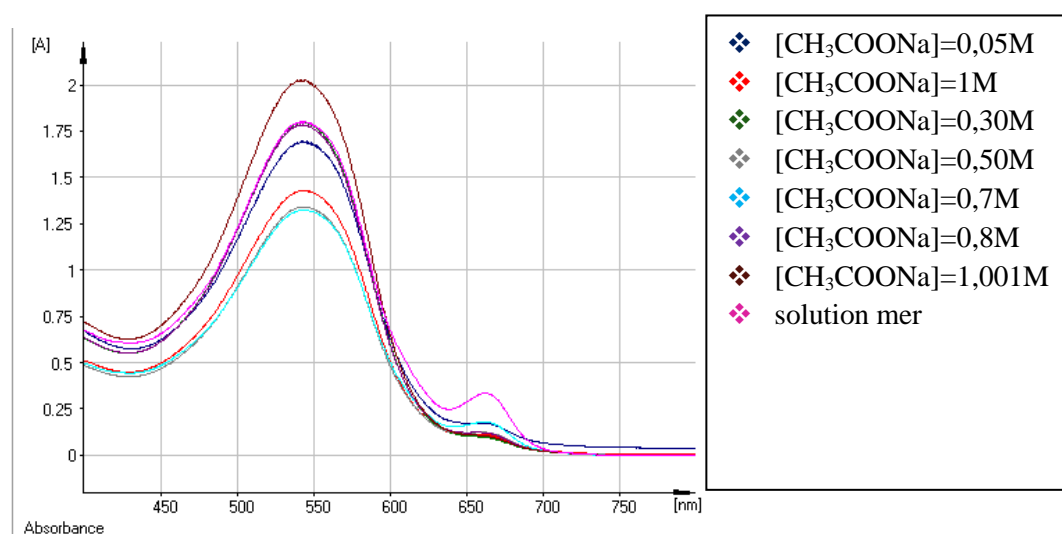


Figure 34: Spectres UV-visible pour l'effet de $[CH_3COONa]$ sur l'extraction de $[Th(IV)] 10^{-4}M$ par la PM-s Bentonite.

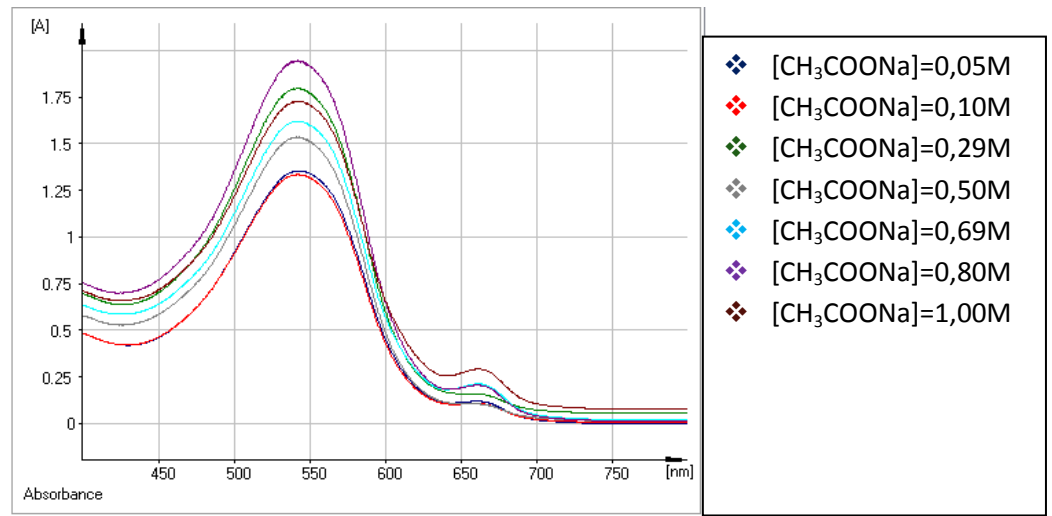


Figure 35: Spectres UV-visible pour l'effet de $[CH_3COONa]$ sur l'extraction de $[Th(IV)] 10^{-4}M$ par la Bentonite sodique.

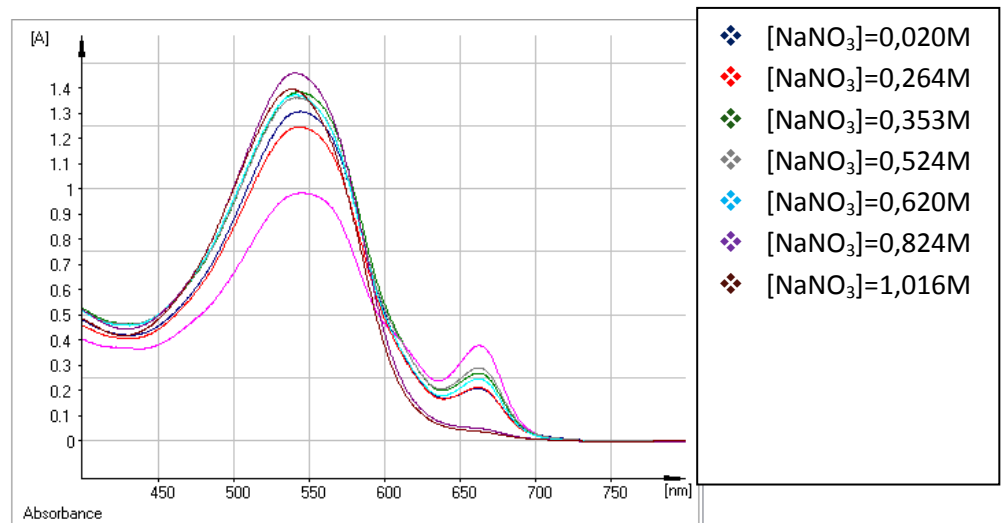


Figure 36: Spectres UV-visible pour l'effet de $[NaNO_3]$ sur l'extraction de $[Th(IV)] 10^{-4}M$ par la PM-s Bentonite.

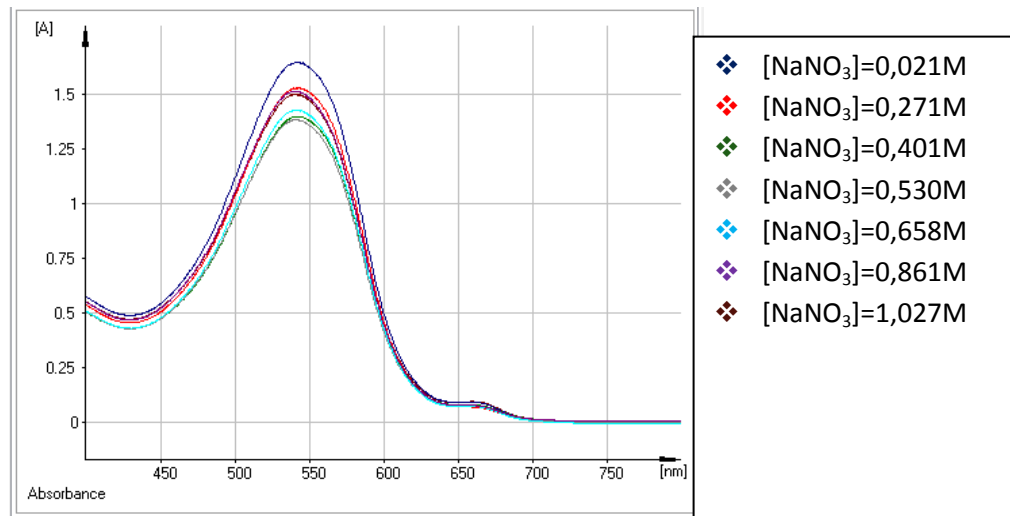


Figure 37: Spectres UV-visible pour l'effet de $[NaNO_3]$ sur l'extraction de $[Th(IV)] 10^{-4}M$ par la Bentonite sodique.

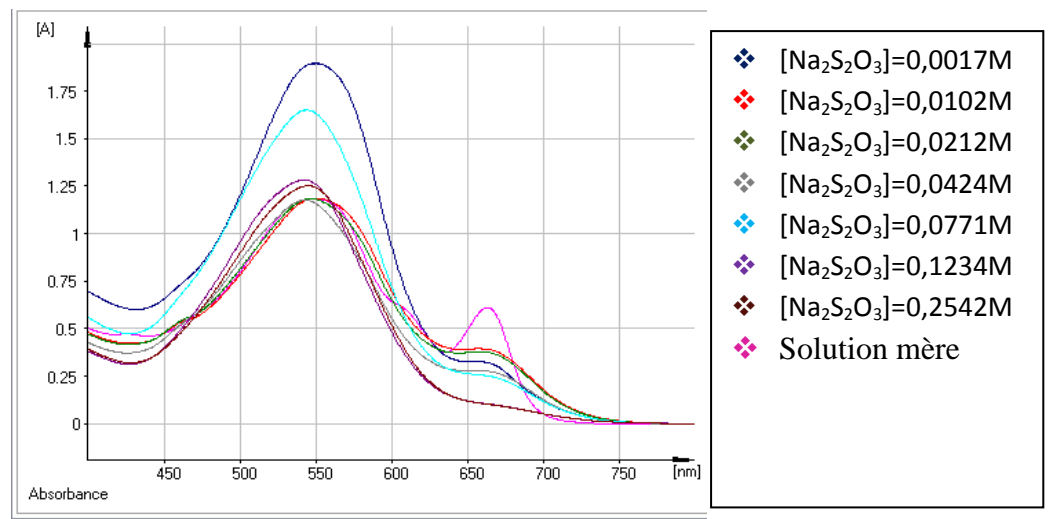


Figure 38: Spectres UV-visible pour l'effet de $[Na_2S_2O_3]$ sur l'extraction de $[Th(IV)] 10^{-4}M$ par la PM-s Bentonite.

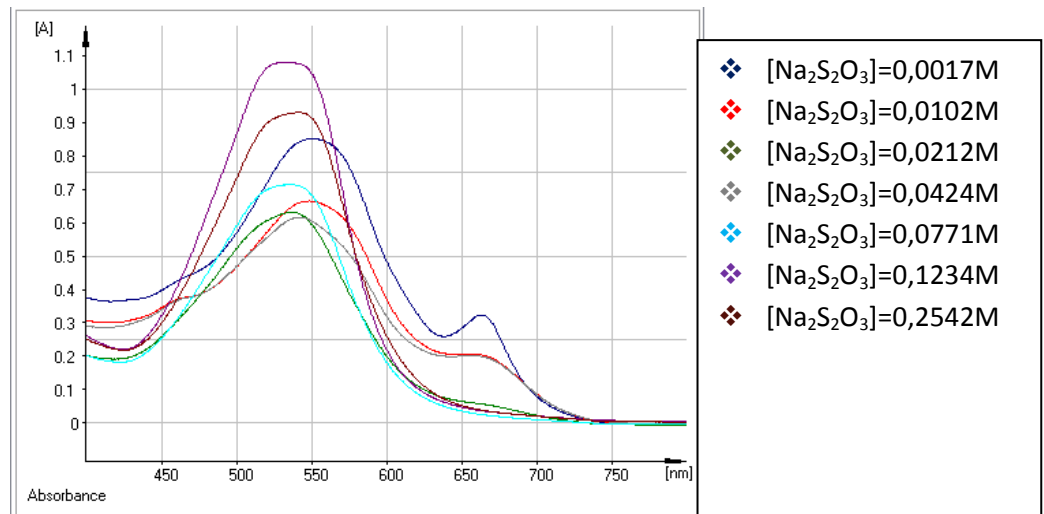


Figure 39: Spectres UV-visible pour l'effet de $[Na_2S_2O_3]$ sur l'extraction de $[Th(IV)] 10^{-4} M$ par la Bentonite sodique.

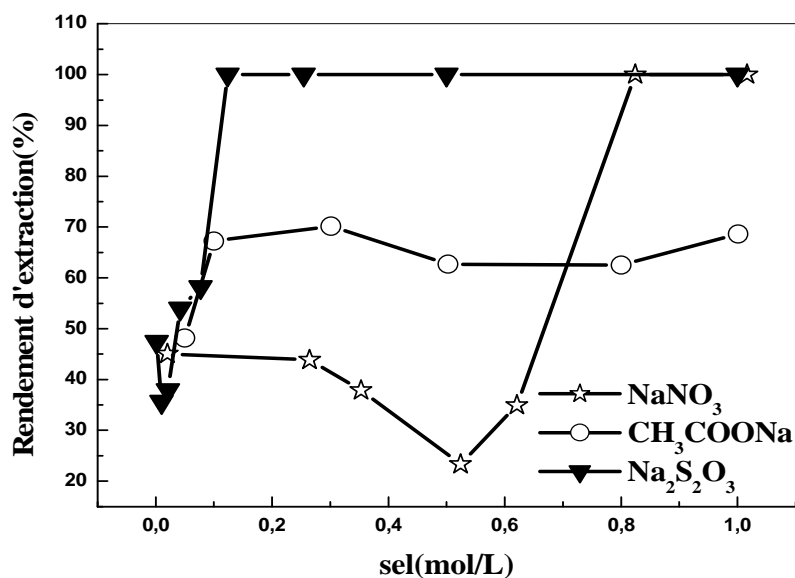


Figure40: Variation du rendement d'extraction de Th(VI) en fonction de la concentration des sels. $m = 0,01 g$; $V = 4mL$, $[Th^{4+}] = 10^{-4} mol/L$, $T = 296 \pm 1K$ pour la PM-s Bentonite.

Les résultats présentés dans la **Figure 40** montrent que le rendement d'extraction de Th(IV) augmente avec l'augmentation de la concentration en $Na_2S_2O_3$ à partir de 0,077 M, jusqu'à atteindre un rendement de 100% à une concentration en $Na_2S_2O_3$ égale à 0,123 M.

L'ajout de $NaNO_3$ à une concentration inférieure à 0,7M défavorise l'augmentation de l'extraction de Th(VI), par contre à des concentrations $[NaNO_3] \geq 0,7M$ le rendement d'extraction augmente jusqu'à 100% pour 0,8M.

De 0,1M à 1M, l'effet de CH₃COONa est négligeable.

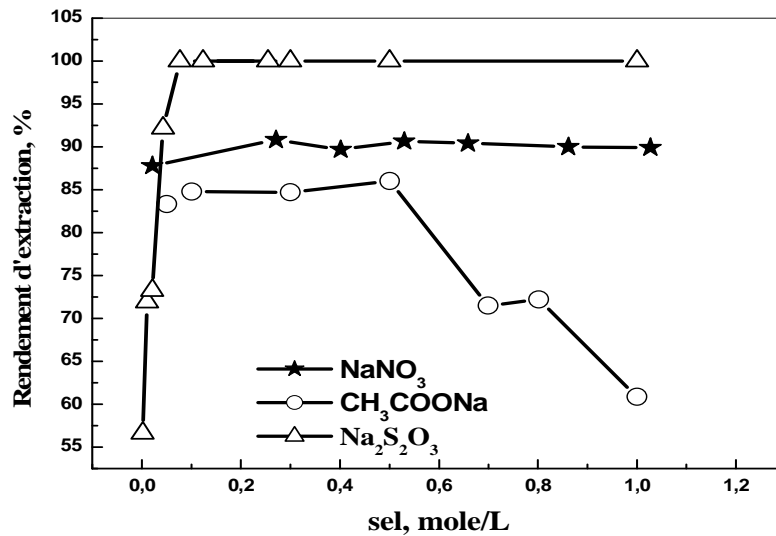


Figure41: Variation du rendement d'extraction de Th(VI) en fonction de la concentration des sels. $m = 0,01$ g; $V = 4$ mL, $[Th^{4+}] = 10^{-4}$ mol/L, $T = 296 \pm 1$ K pour la Bentonite sodique.

Les résultats présentés dans la **Figure 41** montrent que le rendement d'extraction de Th(IV) augmente avec l'augmentation de la concentration en Na₂S₂O₃ à partir de 0,042M jusqu'à atteindre sa valeur maximale de 100% à 0,077 M. Par contre, l'ajout de CH₃COONa défavorise l'extraction de Th(VI). Cet effet est attribué à la compétition entre les cations de Na⁺ apportées par l'ajout du sel et le Th(IV) dans la formation de liaisons avec les sites actifs de la bentonite. L'ajout de NaNO₃ n'a pratiquement aucun effet sur l'extraction de Th(VI).

II. 3. 4. Effet de la température

L'étude de l'effet de la température a été réalisée en effectuant des extractions aux différentes températures: 23°, 30°, 40° et 50°. Cette étude nous permet de déterminer les différents paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction de Th(IV) par les deux types d'adsorbants. Les résultats obtenus sont motionnés dans les figures suivantes:

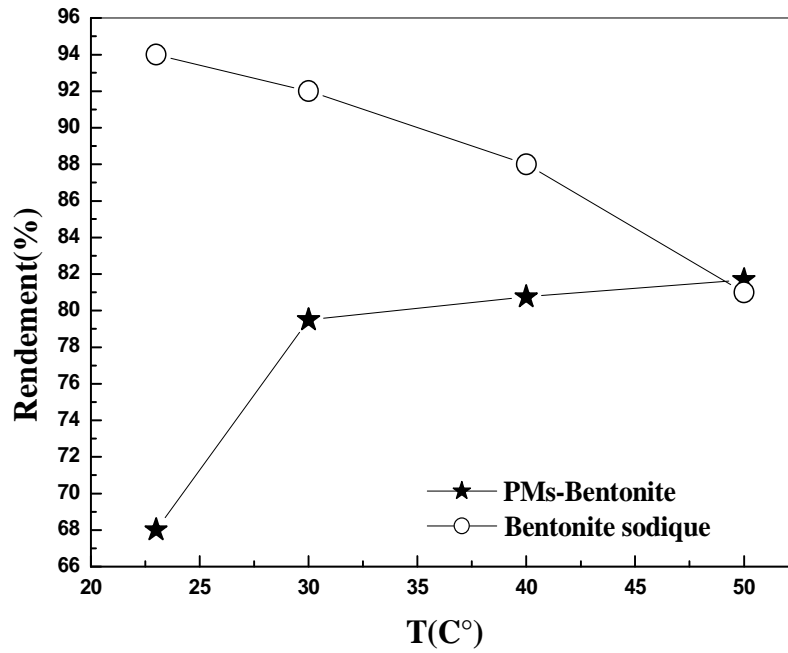


Figure42: Effet de la température sur le rendement d'extraction du Th(IV) par les deux types d'adsorbants. $[Th(IV)] = 10^{-4} \text{ mol/L}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\Phi = 250 \text{ rpm}$.

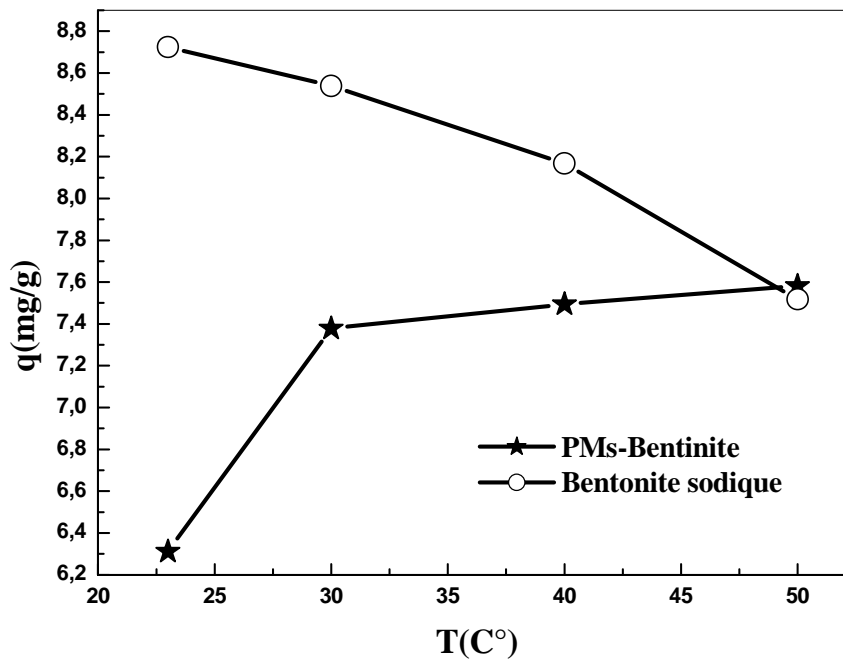


Figure43: Effet de la température sur la capacité de sorption du Th(IV) par les deux types d'adsorbants. $[Th(IV)] = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $m = 0,1 \text{ g}$, $V = 4 \text{ mL}$, $\Phi = 250 \text{ rpm}$.

Les deux **Figures 42 & 43** montrent que l'augmentation de la température favorise l'extraction de Th(IV) qui passe de 68,0 % à 81,7 %; de même la quantité de Th (IV) adsorbée passe de 6,31 mg/g à 7,58 mg/g lorsque la température passe de 23°C à 50°C pour la PM-s Bentonite. Cette augmentation peut être expliquée par le gonflement de la PM-s Bentonite sous l'action de la chaleur où on peut avoir une augmentation de la surface des pores de la bentonite, ce qui nous donne une extraction optimale. On peut aussi expliquer cette augmentation par la vitesse de diffusion de Th(IV) vers les sites actifs de la bentonite sous l'effet de l'augmentation de température.

Par contre pour la Bentonite sodique le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la température où il passe de 94% à 81%, de même pour la quantité de Th(IV) adsorbée qui passe de 8,72 mg/g à 7,51 mg/g. Cela laisse supposer que la réaction est exothermique, ce qui sera confirmé par les calculs.

Comme il est mentionné précédemment, et en utilisant les résultats de l'effet de température sur l'extraction de Th(IV), on peut déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG).

La relation de l'enthalpie libre est donnée par les deux relations suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (12)$$

De ces deux équations on tire l'expression suivante:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (13)$$

R : la constante des gaz parfait,

K_d : le coefficient de distribution de Th(IV) entre la phase aqueuse et la phase solide.

Le K_d est défini par la relation suivante:

$$K_d = \frac{\overline{\text{Th(IV)}}}{\text{Th(IV)}_{\text{aq}}} \quad \text{l/g} \quad (14)$$

$\overline{\text{Th(IV)}}$: La concentration dans la phase solide.

$\text{Th(IV)}_{\text{aq}}$: La concentration dans la phase aqueuse.

Dans notre travail le K_d va être calculé avec la relation suivante:

$$K_d = \frac{(\text{Ci} - \text{Ce})v}{\text{Ce} m} \quad \text{l/Kg} \quad (15)$$

Ci: La concentration initial de Th(IV), 10^{-4} mol/L.

Ce: La concentration à l'équilibre (M).

V: Le volume de la solution utilisée, $4 \cdot 10^{-3}$ L.

m: la masse de l'adsorbant utilisée, 10^{-5} Kg.

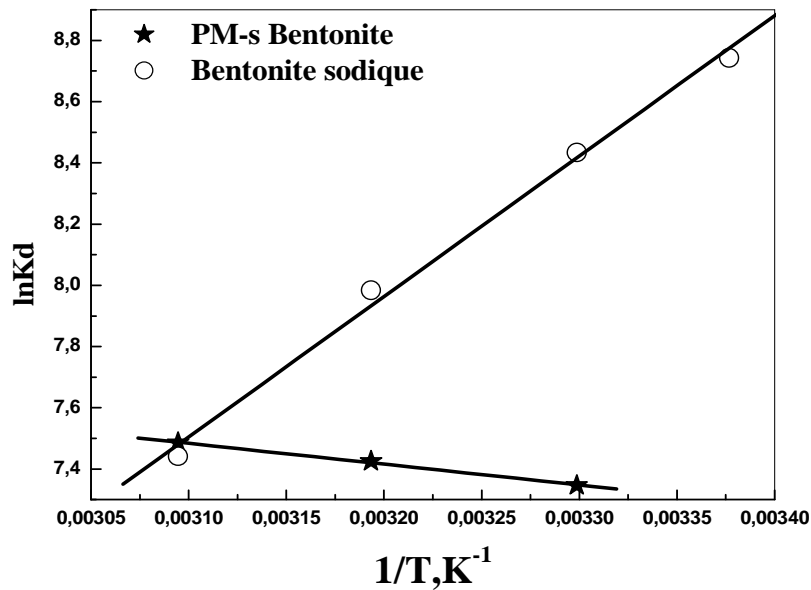


Figure 44: L'évolution de l'équation thermodynamique de l'extraction de Th [(IV)] 10^{-4} M par l'adsorbant.

Les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) sont déterminés graphiquement à l'aide des équations des deux droites obtenus. Les résultats obtenus sont regroupés dans les **Tableaux 17 & 18**.

➤ Pour la PM-s Bentonite :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ln}K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \\ \text{Ln}K_d = 9,61 - 685,58(1/T) \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta H = +685,58 * 8,314 \\ \Delta S = + 79,897 (8,314) \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta H = +5,699 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S = 79,897 \text{ J/K} \end{array} \right.$$

Tableau 17: Calculs de différents paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) pour la PM-s Bentonite.

Paramètres thermodynamiques	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K)	ΔG (kJ/mol)			
			Température (K)	296,15	303,15	313,15
Valeurs	+5,699	79,897	-17,962	-18,52	-19,32	-20,12

D'après les valeurs mentionnées dans le tableau précédent on déduit:

*La valeur positive de ΔH montre que le processus est endothermique.

*La valeur positive de ΔS indique une faible augmentation du désordre pendant l'extraction entre les deux phases.

*Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG indique que l'extraction est spontanée.

➤ Pour la Bentonite sodique:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ln}K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \\ \text{Ln}K_d = -6,71 + 4587,2(1/T) \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta H = - 4587,2 (8,314) \\ \Delta S = - 6,71 (8,314) \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta H = - 38,138 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S = -55,78 \text{ J/K} \end{array} \right.$$

Tableau 18: Calculs de différents paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) pour la Bentonite sodique.

Paramètres thermodynamiques	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K)	ΔG (kJ/mol)			
			Température (K)	296,15	303,15	313,15
Valeurs	-38,138	-55,78	-21,62	-21,23	-20,67	-20,11

D'après les valeurs mentionnées dans le tableau précédent on déduit:

- * La valeur négative de ΔH montre que le processus est exothermique.
- * Les valeurs négatives de ΔG indiquent que le processus d'extraction est spontané.
- * La valeur négative de ΔS montre que le complexe formé est stable et les liaisons sont de type covalent.

Toutefois on remarque qu'en valeur absolue, ΔH pour la Bentonite sodique est plus important que celui de la PM-s Bentonite. Un tel phénomène montre que la Bentonite sodique se comporte mieux que la PM-s Bentonite à la température ambiante.

2.3.5 Etude comparative

Les résultats de quelques études sont comparés à ceux obtenus dans notre étude.

Références Th(VI)	Q(mg/g)	pH	Temps (min)	Modèle cinétique	Modèle de diffusion	Isothermes d'adsorption	ΔS (J/K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)
Notre travail Bentonite sodique.	42	x	60	pseudo second ordre (R=0,999)	réaction chimique (R=0,967)	Langmuir (R=0,988)	-55,78	-38,138	$\Delta G < 0$
Notre travail PM-s Bentonite.	26	6,30	45	pseudo second ordre (R=0,999)	film liquide (R=0,973)	Langmuir (R=0,986)	79,897	+5,699	$\Delta G < 0$
Les argiles MTZ modifié. [45]	0,0296	2	1440	-	-	-	50,75	-7,80	$\Delta G < 0$
La surface greffée Th(IV) polymères imprimé avec dérivé de pyrazole. [46]	61	3,5	20	-	film liquide (R=0,998)	Langmuir (R=0,998)	0,249	64,37	$\Delta G < 0$
La surface greffée Th(IV)-sélective. [47]	37	3-5	10	-	-	-	-	-	-
Organo-bentonite-Fe ₃ O ₄ poly (acrylate de sodium) magnétique nanocomposite superabsorbant. [48]	1,5196	3	60	pseudo second ordre (R=0,999)	-	Langmuir (R=0,996)	92,06	5,03	$\Delta G < 0$
PAMAM dendron fonctionnalisé styrène divinylbenzène. [49]	36,2	5-8	120	pseudo second ordre (R=0,999)	-	Langmuir (R=0,999)	0,0493	-10,498	$\Delta G < 0$

III. ETUDE DE L'ELUTION DE Th(IV)

III. 1. Effet de la nature de l'éluant

Une fois saturée en thorium, l'adsorbant peut être régénéré pour le réutiliser et en même temps récupérer le thorium. La régénération peut être faite par des acides où des sels mais pour la plupart des cas elle se fait avec des acides.

Pour l'éluion de Th(IV) de notre adsorbant on a choisi de tester les acides suivants: H₂SO₄, HCl, CH₃COOH et HNO₃ à leurs états purs dans les conditions opératoires suivantes: 4mL de l'éluant, 0,01g de l'adsorbant saturé en thorium, l'agitation se fait pendant 3 heures. Les solutions diluées de ces acides ne donnent aucun résultat. Le rendement d'éluion est calculé par la relation suivante:

$$R\% = \frac{\text{Absorbance de la phase aqueuse après éluion}}{\text{Abs de la sol. Th(IV) initiale} - \text{Abs de la sol. après traitement par l'adsorbant}} \times 100\% \quad (16)$$

Les résultats obtenus sont résumés dans la **Figure 45**.

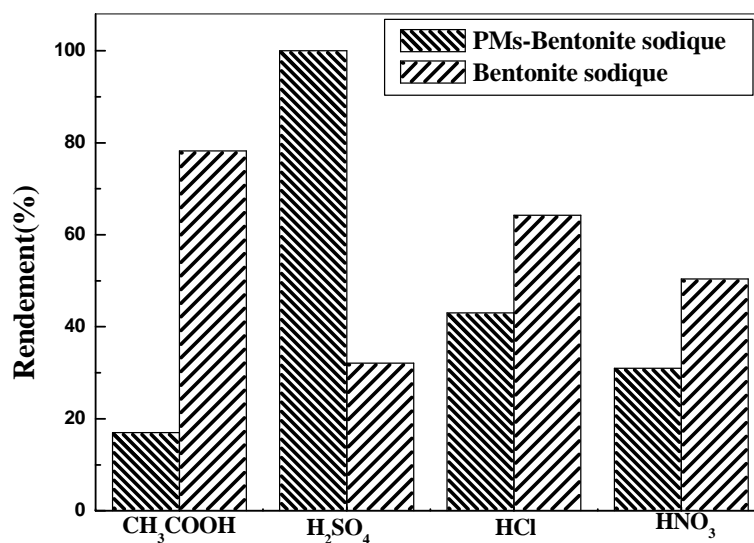


Figure 45: Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'éluion, $T=296\pm 1K$.

La **Figure 45** montre que l'acide sulfurique donne une meilleure éluion (100%) pour la PM-s Bentonite et une bonne éluion avec CH₃COOH (78,21%) pour la Bentonite sodique.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

- I- Le choix de la technique d'analyse est en fonction de trois critères qui sont: reproductibilité, sensibilité et précision. La technique qui remplit ces conditions dans notre cas était le dosage spectrophotométrique UV-Visible en utilisant comme complexant l'Arzénazo.
- II- L'application de l'extraction du thorium dans un milieu aqueux nitraté par deux adsorbants (la PM-s Bentonite et la Bentonite sodique) a montré que:
- L'extraction avec la Bentonite sodique nous donne des rendements très élevés par rapport aux celles trouvés avec la PM-s Bentonite.
 - Le temps d'équilibre est de 60 minutes (la PM-s Bentonite) & de 45 minutes (Bentonite sodique) pour atteindre le maximum de la quantité adsorbée.
 - La cinétique montre que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire le mécanisme d'extraction du Th(VI) par les deux types d'adsorbants.
 - La première étape de modèle de diffusion (film liquide) décrit l'adsorption du Th(IV) par la PM-s Bentonite, et la troisième étape de diffusion (réaction chimique) décrit l'adsorption du Th(IV) par la Bentonite sodique, dans nos conditions de travail.
 - Le rendement d'extraction atteint son maximum à des concentrations faibles, mais lorsque la concentration augmente le rendement diminue, cette chute est due à la saturation de l'adsorbant. La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration en Th(IV), où elle atteint sa valeur maximale de 26,83 mg/g à une concentration égale à $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L pour la PM-s Bentonite et atteint sa valeur maximale de 41,24 mg/g à la même concentration pour la Bentonite sodique.
 - L'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption du Th(IV) par les deux types d'adsorbants. Donc une adsorption monocouche sur la surface de l'adsorbant et pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
 - Pour la PM-s Bentonite le rendement d'extraction atteint sa valeur maximale de 77,4% à pH=6,36. Lorsque le pH dépasse 6,36 le rendement d'extraction diminue. Pour la Bentonite sodique, le rendement est sensiblement constant tout au long de la variation du pH. Il atteint une valeur maximale de 87,1%.

- Pour la PM-s Bentonite le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la température où il passe de 68,0 % à 81,7 %, de même pour la quantité de Th(IV) adsorbé, elle passe de 6,31 mg/g à 7,58 mg/g lorsque la température passe de 23°C à 50°C. Par contre pour la Bentonite sodique le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la température où il passe de 94% à 81%, de même pour la quantité de Th(IV) adsorbée qui passe de 8,72 mg/g à 7,51 mg/g.

III- L'élution de Th(IV) est possible, une concentration élevée de H₂SO₄ (17,92 M) qui sert à éliminer de 100% de Th(IV) sorbée par la PM-s Bentonite, et une concentration de CH₃COOH (17,48 M) pour atteindre une élution de 78,21% de Th(VI) par la Bentonite sodique.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

Bibliographie

- [1] Kolendowski. A, Magaud. H, Migne.V, Plus. C, Détermination des concentrations prédites sans effet de 30 substances potentiellement dangereuses pour le compartiment aquatique, Rapport technique, Ineris, 2003.
- [2] Lacourly.G, Les pollutions radioactives, Que faut-il en penser ? Université Oxford.
- [3] Jammet. H. P, La pollution radioactive de l'atmosphère, Département de la protection sanitaire, commissariat à l'énergie atomique Paris (France).
- [4] Lemmouchi. M, Propriétés réactives des triflates des lanthanides et des actinides, Université al-hadj lakhder de Batna 2010.
- [5] Talbi. A, Extraction liquide-liquide du Th(IV) par l'acide Laurique, le TBP et leur mélange, Université de Tlemcen 2012.
- [6] Chambon.R, Guillemain.P, "Neutronic Study of slightly Modified Water Reactors and Applications to Transition Scenarios," *Proc. of GLOBAL 2007*, September 9-13, Boise, Idaho, USA (2007).
- [7] J.F. Briesmeister, "MCNP - a General Monte Carlo N Particle Transport Code - Version 4C," *Report LA-13709-M*, LANL (2000).
- [8] Berad.P, Fichier radionucléide, Thorium 232 et ses descendants à l'équilibre, Département de protection de la santé de l'homme et de dosimétrie, 2001.
- [9] Henner.P et Garcia-sanchez.L, Fichier radionucléide, Thorium 232 et environnement, Direction de l'environnement et de l'intervention, 2002.
- [10] Claverie.M, le thorium en milieu professionnel, mais 2000.
- [11] Etude expérimentale et théorique du procédé d'extraction et du transport de cations métalliques à travers une membrane liquide supportée, liquide-liquide et liquide-solide ; Mr Medjahed Baghdad; Université de Tlemcen; 2013.
- [12] Abderrahim.O, thèse de doctorat : Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylèniméthylène phosphonique, Université de Tlemcen, 2006.
- [13] Kolendowski.A, Magaud.H, Migne.V, Plus.C, Détermination des concentrations prédites sans effet de 30 substances potentiellement dangereuses pour le compartiment aquatique, Rapport technique, Ineris, 2003.
- [14] Chems Eddine Chitour, *Algérie : le passé revisité*, Casbah Editions, 2004.
- [15] Reffas.A, Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2010, p 48.
- [16] Haddoum. S, Selatnia.S, Biosrption du plomb sur une biomasse (pleuratus Mutilus), mémoire de magistère, école nationale supérieure polytechnique, 2005, p 28.
- [17] Amirouche. L, thèse de magister, Etude de pouvoir de sorption de Cuivre(II), de Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2011.
- [18] Chauvel. A, Monnier. G, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des Problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C.R.Acad. Sci., 264, série D, 1969-1972 (1967).
- [19] Gaombalet. J, Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains, thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, (2004), P 32.

- [20] Hernandez.M, Etude de mélanges ternaires époxyde/PMMA/montmorillonite. Élaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés, thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2007), p 16-23.
- [21] C. Mandroux – Inter Loire 1 septembre 2011.
- [22] *Sciences & Technologie B* – N°25, Juin 2007, 34-42. Étude des mélanges sable-bentonite utilisés dans la construction de barrières de confinement de déchets solides.
- [23] Assassi.F, Mémoire de Magister Matériaux Mixtes. Synthèses et caractérisations des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organomodifiée a stabilité thermique améliorée. 14 /07/2010.
- [24] Gautier.M, Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes, thèses de doctorat, Université d'Orléans, (2008), p 31.
- [25] Vermogen.A, Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires, thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2006), p18.
- [26] Boutehala.M, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée Application à la condition ionique, Thèse de magister, Université de Sétif, Alger, **1992**, p175
- [27] Bragg, W.H. *Nature*. **1915**, 95, 561.
- [28] Nishikawa, S. *Proc. Tokyo Math. Phys. Soc.* **1915**, 8,199.
- [29] Cudennec, Y.; Lecerf, A. *Solid State Sc.* **2005**, 7, 520.
- [30] Cornel, R.M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. Weinheim, New York: VCH. **1996**.
- [31] JCPDS. International Tables for Diffraction Data, Powder Diffraction File.
- [32] Dunlop, D. J.; Özdemir, O. *Rock Magnetism, Fundamentals and frontiers*. **1997**, Vol.3.
- [33] Gorter, E.W. *Philips Research Reports*. **1954**, 9, 295.
- [34] Walz, F. *J.Phys. : Condens. Matter*. **2002**, 14, R285.
- [35] Cornell, R.M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and uses*. Wiley, New York, USA, ISBN 3527302743. **2003**.
- [36] Baylocq-Ferrier.D, Baillet-Guffroy.A, Pellerin.F, Brun.S, Méthodes d'analyse quantitative, technique d'ingénieur, PE300.
- [37] Saidi.F, Mémoire d'ingénieur, Extraction liquide – solide de Cadmium(II) par une résine organophosphorée, Université de Tlemcen, **2011**.
- [38] Yona.R, thèse de doctorat, Etude des interactions des dérivés de la Thioflavine T avec les agrégats amyloïdes, Université de Toulouse, 2009.
- [39] Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Génie de procédés, Ecole des mines de Saint-Etienne.
- [40] Mouffok.S, thèse de magister, Etude des métabolites secondaires de *centaurea pubescens* ssp. *Omphalotricha* (Asteraceae), Université de Hadj Lakhdar Batna, 2011.
- [41] Dib.S, Seffahi.H, Mémoire d'ingénieur: Application d'une résine phosphonée dans la sorption de l'europium(III), Université de Tlemcen; 2010
- [42] Wagner. J, Analyse de l'uranium et des éléments transuraniens, technique d'ingénieur, P 3720.
- [43] Kadous.A, thèse de doctorat, Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée, Université de Tlemcen, 2011.
- [44] M.A. Didi , B. Makhoukhi, A. Azzouz, D. Villemin. Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study. *Applied Clay Science* 42 (2009), 336-344. DOI information: 10.1016/j.clay.2008.03.014.

- [45] Denis L. Guerraa, Rúbia R. Viana, Claudio Airoidi. Adsorption of thorium cation on modified clays MTTZ derivative. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1504–1511.
- [46] Canrong.L, Hongqing.W, Yuyuan.W, Zhiqiang.Ch, Selective solid-phase extraction of trace thorium(IV) using surface-grafted Th(IV)-imprinted polymers with pyrazole derivative. *Talanta* 81 (2010) 30–36.
- [47] Qun.He, Xijun.Ch, Qiong.Wu, Xinping.H, Zheng.Hu, Yunhui Z, Synthesis and applications of surface-grafted Th(IV)-imprinted polymers for selective solid-phase extraction of thorium(IV). *Analytica chimica acta* 605 (2007) 192–197.
- [48] Liansheng.Wu, Yuanlv.Ye, Fuqiang.L, Cunmin.T, Huan.L, Shaofei.W, Jing.W, Wujing Yi,WangsuoWu, Organo-bentonite-Fe₃O₄ poly(sodium acrylate) magnetic superabsorbent nanocomposite: Synthesis, characterization, and Thorium(IV) adsorption. *Applied Clay Science* 83–84 (2013) 405–414.
- [49] Ilaiyaraja.P, Ashish Kumar Singha Deb, Sivasubramanian.K., Ponraju .D, Venkatraman .B, Removal of thorium from aqueous solution by adsorption using PAMAM dendron-functionalized styrene divinyl benzene. *J Radioanal Nucl Chem* (2013) 297:59–69.

Résumé

L'extraction liquide-solide de Th(IV) est réalisée par la PM-s Bentonite, puis la Bentonite sodique. Des paramètres sont étudiés tels que: le temps d'équilibre, effet de la concentration initiale, effet de pH initial, effet de la force ionique, température...etc.

La quantité de Th(VI) retenue par gramme d'adsorbant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Le processus d'extraction est décrit par l'isotherme de Langmuir et suit une cinétique du pseudo seconde ordre, pour les deux types de Bentonite.

L'augmentation de la température favorise l'extraction de Th(VI) par la PM-s Bentonite et défavorise l'extraction de Th(VI) par la Bentonite sodique.

La diffusion de Th(IV) se fait par la première étape de modèle de diffusion (film liquide) pour la PM-s Bentonite et la troisième étape de diffusion (réaction chimique) pour la Bentonite sodique.

La désorption de Th(VI) est possible, pour cela il faut utiliser un éluant (H_2SO_4) à une concentration de 17,92M pour la PM-s Bentonite et (CH_3COOH) à une concentration de 17,48 M pour la Bentonite sodique.

Mots clés: *Extraction liquide-solide, la PM-s Bentonite, la Bentonite sodique, adsorption, la maghémite, thorium(IV).*

Abstract

The liquid-solid extraction of Th (IV) was realized by the PM-s Bentonite then the Na-Bentonite. More parameters were studied such as the equilibrium time, initial concentration, initial pH, ionic strength, temperature, etc...

The amount of Th (VI) retained per gram of the adsorbent increases with the increasing of the initial concentration. The extraction process was described by the Langmuir isotherm and follows a pseudo second order kinetics for the two types of the Bentonite. The increasing of temperature increased the extraction of Th (VI) by the PM-s Bentonite and decreased the extraction of Th (VI) with the sodium Bentonite.

The first stage of diffusion model (liquid film) was adequate for the PM-s Bentonite and the third diffusion step (chemical reaction) for Sodium Bentonite. Desorption of Th (VI) was possible, use an eluent (H_2SO_4 17.92 M) for PM-s Bentonite and CH_3COOH 17.48 M for Sodium Bentonite.

Keywords: *liquid-solid extraction, PM-s Bentonite, sodium Bentonite, adsorption, maghemite, thorium (IV).*

ملخص

عملية عزل التوريوم الصلب عن السائل تتم عن طريق استخدام البنتونيت (البنتونيت الصودي او البنتونيت الصودي المعدل بالجزينات المغناطيسية). نقوم بدراسة تاثير بعض العوامل مثل وقت التوازن، تاثير التركيز الاولي، تاثير الاساس الهيدروجيني، تاثير القوة الايونية و درجة الحرارة الخ....

ان كمية التوريوم المستخلصة من قبل غرام من البنتونيت تزداد بزيادة التركيز الاولي للوسط. عملية الفصل ممثلة بازوتاغم لانغموير، و معادلة زيادة درجة الحرارة يؤثر ايجابا على عملية استخلاص التوريوم عن السرعة هي معادلة من الدرجة الثانية بالنسبة لكلا النوعين من البنتونيت. طريق البنتونيت الصودي المعدل بالعناصر المغناطيسية، ويؤثر سلبا على هذه العملية عندما تتم عن طريق البنتونيت الصودي. عملية نفوذ التوريوم تتم عن طريق الخطوة الاولية للنفوذ بالنسبة للبنتونيت الصودي المعدل بالجزينات المغناطيسية (الشريط السائل) وتتم عن طريق الخطوة الثالثة للنفوذ بالنسبة للبنتونيت الصودي (معادلة كيميائية).

عملية استرجاع التوريوم ممكنة عن طريق استخدام حمض الفوسفور بتركيز 17.92 مول/ل بالنسبة للبنتونيت الصودي المعدل بالجزينات المغناطيسية، اما بالنسبة للبنتونيت الصودي فتتم عن طريق استعمال حمض الخل بتركيز 17.18 مول/ل.

كلمات مفتاحية □ استخلاص صلب-سائل، البنتونيت الصودي، البنتونيت الصودي المعدل بالجزينات المغناطيسية، توريوم، ماغيت.