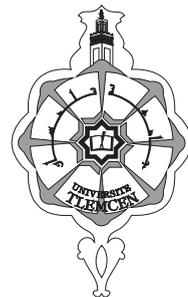


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



L' UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

-Département de Chimie-

Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification

THESE

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN CHIMIE

Option : Chimie Physique

Par

M^r Abdelhakim KADOUS

**Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions
Solide- Liquide & membrane liquide supportée**

Soutenu le 15 /05 / 2011

Devant le jury composé de :

Président	TALEB BENDIAB Sidi Mohamed	Professeur	Université ABB –Tlemcen
Examineur	VILLEMEN Didier	Professeur	Université de Cean-France
Examineur	MOUFFOK Benali	Professeur	Université DL-Sidi Bel Abbes
Examineur	KADI Hocine	Professeur	Université MM-Tizi Ouzou
Examineur	ABDERRAHIM Omar	Maitre de conférences	Université ABB –Tlemcen
Rapporteur	DIDI Mohamed Amine	Professeur	Université ABB –Tlemcen

A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi.

A mes chers frères et sœurs.

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « L.T.S.P » et du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique « L.C.S.C.O » de l'Université Abou Bekr BELKAID. Il a été dirigé par Monsieur **Mohamed Amine DIDI**, Professeur à l'université de Tlemcen auquel j'adresse ma profonde reconnaissance pour l'aide et le soutien qu'il m'a apporté en vue de concrétiser ce travail.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur **Sidi Mohamed TALEB BENDIAB**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Ma gratitude et profonde considération s'adresse à Monsieur **Didier VILLEMIN**, Professeur à l'ENSI de Caen-France, pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner ce travail.*

*Que Monsieur **Hocine KADI**, Professeur à l'Université de Tizi Ouzou, trouve mes vifs remerciements pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner cette thèse.*

*J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur **Benali MOUFFOK**, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, qui nous a honoré d'examiner à cette thèse.*

*Je remercie aussi Monsieur **Omar ABDERRAHIM**, Maître de conférences à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, pour avoir accepté de participer à ce jury.*

Que mes remerciements s'adressent aussi à tout ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

ABREVIATIONS

Alamine 336	Tricaprylylamine
Aliquat336	Tri-n-octylmethylammonium chloride
A max	Agitation maximale (900 tpm)
A min	Agitation minimale (180 tpm)
AzIII	Arsenazo III
CI	Chromatographie ionique
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
CYANEX272	Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid
D2EHPA	di-2-éthylhexylphosphoric acid
D2HIBA	N,N-di(2-ethylhexyl) isobutyramide
DTPA	acide diéthylènetriaminepentaacétique
EC	Electrophorèse capillaire
ELL	Extraction liquide liquide
FIA	Flow-Injection Analysis (Analyseur du débit injecté)
MLS	Membrane liquide supportée
MLSDC1	Membrane liquide supportée à deux compartiments avec une membrane
MLSDC2	Membrane liquide supportée à deux compartiments avec double membranes
MLSTC	Membrane liquide supportée à trois compartiments avec deux membranes séparées
tpm	tour par minute
SM	Spectrométrie de masse
SAP	Spectrométrie d'absorption plasma
SAA	Spectrométrie d'absorption atomique
S max	Concentration maximale de Sel ($[KNO_3]=1M$)
S min	Concentration minimale de Sel ($[KNO_3]=0,1M$)
TBP	Tri-n-butylphosphate
t max	Temps maximal (90 mn)

t min	Temps minimal (5mn)
TOA	Tri-nOctylAmine
TOPO	Tri-n-octylphosphine oxide
2MEPL	système bi-phasique de microextraction en phase liquide
3MEPL	système tri-phasique de microextraction en phase liquide

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Aperçu sur la Chimie du Phosphore et les Extractants Organophosphorés	5
I.1.Introduction.....	6
I.2. Aperçu général sur les extractants organophosphorés.....	7
I.2.1.Introduction.....	7
I.2.2. Classification	7
I.3. Revue sur l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique.....	8
I.3.1.Introduction	8
I.3.2. Propriétés physico-chimiques.....	8
I.3.3. Comportement dans les solvants.	8
I.4. Aperçu bibliographique sur le TOPO.....	9
I.4.1.Introduction.....	9
I.4. 2. Propriétés physico-chimiques	9
I.4. 3. Applications.....	10
I.5. Phénomène de synergie.....	10
I.5.1. Définition.....	10
I.5.2. Système synergique.....	11
I.6. Bibliographie.....	12
Chapitre II : Chimie de l'Uranium	13
II.1. Introduction.....	14
II.2. Caractéristiques	14
II.2.1. L'uranium naturel.....	14
II.2.1.1. Abondances	14
II.2.1.2 Les isotopes de l'uranium naturel.....	15
II.2.1.3. Mines d'uranium.....	15
II.2.1.4. Autres propriétés	15
II.3. Impact environnemental d'une mine d'uranium.....	16
II.4. Structure électronique et diagramme des orbitales moléculaires de UO_2^{2+}	17
II.5. Données structurales des espèces uranyles aqueuses	18
II.6. Bibliographie.....	19
Chapitre III : Revue sur l'Arsenazo III	20
III.1. Introduction.....	21
III.2. Propriétés de l' Arsenazo III.....	22
III.3. Réactions de l' Arsenazo	22
III.4. Réactions de complexation de l'ion uranyle avec l'Arsenazo III.....	24
III.4.1. Effet du pH sur la complexation	24
III.4.2. Stœchiométrie du complexe Arsenazo III -uranyle en fonction du pH.....	25
III.5.Bibliographie.....	27
Chapitre IV : Revue sur les membranes	28
IV.1.Introduction.....	29
IV.2. Définition.....	29
IV.3. Types de membranes.....	29

IV.3.1. Les membranes isotropes.....	29
IV.3.2. Les membranes anisotropes.....	29
IV.3.3. Les membranes liquides.....	29
a) Membranes organiques.....	29
b) Membranes minérales ou inorganiques.....	30
c) Membranes composites.....	30
d) Membranes échangeuses d'ions.....	31
IV.4. Modules supportant les membranes.....	31
IV.4.1. Les modules tubulaires.....	31
IV.4.2. Les modules fibres creuses.....	32
IV.4.3. Les modules plans.....	32
IV.4.4. Les modules spiraux.....	33
IV.5. Techniques d'extraction par membranes poreuses et non poreuses.....	33
IV.6. Techniques d'extraction par membranes non poreuses.....	34
IV.6.1. Techniques d'extraction par membranes liquides supportées (MLS).....	35
IV.6.2. Techniques d'extraction liquide-liquide par membranes micro-poreuses (ELLMM).....	36
IV.6.3. Techniques d'extraction par membranes polymères (EMP).....	36
IV.6.4. Techniques d'extraction par membranes avec interfaces sorbantes (EMIS).....	37
IV.7. Théorie et principes de l'extraction par membrane liquide supportée (MLS)	37
IV.7.1. Transfert de masse	39
a) Perméabilité simple - acides et bases	39
b) Métaux - Transport - Agent (transporteur), Ions organiques.....	41
c) Simulation mathématique (modélisation).....	43
IV.7.2. Influence de la température.....	45
IV.7.3. Incarcération d'espèces.....	45
a) Incarcération directe	45
b) Incarcération indirecte	46
c) Incarcération immunologique	46
IV.7.4. Influence de l'hydrophobicité des espèces.....	46
IV.7.5. Influence de débit d'échantillon.....	47
IV.7.6. Enrichissement en concentration.....	48
IV.7.7. Sélectivité.....	49
IV.8. Applications.....	49
IV.8.1. Enrichissement de l'Uranium par la diffusion gazeuse.....	49
IV.8.2. Analyse biomédicale.....	49
IV.8.3. Analyse environnementale.....	50
IV.8.4. Analyse industrielle et alimentaire.....	51
IV.9. Bibliographie.....	53
Chapitre V : Revue sur l'extraction solide-liquide.....	59
V.1. Introduction.....	60
V.2. Séparation par extraction solide- liquide	60
V.2.1. Séparation par adsorption	61
V.2.2. Séparation par chromatographie.....	61
V.2.3. Séparation par échange ionique.....	62
V.2.4. Séparation par résine échangeuse d'ions.....	62
V.2.5. Séparation par résine imprégnée.....	64
V.3. Equilibre de Sorption.....	65
V.3.1. Stœchiométrie des équilibres de Sorption.....	65

V.3.1.1. Méthode d'Analyse par pente.....	65
V.3.1.2. Analyse numérique des résultats de distribution.....	66
V.3.1.3. Détermination des données Thermodynamiques.....	67
V.4. Cinétique de sorption.....	68
V.4.1. Modèles cinétiques.....	68
V.4.1.1. Modèle de diffusion homogène et model de rétrécissement des pores.....	68
V.4.1.2. Equation d'Elovich.....	68
V.4.2. Conditions pour réaliser une meilleure extraction par résines imprégnées.....	69
V.5. Références.....	71
Chapitre VI : Partie Expérimentale.....	72
VI.1. Introduction.....	72
VI.1.1. Réactifs utilisés.....	72
VI.1.2. Appareils et instruments utilisés.....	72
VI.1.3. Méthode d'analyse.....	72
VI.2. Extraction sur membrane liquide supportée.....	73
VI.2.1. Membrane.....	73
VI.2.2. Réalisation des extractions.....	73
VI.2.3. Etude de l'extraction de l'Uranium (VI) par la technique d'extraction MLS en utilisant le mélange TOPO-D2EHPA.....	77
VI.2.3.1. Mise en œuvre de la membrane liquide.....	77
VI.2.3.2. Cinétique d'extraction.....	77
VI.2.3.3. Influence de la force ionique de la phase d'alimentation sur l'extraction.....	77
VI.2.3.4. Influence de la vitesse d'agitation de la phase d'alimentation sur l'extraction.....	77
VI.2.3.5. Préconcentration de l'Uranium sur membrane liquide supportée.....	78
VI.2.3.6. Régénération de la membrane.....	78
VI.3. Extraction solide-liquide.....	78
VI.3.1. Préparation des résines.....	78
VI.3.2. Fonctionnalisation de la résine Merrifield.....	79
VI.3.2. 1. Mode opératoire.....	79
VI.3.2. 2. Réaction.....	79
VI.3.2. 3. Caractérisations du produit.....	79
VI.3.3. Lavage de la résine.....	80
VI.3.4. Procédé d'extraction.....	80
VI.3.5. Etude paramétrique.....	80
VI.3.5. 1. Effet de la masse de la résine.....	80
VI.3.5. 2. Effet de pH.....	80
VI.3.5. 3. Effet de la concentration d'U(VI).....	80
VI.3.5. 4. Effet de volume.....	81
VI.3.5. 5. Effet de sel.....	81
VI.3.5. 6. Effet de température.....	81
Chapitre VII : Résultats & Discussion.....	82
VII.1. Extraction solide liquide.....	83
VII.1.1. Extraction de l'uranium par la résine de merrifield fonctionnalisée.....	83
VII.1.1.1. Effet de pH initial.....	83
VII.1.1.2. Effet de la masse de la résine.....	84
VII.1.1.3. Effet de la concentration initiale.....	84
VII.1.1.4. Cinétique d'adsorption.....	85
VII.1.1.5. Isotherme d'adsorption.....	87

VII.1.1.5.1. Isotherme de Langmuir.....	87
VII.1.1.5.2. Isotherme de Freundlich.....	89
VII.1.1.6. Effet de volume.....	90
VII.1.1.7. Effet de sel.....	91
VII.1.1.8. Effet de la température.....	93
VII.1.1.9. Etude diffusionnelle.....	94
VII.1.2.Extraction de l'uranium par la résine lewatis TP260.....	97
VII.2.1.1. Effet de pH initial.....	97
VII.2.1.2. Effet de la masse de la résine.....	98
VII.2.1.3. Effet de la concentration initiale.....	99
VII.2.1.4. Cinétique d'adsorption.....	100
VII.2.1.5. Isotherme d'adsorption.....	102
VII.2.1.5.1. Isotherme de Langmuir.....	102
VII.2.1.5.2. Isotherme de Freundlich.....	104
VII.2.1.6. Effet de volume.....	105
VII.2.1.7. Effet de sel.....	106
VII.2.1.8. Effet de la température.....	107
VII.2.1.9. Etude diffusionnelle.....	109
VII.2.Extraction sur membrane liquide supportée solide liquide.....	112
VII.2.1.Calcul de la distribution initiale des espèces aqueuses d'uranyle de nos solutions expérimentales.....	112
VII.2.2. Tests préliminaires.....	114
VII.2.3.Processus de transfert.....	115
VII.2.4. Extraction à un cycle de l'Uranium (VI) par MLSDC1.....	119
VII.2.4.1. Etude cinétique avec une concentration 1M de KNO ₃ pour deux vitesses d'agitations 900 et 180 tpm respectivement.....	119
VII.2.4.2. Etude cinétique avec une concentration 0,1M de KNO ₃ pour deux vitesses d'agitations 900 et 180 tpm respectivement.....	120
VII.2.4.3. Récapitulatif des résultats.....	122
VII.2.5. Extraction à un cycle de l'Uranium (VI) par MLSDC2.....	123
VII.2.5.1. Etude cinétique avec une concentration 1M de KNO ₃ pour deux vitesses d'agitations 900 et 180 tpm respectivement.....	123
VII.2.5.2. Etude cinétique avec une concentration 0,1M de KNO ₃ pour deux vitesses d'agitations 900 et 180 tpm respectivement.....	125
VII.2.5.3.Récapitulatif des résultats.....	126
VII.2.6. Extraction à un cycle de l'Uranium (VI) par MLSTC.....	128
VII.2.6.1. Etude cinétique avec une concentration 1M de KNO ₃ pour deux vitesses d'agitations 900 et 180 tpm respectivement.....	128
VII.2.6.2.Etude cinétique avec une concentration 0,1M de KNO ₃ pour deux vitesses d'agitations 900 et 180 tpm respectivement.....	130
VII.2.6.3.Récapitulatif des résultats.....	131
VII.2.7. Préconcentration de l'Uranium (VI) sur différents systèmes de membrane liquide supportée.....	133
VII.2.7.1. Préconcentration de l'Uranium (VI) sur MLSDC1.....	134
VII.2.7.2. Préconcentration de l'Uranium (VI) sur MLSDC2.....	135
VII.2.7.3. Préconcentration de l'Uranium (VI) sur membrane liquide supportée à trois compartiments.....	136
VII.2.8. Etude par le plan factoriel.....	140

VII.2.8.1. Introduction.....	140
VII.2.8.2. Plans d'expériences pour l'extraction de l'uranium (VI) sur les trois systèmes de	
MLS.....	140
VII.2.8.2.1. Modèle de calcul.....	140
VII.2.8.2.2. Test de Student.....	144
VII.2.8.2.3. Modèles réels.....	145
VII.2.8.2.4. Etude de l'influence des paramètres V, t et S.....	147
VII.2.8.2.5. Réponses de surface.....	151
VII.2.9. Bibliographie.....	162
Conclusion générale	163

Introduction générale

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous les secteurs et les responsables politiques, chargés de l'environnement et l'opinion publique.

Depuis son plancher historique de 2001, le prix spot de l'uranium a été multiplié par plus de cinq, 130 USD/kg en 2005. Face à cet accroissement, l'industrie de l'uranium a consacré de nouveaux investissements importants à la prospection, une décision qui devrait aboutir à une augmentation des ressources disponibles. Les dépenses mondiales de prospection se sont élevées au total à plus de 130 millions d'USD en 2004, en hausse de près de 40 % par rapport à 2002 et avoisinent 200 millions d'USD en 2005.

Un grand nombre de nouveaux projets miniers ont également été annoncés, qui pourraient accroître sensiblement la capacité mondiale de production d'uranium. On a assisté à un revirement spectaculaire des perspectives de l'industrie.

Les techniques d'exploitation elles mêmes sont influencées par le prix de revient des concentrés produits et doivent donc être optimisées afin d'être les plus rentables possible. Une meilleure connaissance des phénomènes physico-chimiques est donc souhaitable, quelle que soit la technique utilisée.

Malgré ses inconvénients (large consommation des solvants organiques purs et coût élevé pour l'acquisition et la disponibilité de ces solvants), l'extraction liquide-liquide reste la méthode la plus utilisée dans le cycle du combustible nucléaire dans les procédés visant à récupérer l'uranium de ses sources primaires, à purifier les concentrés uranifères et traiter les combustibles irradiés.

Avec le souci croissant pour la préservation de l'environnement qui exige des méthodes alternatives moins polluantes, la technique d'extraction par membrane liquide supportée (MLS) et la technique d'extraction solide-liquide présentent une alternative à l'extraction liquide-liquide (pas de consommation de solvants organiques, énergie minimale utilisée et une exécution simple et rapide).

Dans ce cadre, l'objectif de notre travail est la contribution à l'étude de l'extraction solide-liquide et l'extraction sur membrane liquide supportée de l'uranium (VI) à partir d'une solution aqueuse d'uranyle.

L'extraction solide-liquide a été réalisée sur deux types de résines :

1. Lewatit TP 260 avec le groupe fonctionnel l'acide aminométhylphosphonique
2. Résine de meriffiled fonctionnalisé avec l'acide ethylenediamino tris(méthylène phosphonique).

L'étude de l'influence des paramètres analytiques ; comme le pH, la masse de la résine, la concentration en uranium (VI), le volume aqueux et la force ionique sur l'extraction de l'uranium a été menée.

La cinétique et les isothermes d'adsorptions ont été étudiées dans le but de décrire le modèle d'adsorption de l'uranium (VI) par la résine. La capacité maximale de rétention de l'uranium (VI) à 25°C a été déterminée pour chaque résine, ainsi une étude thermodynamique a été réalisée et les paramètres thermodynamiques ont été calculés (ΔG , ΔH , ΔS).

L'extraction sur membrane liquide supportée de l'uranium a eu comme objectif l'étude de l'efficacité d'extraction et le pouvoir de préconcentration de l'Uranium (VI) par un mélange synergique de deux extractants organophosphorés, l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D₂EHPA) et l'oxyde de tri n-octyl phosphine (TOPO) sur trois systèmes de MLS :

- Membrane liquide supportée à deux compartiments à une membrane (MLSDC1)
- Membrane liquide supportée à deux compartiments à double membrane (MLSDC2)
- Membrane liquide supportée à trois compartiments (MLSTC)

L'étude de l'influence de la force ionique (S), de la vitesse d'agitation (V) et du temps d'extraction (t), a été menée. Une étude de simulation par le plan factoriel 2³ a été réalisée afin d'étudier l'influence de chaque paramètre sur le procédé d'extraction des trois systèmes de MLS, et de montrer l'importance des effets combinés de ces différents paramètres.

Au cours de cette étude, la concentration de l'uranium (VI) a été déterminée par UV/VIS en utilisant l'Arsenazo III comme complexant de l'uranium (VI).

Chapitre I :

Aperçu sur la Chimie du Phosphore et les Extractants Organophosphorés.

I.1. Introduction

De nos jours, la chimie du phosphore offre un large champ d'applications scientifiques, elle est devenue une science à part entière. Sa technologie et ses applications scientifiques sont nombreuses, variées et en plein essor surtout durant ces dernières années. Ainsi, on peut citer quelques domaines d'applications : biologie, agroalimentaire, énergie, etc.

Le phosphore est un élément du groupe (V_A) et de la troisième période, de numéro atomique 15, de structure électronique $[Ne] 3s^2 3p^3$ et de masse atomique 30,974. Son électronégativité est intermédiaire (2,1). Ses oxydes sont à fort caractère acide.

Une catégorie de dérivés du phosphore sont les composés organophosphorés, actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme: huiles additives, insecticides, agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, agents complexant ou extractant...etc.

L'American Chemical Society et la Royal Chemical Society de Londres ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures des oxyacides et des oxydes du phosphore. Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants (Tableau 1). Tandis que les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle (Tableau 2).

Tableau 1 : Principales familles des composés organophosphorés.

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphines	H_3P
Oxydes de phosphines	H_3PO_4
Phosphoranes	H_5P
Acides phosphoreux	$P(OH)_3$
Acides phosphineux	$PH_2(OH)$
Acides phosphiniques	$H_2(OH)P(O)$
Phosphoranes et esters phosphoriques	$(OH)_3P(O)$
Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques	$(H_2PO)_2(O)$
Acides phosphoniques	$H(OH)_2P(O)$

Tableau 2 : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus.

Composés	Formule générale	Exemples
Phosphines	PR_3	Tributylphosphine
Phosphites	$P(RO)_3$	Triéthylphosphite
Phosphonites	$PR(OR)_2$	Ethyl-diméthyl-phosphonite

I.2. Aperçu général sur les extractants organophosphorés

I.2.1. Introduction

Les organophosphorés sont les extractants sélectifs de métaux à l'échelle industrielle qui connaissent aujourd'hui un développement spectaculaire [1-3]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par un atome d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique (cas des extractants acides), possèdent de très intéressantes propriétés physiques et chimiques et une grande stabilité thermique [4].

Dans cette thèse, on s'intéresse à l'application de l'acide di-2-éthylhexylphosphorique (D2EHPA) combiné à l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO).

I.2.2. Classification

Dans la famille des composés organophosphorés, une catégorie très importante porte le nom d'extractants organophosphorés, utilisés dans de multiples applications industrielles comme l'extraction des métaux lourds, l'enrichissement de l'uranium, etc. Ils sont classés en famille, comme rapporté dans le tableau 3.

Tableau 3: Classification des extractants organophosphorés [5]

Classe	Nom chimique	Abréviation	Fabricant	Utilisation
A) Extractants solvatants				
1-Ester phosphorique	Tributylphosphate	TBP	Mobil	U,Zn/HF, Fe, Terre rare
2-Ester phosphonique	Di-butyl butyl phosphonate	DBBP	Daihachi Mobil	Thallium
B) <u>Extractants acides</u>				
1-Acides phosphoriques	-acide di-(2-ethyl hexyl) phosphorique	D2EHPA	Mobil Hoechst	Uranium avec H ₃ PO ₄
	-Acide di-p-octyl phenyl phosphorique	O.P.P.A	Daihachi	Uranium avec H ₃ PO ₄
	-Acide mono-2-ethyl hexyl phosphorique	M ₂ EHPA	Mobil	Co/Ni,Zn,Be,Cu,In, GeTerre rare,V
2-Acides phosphoniques	-Acide 2-ethyl hexyl phosphonique	PC-88A	Mobil	Co/Ni, Terre rare, Zn,Ag,Ge,Mo,Nb,Ti
	mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	SME418(RD577)	Hoechst Daihachi	Co/Ni, Terre rare, Zn,Ag,Ge,Mo,Nb,Ti
	-Acide dodécylhydroxydiphosphonique	DHDPA	Shell Chinese	Mn, Cu, Zn
	-Acide diaminododecyl-tetraméthyltétra phosphonique	DADTMTPA	Univ. de Tlemcen	
3-Acides phosphiniques	-Acide di-2,4 ,4-trimethyl penthyl phosphinique	Cyanex	Cyanamid	Co/Ni, Terre rare
	-Acide di-ethyl hexyl phosphinique	P-229	Chinese	

I.3. Revue sur l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique

I.3.1. Introduction

Les acides phosphoriques sont utilisés depuis l'année 1949 [6] pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels que l'uranium, les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [7].

En 1955, l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique a été utilisé comme premier extractant de l'uranium à partir de ses minerais [8].

I.3.2. Propriétés physico-chimiques

L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique est un liquide visqueux, transparent et incolore. Le tableau 4 [3,6] résume quelques propriétés physiques de cet acide.

Le D2EHPA est connu comme produit dangereux car il provoque de graves brûlures de la peau et des muqueuses. C'est un agent très stable à des températures relativement basses (60°C). Il peut être utilisé ainsi pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [7].

Tableau 4: Propriétés physiques du D2EHPA [3,6]

Caractéristiques	Valeurs
Masse molaire (g/mole)	322,43
Masse volumique à 25°C (g/ml)	0,976-0,977
Indice de réfraction à 25°C	1,4418
pKa (Ka : constante d'acidité)	1.72
Constante de dimérisation (Kd)	$5,01 \cdot 10^4$
Viscosité dynamique à 20°C (poise)	0,56
Température d'ébullition à 1 atm ($^{\circ}\text{C}$)	155
Point flash (méthode à capsule ouverte) ($^{\circ}\text{C}$)	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau à 20°C (% mas)	0,01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA à 20°C (% mas)	2,4

I.3.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [4,9]. Dans les solvants non polaires, le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante (figure 1) :

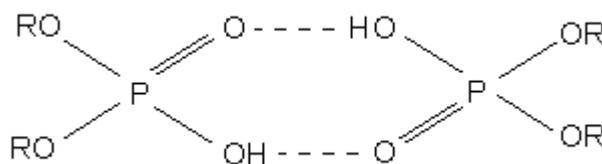


Figure 1 : Structure dimère du D2EHPA [9]

Dans les solvants polaires, tels les alcools ou les acides organiques, les interactions des molécules du solvant et celles du D2EHPA s'opposent à l'association des molécules de ce dernier, se trouvant alors sous forme de monomère.

Par ailleurs, le D2EHPA est insoluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans les milieux aqueux ; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse.

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En général, la solubilité du D2EHPA diminue avec l'augmentation importante de la concentration des sels et croît avec l'augmentation de la température [11].

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [7].

I.4. Aperçu bibliographique sur le TOPO

I.4.1. Introduction

L'oxyde de tri-n-octylphosphine se présente sous forme de cristaux blancs. C'est un produit très soluble dans plusieurs solvants organiques (cyclohexane, alcool, toluène, benzène et autres) du fait que ses substituants alkyls sont longs, mais par contre très peu solubles dans l'eau [12].

I.4.2. Propriétés physico-chimiques du TOPO

Le tableau (5) illustre quelques propriétés physiques du TOPO. Le tableau (6) donne, quant à lui, une idée sur les domaines de solubilité du TOPO dans le cyclohexane. De très légères élévations de la température augmentent visiblement sa solubilité dans le cyclohexane.

Tableau 5: Quelques propriétés physiques du TOPO [13]

Formule chimique	$(n\text{ C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$
Masse moléculaire (g)	386,65
Température d'ébullition (°C) à P = 2,7 mmHg	201 – 202
Solubilité dans le cyclohexane (g/100 ml) à 25 °C	35,61

Tableau 6: Densités et solubilités des solutions saturées de TOPO-Cyclohexane à différentes températures [12].

Températures (°C)	Densité (g/ml)	Solubilité du TOPO	
		(g/l)	(mol/l)
6,5	0,771	81,42	0,210
11,0	0,791	164,90	0,425
25,0	0,806	356,1	0,922
35,0	0,798	360,8	0,933

Le TOPO est une substance stable qui ne subit aucune dégradation dans les milieux habituels d'extraction. Aucune décomposition chimique du TOPO n'est observée à température ambiante et cela même pour des temps de contact assez prolongés, et son recyclage est rarement requis. Les stabilités chimique et thermique intrinsèques du TOPO sont directement liées à la structure même de la molécule.

I.4. 3. Applications

L'hydrométallurgie de l'extraction des métaux et autres éléments lourds sont les domaines privilégiés d'applications du TOPO. Il est aussi très utilisé dans l'extraction de l'uranium en milieu phosphorique. Dans ce cas, il est souvent employé comme agent additif à effet de synergie pour améliorer le pouvoir extractant de l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique. Parmi les agents extractants solvatants, le TOPO par la multitude de ses utilisations, occupe une place importante.

Outre les domaines de l'extraction, en général, et de l'hydrométallurgie en particulier, le TOPO est également utilisé dans le domaine de l'analyse comme la chromatographie, la fluorimétrie et dans l'extraction liquide- solide (ELS) [14].

I.5. Phénomène de synergie

L'utilisation de deux extractants à la fois dans la phase organique est intéressante dans le système d'extraction d'un métal. Il permet parfois d'augmenter considérablement les rendements.

I.5.1. Définition

Si on pose E_1 et E_2 respectivement, les coefficients de distribution d'un métal pour deux extractants Ex_1 et Ex_2 et si dans les mêmes conditions d'extraction, le mélange des deux

extractants produit une extraction de coefficient de distribution E_{1+2} supérieur à « E_1+E_2 », on dit qu'il y a un phénomène de synergie [15].

Ce phénomène de synergie est lié à l'apparition d'un complexe, comprenant l'espèce métallique et des molécules des deux extractants [16,17].

1.5.2. Système synergique

Selon la classification de HEALY [18], basée sur la nature des deux extractants, Nous distinguons six types de systèmes synergiques :

1. Extractant échangeur de cations / Extractant neutre.
2. Extractant échangeur de cations / Extractant échangeur d'anion.
3. Extractant échangeur d'anions / Extractant solvant.
4. Deux extractants échangeurs de cations.
5. Deux extractants échangeurs d'anions.
6. Deux extractants solvants.

I.6. Références

- [1] Q. Chen, L. Li, L. Bai, H. Hu, J. Li, Q. Liang, J. Ling, *Hydrometallurgy* 105 (2011) 201.
- [2] S. Vellaichamy, K. Palanivelu, *J. of Hazardous Materials* 185 (2011) 1131.
- [3] Z. Kolarik, *Solvent Extraction & Ion Exchange* 28 (2010) 707.
- [4] H. Shaoping, W. U. Keming, L. Zhangji, He. Huaxue, Yu. F. Huaxue, *Hydrometallurgy* 10 (2) (1988) 847.
- [5] Faure. *Thèse Doctorat es Sciences, Université de Nancy I, France* (1987).
- [6] K.L. Cheng, K. Ueno and T. Imamura, “*Handbook of Organic Analytical Reagents*”, Crc Press, Florida, U. S. A., (1982) 435.
- [7] G. M. Ritcey & A. W. A shbrook, “*Solvent Extraction*”, Ed. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1 (1984) 92.
- [8] D. S. Flett, *J. of organometallic chem.*, 690 (2005) 2426.
- [9] S. N. Bahatta Charyya, B. Ganguly, *J. Colloïde & Interface Science*, 1 (1987) 1519.
- [10] D.F. Peppard, J.R. Ferraro, G.W. Mason, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 (1958) 231.
- [11] A. I. Mikhailichenko, N. G. Volchenkova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 12 (1969) 1776.
- [12] R.B. Heslop, Robinson. *Chim. Inorg Ed.*, (1996) 789.
- [13] L. Dommage, J. Flahaud, *Chim. Gen. & Min. Ed.*, (1996) 156.
- [14] J. L. Cortina, N. Miralles, A. M. Sastre, M. Aguilar, *React. & Funct. Poly.*, 32 (1997) 221.
- [15] A. Azzouz, M. A. Didi, Ed. *Gama-IASI- Roumanie*, (1998).
- [16] C. A. Blake, R. Baesj, C. F. Colman, *PROC. Second. Intern. Conf. Peacefuluses, Atomic energy*, 28 (1958) 289.
- [17] P. Pascal, G. Dupont, F. Rjacques, E. Bogнар, “*Technique de l'ingénieur*”, (1965) J 2550.
- [18] T. V. Healy, G. melin, *Handboch, Band 21 Teil D2. N° 21, Springer Verlag Berlin*, (1975) 360.

Chapitre II :

Chimie de l'Uranium

II.1. Introduction

L'uranium a été mis en évidence en 1789 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth, en chauffant la pechblende (UO_2), un minerai d'uranium. Klaproth donna le nom d'« urane » ou « uranite » au composé qu'il venait d'identifier, en référence à la découverte de la planète Uranus faite par William Herschel huit ans plus tôt (1781).

Ce n'est que cinquante ans plus tard que le chimiste français Eugène Péligot établit que l'urane était composé de deux atomes d'oxygène et d'un métal, qu'il isola et nomma uranium.

II.2. Caractéristiques

De symbole U, l'uranium est le dernier élément naturel du tableau périodique de Mendeleïev. Chaque atome d'uranium possède 92 protons et entre 135 et 148 neutrons.

A l'état pur, l'uranium solide est un métal radioactif gris à blanc (voir argenté), qui rappelle la couleur du nickel. Il est dur et très dense. De plus, l'uranium est l'atome le plus lourd (qui contient le plus de nucléons) présent naturellement sur la Terre.

L'uranium a dix-sept isotopes, tous radioactifs, dont trois seulement sont présents à l'état naturel : ^{238}U , ^{235}U et ^{234}U . Ces trois isotopes forment ce que l'on appelle l'uranium naturel.

II.2.1. L'uranium naturel

L'uranium naturel est présent dans pratiquement tous les milieux naturels : roches et eau. Il y a en effet 3 mg/tonne d'uranium dans l'eau de mer ce qui représente tout de même 4,5 milliards de tonnes d'uranium dans les océans.

L'uranium est relativement répandu dans l'écorce terrestre, notamment dans les terrains granitiques et sédimentaires. La concentration d'uranium dans ces roches est de l'ordre de 3 g/tonne.

II.2.1.1. Abondances

Quelles que soient les teneurs en uranium des milieux, les abondances entre les trois isotopes formant l'uranium naturel sont approximativement les mêmes :

$$99,28\% \quad ^{238}\text{U} \quad 0,71\% \quad ^{235}\text{U} \quad 0,0054\% \quad ^{234}\text{U}$$

On trouve donc dans une tonne d'uranium naturel pur 992,8 kg d'uranium 238, 7,1 kg d'uranium 235 et 0,054 kg d'uranium 234.

II.2.1.2 Les isotopes de l'uranium naturel

L'uranium naturel est composé de trois isotopes : l'uranium 235, l'uranium 238 et l'uranium 234.

L'uranium 235 est le seul nucléide naturel qui soit fissile, ou fissionnable : il est donc susceptible de subir la fission nucléaire.

Au contraire de l'uranium 235, l'uranium 238, lorsqu'il capture un neutron, ne fissionne pas (sauf neutrons rapides). Il devient de l'uranium 239 instable, qui par désintégration α , va se transformer en neptunium 239. Or ce dernier est lui aussi radioactif β^- , et va alors donner naissance à un nouveau noyau, le plutonium 239. Ce radio-isotope est fissile, comme l'uranium 235. L'uranium 238 est un isotope fertile, qui peut conduire à des produits fissiles.

L'uranium 234 n'est lui ni fissile, ni fertile, et provient de la décomposition radioactive de l'uranium 238.

II.2.1.3. Mine d'uranium

Le minerai d'uranium est broyé aux abords de la mine par concassage puis il est concentré lors de diverses opérations chimiques :

- attaque chimique (oxydation, lixiviation) ;
- extraction du métal (échange d'ions, extraction par solvant) ;
- extraction de l'uranium (précipitation puis lavage, séchage et emballage).

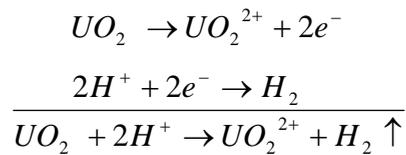
Le résultat est une pâte jaune nommée yellowcake dont la teneur en uranium est de 750 kg/tonne.

II.2.1.4. Autres propriétés

En raison de son affinité pour l'oxygène, l'uranium s'enflamme spontanément dans l'air à température élevée, voire à température ambiante lorsqu'il se trouve sous forme de microparticules.

De plus, l'élément uranium se retrouve toujours en combinaison avec d'autres éléments tels l'oxygène, l'azote, le soufre et le carbone. On le trouve par exemple en combinaison avec l'oxygène dans l'uraninite et la pechblende, deux des principaux minerais d'uranium, constitués d'oxyde uraneux (UO_2).

Enfin, UO_2 se dissout très bien dans la plupart des acides, comme dans l'acide nitrique ou fluorhydrique en donnant des sels d'uranyle tel que le nitrate d'uranyle. L'équation de dissolution de l'ion uranyle en sel uranyle dans l'acide nitrique est la suivante :



II.3. Impact environnemental d'une mine d'uranium

L'uranium est un élément faiblement radioactif, qui ne présente pas de danger pour l'environnement s'il reste dans son état naturel. Cependant, après le démantèlement d'une mine d'uranium, il reste plus de 80 % des radioisotopes dans les collines de déblais. Le vent diffuse des particules radioactives dans toutes les directions. L'eau ruisselante est contaminée et s'infiltré dans les nappes phréatiques ou les ruisseaux.

Une mine d'uranium en exploitation produit de nombreux déchets :

- **des rejets atmosphériques** : le radon et les poussières radioactives. L'un des rejets les plus dangereux d'une mine d'uranium est le radon, un gaz rare invisible et inodore qui se propage depuis les installations de conditionnement et les collines de déblais ou les réservoirs de déchets liquides. Le radon entraîne un risque de cancer du poumon.
- **des rejets liquides** : l'eau d'exhaure créée par les forages et l'évacuation d'eaux de ruissèlement à l'intérieur de la mine peut être plus ou moins bien traitée avant rejet.
- **des déchets solides** : les boues et les précipités en provenance du traitement des effluents liquides.
- **des stériles** : les roches extraites qui ne contiennent que très peu d'uranium et qui, par conséquent ne sont pas traitées. La quantité des stériles de mines d'uranium atteint des centaines de millions de tonnes. Si les stériles ne sont pas bien couverts et situés, ils rejettent du radon et des poussières radioactives dans l'air et par infiltration d'eau de pluie des matières toxiques et radioactives passent dans les eaux souterraines et superficielles.
- **des minerais pauvres** : les minerais dont la teneur en uranium se situe entre 0,03 et 0,8 % environ. Ils ne sont pas toujours traités. Les stocks posent les mêmes problèmes que les stériles, aggravés par la teneur supérieure en uranium.

Ces déchets exposent l'environnement à la radioactivité des radioisotopes, qui peut entraîner une contamination radioactive des humains, de la faune et de la flore. De plus, certains déchets ont non seulement un danger lié à la radioactivité mais aussi un risque lié à la toxicité

des produits chimiques conventionnels tels que l'acide sulfurique et les métaux lourds, résidus du traitement du minerai d'uranium.

II.4. Structure électronique et diagramme des orbitales moléculaires de UO_2^{2+}

Une description détaillée de la répartition des électrons dans les orbitales de liaison uranium-oxygène est nécessaire pour comprendre les propriétés de coordination de l'ion uranyle. Les configurations électroniques à l'état fondamental de l'oxygène ($Z = 8$) et de l'uranium ($Z = 92$) s'écrivent $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ et $[\text{Rn}] (5f)^3(6d)^1(7s)^2$, où $[\text{Rn}]$ représente la configuration électronique du radon (86). Au degré d'oxydation +VI, la configuration électronique de l'uranium (U^{+6}) devient $[\text{Rn}] (5f)^0(6d)^0(7s)^0$, tandis que la configuration électronique de chaque ligand oxygéné (O^{2-}) est $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$. D'un point de vue purement ionique, les orbitales atomiques de valence U(5f) et U(6d) de U^{+6} sont vides et ne peuvent donc pas participer à la liaison chimique U-O. Cependant, les calculs de chimie quantique entrepris dans le cadre de recherches sur la théorie des orbitales moléculaires de UO_2^{2+} [1-6] montrent que l'orbitale atomique U(5f) contribue à la formation de l'orbitale de liaison HOMO (orbitale moléculaire occupant la plus haute en énergie) de UO_2^{2+} . Si les auteurs s'accordent pour attribuer aux orbitales atomiques 5f de l'uranium un rôle prédominant dans la formation de la liaison U-O, ils sont en revanche partagés sur la participation des orbitales atomiques 6d de l'uranium à cette liaison. La description des orbitales moléculaires de valence de UO_2^{2+} a donc donné lieu à de nombreux débats. C'est ainsi que Meinrath [7] a publié récemment une synthèse des études réalisées dans ce domaine dont les points principaux sont reportés ci-dessous (points (i) à (iii)) :

- (i) il a été établi sur la description des orbitales moléculaires de valence de l'ion uranyle que l'orbitale HOMO de l'ion uranyle était de symétrie π_u ,
- (ii) que l'orbitale LUMO de l'ion uranyle est de symétrie π_g ; elle est formée à partir d'une orbitale atomique U(5f) vide,
- (iii) et que même si l'ordre énergétique et le caractère des orbitales moléculaires plus stables en énergie que la HOMO varient suivant les calculs, il existe un consensus : l'orbitale atomique de coeur U(6p) se combine avec les orbitales atomiques O(2s) et O(2p) des ligands oxygénés pour former la liaison U-O. Ce résultat, issu de la théorie, a été confirmé par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) : le déplacement chimique du signal associé aux électrons 6p de l'uranium de plusieurs minéraux

uranyles a été relié à la longueur de la liaison U-O dans ces composés et a été interprété sur la base du recouvrement U (6p)-O (2s).

II.5. Données structurales des espèces uranyles aqueuses

En solution aqueuse, l'ion uranyle est hydraté. Il est entouré de cinq molécules d'eau et se présente sous la forme $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Les déprotonations successives de ces molécules d'eau donnent naissance à différents produits d'hydrolyse (l'ion uranyle se comporte comme un acide faible). A ce jour, de nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation de la structure des espèces uranyle aqueuses hydrolysées [8-11]. Ces travaux s'intéressent plus particulièrement à l'étude des complexes $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ (I) et $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ (II). Ces espèces possèdent des environnements de coordination différents autour du cation UO_2^{2+} (Figure 1).

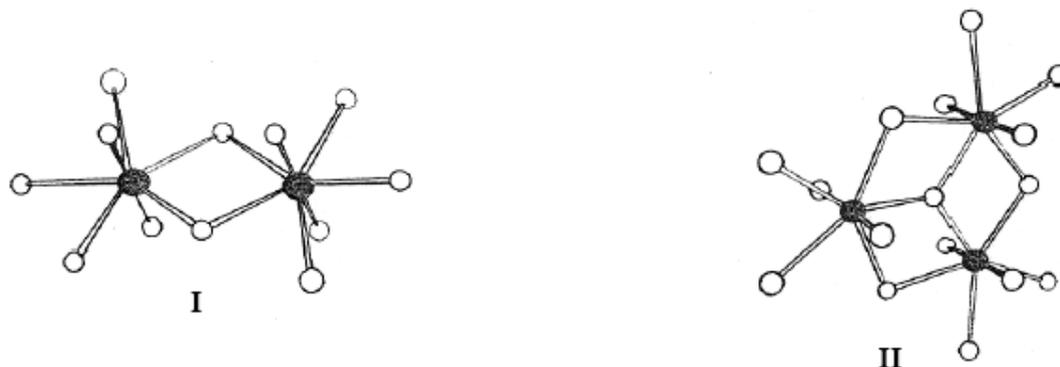


Figure 1: Représentation des structures des espèces uranyle hydrolysées $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ (I) et $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ (II).

Les paramètres structuraux communs à ces deux espèces sont :

- (i) Le nombre de coordination de chaque ion uranyle est égal à 5, le nombre de ligands hydroxo coordonnés au cation UO_2^{2+} est égal à 2 et 3 pour les complexes **I** et **II**, respectivement. Le nombre de ligands aquo étant défini de façon à compléter l'environnement de coordination de chaque cation, et la coordination des ligands dans le plan équatorial de la molécule.
- (ii) Cependant, les complexes **I** et **II** possèdent des caractéristiques structurales qui leur sont propres. Ainsi, dans le trimère (**II**), les trois cations uranyle forment un triangle équilatéral, les atomes d'uranium étant séparés de 3,86 Å. Ils sont reliés entre eux par des ponts oxygène, la distance U-O entre les atomes d'uranium et les atomes d'oxygène qui forment le pont est égale à 2,23 Å. Les atomes d'oxygène qui forment les ligands aquo sont en revanche situés à une distance moyenne de 2,40 Å de l'atome d'uranium central. Dans le dimère (**I**), les atomes d'uranium sont distants de 3,94 Å.

II.6. Références

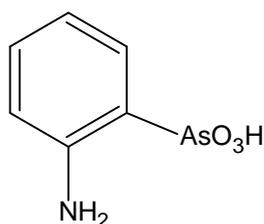
- [1] P.F. Walch, D.E. Ellis, *J. of chem. phys.*, 65 (1976) 2387.
- [2] K. Tatsumi, R. Hoffmann, *Inorg. chem.*, 19 (1980) 2656.
- [3] M. Boring, J. H. Wood, *J. of chem. phys.*, 71 (1979) 392.
- [4] P. Pyykkö, L. Laaksonen, *J. of phys. chem.*, 88 (1984) 4892.
- [5] J. H. Wood, M. Boring, S. B. Woodruff, *J. of chem. phys.*, 74 (1981) 5225.
- [6] R. E. Connick, Z. Z. Hugus, *J. of Am. & chem. soc.*, 74 (1952) 6012.
- [7] G. Meinrath, *a review focusing on aspects of environmental chemistry*, 1 (1998),
Technische universität-Bergakademie Freiberg.
- [8] A. J. Dent, J. D. F. Ramsay, S. W. Swanton, *J. of colloid and Interface Sci.*, 150 (1992)
45.
- [9] C. Chisholm-Brause, C. T. Buscher, P. G. Eller, D. E. Morris, S. D. Conradson,
Geochimica Cosmochimica acta, 58 (1994) 3625.
- [10] H. Moll, T. Reich, Z. Szabó, *Radiochimica acta*, 88 (2000) 411.
- [11] Jr. Evans, *Uranyl ion coordination Sc.*, 141 (1963).

Chapitre III :

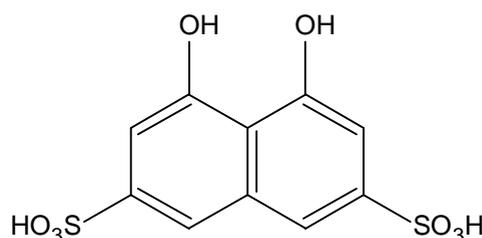
Revue sur l'ArsenazoIII

III.1. Introduction

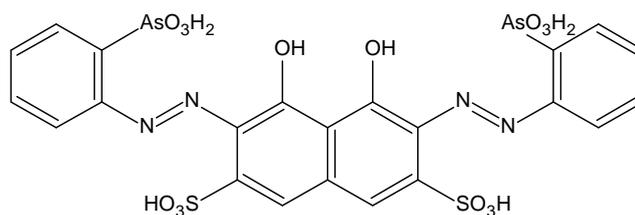
Les complexes azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arséneux-AsO₃H₂. Parmi ces réactifs, en 1941 pour la première fois [1], a été synthétisé l'arsenazo. Plusieurs analogues de l'arsenazo ont été synthétisés; tels l'arsenazo II qui est une double molécule d'arsenazo [2] et l'arsenazo III qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3-o-aminophenylarsonique et de nom systématique : Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7-bis[(azo-2)-phenylarsonique] [3]. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible.



Acide 3 o-aminophenylarsonique



Acide Chromotrope



ARSENAZO III

L'avantage de l'utilisation de l'Arsenazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes [4] et sa possibilité de détecter plusieurs éléments [5]. La détermination spectrophotométrique de l'uranium par l'Arsenazo III est simple et sélective et a été largement étudiée [6-10]. L'Arsenazo III sodique a montré une grande sensibilité que d'autres analogues tels que le thorane, pour la détermination de l'uranium présent dans divers matériaux [11-13]. Sa bonne réactivité réside dans la complexation des métaux à des pH spécifiques, d'où son utilisation sélective. Il est soluble dans l'eau et les acides minéraux dilués [5,8,11,12,18]. Diverses procédures approfondies et complexes ont été rapportées pour la détermination de l'uranium dans les milieux organiques et acides minéraux. [14-20].

L'Arsenazo III continue toujours à être un réactif par excellence pour la détermination de l'uranium par spectrophotométrie [18,21,22].

III.2. Propriétés de l' Arsenazo III

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

III.3. Réactions de l' Arsenazo III

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

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

Tableau 1: Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III [5]

Élément	Condition de détermination	Couleur du complexe	Éléments empêchant la détermination
<i>réactif a blanc</i>	HCl 4-10N	Rosâtre-cramoisie	
<i>Th</i>	HCl 0,01-10N	Vert	Zr ¹
<i>U(IV)</i>	HCl 0,05-10N	Vert	Th ¹
<i>Zr</i>	HCl 0.2-10N	Vert	Th
<i>UO₂²⁺</i>	pH= 1- 4	Vert	Zr, terres rares, Ca ²
<i>Sc</i>	pH=1-4	Violet	Th, Zr, U, Ca, Cu,
<i>Y, La et lanthanides</i>	pH =3-4	Vert	Th, Zr, U, Ca, Cu,
<i>Bi</i>	pH =1,5-4,5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
<i>Pb</i>	pH 4-5	Bleu	Plusieurs éléments
<i>Fe(III)</i>	pH =1,5-3	Lilas -violet	Plusieurs éléments
<i>Cu</i>	pH =4-5	Bleu	Plusieurs éléments
<i>Ba</i>	pH =4,5-5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
<i>Ca</i>	pH =4-5	Bleu	Plusieurs éléments

1) En présence de l'acide oxalique pour masquer le zirconium.

2) En présence de Trilon B et de fluorure de potassium, pour masquer le thorium et d'autres éléments.

La sélectivité élevée des réactions de couleurs, liée au bon contraste défini par la transition de la couleur du réactif vers celle des complexes formés très stables; permet d'atteindre des degrés élevés de dilution sans dissociation du complexe. Ainsi le spectre d'absorption du complexe est caractérisé par deux pics (Figure1) et il est possible d'atteindre un maximum de sensibilité (Tableau 2) en optimisant l'absorption de ces deux pics. L'excès d'Arsenazo III n'affecte pas le spectre d'absorption du complexe.

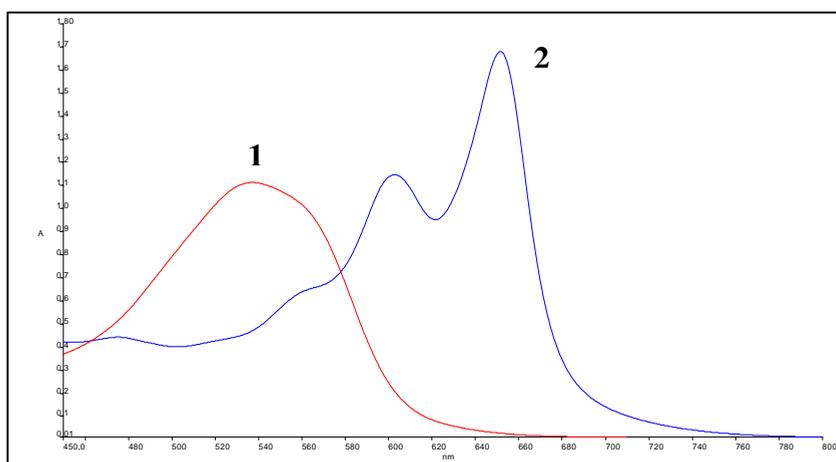


Figure.1 : Spectres d'absorptions de l'ArsenazoIII (1) et de son complexe avec UO_2^{2+} (2)

Tableau 2: Sensibilité de détermination des complexes d'ArsenazoIII [5]

Elément	Condition de sensibilité maximale		Sensibilité $\mu\text{g/ml}$	
			Spectrophotomètre	Visuel
<i>Th</i>	HCl à 9N	= 665nm	0,01-0,02	0,5-1
<i>Zr</i>	HCl à 9N	= 665nm	0,01-0,02	0,5-1
<i>Hf</i>	HCl à 9N	= 665nm	0,02	1-2
<i>U(IV)</i>	HCl à 4N	= 670nm	0,02	1-2
<i>UO₂²⁺</i>	pH =2,0	= 665nm	0,02	1-2
<i>Sc</i>	pH =1,7	= 675nm	0,02	3-4
<i>Y</i>	pH =3,0	= 655nm	0,02	1-2
<i>La</i>	pH =3,0	= 655nm	0,02	1-2
<i>Ce</i>	pH =3,0	= 655nm	0,02	1-2
<i>Gd</i>	pH =3,0	= 655nm	0,02	1-2
<i>Tb</i>	pH =3,0	= 655nm	0,02	1-2
<i>Yb</i>	pH =3,0	= 655nm	0,02	1-2
<i>Zn</i>	pH =3,0	= 655nm	0,02	1-2
<i>Ca</i>	pH =5,0	= 655nm	0,05-0,1	3-5
<i>Pb</i>	pH =5,0	= 655nm	0,05-0,1	3-5

III.4. Réactions de complexation de l'ion uranyle avec l'Arsenazo III

III.4.1. Effet du pH sur la complexation

Le spectre UV visible d'une solution du complexe arsenazoIII-uranyle est fortement lié au pH. A pH = 0,5, le spectre d'une solution arsenazoIII-uranyle (1:1) est identique au spectre d'arsenazo III libre, ce qui indique que la complexation ne se produit pas dans ces conditions. Par une augmentation du pH, la quantité complexée augmente avec des pics du complexe atteignant leur intensité maximale à pH 2,0-2,4. Le spectre se compose alors de deux pics à 603 nm et à 651 nm, le deuxième pic possède une intensité plus grande.

Pour des pH >2,4, l'intensité de ces deux pics décroît et conduisant ainsi à une large bande à 625 nm. Seuls de petits changements de la bande du complexe se produisent pour un pH compris entre 5,0 et 11,0. La variation du rapport molaire de l'ion uranyle/Arsenazo III à pH de 5,0 à 10,0 montre que la complexation se produit toujours.

Le graphe supérieur de la figure 2 montre la variation de l'absorbance à des longueurs d'ondes choisies en fonction du pH. Ces courbes sont expliquées par la formation d'un complexe 1:1 à pH 0,5-2,2 avec la libération de deux protons, tandis que les changements consécutifs de l'absorbance de pH 2,2 à 11,0 produit une dissociation successive des protons

singuliers du complexe. Cela indique que le complexe 1:1 possède quatre états différents de protonation, respectivement à pH 2,2 ; 5,0 ; 7,8 et >10,0.

Le graphe inférieur de la figure 2 représente les courbes correspondantes de distribution d'espèces.

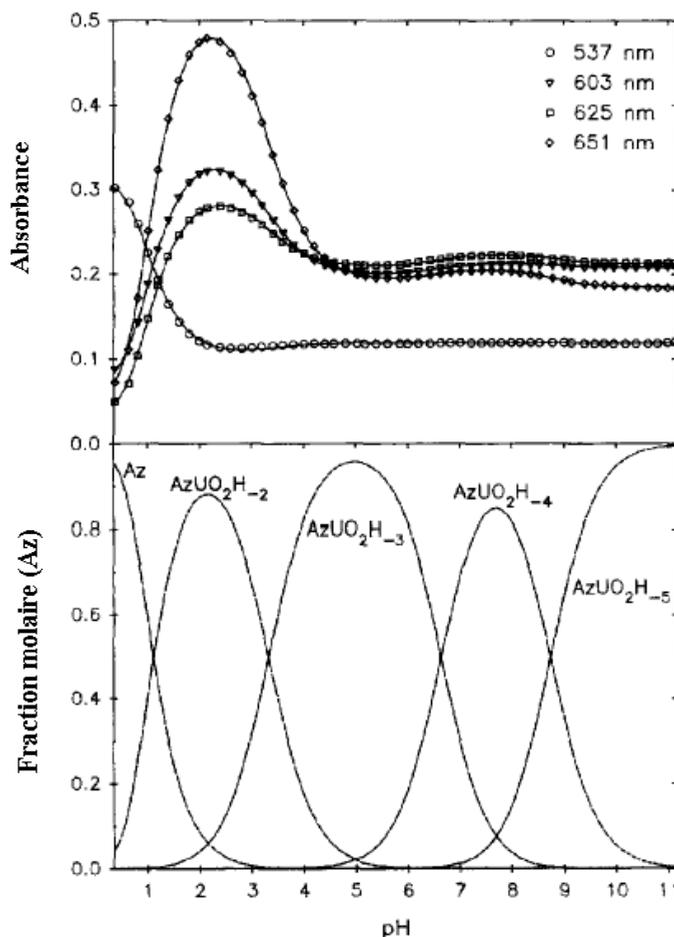


Figure.2 : Courbes d'absorbances du complexe d'ArsenazoIII –uranyle (haut), et la distribution des espèces en fonction de pH (bas) ; $[AzIII] = [UO_2] = 8.43 \times 10^{-6} M$ [23]

III.4.2. Stœchiométrie du complexe Arsenazo III -Uranyle en fonction du pH

La variation du rapport molaire de l'ion uranyle dans une solution d'arsenazo III à pH 2,2 ; 5,0 et 11,0 a été réalisée pour déterminer la stœchiométrie du complexe qui se forme.

A ces valeurs de pH, les différents états de protonation du complexe 1:1 sont prépondérants. On fait remarquer que la titration à pH 7,8 n'a pas été effectuée en raison de la difficulté de le maintenir.

La Figure 3 montre les changements spectraux qui se produisent lors des variations du rapport molaire à pH 2,2 et 5,0. Des points isobestiques clairs ont été obtenus ce qui suggère la formation d'un seul complexe.

La Figure 4 montre les courbes d'absorbance pour différentes titrations. Ces courbes confirment la formation d'un complexe de type 1:1.

Les résultats montrent que l'ion uranyle forme seulement des complexes de type 1:1 avec l'Arsenazo III pour l'intervalle de pH 1,0 à 11,0.

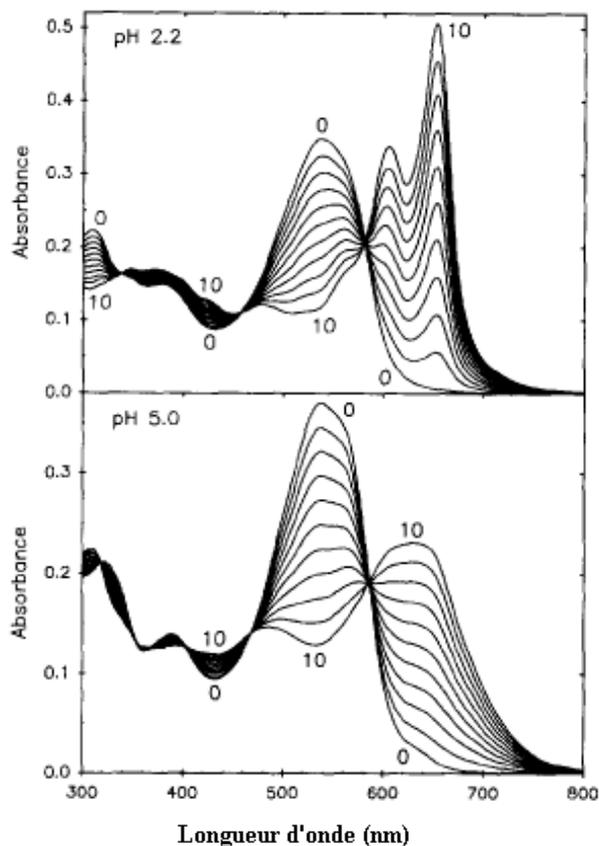


Figure.3 : Spectres de titrations du rapport molaire de l'ion uranyle dans une solution d'arsenazo III à pH 2,2 (haut) et 5,0 (bas); $[AzIII]=8.55 \times 10^{-6} M$ (pH 2,2); $9,27 \times 10^{-6} M$ (pH 5,0); rapport molaire ($[UO_2]/[Az]$) pour les différents spectres : 1)0 ;2)0,2 ;3)0,3 ;4)0,4 ;5)0,5 ;6)0,6 ;7)0,7 ;8)0,8 ;9)0,9 ;10)1,0 [23]

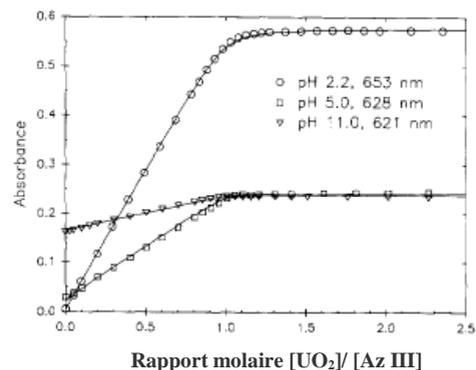


Figure.4 : courbe d'absorbances des différents rapports molaire de l'ion uranyle dans une solution d'ArsenazoIII à pH 2,2 ;5,0 et 11,0; $[Az]=9,27 \times 10^{-6} M$ [23]

III.5. Références

- [1] V. I. Kuznetsov, *Doklady Akad. Nauk USSR*, 31 (1941) 895.
- [2] Idem, *Zhur. analit. I&M.*, 7 (1959) 14
- [3] S. B. Savvin, *Doklaa'y Akad. Nauk USSR*, 127(1959) 1231
- [4] S. B. Savvin, *Org. reagents of Arsenazo III Group, Atomizat, Moscow*, (1971).
- [5] S. B. Savvin, *Talanta Pergmon Press Ltd*, 8 (1961) 673.
- [6] F. D. Snell, *Photometric & Fluorometric Methods of Analysis*, J. Wiley & Sons, New York, (1978).
- [7] C. J. Kantipuly, A. D. Westland, *Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples, Talanta*, 35 (1988) 1.
- [8] M. H. Khan, S. M. Hasany, M. A. Khan, *J. Radioanal Nucl. Chem.*, 188 (1994) 341.
- [9] E. R. El Sweify, F. H. Kamel, M. M. Shabana, *Arab J. Nucl. Sci. Appl.*, 30 (1997) 95.
- [10] H. Rohwer, N. Rheeder, E. Hosten, *Anal. Chim. Acta.*, 341(1997) 263.
- [11] K. Burger, *Org. Reagents in Metal Analysis, Hungarian Acad. of Sci., Budapest*, (1973).
- [12] F. W. E. Strelow, M. L. Kokot, T. N. Van der Walt, B. Bhaga, *J. S. Afr. Chem.*, 29 (1976) 97.
- [13] R. Kuroda, M. Kurosaki, Y. Hayashibe, S. Ishimaru, *Talanta*, 37(1990) 619.
- [14] P. A. Greene, C. L. Copper, D. E. Berv, J. D. Ramsey, G. E. Collins, *Talanta*, 66 (2005) 961.
- [15] C. D. Sharma, M. C. Eshwar, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 91 (1985) 323.
- [16] H. Amoli, H. Salar, M. Rajabi, *J. Chem. Res.*, 9 (1999) 586.
- [17] L. Pranvera, C. Alqi, D. Safet, L. Filip, *Asian J. Chem.*, 12 (2000) 732.
- [18] M. F. Barakat, M. M. Abdel-Hamid, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 247 (2001) 159.
- [19] A. M. Starvin, T. P. Rao, *Talanta*, 63 (2004) 225.
- [20] K. Venkatesh, B. Maiti, *Sep. Sci. Technol.*, 39 (2004) 1779.
- [21] M. H. Khan, P. Warwick, N. Evans, *Chemosphere*, 63 (2006) 1165.
- [22] B. N. Singh, B. Maiti, *Talanta*, 69 (2006) 393.
- [23] E. Hosten, H. E. Rohwer, *Analytica Chimica Acta.*, 95 (1997) 355.

Chapitre IV :

Revue sur les membranes

IV.1. Introduction

La technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation durant cette dernière décennie. Les principaux avantages de cette technologie est le fait qu'elle nécessite peu de produits chimiques, consommation d'énergie relativement faible et une conduction du procédé facile et bien arrangée.

Le terme technologie membranaire est un terme générique pour différents procédés de séparations très caractéristiques. Ces procédés sont du même type, car dans chacun d'eux une membrane est utilisée. Les membranes sont de plus en plus utilisées pour des procédés de traitements d'eaux souterraines, de surface, ou usées. Les membranes sont maintenant compétitives par rapport aux techniques conventionnelles.

IV.2. Définition

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare. La sélectivité correspond à l'ensemble des taux de perméabilité aux différentes substances contenues dans une solution. La force de transfert recouvre le gradient de pression, de concentration, d'activité, de potentiel électrique ou encore de température. De ce fait, les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures qui forment autant de possibilités de configuration et de classification.

IV.3. Types de membranes

Sur la base de la structure, on peut distinguer trois types de membranes :

IV.3.1. Les membranes isotropes : elles ont des propriétés structurelles constantes sur toute leur épaisseur.

IV.3.2. Les membranes anisotropes : leur structure composite varie de la surface de la membrane vers l'intérieur.

IV.3.3. Les membranes liquides : une phase liquide joue le rôle de la membrane.

Selon la nature des matériaux constitutifs des membranes on parle également de :

a) Membranes organiques : la plupart d'entre elles sont actuellement fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc.) dont les qualités leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. La majeure partie des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques (90%).

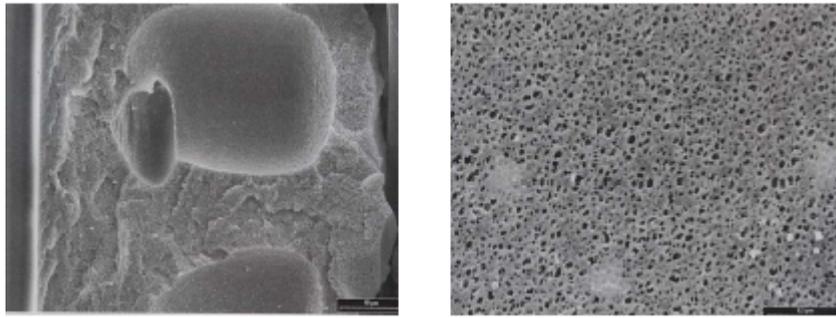


Figure 1 : *Vue microscopique d'une membrane organique (Polyacrylonitrile)*

b) Membranes minérales ou inorganiques : de commercialisation plus tardive que les membranes organiques, ces membranes sont composées de corps entièrement minéraux, principalement les matières céramiques, le métal fritté et le verre. Leur arrivée sur le marché a permis de travailler dans des conditions extrêmes de température et d'agression chimique, ce qui a ouvert de nouvelles voies dans la séparation par membrane. Elles sont réalisées aujourd'hui principalement avec des supports composés d'éléments tubulaires ou multicanaux.

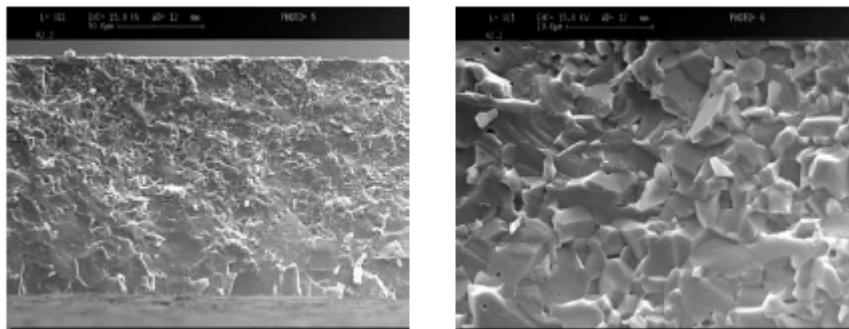


Figure 2: *Vue microscopique d'une membrane céramique à base d'alumine*

c) Membranes composites : apparues il y a une dizaine d'années, elles sont caractérisées par une structure asymétrique dont la peau est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques non composites et par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organiques (superposition de polymères organiques différents), organo-minérales ou minérales (association de carbone ou d'alumine comme support et de métaux tels le zircon, l'alumine et le titane) ;

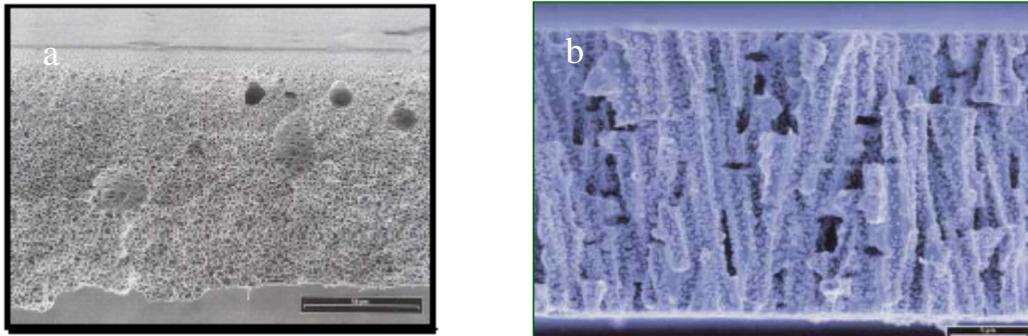


Figure 3: *Vue microscopique de membranes composites*
a : Polyamide - Polysulfone, b : Amino- polyéthylène téréphtalate

d) Membranes échangeuses d'ions: introduites en 1950, elles fonctionnent sur le principe du rejet d'ions grâce à leur charge. Les techniques d'électrodialyse, la dialyse et l'électro-désionisation font appel à cette technologie. Leur principal domaine d'application actuel est le dessalement de l'eau et le traitement des effluents.



Figure 4: *Membranes échangeuses d'ions*

IV.4. Modules supportant les membranes

Quatre grands types de modules sont commercialisés:

IV.4.1. Les modules tubulaires

Ils sont basés sur une technologie simple, facile d'utilisation et de nettoyage, mais ils sont grands consommateurs d'énergie pour une très faible surface d'échange par unité de volume (compacité réduite).

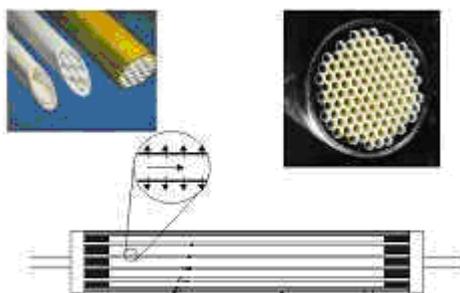


Figure 5: *Les modules tubulaires*

IV.4.2. Les modules fibres creuses

Ces modules rassemblent un ensemble de fibres creuses de diamètre inférieur au micromètre, en un faisceau. Cette configuration leur procure la plus forte densité d'écoulement par module.

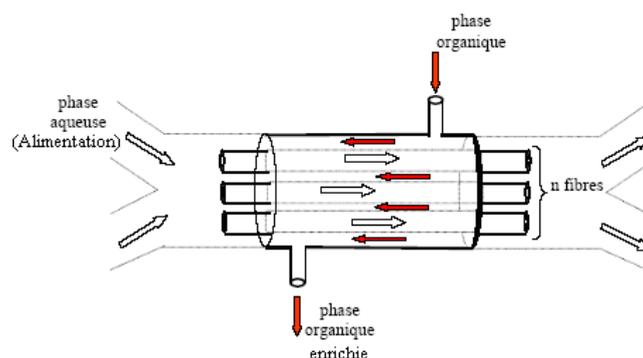


Figure 6: *Les modules fibres creuses*

IV.4.3. Les modules plans

Ils sont les plus anciens et les plus simples. Quelques unités ou contacteurs typiques d'extraction par membrane liquide sont montrées dans la figure 7. Ils sont faits de deux blocs de matériaux inertes avec une rainure creusée dans chacun de ces deux blocs. Après avoir maintenu les blocs ensemble à l'aide d'une membrane, les canaux d'écoulement (alimentation et épuration) sont formés de chaque côté de la membrane. Les volumes des canaux sont dans la gamme de 10 -1000 μl .

Un autre type d'unité de membrane est basé sur une membrane de fibre creuse. L'intérieur de la fibre est sa phase d'épuration et le volume annulaire entre l'extérieur de la fibre et l'intérieur d'un tube entourant forme la phase d'alimentation. De telles unités peuvent être faites avec des volumes de canal aussi petits que 1 ml.

Ces types d'unités de membrane sont en principe applicables à toutes les versions d'extraction par membrane pour la préparation d'échantillon analytique ou l'échantillonnage.

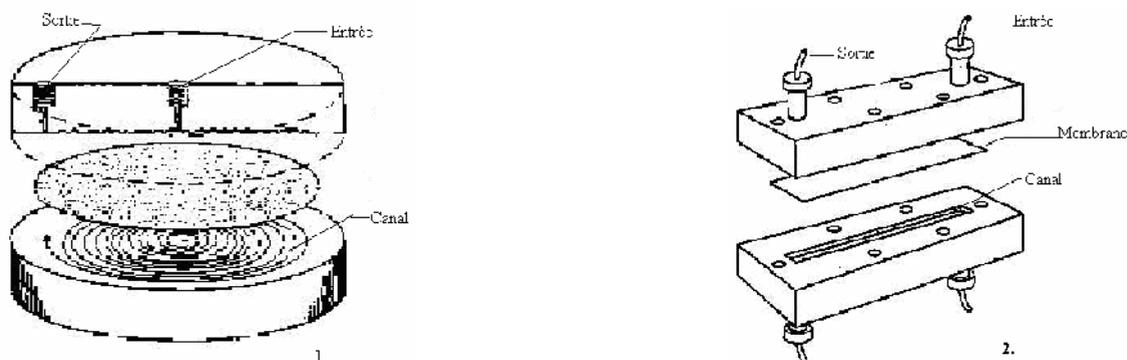


Figure 7: Les modules plans de membrane pour l'extraction par membrane liquide.

IV.4.4. Les modules spiraux

Une membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. On obtient ainsi un cylindre multi-couches où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux.

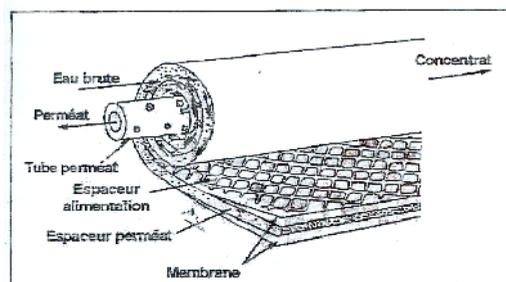


Figure 8: Les modules spirales

IV.5. Techniques d'extraction de membranes poreuses et non poreuses

Dans les techniques de membranes poreuses, les liquides sur chaque côté de la membrane sont connectés physiquement à travers les pores. Ces membranes sont utilisées dans la dialyse pour séparer les espèces de masse moléculaire faible à partir des composants de matrices de masse moléculaire grande, menant à un nettoyage efficace mais pas de discrimination entre les différentes petites molécules. La dialyse est fortement utilisée pour la concentration de protéine, dans la biochimie...etc. Des applications typiques comportent l'analyse des médicaments dans le plasma sanguin. Cette technique peu négligée a été revue récemment [1].

D'autres applications des techniques de membranes poreuses sont la micro dialyse [2], largement utilisée dans la recherche en matière de neurologie pour le prélèvement « in vivo » et l'électrodialyse [1], où un champ électrique sur une membrane de dialyse favorise le transport sélectif des espèces chargées.

En outre, un nombre de techniques en micro et nanofiltration appartient au domaine des techniques de membranes poreuses. Cependant, les techniques de membranes poreuses ne sont pas strictement des techniques d'extraction.

Les techniques d'extraction de membranes les plus puissantes peuvent être développées en utilisant les membranes non poreuses. Une membrane non poreuse est une phase liquide ou solide (polymère) qui est placée entre deux autres phases, généralement liquide mais des fois gazeuse. Une de ces phases est l'échantillon qui va être traité (phase d'alimentation). Sur l'autre côté de la membrane est la phase d'épuration, où les espèces extraites sont collectées et transférées à l'instrument analytique.

IV.6. Techniques d'extraction de membranes non poreuses

Les techniques de membranes non poreuses listées dans le tableau 1 ont été décrites pour l'extraction et la concentration de divers métaux.

Tableau 1: Vue globale de techniques d'extraction de membranes.

Nom	Abréviation	Phases			Réf
		Donneur	Membrane	accepteur	
<i>Extraction par membrane liquide supportée</i>	<i>MLS</i>	<i>Aq</i>	<i>Org</i>	<i>Aq</i>	[3,4]
Extraction liquide-liquide par membrane microporeuse	ELLMM	Aq /Org	Org	Org/Aq	[5]
Extraction par membrane polymérique	EMP	Aq/Org/Aq	Polymère	Aq/Aq/Org	[6]
Extraction par membrane avec une interface sorbante	EMIS	Gaz/Liq	Polymère	Gaz/Gaz	[7]

IV.6.1. Techniques d'extraction par membranes liquides supportées (MLS)

Un type commun de format de phase de membrane liquide est la membrane liquide supportée (MLS). Ici, les pores d'un polymère hydrophobe poreux " membrane " sont remplis de liquide organique, qui est retenu par les forces capillaires. Ce liquide dans les pores fournit alors une phase séparée (bien que dispersé) entre la phase d'alimentation et celle d'épuration. Les solvants typiques dans ce contexte sont de longues chaînes hydrocarbonées comme le n-undecane, le kérosène ; les composés plus polaires comme le di-héxylether, la trioctylphosphate et d'autres. Avec de tels liquides, une membrane liquide peut être stable de quelques jours à quelques mois. En outre, une grande sélectivité peut être obtenue si l'extractant est spécifique ou très sélectif pour le corps dissous. En fait, chaque corps dissous nécessite son propre extractant. C'est un choix très important mais aussi très difficile [8,9]. Différents additifs à la phase organique peuvent être employés en vue d'augmenter considérablement l'efficacité et la sélectivité de l'extraction, probablement avec une certaine diminution de vie de la membrane.

Cette technologie qui combine le processus d'extraction et d'épuration dans une seule opération, offre une alternative au procédé d'extraction liquide-liquide, due à leurs avantages tels que : la séparation et la concentration simultanée, la grande surface spécifique pour l'extraction et la faible consommation de solvants organiques. Ceci rend le processus moins coûteux et moins polluant [10-14].

L'extraction par MLS est chimiquement analogue à l'ELL, extraction à partir d'un échantillon aqueux vers un solvant organique, suivi "d'une extraction en arrière " c'est à dire ré-extraction des espèces dans la phase organique, dans un second lieu, à la phase aqueuse. Une version de MLS emploie le gaz (air) comme phase de membrane, c.-à-d. les pores dans le support hydrophobe ne sont remplis d'aucun liquide. Ceci peut être employé pour l'extraction des composés volatiles comme les amines [15,16].

L'utilisation de la MLS dans la préparation d'échantillon en chimie analytique a été suggérée par Audunsson [17] et le domaine a été revu plusieurs fois [18-22]. Il y a plusieurs exemples où l'extraction par MLS a été employée pour des séparations industrielles, par exemple l'extraction des ions métalliques [12,23-25] et des acides organiques [26,27] à partir des rejets liquides. En outre, les extractions de grands poly-électrolytes comme les lignosulfonates [28] et les protéines [29], ont été décrites.

L'extraction par membrane peut également être mise sous la forme d'une membrane liquide émulsion-émulsion [30,31]. Celle-ci est utile pour l'enlèvement des espèces à partir de la solution d'alimentation, mais la récupération quantitative de l'extrait est difficile. Les

techniques mentionnées ne sont donc pas employées dans la chimie analytique, mais intensivement dans des processus industriels et dans des études fondamentales d'extraction par membrane.

IV.6.2. Techniques d'extraction liquide-liquide par membranes micro-poreuses (ELLMM)

Un système d'extraction par membrane biphasée avec une membrane poreuse (support) qui sépare une phase aqueuse et une phase organique s'appelle l'extraction liquide-liquide par membrane micro-poreuse (ELLMM) [4]. En principe il y a deux approches, soit avec une membrane poreuse hydrophobe ou soit hydrophile. En utilisant une membrane hydrophobe, le liquide organique remplit les pores et un contact direct entre les phases est obtenu près de la surface de la membrane, là où le transfert de masse interfacial a lieu. C'est un système de membrane liquide où la membrane liquide est le liquide organique dans les pores de la membrane poreuse (support), est analogue à la MLS. La membrane pourrait être aussi hydrophile, qui conduirait à une phase aqueuse dans les pores de membrane, mais ceci ne semble pas encore avoir été étudié pour des buts analytiques.

Dans l'ELLMM, pratiquement la même chimie extractive peut être obtenue avec l'ELL et elle peut être considérée comme une manière de perfectionnement de l'ELL d'une façon instrumentale en continue. [32].

IV.6.3. Techniques d'extraction par membranes polymères (EMP)

En utilisant une membrane polymère, telle qu'une membrane en caoutchouc de silicone, au lieu d'un liquide supporté, le temps de vie de la membrane peut être considérablement augmenté. Un des inconvénients potentiels de l'extraction par MLS, c'est l'instabilité relative de la membrane liquide qui est déviée. Pour éviter cela, une composition fixe de la membrane, ainsi que le choix du produit chimique accordant (par exemple l'application des agents) dans le processus d'extraction, sont nécessaires. Ceci limite particulièrement les possibilités d'extraction des espèces relativement polaires, d'où l'addition de divers ions divalents ou des générateurs de complexes à la membrane est impérative.

Plusieurs exemples sont énumérés ci-dessous. En outre, les membranes polymères conduisent à des extractions plus lentes car les coefficients de diffusion sont plus grands dans les polymères que dans les liquides. D'autre part, la membrane est pratiquement insoluble dans la plupart des solvants, donc n'importe quelle combinaison de liquides aqueux et organiques peut être employée comme phases d'alimentation et d'épuration. L'application des membranes polymères a été décrite avec un agent aqueux comme extractant et avec un

solvant organique dans la phase d'épuration [5, 33,34], cette dernière se nomme parfois ELL de membrane assistée [35], et peu semblable à l'ELLMM, avec le dispositif additionnel, la dissolution des espèces dans la membrane de polymère influencera le transfert de masse, menant à une extraction plus lente mais à un système plus stable.

IV.6.4. Techniques d'extraction par membranes avec interfaces sorbantes (EMIS)

Afin de connecter l'extraction par membrane avec la chromatographie en phase gazeuse ; une phase gazeuse d'épuration est commode. Ceci est réalisé par la technique EMSI [24,36]. La membrane est une fibre creuse polymérique, et les espèces sont extraites à partir du liquide environnant ou de l'échantillon gazeux (alimentation). La technique fonctionne mieux avec les composés volatiles et relativement non polaires. Un gaz à l'intérieur de la fibre creuse transporte les espèces dans un tube à sorbant froid où elles sont piégées. Les espèces sont thermiquement désorbées du sorbant et guidées au chromatographe en phase gazeuse. Il y a également la possibilité d'employer une réaction catalytique pour piéger l'espèce extraite directement dans la phase gazeuse [37].

Dans une installation d'instrument intégré typique, le gaz agent de chromatographie en phase gazeuse traverse la fibre de membrane et le piège de sorbant [36]. Il est également possible d'employer une technique semblable en différé avec le module d'extraction et le piège de sorbant, par exemple dans le domaine d'échantillonnage. Le piège de sorbant peut être plus tard relié à la chromatographie en phase gazeuse dont la désorption se fait dans une étape séparée. Des variantes différentes de ceci ont été récemment présentées et discutées [38-39].

IV.7. Théorie et principes de l'extraction par membrane liquide supportée (MLS)

Les membranes liquides supportées (MLS) ont trouvé leurs applications principales dans la technologie de séparation [30]. Leur utilisation pour la séparation et la récupération industrielle des métaux toxiques est largement étendue [40-46]. Leur efficacité est principalement due à l'utilisation des ionophores (transporteurs). Ces réactifs complexants dissous dans la membrane organique offrent l'avantage d'augmenter l'efficacité (des flux interfaciaux plus élevés) et la sélectivité du procédé de séparation. Celle-ci est réalisée par le transport simple facilité (phase d'alimentation contient une seule espèce chimique) qui est basé sur la diffusion du complexe (soluté-extractant) à travers la membrane jusqu'à la phase d'épuration où l'espèce chimique est libérée. La présence d'un extractant (transporteur) augmente la solubilité de l'espèce chimique dans la membrane liquide en augmentant la

vitesse de transfert. L'extractant joue le rôle d'un catalyseur. Lorsque les concentrations dans les phases d'alimentation et d'épuration sont égales, le transfert s'arrête.

Lorsque la membrane contient un extractant acide, le transport du cation se fait par échange cation-proton. Les directions du flux du cation et de proton sont inversées (figure 9). L'échange cation-proton a lieu aux deux interfaces de la membrane.

Le transport couplé ou contre-transport (phase d'alimentation contient deux solutés qui sont capables de former un complexe dans la phase membranaire) est utilisé pour récupérer des métaux dans des effluents industriels et dans des eaux usées [47-52]. La force motrice du transfert est ici le gradient de pH entre la phase alimentation (pH élevé) et la phase d'épuration (pH bas).

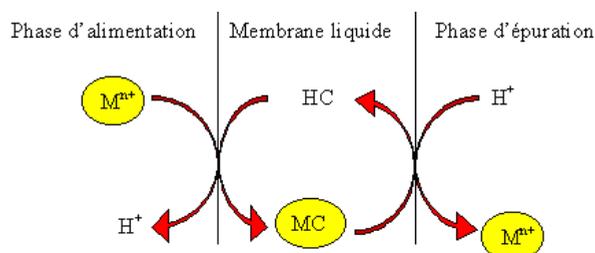


Figure 9: Description schématique de mécanisme de transport couplé pour la séparation d'ion métallique.

Si une paire d'ions de type (M^{m+} ; mX^-) se trouvant initialement dans la phase d'alimentation, diffuse jusqu'à la phase membranaire, elle sera complexée et extraite d'une façon réversible par l'extractant. Dans ce cas là, le *co-transport* (*co-transport couplé*) est observé.

Ce type de transport s'applique aux ligands neutres, le cation est accompagné par un anion (contre-ion). Le co-transport couplé est particulièrement intéressant lorsque la phase d'alimentation peut être chargée avec l'anion X^- . Ce dernier est fourni par un sel M_iX dont le cation n'est pas reconnu par l'extractant. La force motrice du transport est alors la différence de concentration en X^- entre le compartiment d'alimentation et celui d'épuration. Le cation et l'anion migrent dans la même direction. Dans ces conditions, le transport de M sous forme de MX_m peut devenir quantitatif.

L'avantage principal des membranes liquides supportées par rapport à l'extraction liquide-liquide traditionnelle est que le volume de la phase organique peut être considérablement diminué, offrant la possibilité d'employer les ligands chers. La petite épaisseur de MLS est commode, pour diminuer le temps requis pour le transport d'ions à l'intérieur de la membrane et pour augmenter ainsi l'efficacité de la séparation. En même

temps, le petit rapport de volume des deux phases ($r = V_{org}/V_{aq}$) ainsi que d'autres facteurs, qui vont être revus par la suite, influent sur l'équilibre de partition des ions à extraire et par conséquent sur l'efficacité de séparation [53].

IV.7.1. Transfert de masse

Il y a plusieurs principes chimiques qui ont été employés pour l'extraction (MLS) à diverses classes de composés. Dans le tableau 2, quelques principes sont récapitulés, et ils seront discutés de manière assez détaillée par la suite.

Tableau 2. Vue schématique de différents principes chimiques de l'extraction et d'incarcération, utilisés pour l'extraction de MLS.

Espèce	Alimentation	Membrane	Epuration	Espèce transportée	Incarcération	Réf.
Perméabilité simple						
Acides	Acide	Org (+TOPO)	Basique	Neutre	Anions	[20,54]
Bases	Basique	Org	Acide	Neutre	Cations	[20]
Transport -agent (transporteur)						
Ions métalliques	8-hydroxy-quinoline	Org	DTPA	Complexes	Complexes chargés	[55]
Ions métalliques, Acides aminés	Acide, pH=3	D2EHPA	Acide, pH=0	Complexes	Transport en sens inverse de H ⁺	[56]
Acides aminés, Phosphonates et aminés	Basique	Tri-octylméthyl ammonium	Chlorure D'acide	Ions divalents	Cations	[57-59]
Incarcération immunologique						
Herbicides triazine	Neutre	Org	Anticorps Atrazine	Perméabilité	Immunologique (complexe antigène-anticorps)	[60]

a) Perméabilité simple - acides et bases

La figure 10, montre le principe de la perméabilité simple dans l'extraction par MLS (et, en fait, aussi dans l'EMP), installation pour l'extraction des composés basiques, exemple amines. D'abord, le pH de l'échantillon est ajusté à une valeur suffisamment élevée, donc les

amines ne sont pas chargées. Quand l'échantillon est pompé à travers la phase d'alimentation, les amines non chargées (B) sont divisées dans la phase organique de la membrane.

Pour obtenir un transport efficace des amines par incarceration, la phase d'épuration de l'autre côté de la membrane est remplie avec un tampon acide stagnant. Une molécule d'amine, qui a diffusé à travers la membrane organique est protonée immédiatement à l'interface membrane-phase d'épuration, ce qui l'empêche de rejoindre à nouveau la membrane. Le résultat est un transport des molécules d'amines de la phase d'alimentation à la phase d'épuration.

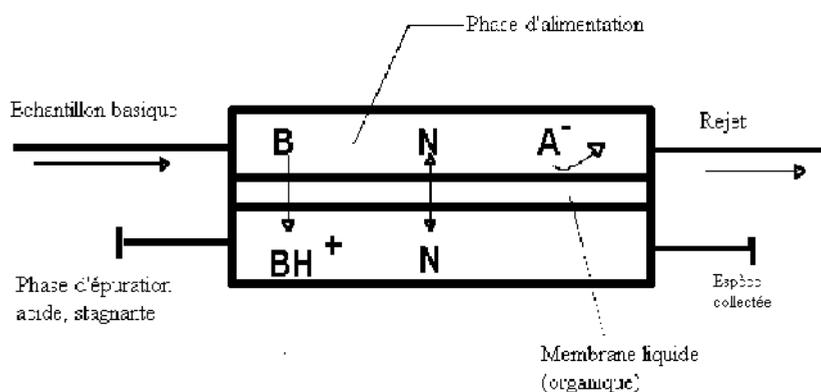


Figure 10 : Description schématique du principe de MLS.

En se référant encore à la figure 10, il est clair que les composés acides (HA) seront chargés déjà dans la phase d'alimentation alcaline et donc vont être complètement exclus de la membrane. C'est réciproque pour les composés chargés de manière permanente. Les composés neutres (N) peuvent être extraits, mais ne seront pas piégés dans la phase d'épuration, donc la concentration dans la phase d'épuration n'excédera jamais celle dans la phase d'alimentation et aucun enrichissement n'est obtenu. De plus, les composés neutres hydrophiles seront très peu disposés à la partition dans la membrane, alors que les composés neutres hydrophobes pourraient s'accumuler dans la membrane mais ne continuent pas jusqu'à l'épuration. Les macromolécules chargées comme les protéines, seront rejetées et le taux d'extraction des macromolécules non chargées sera très bas dû à leurs bas coefficients de diffusion. En résumé, avec les conditions mentionnées, l'extraction MLS sera fortement sélective pour de petites molécules basiques. Evidemment, les composés acides peuvent être extraits d'une manière semblable comme les amines en changeant les conditions de pH.

b) Métaux - Transport - Agent (transporteur), Ions organiques

En additionnant par exemple des réactifs de paire d'ions ou des réactifs de chélation à la phase d'alimentation, les systèmes d'extraction MLS pour différents composés chargés de manière permanente et des ions métalliques peuvent être conçus. Diverses molécules ou ions (agents) peuvent être incorporés dans la phase de membrane pour augmenter la sélectivité et le transfert de masse, aussi bien que les réactifs de piégeage dans la phase d'épuration empêchant les espèces à être extraites de nouveau dans la membrane. Comme exemple analytique, d'une addition d'un réactif à la phase d'alimentation, les métaux peuvent être extraits à partir des solutions contenant un ligand comme le 8-Hydroxyquinoline, qui forme des complexes extractibles avec plusieurs métaux [55], voir la figure 11a. Ce complexe est transporté à travers la membrane d'une manière semblable comme décrit ci-dessus. L'espèce extraite peut être piégée dans la phase d'épuration par un autre ligand, exemple l'acide DTPA, formant un complexe plus stable et chargé.

Il y a plusieurs exemples sur l'addition d'un agent à la phase de membrane. L'agent commun qui a été utilisé pour les deux, extraction des métaux et des acides organiques, est l'Aliquat-336 (chlorure de méthyltrioctylammonium). C'est un ion d'ammonium tertiaire, chargé positivement d'une manière permanente dont la paire d'ions est avec le chlorure, et il peut être ajouté à un solvant de membrane approprié. Pour les métaux, il a été utilisé pour l'extraction du Cu, Cd, Co, Zn [55]. L'addition des ions thiocyanates à la phase d'alimentation permet au complexe thiocyanate -métal chargé négativement d'être formé dans la phase d'alimentation. Il est extrait comme paire d'ions avec le cation Aliquat-336 dans la membrane, et par la suite, piégé dans la phase d'épuration, en utilisant le DTPA comme décrit ci-dessus et présenté dans la figure 11b.

Un système d'extraction semblable peut être employé pour l'extraction des acides organiques, particulièrement les acides aminés. Ces derniers ne peuvent pas être extraits par une perméabilité simple, car il n'y a aucun pH où les acides aminés ne sont pas chargés. Ils sont efficacement extraits avec l'Aliquat-336 à partir d'une solution basique, où l'acide aminé est négativement chargé [57]. Ceci est montré dans la figure 11a. Dans ce cas, un gradient des ions chlorure, de l'épuration à la phase d'alimentation, fournit une force motrice pour l'extraction.

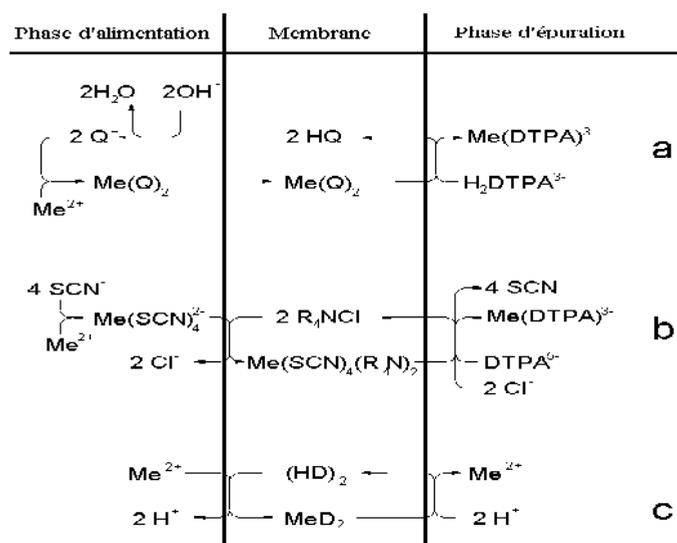


Figure 11 : Mécanismes de l'extraction par membrane liquide pour les ions métalliques (Me).

(Pour a, b, c, voir le texte).

Un autre extractant beaucoup utilisé est le D2EHPA. Il peut être employé pour l'extraction de nombreux ions métalliques [60,62], voir la figure 11c. L'extraction avec le D2EHPA est exécutée par la diffusion de l'ion métallique de la phase d'alimentation vers la membrane où il forme le complexe métallique. Alors, il sera ré-extrait dans la phase d'épuration, dû à un gradient de proton qui s'établit entre la phase d'épuration et la phase d'alimentation. Ceci, fournit une force motrice pour le transfert de masse [56], donc la phase d'épuration renferme plus d'acide que la phase d'alimentation, respectivement $\text{pH} = 1$ et $\text{pH} = 3$. La séparation de différentes espèces de chrome (ions chromium et chromate) a été exécutée par la combinaison de deux systèmes d'extraction, un fonctionnant avec le D2EHPA pour l'extraction de Cr^{3+} et l'autre avec l'Aliquat-336 pour les anions de chromate [63].

Une stratégie d'extraction de membrane avec paire d'ions a été aussi employée pour l'extraction des surfactants anioniques (anions d'acide sulfonique) [64].

Il y a un exemple d'un attachement covalent entre l'espèce et une additive de membrane, à savoir l'extraction du sucre et autres composés avec des groupes d'hydroxyles vicinaux par des réactifs de borate. Ce principe a été étudié particulièrement par Smith [65,66] mais il ne semble pas encore avoir été appliqué aux problèmes analytiques.

Un exemple final d'une phase de membrane additive est le TOPO. Celui-ci est connu pour former des liaisons hydrogène, de ce fait, il améliore l'extraction des composés relativement polaires (effet de synergie).

c) Simulation mathématique (modélisation)

La cinétique est très différente en MLS où les deux étapes d'extraction se produisent simultanément. La cinétique de transfert de masse sera généralement plus efficace. La théorie générale de transfert de masse pour l'extraction de MLS a été décrite en détail [67], avec quelques aspects additionnels décrits plus récemment [68,69]. En résumé, le transfert de masse à partir de l'alimentation à l'épuration est proportionnel à la différence de concentration, C , dans la membrane (équation 1). Avec quelques simplifications (particulièrement liées aux effets d'activités à différentes concentrations ioniques) nous avons:

$$\Delta C = \alpha_D C_D - \alpha_A C_A \quad (1)$$

Où C_D et C_A sont respectivement les concentrations dans la phase d'alimentation et la phase d'épuration, α_D et α_A sont les fractions des espèces qui sont sous la forme extractible (non chargée) respectivement dans les phases d'alimentation et d'épuration.

Typiquement, les conditions d'extraction sont telles que : α_D est proche de 1 et α_A a une valeur très petite. C_A est égal à zéro au début de l'extraction puis augmente pendant l'opération à des valeurs au-dessus de C_D . Le facteur d'enrichissement possible de la concentration est atteint quand ΔC atteint éventuellement le zéro. Ceci est illustré par l'équation 2.

$$E_{e(\max)} = \left(\frac{C_A}{C_D} \right)_{\max} = \frac{\alpha_D}{\alpha_A} \quad (2)$$

Le taux donné par l'équation 2 dépend de plusieurs paramètres [67]. Il y a en principe deux cas différents: *Extraction de Membrane-contrôlée* et *Extraction de phase d'alimentation-contrôlée*. Si l'extraction est membrane- contrôlée, l'étape limitante de vitesse est la diffusion de l'espèce à travers la membrane, qui mène généralement à une extraction lente. D'autre part, avec un processus alimentation-contrôlée, la vitesse de transfert de masse est en général plus grande. Ici, elle est limitée par la diffusion dans la phase d'alimentation, donc la vitesse de transfert de masse dépend principalement du coefficient de diffusion dans la phase d'alimentation D_D , et des conditions d'écoulement de la phase d'alimentation. Si le coefficient de partition (K) entre la phase d'alimentation et la membrane est moins d'environ 1, l'extraction est en générale membrane-contrôlée, alors que le transfert de masse est principalement alimentation-contrôlée quand $K > 10$.

En plus de ceci, la valeur du coefficient de partition n'aura pas une grande influence sur l'efficacité de l'extraction bien que la vitesse de transfert de masse augmente lentement avec K . Comme ce dernier n'est pas impliqué dans l'équation 2, il ne va pas influencer le facteur d'enrichissement maximal, mais seulement la vitesse de transfert de masse. C'est contrairement aux conditions de l'ELL classique. De plus, il semble que les coefficients de partition assez grands ne sont pas favorables [69], donc le transfert d'espèces hors la membrane vers la phase d'épuration risque de devenir moins efficace.

L'efficacité d'extraction (E) est généralement exprimée comme la fraction de la quantité d'espèce entrée au système et de celle récupérée dans l'épuration (équation 3).

$$E = \frac{n_A}{n_I} \quad (3)$$

Où n_I et n_A sont respectivement le nombre de moles entrées pendant le temps d'extraction et ceux rassemblées dans l'épuration. Ce paramètre est analytiquement important et il n'est pas identique à la récupération. Une approche à l'équation 3, est de formule suivante

$$E' = \frac{(n_I - n_w)}{n_I} \quad (4)$$

Où : n_w est le nombre de moles partant de la phase d'alimentation. Evidemment, l'équation 3 indique ainsi combien de quantité de matière entrée, est récupérée dans l'accepteur, alors que l'équation 4, mesure combien de quantité de matière est enlevée de la phase d'alimentation. Nous pouvons définir la récupération (R) comme suit (équation 5).

$$R = E/E' \quad (5)$$

* $E = E'$, la récupération est de 100% et aucune espèce n'est perdue dans le processus.

* $E < E'$, quelques espèces ont été adsorbées autrement dans l'appareil ou dans la membrane.

C'est l'effet de mémoire, qui est discuté dans nombreux cas [54, 64,70], et constitue une limitation de l'extraction de MLS. Dans la pratique, le problème peut être surmonté par l'optimisation prudente des conditions expérimentales. Ceci est aussi lié aux effets nuisibles si les coefficients de partition sont trop élevés.

IV.7.2. Influence de la température

L'influence de la température sur l'extraction de MLS n'a pas été profondément étudiée. Dans une seule étude systématique [71], l'influence de la température sur la perméabilité à travers la MLS, a été mesurée avec quelques phénols dans l'intervalle 0°-50°C, observant approximativement un changement de trois fois la vitesse de perméabilité sur cet intervalle de température. Pour plusieurs raisons, elle ne peut pas assurer l'efficacité d'extraction. Par exemple, les expériences mesurent seulement le transport de membrane- contrôlée, alors que le mécanisme alimentation-contrôlée domine généralement dans la pratique. Si les conditions dans une expérience pratique sont telles que : L'efficacité d'extraction est grande (c.-à-d. grand K et bas débit), une augmentation triple de K influence à peine le résultat, alors qu'une augmentation triple de D_D , a un effet considérable et ces effets sont plus petits quand E est près de 100%.

Il y a quelques observations concernant l'influence de la température sur l'extraction des phénoxyacides à partir d'eau naturelle [72]. Entre 5°C et 20°C, aucune différence significative dans l'efficacité d'extraction n'a été observée dans les travaux antérieurs. Il est évident qu'il restera plus à faire dans ce domaine.

IV.7.3. Incarcération d'espèces

A partir des équations 2 et 3, on remarque que, pour une extraction efficace par MLS, les espèces extractibles neutres devront être formées dans la phase d'alimentation (ou à l'interface alimentation-membrane) ainsi C_D est pratiquement d'une unité. Puis, ces espèces devront avoir une bonne diffusion à travers la membrane et dans la phase d'épuration, où elles vont être transformées en espèces non extractibles, c.-à-d. C_A devrait être proche de zéro. Cette transformation se nomme incarceration et elle peut être réalisée par plusieurs manières chimiques.

a) Incarcération directe

S'il y a un pH suffisamment bas dans la phase d'épuration, ceci constitue une incarceration efficace car les espèces ne vont pas être extraites. Les valeurs α_A qui sont obtenues sont calculées facilement. Pour une espèce monoprotée, la fraction α_A des espèces non-ionisées dans la phase d'épuration est donnée par l'équation 6.

$$\alpha_A = \frac{K_A}{pH + K_A} \quad (6)$$

K_A est la constante de dissociation de l'espèce correspondante.

b) Incarcération indirecte

Il y a de nombreux systèmes de MLS où le transport est conduit par la formation des espèces chargées non-extractibles en raison d'un gradient de pH ou de l'addition d'un réactif pour la formation d'une paire d'ions.

Dans l'application du D2EHPA, pour l'extraction de divers composés cationiques (ions métalliques, acides aminés, amines ; voir la figure 11c), le transport est conduit par un gradient de pH, pourvu qu'un excès de protons dans la phase d'épuration diffère de celui de la phase d'alimentation. L'anion du D2EHPA est alors protoné, c'est pourquoi l'ion métallique est libéré et son retour de l'épuration à l'alimentation est facile. C'est exemple d'un mécanisme de contre transport où l'espèce transportée reste sous la même forme (non-extractible en soi) dans les deux côtés de la membrane. Une situation semblable est rencontrée quand les anions sont extraits au moyen d'Aliquat-336 (figure 11b). Ici, un gradient de contre-ions de la phase d'épuration à la phase d'alimentation, est rencontré aussi dans le mécanisme de contre-transport. Dans ces cas, une incarcération directe contribue aussi au transfert de masse (par l'emploi de DTPA ; figure 11b).

c) Incarcération immunologique

L'utilisation des anticorps solubles dans la phase d'épuration peut piéger sélectivement les espèces comme des complexes d'anticorps antigènes (MLS Immunisée).

IV.7.4. Influence de l'hydrophobicité des espèces

Selon la modélisation [67] du processus d'extraction de MLS discuté ci-dessus dans la section IV.7.3, les sources principales de résistance au transfert de masse sont la diffusion à travers la phase d'alimentation et la diffusion à travers la membrane. Avec un processus d'extraction « alimentation-contrôlée », le transfert de masse d'extraction augmente régulièrement avec l'augmentation de K. Ceci explique que l'efficacité d'extraction augmente typiquement avec K, jusqu'à un certain niveau. Cependant, avec des valeurs très grandes de K, les efficacités d'extraction diminuent fréquemment et cet effet ne peut pas être expliqué avec la théorie existante de la cinétique de transfert de masse.

Pour des composés à haute hydrophobicité, seulement une fraction est par la suite transportée à l'épuration, où elle est récupérée. C'est une illustration du nommé "effet de mémoire", une faible récupération selon l'équation 16. Il est clair que la technique de MLS est mieux applicable aux composés à hydrophobicité modérée.

IV.7.5. Influence de débit d'échantillon

L'efficacité d'extraction dépend du débit d'échantillon (pompage de la phase d'alimentation) et d'autres paramètres physiques. Ceci est donné par l'équation 7, appliquée dans le cas des modules de MLS [36,67].

$$E = 1 - \exp \left[\frac{3 \cdot D_D}{h_D \cdot \alpha_D \cdot K \cdot k_M} \ln \left(1 + \alpha_D \cdot K \cdot k_M \sqrt{\frac{2 \cdot h_D}{3 \cdot D_D \cdot \phi}} \right) - \sqrt{\frac{6 \cdot D_D}{h_D \cdot \phi}} \right] \quad (7)$$

L'efficacité d'extraction est une fonction des trois paramètres indépendants: ϕ , D_D/h_D et $\alpha_D \cdot K \cdot k_M$, où $\phi = F_D / (L \cdot W)$.

F_D est le débit de pompage de la phase d'alimentation, L et W sont respectivement la longueur et la largeur du canal de la phase d'alimentation.

Notons que ϕ n'est pas la vitesse linéaire, mais l'écoulement volumétrique réparti par l'aire de surface libre de la membrane.

Le paramètre D_D/h_D caractérise le transfert de masse dans la phase d'alimentation (D_D est le coefficient de diffusion dans la phase d'alimentation et h_D est la taille du canal de la phase d'alimentation).

$\alpha_D \cdot K \cdot k_M$ caractérise les procédés de transfert de masse dans la membrane. Le coefficient de transfert de masse membranaire k_M est proportionnel à D_M/h_M où D_M est le coefficient de diffusion dans la membrane et h_M est l'épaisseur de la membrane.

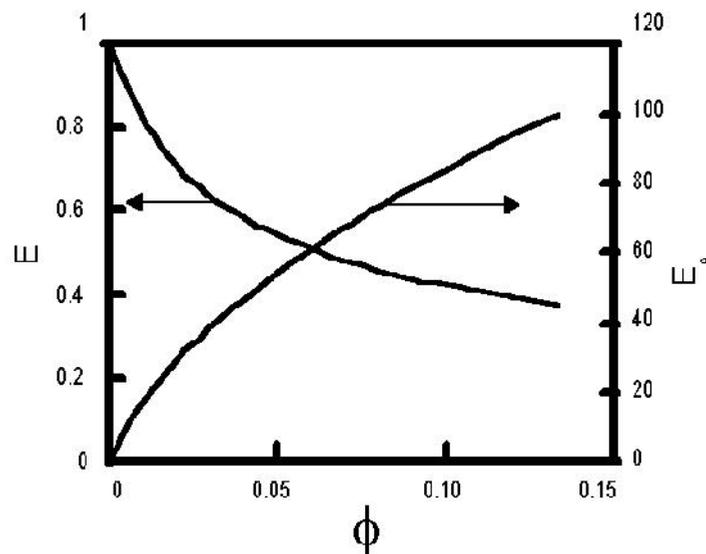


Figure 12 : Efficacité d'extraction (E) et facteur d'enrichissement (E_e) (unités arbitraires) en fonction de paramètre de débit (ϕ), (voir le texte)

De l'équation 7 et de la figure 12, on observe que si l'efficacité d'extraction tend vers l'unité, le débit tend vers zéro. Par conséquent, les extractions les plus efficaces sont obtenues à de bas débits de pompage d'échantillon, à mesure qu'un bas débit de pompage d'échantillon augmente le temps de séjour d'une espèce dans le canal de la phase d'alimentation augmente. Cependant, dans la pratique le temps est une question importante, et il est donc plus approprié de maximiser le facteur d'enrichissement c.-à-d. la quantité d'espèces accumulées dans la phase d'épuration pendant un temps donné plutôt que de maximiser l'efficacité d'extraction. Le facteur d'enrichissement est lié à l'efficacité d'extraction par l'équation 8.

$$E_e = E \cdot \left(\frac{V_s}{V_a} \right) = E \cdot \left(\frac{F_D \cdot t}{V_A} \right) \quad (8)$$

avec: V_S et V_A sont respectivement les volumes de l'échantillon et de la phase d'épuration.
 t : temps d'enrichissement.

Quand le débit de pompage d'échantillon augmente, E diminue comme montré ci-dessus, mais ceci est compensé par l'augmentation de la quantité d'espèce étant entrée dans le système, donc le facteur d'enrichissement augmente typiquement avec le débit d'échantillon pendant un temps donné. D'autre part, un débit élevé va consommer un grand volume de l'échantillon, ceci ne pose pas généralement de problèmes pour l'extraction à partir des échantillons environnementaux (par exemple eaux de rivières). Si le volume de l'échantillon disponible est limité (par exemple les échantillons biologiques), l'extraction pourrait être mieux exécutée au bas débit pour maximiser l'efficacité d'extraction.

IV.7.6. Enrichissement en concentration

Avec l'extraction par MLS, des facteurs d'enrichissement très élevés peuvent être obtenus par rapport à l'extraction liquide-liquide. L'équation 2, décrit le facteur d'enrichissement maximum. Avec une connaissance des valeurs appropriées de pKa, les équations 2 et 6 donnent des estimations théoriques sur les facteurs d'enrichissement pour les composés acides et basiques.

Pour l'analyse ultra trace, les facteurs d'enrichissement très élevés peuvent être obtenus en principe en réalisant des valeurs très basses de C_A par une réaction de piégeage efficace. Ceci est la base de la recommandation que le pH dans la phase d'épuration sera 3,3 unités au-dessous du pKa pour les espèces basiques et également pour d'autres types d'espèces [67].

IV.7.7. Sélectivité

Le terme de sélectivité peut signifier deux choses légèrement différentes dans le contexte actuel de la préparation d'échantillon de petites molécules dans les matrices biologiques et environnementales. La première considération est la discrimination entre différentes petites molécules et la seconde est la discrimination entre petites et grandes molécules, généralement dans l'objectif d'éliminer les grandes molécules et récupérer les petites. Donc, il est évident qu'il y aurait un grand nombre de possibilités pour accorder les procédés de transport membranaire. Il est également clair que pour plusieurs raisons, généralement les macromolécules, ne seraient pas extraites du tout par MLS. Plusieurs macromolécules biologiques (protéines, peptides,...etc.) sont chargées dans la plupart des conditions et donc non extractibles. Une situation similaire existe avec les composés humiques, présents dans les échantillons environnementaux (par exemple l'eau). Bien sûr les macromolécules non chargées complètement existent aussi, mais néanmoins, ces composés ont du fait de leurs tailles, des propriétés de transport, qui rendent leur transport à travers une MLS excessivement lent [37,38].

IV.8. Applications

IV.8.1. Enrichissement de l'Uranium par la diffusion gazeuse

Le principe consiste à envoyer de l'hexafluorure d'uranium (UF_6), à l'état gazeux, à travers de fines membranes percées de milliards de pores. La molécule d'uranium 235, plus légère et plus rapide, franchit plus souvent la barrière que la molécule d'uranium 238. Répétée des milliers de fois, à travers une succession de récipients cylindriques formant la "cascade de diffusion", l'opération permet d'obtenir de l'hexafluorure d'uranium "riche" d'uranium 235 dans la proportion souhaitée.

IV.8.2. Analyse biomédicale

Les techniques d'extraction par membrane ont été appliquées à la détermination de divers composés, principalement les médicaments mais également d'autres composés, dans les fluides biologiques (plasma sanguin, urine...etc.). Dans ces applications, la sélectivité est cruciale aussi bien que la possibilité d'automation. Le secteur est récent [22], et est récapitulé ici dans le tableau 3.

Tableau 3 : Applications des extractions par membrane à des échantillons biologiques.

Espèces	Matrices	Technique de membrane	Instrument Analytique	Réf
Amines aliphatiques	Urine	MLS	CPG	[74]
Acides aliphatiques	Engrais	MLS	CPG	[75]
Amines aliphatiques	Plasma sanguin	MLS	CPG	[76]
Amperozide	Plasma sanguin	MLS	CLHP	[38]
Bambuterol	Plasma sanguin	MLS	EC	[73, 77, 78]
Bambuterol	Plasma sanguin	MLS	CLHP-EC	[79]
Diprivane (Propofol)	Urine	MLS	CLHP	[80]
Phénols	Plasma sanguin	MLS	Biocapteur- CLHP	[81]
Plomb	Urine	MLS	SAA	[62]
Plomb	Urine	MLS	SAP	[82]
Anesthésique local	Plasma sanguin	MLS	CPG	[5]
Anesthésique local	Plasma sanguin	ELLMM	CPG	[83]
Amphétamine	Plasma sanguin, urine	3MEPL (MELLL)	EC	[84]
Amphétamines, benzodiazepines, Naproxène, Citaloprame	Plasma sanguin, urine	2MEPL, 3MEPL	CLHP, CPG, EC	[85]
Benzodiazepines	Plasma sanguin, urine	2MEPL	CPG	[86]
Ibuprofène, naproxène, ketoprofène	Urine	3MEPL	EC	[87]
Métabolismes de Ropivacaine	Urine	MLS	CLHP	[88]
Citaloprame et métabolismes	Plasma sanguin	3MEPL	EC	[89]
Amphétamines	Sanguin, urine	3MEPL	FIA-SM/SM	[90]
Esters organo-phosphate	Plasma sanguin	ELLMM	CPG-SM	[91]
Médicament Sulfonyluré	Plasma sanguin	EMP	CLHP-SM/SM	[92]
Amphétamine	Urine	MLS	CLHP	[93]
Anthelmintiques de Benzimidazole	Urine, tissu, lait	MLS	CLHP, CLHP-SM	[94]

IV.8.3. Analyse environnementale

La détermination des polluants et des composés naturels dans les eaux naturelles et d'autres matrices environnementales exige deux conditions : des facteurs d'enrichissement élevés pour des composés de basses concentrations, et la sélectivité pour distinguer la différence (exemple : les composés humiques). Comme vu ci-dessus les différentes techniques d'extraction par membrane peuvent fournir ces caractéristiques et il y a de nombreuses applications d'extraction par membrane dans ce domaine important de l'analyse pratique, comme énumérées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Applications des extractions par membrane dans l'analyse environnementale.

Espèces	Matrices	Technique de membrane	Instrument Analytique	Réf
Acides phénoxy	Eaux naturelles	MLS	CLHP	[72, 95,96]
Organiques chlorés	Eaux	EMP	CPG	[97]
Herbicides sulfonylurés	Eaux naturelles	MLS	CLHP	[98,99]
Amines aliphatiques	Air	MLS	CPG	[15,100]
Organiques non chargés	Eaux	EMP	CPG	[34]
Acides carboxyliques	Air	MLS	CI	[101]
Cu	Eaux naturelles	MLS	SAA	[102]
Cu, Cd, Co, Ni, Zn	Eaux naturelles	MLS	SAA	[55]
Phénoliques	Eaux naturelles	MLS	CLHP	[103]
Phénoliques	Solutions nutritives	MLS	CLHP	[70]
Acides carboxyliques	Liquides du sol	MLS	CI	[104,105]
Herbicides triazines	Eaux naturelles	ELMM	FIA	[106]
Surfactants anioniques	Eaux naturelles	MLS	CLHP	[66]
Anilines	Eaux naturelles	MLS	CLHP	[107]
Cu, Pb, Cd	Eaux naturelles	MLS	SAA	[61,108]
Zn, Ni, Co, Mn	Eaux naturelles	MLS	CLHP	[109]
Acides carboxyliques	Air	MLS	CI	[110]
Herbicides triazines	Eaux naturelles	MLS	CLHP	[37,111-115]
Cr (spéciation)	Eaux naturelles	MLS	SAA	[63]
Composés organo-étains	Eaux naturelles	ELMM	CPG-SM	[116]
Surfactants cationiques	Eaux naturelles	ELMM	CLHP	[117]
Métabolismes et méthylthiophanate	Eaux naturelles	MLS, ELMM	CLHP	[118]
Vinclozoline	Eaux naturelles	ELMM	CLHP	[119]
Organiques semi-volatiles	Eaux	EMP	CLHP	[120]

IV.8.4. Analyse industrielle et alimentaire

En plus des applications bio-analytiques et environnementales de l'extraction par membrane, dont celles récapitulées respectivement dans les tableaux 3 et 4, il y a un certain nombre d'applications dans d'autres domaines de l'analyse chimique. Principalement, concernant des substances alimentaires et divers pétroles et carburants. Elles sont récapitulées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Diverses applications d'extraction par membrane dans l'analyse chimique

Espèces	Matrices	Techniques de membrane	Instrument analytique	Réf
Phénols	Kerosène, naphthalène	EMP	FIA	[121]
Herbicides triazines	Pétrole de cuisson	ELLMM	FIA, CLHP	[122]
Phénols	Pétrole brut	EMP	CLHP	[123]
Phénols	Gasoline, Kerosène	EMP	CLHP	[124]
Phénols	Carburants (combustibles), pétrole brut	EMP	CLHP	[125]
Vitamine E	Beurre	EMP	CLHP	[126]
Nicotine	Tabac	MLS	UV	[127]
Caféine	Café, Thé	MLS	UV	[128]
Pesticides	Œufs	EMP	CLHP	[129]
Vanilline	Différents aliments	MLS	Ampérométrie	[130]
Surfactants anioniques	Détergents	ELLMM	FIA	[131]
Phénols	Pétrole de pyrolyse	ELLMM	CLHP	[39]

IV.9. Références

- [1] N. C. V. D. Merbel, *J. Chromatography (A)*, 856 (1999) 55.
- [2] M. I. Davies, J. D. Cooper, S. S. Desmond, C. E. Lunte, S. M. Lunte, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 45 (2000) 169.
- [3] G. Muthuraman, K. Palanivelu, *Dyes & Pigments*, 70 (2006) 99.
- [4] L. J. Lozano, C. Godínez, F. J. Alguacil, *Hydrometallurgy*, 80 (2005) 196.
- [5] Y. Shen, J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 946.
- [6] R. G. Melcher, S. A. Bouyoucos. *Process Control & Quality*, 1 (1990) 63.
- [7] K. F. Pratt, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 2101.
- [8]
- [9] I. V. D. Voorde, L. Pinoy, R. F. D. Ketelaere, *J. Membrane. Sci.*, 234 (2004) 11.
- [10] K. Sarangi, R. P. Das, *Hydrometallurgy*, 71 (2004) 335.
- [11] J. S. Gill, H. Singh, C. K. Gupta, *Hydrometallurgy*, 55 (2000) 113.
- [12] D. He, M. Ma, H. Wang, P. Zhou, *Can. J. Chem.*, 79 (2001) 1213.
- [13] N. K. Djane, K. Ndung'u, F. Malcus, G. Johansson, L. Mathiasson, *J. Anal. Chem.*, 358 (1997) 822.
- [14] H. G. Nowier, N. El-Said, H. F. Aly, *J. Membrane. Sci.*, 177 (2000) 41.
- [15] L. Grönberg, P. Lökvist, J. Å. Jönsson, *Chromatographia*, 33 (1992) 77.
- [16] E. F. Laespada, L. C. Seronero, J. L. P. Pavón, C. G. Pinto, B. M. Cordero, *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 526.
- [17] G. A. Audunsson, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 2714.
- [18] J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, *Trends Anal. Chem.*, 18 (1999) 318.
- [19] J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, *Trends Anal. Chem.*, 18 (1999) 325.
- [20] J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, *J. Chromatography (A)*, 902 (2000) 205.
- [21] J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, P. Brown, E. Grushka, *Advances in Chromatography*, 41 (2001) 53.
- [22] J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, *J. Separation Sci.*, 24 (2001) 495.
- [23] A. M. Sastre, A. Kumar, J. P. Shukla, R.K. Singh, *Sep. Purific. Meth.*, 27 (1998) 213.
- [24] C. A. Kozłowski, W. Walkowiak, *J. of Membrane Sci.*, 266 (2005) 143.
- [25] P. Venkateswaran, K. Palanivelu, *Hydrometallurgy*, 78 (2005) 107.
- [26] S. V. Ho, *Environ. Progr.*, 18 (1999) 273.
- [27] A. Schäfer, M. M. Hossain, *Bioprocess Eng.*, 16 (1996) 25.

- [28] A. K. Kontturi, K. Kontturi, P. Niinikoski, G. Sundholm, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 88 (1992) 90.
- [29] S. W. Tsai, C. L. Wen, L. J. Chen, C. S. Wu, *J. Membrane. Sci.*, 100 (1995) 87.
- [30] R. A. Barsch, J. D. Way, *ACS symposium series 642, Washington DC.*, (1996).
- [31] T. Araki, H. Tsukube, *Chemical Applications, CRC Press, Boca Raton.*, (1990).
- [32] M. Valcárcel, M. D. L. D. Castro, *Royal Soci. of Chem.*, (1991).
- [33] R. G. Melcher, *Anal. Chim. Acta.*, 214 (1988) 299.
- [34] P. L. Morabito, R. G. Melcher, *Process Control & Quality*, 3 (1992) 35.
- [35] B. Hauser, P. Popp, *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 551.
- [36] P. Wieczorek, J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, *Anal. Chim. Acta*, 337 (1997) 183.
- [37] N. Megersa, T. Solomon, J. Å. Jönsson, *J. Chromatography (A)*, 830 (1999) 203.
- [38] B. Lindegård, H. Björk, J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, A. M. Olsson, *Anal. Chem.*, 66 (1994) 4490.
- [39] T. Hyötyläinen, T. Andersson, M. Jussila, S. K. Wiedmer, M. Rautiainen, M. L. Riekkola, *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 544.
- [40] A. E. Bachiri, A. Hagège, M. Burgard, *J. Membrane Sci.*, 121 (1996) 159.
- [41] T. Saito, *Sep. Sci. Technol.*, 33 (1998) 855.
- [42] M. C. Cleij, P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 5592.
- [43] Q. M. Li, Q. Liu, Q. F. Zhang, X. J. Wei, J. Z. Guo, *Talanta*, 46 (1998) 927.
- [44] M. F. Paugam, J. Buffle, *J. Mem. Sci.*, 147 (1998) 207.
- [45] F. Guyon, N. Parthasarathy, J. Buffle, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 819.
- [46] K. Hiratani, K. Kasuga, *Chemical separations with liquid membranes, ACS*
- [47] D. S. Flet, *J. of organometalic chem.*, 690 (2005) 2426.
- [48] B. Bansal, X. D. Chen, M. M. Hossain. *Chem. Engineering & Processing*, 44 (2005) 1327.
- [49] F. J. Alguacil, M. Alonso, *Separation & Purification Technology*, 41 (2005) 179.
- [50] B. R. Reddy, D. N. Priya, *Separation & Purification Technology*, 45 (2005) 163.
- [51] D. Moradkhani, M. Urbanib, C.Y. Chengb, M. Askaria, D. Bastania, *Hydrometallurgy*, 78 (2005) 129.
- [52] J. Haddaoui, *Thèse de Doctorat, Université L. P., Strasbourg, France*, (2004).
- [53] T. Kakiuchi, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3658.
- [54] Y. Shen, L. Grönberg, J. Å. Jönsson, *Anal. Chim. Acta.*, 292 (1994) 31.
- [55] M. Papantoni, N. K. Djane, K. Ndung'u, J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, *Analyst.*, 120 (1995) 1471.

- [56] P. Wieczorek, J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, *Anal. Chim. Acta.*, 346 (1997) 191.
- [57] P. Dzygiel, P. Wieczorek, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson, *Anal. Letters*, 31 (1998) 261.
- [58] A. Didi, M. A. Didi, *Scientific Study & Research*, X (2) (2009).
- [59] P. Dzygiel, P. Wieczorek, *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 561.
- [60] E. Thordarson, J. Emnéus, J. Å. Jönsson, *Anal. Chem.*, 72 (2000) 5280.
- [61] N. K. Djane, K. Ndung'u, F. Malcus, G. Johansson, L. Mathiasson, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358 (1997) 822.
- [62] N. K. Djane, I. A. Bergdahl, K. Ndung'u, A. Schütz, G. Johansson, L. Mathiasson, *Analyst.*, (1997) 122.
- [63] N. K. Djane, K. Ndung'u, C. Johnson, H. Sartz, T. Törnström, L. Mathiasson, *Talanta*, 48 (1999) 1121.
- [64] T. Miliotis, M. Knutsson, J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 64 (35) (1996) 1073.
- [65] B. D. Smith, *Supramol. Chem.*, 7 (1996) 55.
- [66] M. D. Luccio, B. D. Smith, T. Kida, C. P. Borges, T. L. M. Alves, *J. Membrane. Sci.*, 17 (2000) 217.
- [67] J. Å. Jönsson, P. Lökvist, G. Audunsson, G. Nilvé, *Anal. Chim. Acta.*, 227 (1993) 9.
- [68] L. Chimuka, N. Megersa, J. Norberg, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 3906.
- [69] L. Chimuka, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson, *Anal. Chim. Acta.*, 416 (2000) 77.
- [70] M. Knutsson, J. Lundh, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson, P. Sundin, *Anal. Letters*, 29 (1996) 1619.
- [71] L. Chimuka, M. M. Nindi, M. E. M. El-Nour, H. Frank, C. Velasco, *J. High Resol. Chromatography*, 22 (1999) 417.
- [72] M. Knutsson, G. Nilvé, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson, *J. Agric. Food Chem.*, 40 (1992) 2413.
- [73] S. Palmarsdottir, E. Thordarson, L. E. Edholm, J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, *Anal. Chem.*, 69 (1997) 1732.
- [74] G. A. Audunsson, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 1340.
- [75] L. Mathiasson, M. Knutsson, G. Bremle, L. Mårtensson, *Swedish J. Agric. Res.*, 21 (1991) 147.
- [76] B. Lindegård, J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, *J. Chromatography*, 573 (1992) 191.
- [77] S. Palmarsdottir, B. Lindegård, P. Deininger, L. E. Edholm, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson, *J. Capill. Electrophor.*, 2 (1995) 185.

- [78] S. Palmarsdottir, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson, L. E. Edholm, *J. Chromatography (B)*, 688 (1997) 127.
- [79] S. Palmarsdottir, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson, L. E. Edholm, *J. Capill. Electrophor.*, 3 (1996) 255.
- [80] J. Trocewicz, Z. Suprynowicz, J. Markowicz, *J. Chromatography (B)*, 685 (1996) 129.
- [81] J. Norberg, J. Emnéus, J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, E. Burestedt, M. Knutsson, G. M. Varga, *J. Chromatography (B)*, 701 (1997) 39.
- [82] N. K. Djane, S. Armalis, K. Ndung'u, G. Johansson, L. Mathiasson, *Analyst.*, 123 (1998) 393.
- [83] Y. Shen, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson, *J. Microcol. Sep.*, 10 (1998) 107.
- [84] S. P. Bjergaard, K. E. Rasmussen, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 2650.
- [85] K. E. Rasmussen, S. P. Bjergaard, M. Krogh, H. G. Ugland, T. Grønhaug, *J. Chromatography (A)*, 873 (2000) 3.
- [86] H. G. Ugland, M. Krogh, K. E. Rasmussen, *J. Chromatography (B)*, 749 (2000) 85.
- [87] S. P. Bjergaard, K. E. Rasmussen, *Electrophoresis*, 21 (2000) 579.
- [88] J. Å. Jönsson, M. Andersson, C. Melander, J. Norberg, E. Thordarson, L. Mathiasson, *J. Chromatography (A)*, 870 (2000) 151.
- [89] T. G. Halvorsen, S. P. Bjergaard, K. E. Rasmussen, *J. Chromatography (A)*, 909 (2001) 87.
- [90] T. G. Halvorsen, S. P. Bjergaard, J. L. E. Reubsæet, K. E. Rasmussen, *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 615.
- [91] O. B. Jonsson, E. Dyremark, U. L. Nilsson, *J. Chromatography (B)*, 755 (2001) 157.
- [92] F. Mullins, *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 593.
- [93] J. Trocewicz, *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 587.
- [94] T. Msagati, M. N. Nindi, *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 606.
- [95] G. Nilvé, G. Audunsson, J. Å. Jönsson, *J. Chromatography*, 471 (1989) 151.
- [96] L. Mathiasson, G. Nilvé, B. Ulén, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 45 (1991) 117.
- [97] R. G. Melcher, P. L. Morabito, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 2183.
- [98] G. Nilvé, R. Stebbins, *Chromatographia*, 32 (1991) 269.
- [99] G. Nilvé, M. Knutsson, J. Å. Jönsson, *J. Chromatography (A)*, 668 (1994) 75.
- [100] L. Grönberg, P. Lövkvist, J. Å. Jönsson, *Chemosphere*, 24 (1992) 1533.
- [101] L. Grönberg, Y. Shen, J. Å. Jönsson, *J. Chromatography*, 655 (1993) 207.
- [102] N. Parthasarathy, J. Buffle, *Anal. Chim. Acta.*, 284 (1994) 649.
- [103] M. Knutsson, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson, *Chromatographia*, 42 (1996) 165.

- [104] Y. Shen, V. Obuseng, L. Grönberg, J. Å. Jönsson, *J. Chromatography (A)*, 725 (1996) 189.
- [105] Y. Shen, L. Ström, J. Å. Jönsson, G. Tyler, *Soil Biol. Biochem.*, 28 (1996) 1163.
- [106] R. C. Martínez, E. R. Gonzalo, M. P. S. Toribio, J. H. Méndez, *Anal. Chim. Acta.*, 321 (1996) 147.
- [107] J. Norberg, Å. Zander, J. Å. Jönsson, *Chromatographia*, 46 (1997) 483.
- [108] N. Parthasarathy, M. Pelletier, J. Buffle, *Anal. Chim. Acta*, 350 (1997) 183.
- [109] K. Ndung'u, N. K. Djane, L. Mathiasson, *J. Chromatography (A)*, 826 (1998) 103.
- [110] L. Mårtensson, M. Magnusson, Y. Shen, J. Å. Jönsson, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 75 (1999) 101.
- [111] N. Megersa, L. Chimuka, T. Solomon, J. Å. Jönsson, *J. Separation Sci.*, 24 (2001) 567.
- [112] N. Megersa, T. Solomon, B. S. Chandravanshi, J. Å. Jönsson, *Bull. Chem. Soc. Ethiopia.*, 14 (2000) 9.
- [113] N. Megersa, J. Å. Jönsson, *Analyst.*, 123 (1998) 225.
- [114] L. Chimuka, M. M. Nindi, J. Å. Jönsson, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 68 (1997) 429.
- [115] J. Trocewicz, *J. Chromatography (A)*, 725 (1996) 121.
- [116] K. Ndung'u, L. Mathiasson, *Anal. Chim. Acta*, 404 (2000) 319.
- [117] J. Norberg, E. Thordarson, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson, *J. Chromatography (A)*, 869 (2000) 523.
- [118] M. Sandahl, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson, *J. Chromatography (A)*, 893 (2000) 123.
- [119] M. Sandahl, E. Úlfsson, L. Mathiasson, *Anal. Chim. Acta*, 424 (2000) 1.
- [120] X. Guo, S. Mitra, *J. Chromatography (A)*, 904 (2000) 189.
- [121] E. R. Gonzalo, J. L. P. Pavón, J. Ruzicka, G. D. Christian, D. C. Olson, *Anal. Chim. Acta*, 259 (1992) 37.
- [122] R. C. Martínez, E. R. Gonzalo, E. H. Fernández, J. H. Méndez, *Anal. Chim. Acta*, 304 (1995) 323.
- [123] T. G. Sanchez, J. L. P. Pavón, B. M. Cordero, *J. Chromatography (A)*, 766 (1997) 61.
- [124] E. F. Laespada, J. L. P. Pavón, B. M. Cordero, *J. Chromatography (A)*, 823 (1998) 537.
- [125] E. F. Laespada, J. L. P. Pavón, B. M. Cordero, *J. Chromatography (A)*, 852 (1999) 395.
- [126] M. M. D. Zamarreno, A. S. Pérez, M. B. Rangel, J. H. Méndez, *Anal. Chim. Acta*, 386 (1999) 99.

- [127] E. L. Pérez, A. Ríos, M. Valcárcel, L. G. Danielsson, F. Ingman, *Anal. Chim. Acta*, 387 (1999)155.
- [128] E. L. Pérez, A. Ríos, M. Valcárcel, L. G. Danielsson, F. Ingman, *Lab. Autom. Inform. Managem.*, 34 (1999) 131.
- [129] R. C. Martínez, E. R. Gonzalo, P. H. P. Marcos, J. H. Méndez. *J. Chromatography (A)*, 869 (2000) 427.
- [130] M. Luque, E. L. Pérez, A. Ríos, M. Valcárcel, *Anal. Chim. Acta*, 410 (2000) 127.
- [131] L. Jing-fu, J. Gui-bin, *Microchem. J.*, 68 (2001) 29.

Chapitre V :

Revue sur l'extraction solide-liquide

V.1. Introduction

Les premiers anciens procédés d'élimination des métaux d'un sol consistaient à faire des lavages avec des détergents tels que le sulfonate de dodécyl de sodium (SDS). Ce sont des méthodes simples et faciles à réaliser mais présentaient de très faibles sélectivités, la stabilisation et la fixation des contaminants en les convertissant vers des formes insolubles et très stables telles que les métaux lourds en sulfures (CdS, HgS), le Chrome en oxyde. Avec le développement de la chimie dans tous les domaines (métallurgie, agroalimentaire, colorant,.....etc.) et la diversification de polluants en quantité et qualité, le développement de nouvelles méthodes plus sélectives et plus efficaces est devenu donc nécessaire.

Plusieurs procédés se sont développés. Parmi les procédés les plus utilisés, on cite les séparations par précipitation, par distillation, par échangeur d'ions, par chromatographies par partage ou par adsorption, par électrolyse, par électrophorèse, par membrane...etc.

V.2. Séparation par extraction solide-liquide

L'extraction solide- liquide 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 (résines) ou minérale (zéolithe). La technique d'extraction solide-liquide 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, les caractéristiques sélectives de l'extractant imprégné dans une phase organique, et la simplicité des équipements et procédés et présente par rapport à une extraction liquide - liquide les avantages suivants [1,2]:

- Rapidité de l'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectue par simple filtration),
- Plus de sélectivité par le large choix des phases solides (résines) et d'extractants
- Plus économique (faible consommation de solvants),
- Régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat.

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



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

Le coefficient de distribution (partage) D [3] est défini par la relation:

$$D = [A]_s / [A]_l \quad (2)$$

On distingue dans la méthode d'extraction liquide – solide plusieurs techniques suivant la nature des phases et des phénomènes mis en jeu.

V.2.1. Séparation par adsorption

Elle résulte de la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de la matière de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide.

Les phases dites adsorbantes sont des supports dont la surface est active par nature (silice, alumine, charbon, polymères poreux) et les solutés y sont retenus essentiellement par adsorption. Actuellement, la silice est encore la phase (polaire) non greffée la plus utilisée. Elle était, avant 1960, la seule phase connue avec l'alumine pour l'extraction de composés polaires dissous dans des solvants peu polaires.

V.2.2. Séparation par chromatographie

Lorsque les substances dissoutes ont des propriétés très voisines, les différences de solubilité sont trop faibles, même en jouant sur l'action différentielle du pH ou des complexants, les séparations complètes sont difficiles. On doit alors opérer par extraction fractionnée, ou mieux encore par chromatographie.

La chromatographie est un procédé dynamique de séparation permettant des échanges continus par déplacement automatique d'une phase par rapport à une autre. On distingue, selon la nature des phases et des phénomènes mis en jeu, les techniques suivantes:

- Chromatographie de partage entre solvants,
- Chromatographie par échangeurs d'ions,

- Chromatographie en phase gazeuse de partage (liquide - gaz) ou d'adsorption (solide - gaz).

V.2.3. Séparation par échange ionique

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles ayant la propriété d'échanger leurs ions au contact des solutions d'électrolytes. On peut utiliser à cet effet des produits naturels, bois ou silico-aluminates comme les zéolithes, mais les plus courants sont des résines synthétiques.

L'échange ionique a un avantage dans le traitement des effluents du fait de la production d'un minimum de déchets contaminés. Cependant, bien qu'il soit intensivement employé dans l'adoucissement de l'eau, l'élimination du nitrate et le traitement des eaux de chaudière, les problèmes dus à la sélectivité d'échange de cation/anion ont limité son utilisation dans plusieurs autres domaines.

Les interactions ioniques ou électrostatiques ont lieu entre le soluté chargé de la phase aqueuse et la phase solide portant une charge opposée. Deux cas d'échanges peuvent se présenter, cationique (entre charges positives) et anionique (entre charges négatives). Ces interactions sont fortement dépendantes du pH, et sont généralement sujettes à des cinétiques relativement longues.

V.2.4. Séparation par résine échangeuse d'ions

Les résines sont de hauts polymères organiques qui peuvent contenir un grand nombre de fonctions ionisables. Les résines les plus disponibles dans le commerce sont en grande partie fonctionnalisées par des groupes acides sulfoniques ou carboxyliques (résines cationiques) et par des cations d'alkyles d'ammonium (résines anioniques).

La possibilité d'augmenter la sélectivité vers un métal donné par la production de nouvelles résines de chélation était connue depuis 1957. Plusieurs résines obtenues par des chercheurs, ont été utilisées avec succès dans l'extraction de métaux mais peu ont pu être commercialisées. Les groupements qui sont actuellement très utilisés pour fonctionnaliser les résines sont (figure1):

Dans cette résine le rôle du groupe sulfonique est d'augmenter l'hydrophilie de sorte que la résine puisse prendre plus d'eau permettant ainsi, un contact plus important en nature et quantité entre les cations métalliques et le groupe diphosphonique. Des études [4] ont montré que l'équilibre peut être atteint après 10 à 15 minutes. Ce temps est plus court qu'avec n'importe quelle autre résine échangeuse d'ion normale. D'autres études [5] ont montré aussi que l'affinité d'une telle résine est très élevée pour les actinides même à une acidité élevée. Des travaux sur des métaux tels que le fer(III) et le Chrome(III) [6] ont montré que ces métaux se comportent d'une manière semblable aux actinides bien que l'adsorption de chrome(III) soit plus lente. Il a été remarqué [5] que certains métaux divalents ne présentent pas une grande affinité pour ces résines comme c'est le cas avec le calcium qui présente un comportement semblable à celui avec une résine simple d'acide sulfonique. Ce dernier résultat peut permettre l'extraction sélective des actinides et des métaux de transition à partir de solutions contenant du calcium.

Les affinités élevées de ces résines posent un problème lorsqu'on cherche à les régénérer, par exemple, dans le cas des actinides et le Fer(III) une solution d'un agent de chélation le 1-hydroxyethane-1, l'acide 1-diphosphonic est nécessaire [5,6].

Récemment de nouveaux matériaux échangeurs d'ions dérivés de la silice poreuse sont produits. La technique de synthèse est similaire à celle employée pour produire des supports de chromatographie et consiste à attacher de longues molécules hydrophiles à la surface de la silice et de coupler cette longue chaîne à un échangeur ionique ou à un agent de chélation de métal. D'autres recherches s'intéressent aux dérivés de chitosan [7] et à l'utilisation des échangeurs ioniques minéraux comme les zéolites.

Les résines échangeuses d'ions ont été employées depuis plusieurs années pour le traitement des effluents contenant des cations métalliques de manière similaire à l'extraction liquide - liquide [8-10].

V.2.5. Séparation par résine imprégnée

Une nouvelle approche pour incorporer une sélectivité dans une résine échangeuse d'ion consiste à faire adsorber un extractant liquide de grande sélectivité sur la matrice d'un polymère non fonctionnalisé. Les avantages d'un tel processus résident dans le fait que l'extractant maintient sa grande mobilité et sa capacité élevée de chélation car il n'y a pas de grandes contraintes imposées par son attachement au polymère. Bayer était la première compagnie à tirer des profits de

cette technologie avec leurs résines Levestrel [11]. Pour minimiser la perte d'extractant par la lixiviation du polymère imprégné, la compagnie a développé une méthode de copolymérisation du mélange de monomère et d'extractant. Ces résines sont encore actuellement disponibles et sont employées dans quelques applications industrielles. Récemment cette technique de résine imprégnée a suscité un nouvel intérêt et plusieurs articles sont apparus [12]. Dans la plupart de ces articles, des extractants commerciaux en solutions ont été imprégnés sur des polymères de type styrène/divinylbenzène. Le peu d'études fondamentales publiées laissent supposer que les interactions entre l'extractant et la matrice du polymère sont de type alkyl/alkyl [12]. Les mesures du coefficient de distribution de l'extractant entre la phase aqueuse et solide (polymère) indiquent que l'extractant est plus dans la phase solide, ce qui induit que les pertes d'extractants, dans les différents étapes d'extraction, sont moins importantes que dans une extraction liquide - liquide, donc moins de problèmes environnementaux.

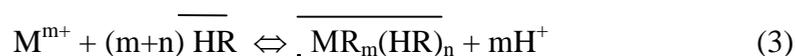
Récemment, plusieurs chercheurs s'intéressent à l'imprégnation des argiles, connues par leurs structures en feuillets (couche), par des extractants organiques [1,13].

V.3. Equilibre de Sorption

V.3.1. Stoechiométrie des équilibres de Sorption

V.3.1.1. Méthode d'Analyse par pente

Le mécanisme de sorption dans la SIR est fondamentalement semblable à celui dans l'extraction par solvant bien que les complexes adsorbés sur la résine imprégnée sont moins solvatés que ceux dans les solvants organiques [3, 12, 14,15]. La sorption des métaux par la résine-D₂EHPA peut être exprimée par la réaction stoechiométrique suivante:



où n est le nombre de molécules D₂EHPA libres impliqué dans la sorption du métal. La constante d'équilibre K_{mn} est donnée par la relation:

$$K_{mn} = \frac{\overline{MR_m(HR)_n}}{[M^{m+}][HR]^{m+n}} \quad (4)$$

Le coefficient de distribution du métal adsorbé (D) est défini comme suit:

$$D = \overline{[M]} / [M^{m+}] \quad (5)$$

Si on a formation d'un seul complexe dans la phase résine, l'équation (5) devient

$$\text{Log}(D[H^+]^m) = \text{Log}K_{mn} + (m + n)\text{Log} \overline{[HR]} \quad (6)$$

Si la quantité du métal extrait est très faible devant la concentration totale du D₂EHPA imprégné, le terme $\overline{[HR]}$ dans l'équation (6) peut être calculé en utilisant l'équation (7) suivante.

$$\begin{aligned} \overline{[HR]}_0 &= [R^-] + \overline{[HR]} + \overline{[HR]} + 2\overline{[(HR)_2]} \\ &= \{1 + (1/K_d) + (K_a/K_d[H^+])\}\overline{[HR]} + 2K_2\overline{[HR]}^2 \end{aligned} \quad (7)$$

L'utilisation de la méthode d'analyse par pente pour déterminer la stœchiométrie, dans ces systèmes, peut parfois amener à des anomalies comme par exemple un échange d'un nombre de protons non entier à cause de l'intervalle trop étroit dans lequel la concentration de D₂EHPA, dans la phase résine, varie (0,95~1,92 mol/kg). Cela mène à des difficultés dans la détermination de K_{mn} . D'où, la nécessité de trouver d'autres méthodes d'analyses plus rigoureuses.

V.3.1.2. Analyse numérique des résultats de distribution

Dans cette méthode la concentration totale du métal dans la phase résine est exprimée par la relation:

$$\overline{[M]}_t = \sum_n \overline{[MR_m(HR)_n]} = \sum_n K_{mn}[M^{m+}][H^+]^{-m}\overline{[HR]}^{m+n} \quad (8)$$

Dans ce cas, le terme $\overline{[HR]}$ dans l'équation (4) est calculé en utilisant l'équation suivante:

$$\begin{aligned} \overline{[HR]}_0 &= [R^-] + \overline{[HR]} + \overline{[HR]} + 2\overline{[(HR)_2]} + \sum_n (m + n)\overline{[MR_m(HR)_n]} \\ &= \{1 + (1/K_d) + (K_a/K_d[H^+])\}\overline{[HR]} + 2K_2\overline{[HR]}^2 + \sum_n (m+n)K_{mn}[M^{m+}][H^+]^{-m}\overline{[HR]}^{m+n} \end{aligned} \quad (9)$$

Le développement d'un programme informatique nommé LETAGROP-DISTR [3] pour l'analyse des données de la distribution d'un seul composant entre deux phases, a permis d'obtenir de meilleures constantes d'équilibre de formation de plusieurs complexes formés avec, au maximum, cinq constituants. Le même programme est utilisé, avec succès, pour traiter les données des extractions de métaux par certains acides organophosphoriques [3]. Une amélioration du programme a permis d'analyser les données de sorption de métaux par des résines macroporeuses contenant le D₂EHPA et les meilleurs résultats ont été observés pour les complexes de métaux par le D₂EHPA imprégné sur les résines XAD-2 et XAD-4.

V.3.1.3. Détermination des Données Thermodynamiques

On sait que le coefficient de distribution augmente avec l'augmentation de la température [3,16] et les enthalpies apparentes peuvent être obtenues en utilisant l'équation de Van't Hoff:

$$d(\log K_{mn})/d(1/T) = \Delta H/(2.303) \quad (10)$$

Les autres paramètres thermodynamiques, tel que l'énergie libre apparente (ΔG) et l'entropie (ΔS), peuvent être calculés en utilisant, respectivement, les équations (11) et (12):

$$\Delta G = -RT \ln K_{mn} \quad (11)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \quad (12)$$

Des calculs de simulation par ordinateur sont faits pour traiter ces données obtenues à différentes températures, vu que l'intervalle de température dans lequel une extraction liquide – solide peut se faire est étroit, il est supposé que l'enthalpie (H) et l'entropie (S) soient indépendantes de la température. La comparaison des H et des S pour des systèmes différents de résines imprégnées et de métaux est plutôt difficile à cause de la différence des compositions des complexes formés. Cependant, la grande ressemblance de ΔS de formation du complexe NiR₂(HR)₄ dans les deux résines XAD-2 et XAD-4 indique qu'un tel traitement de données est valide [3,17].

V.4. Cinétique de sorption

V.4.1. Modèles cinétiques

V.4.1.1. Modèle de diffusion homogène et modèle de rétrécissement des pores

Dans les deux modèles cinétiques, modèle de la Diffusion Homogène (HDM) et modèle du rétrécissement (tassement) des pores (SCM), il est admis que les processus d'échanges ioniques, par les résines, sont contrôlés normalement par des diffusions et non pas par des réactions chimiques [3, 17, 18-25]. La diffusion peut être soit une diffusion à travers le film liquide qui entoure la particule de la résine (film diffusion) ou une diffusion à l'intérieur de la particule. Concernant la cinétique de sorption du SIR, plusieurs définitions et critères simples sont adaptés directement de la cinétique de l'échange ionique [3,20].

L'étude faite sur la sorption de l'uranium à partir des solutions d'acides phosphoriques en utilisant des résines Levextrel contenant le D₂EHPA et le TOPO basées sur les deux modèles HDM et SCM [3], montre que la sorption se fait essentiellement par diffusion à travers la particule. L'utilisation des deux modèles pour l'analyse des données cinétiques de la sorption d'un métal par la XAD-2 imprégnée de DTMPPA a montré que le processus est contrôlé par la diffusion à travers le film à basses concentrations de métal (0,1 mol /m³) et par diffusion à travers la particule à hautes concentrations de métal (10 mol/m³) [26]. La même étude a montré que lors d'une extraction, la méthode d'imprégnation et la structure interne du support polymérique jouent un rôle très important sur la performance d'un extractant hydrophobe et sur la vitesse et le mécanisme de complexation du métal.

V.4.1.2. Equation d'Elovich

Dans un phénomène impliquant une chimisorption de gaz sur la surface d'un solide sans désorption de produits, la vitesse de la réaction diminue avec le temps à cause de l'augmentation du remplissage de la surface. L'un des modèles les plus utilisés pour décrire une telle chimisorption active est l'équation d' Elovich (équation 13)[3,23]:

$$dq_t/dt = a \exp (-\alpha q_t) \quad (13)$$

q_t est la quantité de gaz imprégnée après un temps t ,

a et α sont des constantes pour une expérience donnée. La constante a est considérée comme vitesse initiale vu que $dq_t/dt \rightarrow a$ quand $q_t \rightarrow 0$. Sachant que $q_t = 0$ à $t = 0$, la forme intégrale de l'équation (13) est:

$$q_t = (1/\alpha) \ln(t + t_0) - (1/\alpha) \ln t_0 \quad (14)$$

Où $t_0 = 1/a\alpha$ et si $t \gg t_0$, l'équation (14) est simplifiée à

$$q_t = (1/\alpha) \ln(a\alpha) + (1/\alpha) \ln t \quad (15)$$

Les graphes donnant l'évolution des logarithmes népériens des concentrations de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), et Zn(II) en fonction du temps lors de leurs extractions par la résine XAD-2 imprégnée de D2EHPA sont d'une linéarité acceptable [3]. Ce résultat prouve que l'utilisation de l'équation d'Elovich pour suivre le processus d'une sorption avec la SIR est possible. La vitesse «a» d'imprégnation, sous des conditions spécifiques, est donc déterminée en utilisant cette technique [3,23].

Dans les systèmes mono éléments, la quantité d'éléments extraite est fonction de la concentration du cation métallique, et elle augmente aussi avec l'augmentation de la concentration de D2EHPA dans la phase résine. En général, le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de l'acidité du milieu, cette diminution est très dépendante de la nature du cation.

Suivant l'équation (15), α et t_0 peuvent être obtenus [3], et on peut remarquer que:

1. la supposition $t \gg t_0$ est justifiée.
2. l' α obtenu dans chaque système de métal varie considérablement même sous des conditions très proches, ce résultat est en contradiction avec ce qui a été trouvé pour des systèmes conventionnels de chimisorption [23] où α indique le nombre de sites disponibles pour la sorption. Aucune explication satisfaisante n'est donnée pour cette contradiction.

V.4.2. Conditions pour réaliser une meilleure extraction par résines imprégnées

Pour réussir une extraction liquide-solide par une résine imprégnée, il faut que l'extractant, le support et la méthode d'imprégnation remplissent les conditions suivantes [1, 3, 27]:

- L'extractant doit être un liquide ou être maintenu dans un état liquide par l'ajout d'un diluant,

- L'extractant et le diluant doivent avoir une faible solubilité dans la phase aqueuse utilisée,
- La résine doit avoir une grande surface spécifique,
- La méthode d'imprégnation ne doit pas détruire les propriétés des extractants ni celles du support (résine).

En d'autres termes, pour que la technique d'extraction liquide–solide soit idéale [3,16], il faut avoir:

- Une bonne mobilité de l'extractant dans la phase résine et une bonne mobilité du métal entre les deux phases (solide et aqueuse),
- Une haute capacité de fixation,
- Un facteur de sélectivité ionique important,
- Une bonne stabilité physico-chimique de l'extractant et une perte minimale de ce dernier dans la phase aqueuse.

V.5.Références

- [1] M. Cox, *12th Romanian international conference on chemistry and chemical engineering, Bucharest – Romania*. September (2001).
- [2] M. N. Gandhi, S. M. Khopkar, *Solvent Extraction in the Process Industries, Proc. ISEC 93* edited D. H. Logsdail, M. J. Slater, *Elsevier Appl. Sci.* 3, p. 1671, (1993).
- [3] R. S. Juang, *Proc. Natl. Sci. Counc. R.O.C.(A)*, 23(3) (1999) 353.
- [4] R. Chiarizia, E. P. Horwitz, *Solvent Extraction & Ion Exchange*, 12 (1994) 211.
- [5] E. P. horwitz, R. Chiarizia, *Solvent Extraction & Ion Exchange*, 11 (1993) 943.
- [6] R. Chiarizia, E. P. Horwitz, *Solvent Extraction & Ion Exchange*, 11 (1993) 967.
- [7] R. G. Parag, B. P. Aniruddha, *Adv. in Environmental Research*, 8 (2004) 553.
- [8] A. Zhanga, Y. Weia, M. Kumagaia, Y. Komab, *J. of Alloys & Compounds*, 390 (2005) 275.
- [9] D. Muraviev, J. Noguerol, M. Valiente, *Hydrometallurgy*, 44 (1997) 331.
- [10] M. P. Gonzales & coll., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 6004.
- [11] A. G. Strikovskiy & coll., *Reactive & Functional polymers*, 28 (1996) 149.
- [12] M. Pritzker, *Adv. in Environmental Research*, 8 (2004) 439.
- [13] B. Makhoukhi, M.A. Didi, D. Villemin, *Materials Letters*, 16 (62) (2008) 2493.
- [14] J. L. Cortina, N. Miralles, *Solvent Extraction & Ion Exchange*, 12 (1994) 371.
- [15] J. L. Cortina, N. Miralles, A. M. Sastre, M. Aguilar, *Hydrometallurgy*, 37 (3) (1995) 301.
- [16] R. S. Juang, J. Y. Su, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 2774.
- [17] J. Serarols, J. I. Villaescusa, *Reactive & Functional Polymers*, 48 (2001) 53.
- [18] M. Yalçın, A. Gürses, *Adsorption*, 10 (2004) 339.
- [19] N. Swani, D. B. Dreesinger, *Solvent Extraction & Ion Exchange*, 13 (6) (1995) 1037.
- [20] P. Mourier, G. Cote, D. Bauer, *Analysis*, 10 (1982) 468.
- [21] S. G. Luque, M. Streat, *Hydrometallurgy*, 11 (1983) 245.
- [22] R. M. Unnithan, T. S. Anirudhan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 2693.
- [23] Y. Guan, X. Y. Wu, *Ion Exchange Adsorption*, 6 (1990) 221.
- [24] S.R. Shukla, R. S. Pai, *Separation & Purification Technology*, 43 (2005) 1.
- [25] Y. Miyake & coll., *Hydrometallurgy*, 23(1990) 19.
- [26] J. L. Cortina, *Reactive & Functional Polymers*, 32 (1997) 221.

Chapitre VI :

Partie Expérimentale

VI.1.Introduction

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées.

VI.1.1. Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs suivants :

- Dichlorométhane (CH_2Cl_2) ; Prolabo,
- Acide di (2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) ; Nitrate de potassium (KNO_3), Toluene, diethylene amine et acétone; Fluka,
- Oxyde de trioctylphosphine (TOPO) (99%) ; Aldrich.
- Nitrate d'uranium ($\text{UO}_2 (\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ; Acétate d'uranyle ($\text{UO}_2 (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); Nitrates de potassium (KNO_3), ammonium carbonate; Merck.

Acétate de sodium ; CH_3COONa , Acide phosphoreux, H_3PO_3 ; Acide chlorhydrique 36% ; Reidel de Haen ;

- Chlorures de sodium ; Na Cl, Panreac;
- Acide nitrique (HNO_3 ; 68%) ; Chiminova Internacional.S.A.
- Résine de Merrifield "Chloromethyl styrene- divinylbenzene copolymer "(S-3% DVB); Rohm and Haas Company.
- Résine Lewatit TP260; Fluka

VI.1.2.Appareils et instruments utilisés :

Potentiomètre muni d'une électrode de pH combinée (Consort C831);

Spectrophotomètre UV visible (Perkin Elmer, Lambda 800);

Banc vibrant multiposte (Haier platform shaker);

Thermoagitateur muni d'un thermomètre (Kika Werke TC-2);

Analyseur élémentaire CHNS (Thermoquest);

Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) équipée de l'accessoire ATR (Perkin-Elmer Spec- 60 trum One).

VI.1.3. Méthode d'analyse :

La quantification de l'Uranium (VI) présent dans les échantillons à analyser a été faite par spectrophotométrie UV- Visible en utilisant l'ArsenazoIII comme agent complexant.

Une solution de 50 ml d'ArsenazoIII à 10^{-3} M a été préalablement préparée, 0,5ml de cette solution a été ajoutée au 0,5ml de chaque prélèvement des solutions d'uranium à analyser suivie d'une dilution jusqu'à un volume total de 5 ml à pH = 2,2. Enfin les échantillons sont analysés par UV visible.

Les spectres UV- Visible ont été enregistrés, à température ambiante, à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer, type : Lambda 800 au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (Université ABB de Tlemcen).

VI.2. Extraction sur membrane liquide supportée

L'extraction de l'Uranium (VI) à partir d'une solution aqueuse de $\text{UO}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par membrane liquide supportée (MLS) imprégnée dans un mélange synergique d'extractants organophosphorés (D2EHPA/TOPO), dilué dans le dichlorométhane, et ce suivant trois systèmes:

- Extraction par membrane liquide supportée à deux compartiments contenant une membrane (MLSDC1)
- Extraction par membrane liquide supportée à Trois compartiments (MLSTC) contenant deux membranes séparées
- Extraction par membrane liquide supportée à deux compartiments contenant double membrane (MLSDC2)

VI.2.1. Membrane

La membrane utilisée lors de l'extraction est de type GVHP fournie par Millipore 04700. Elle est conçue par un matériau polymérique de type polyvénylidène difluoré (PVDF) dont le diamètre est de 47 mm, la taille des pores est de $0,22\mu\text{m}$, la porosité de 75%, l'épaisseur de $125\mu\text{m}$, la température maximale de travail est de $85\text{ }^\circ\text{C}$, la surface est plane et blanche (voir figure2).

VI.2.2. Réalisation des extractions

Les extractions par la membrane liquide supportée (MLS) sont effectuées à l'aide d'une cellule en téflon fabriquée au sein de notre laboratoire, constituée de trois ou de deux blocs en téflon, dit compartiments entre lesquels est placée une membrane liquide de type support polymérique (polyvénylidène difluoré PVDF), imprégnée avec un extractant organophosphoré dilué dans un solvant adéquat.

La solution du compartiment gauche, dite phase donneur ou phase d'alimentation contient les éléments à extraire et celle de droite, dite phase d'accepteur contient la solution d'épuration, ces deux solutions sont agitées à la même vitesse à l'aide d'agitateurs mécaniques (voir figure 1).

On prépare deux solutions: la première solution est l'Uranium (VI) 10^{-3} M préparée à partir de $\text{UO}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le pH de cette solution est fixé à 2,00 : c'est la phase d'alimentation. La seconde solution est de l'acide nitrique (HNO_3) à 6 M préparée à partir de HNO_3 68% ; c'est la solution d'épuration.

Ensuite des solutions de HNO_3 préparées aux mêmes pH que ceux avec lesquels nous travaillons, sont mises dans chaque compartiment (50 ml chacun) après chaque extraction, pour laver la membrane pendant 15 minutes tout en maintenant l'agitation. Cette opération nous permet d'éviter l'effet mémoire observé dans la membrane.

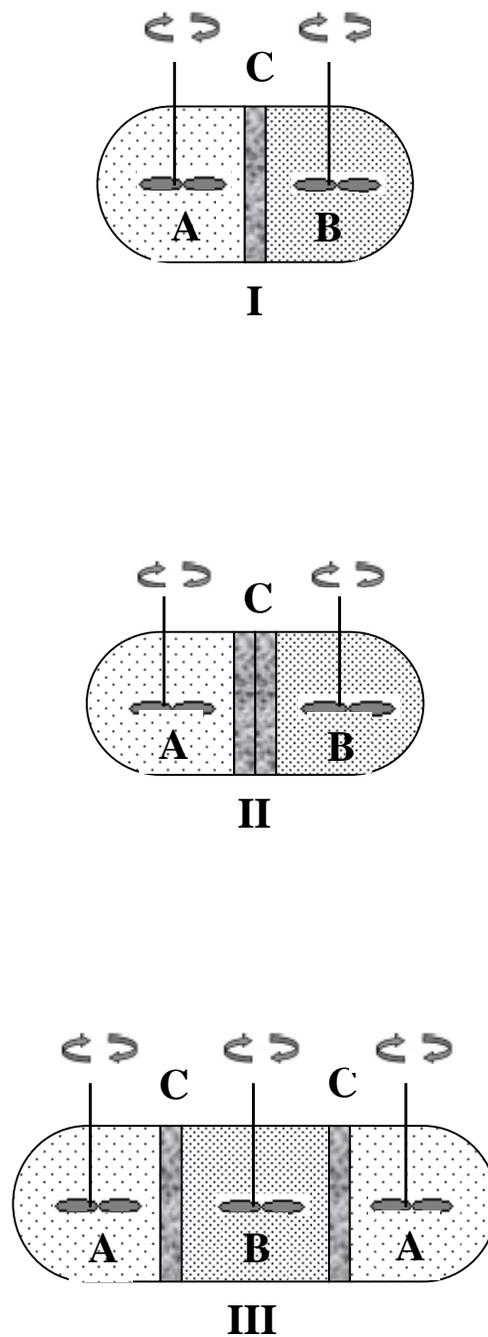


Figure 1. Montages des différents systèmes de MLS utilisés pour l'extraction de l'Uranium (VI)

A : Phase d'alimentation, *B* : Phase d'épuration, *C* : Membrane séparant les deux phases aqueuses

I : Membrane Liquide Supportée à deux compartiments (MLSDC1)

II : Membrane Liquide Supportée à deux compartiments contenant double membranes (MLSDC2)

III : Membrane Liquide Supportée à Trois compartiments (MLSTC)

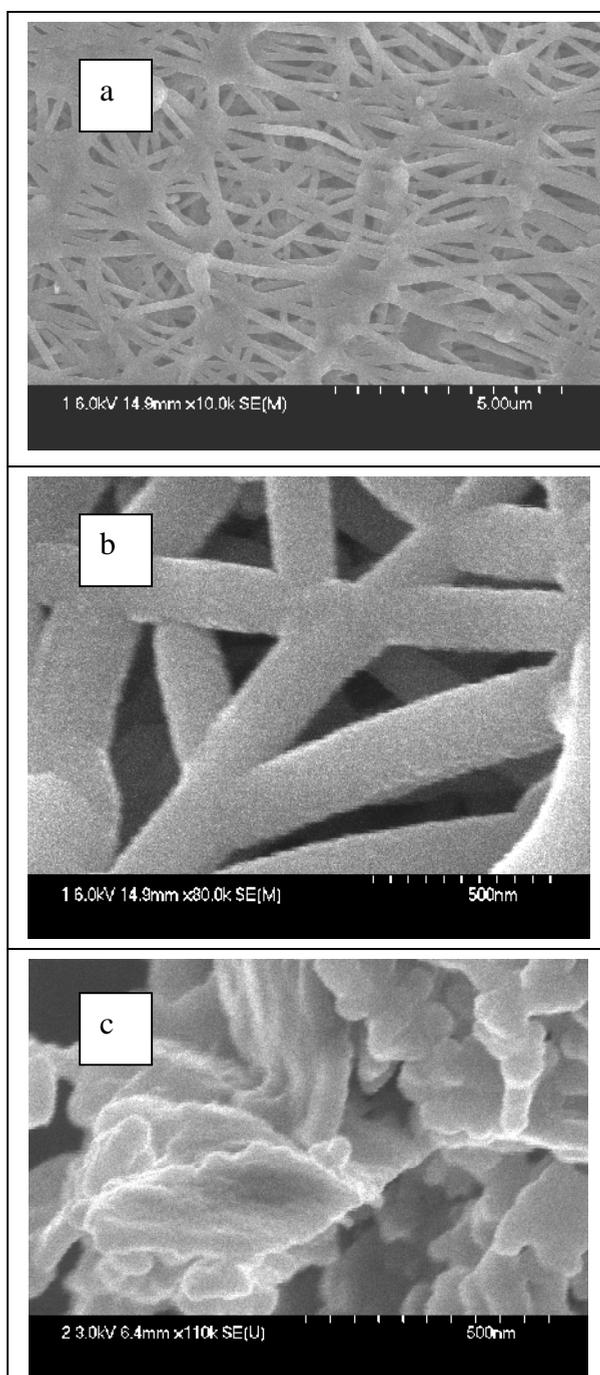


Figure 2. *Vue microscopique du support de membrane liquide (PVDF).*

- *a et b : Membrane à l'état vierge*
- *c : Membrane imprégnée par le mélange D2EHPA/TOPO*

VI.2.3. Etude de l'extraction de l'Uranium (VI) par la technique d'extraction MLS en utilisant le mélange TOPO-D2EHPA

VI.2.3.1. Mise en œuvre de la membrane liquide

Un mélange D2EHPA (0,1M), TOPO ($5 \cdot 10^{-3}$ M) (1/20) est dissout dans le dichlorométhane, lequel est imprégné sur la membrane pendant 12 heures avec évaporation du CH_2Cl_2 .

VI.2.3.2. Cinétique d'extraction

Dans cette partie nous étudierons l'influence du temps sur l'extraction de l'Uranium (VI).

On introduit 50 ml de la solution de l'Uranium (VI) dans le compartiment d'alimentation et on agite. Des prélèvements de 0,1 ml de la solution acide à différents temps : 0, 5, 10, 20, 40, 60, 90, 150 et 180 mn sont effectués et les échantillons sont analysés par UV visible.

A la fin des trois heures, on introduit 50 ml de la solution de HNO_3 dans le compartiment d'épuration et on agite durant 15 mn.

VI.2.3.3. Influence de la force ionique de la phase d'alimentation sur l'extraction

Dans cette partie nous étudierons l'influence de la force ionique par effet de sel sur l'extraction de l'Uranium (VI). Des concentrations de 0,1M et 1M en KNO_3 ont été utilisées.

On ajoute aux solutions d'alimentation 0,05 g et 0,5 g de KNO_3 . On introduit 50 ml de la solution de l'Uranium (VI) dans le compartiment d'alimentation et on agite pendant 180 mn. Des prélèvements de 1 ml de la solution acide à différents temps : 0, 5, 10, 20, 40, 60, 90, 150 et 180 mn sont effectués et les échantillons sont analysés par UV visible.

A la fin des trois heures, on introduit 50 ml de la solution de HNO_3 dans le compartiment d'épuration et on agite durant 180 mn.

VI.2.3.4. Influence de la vitesse d'agitation de la phase d'alimentation sur l'extraction

Dans cette partie nous étudierons l'influence de l'effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de l'Uranium (VI). Des vitesses de 180 tpm et 900 tpm ont été utilisées.

On introduit 50 ml de la solution de l'Uranium (VI) dans le compartiment d'alimentation. Les tiges des agitateurs sont introduites dans les solutions d'alimentations et la vitesse d'agitation est fixée et on agite pendant 180 mn. Des prélèvements de 1 ml de la solution acide à différents temps : 0, 5, 10, 20, 40, 60, 90, 150 et 180 mn sont effectués et les échantillons sont analysés par UV visible.

A la fin des trois heures, on introduit 50 ml de la solution de HNO_3 dans le compartiment d'épuration et on agite durant 180 mn.

VI.2.3.5. Préconcentration de l'Uranium sur membrane liquide supportée

Dans cette partie nous étudierons le pouvoir de préconcentration de l'Uranium (VI) dans trois systèmes différents de membranes liquides supportées.

On introduit 50 ml de la solution de l'Uranium (VI) dans le compartiment d'alimentation et on agite pendant 180 mn. Des prélèvements de 1 ml de la solution acide à différents temps : 0, 5, 10, 20, 40, 60, 90, 150 et 180 mn sont effectués et les échantillons sont analysés par UV visible. On répète cette opération sur la même membrane plusieurs fois.

VI.2.3.6. Régénération de la membrane

La membrane utilisée durant deux mois peut être régénérée de la manière suivante :

On prépare 50 ml d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 6 M à partir de HCl (32%), on introduit la membrane dans cette solution et on agite pendant 1 heure. Ensuite, la membrane est rincée avec de l'acétone et ensuite avec de l'eau distillée et doucement époncée avec du papier Joseph.

Cette membrane liquide supportée MLS est imprégnée dans une solution de D2EHPA 0,17 M en diluant 0,26 ml (0,27 g) de D2EHPA dans 30 ml de dichlorométhane durant une journée.

VI.3. Extraction solide-liquide

VI.3.1. Préparation des résines :

Durant cette étude deux types de résines ont été utilisées :

1. Résine de Merifield; Chloromethyl styrene- divinylbenzene copolymer (S-3%DVB) fonctionnée avec l'acide ethylenediamino tris(méthylène phosphonique).

2. Lewatit TP 260 résine commerciale possédant le groupe fonctionnel aminomethylphosphonique.

VI.3.2. Fonctionnalisation de la résine Merrifield

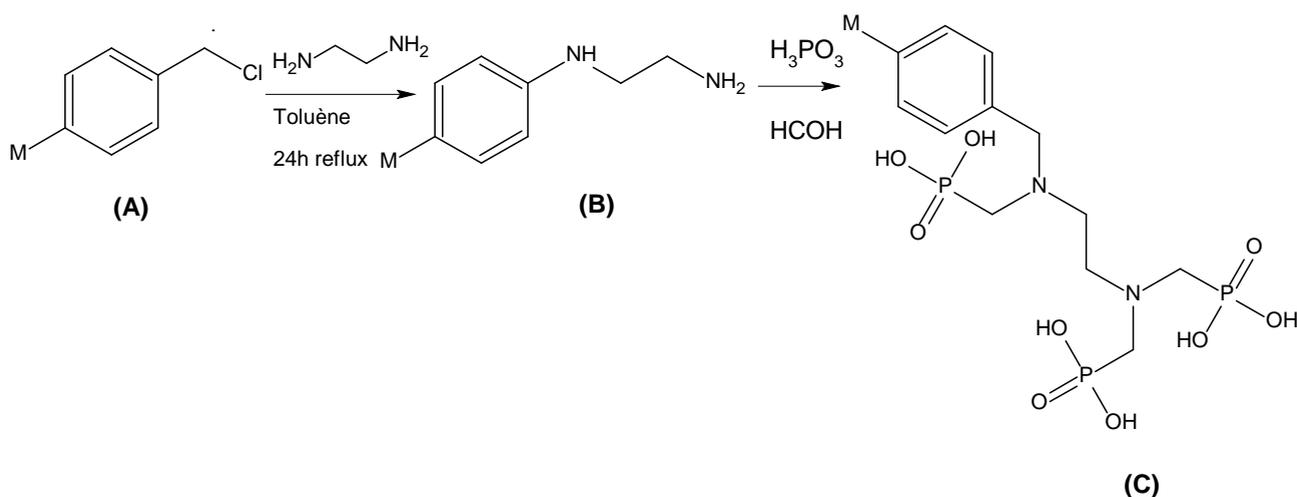
La fonctionnalisation de résine Merrifield a été faite par la voie de Modriezer –Irani :

VI.3.2. 1. Mode opératoire:

Introduire 10,56g de résine Merrifield 3% et 40ml de toluène dans un réacteur. Introduire goutte à goutte 30ml d'éthylène diamine (excès). Chauffer à reflux pendant 4h. Laver le produit obtenu à l'eau, puis sécher à l'étuve, m=14,59g.

On prépare dans le ballon une solution contenant 14,86ml d'acide chlorhydrique (60mmole, 2eq, m=36g/mol) ; 12,6g d'acide phosphoreux(0,18mol,6eq, M=70g/mol) et 10ml d'eau distillée. Agiter afin de dissoudre l'acide phosphoreux. Introduire 10g de résine Merrifield aminée, puis chauffé à reflux pendant 45mn. Laisser refroidir et ajouter 6,88ml de formaldéhyde (90mmol, 3eq, M=30g/mol). Chauffer à reflux pendant 5h. Laver le produit obtenu à l'eau distillée. Sécher à l'étuve, m=9,7g.

VI.3.2. 2.Réaction :



M étant un polystyrène.

VI.3.2. 3.Caractérisations du produit :

Analyse élémentaire

Première étape (produit B) : N (11,49%), C(60,53%), N(7,27%)

Deuxième étape (Produit C) : N (11,49%), C(60,53%), N(7,27%),H(6,39%),P(4,95%)

Infra rouge

La présence d'amine et d'acide phosphonique ont été confirmées par mesures FTIR. La résine présente des bandes caractéristiques pour les liaisons N-H₂ à 2910 cm⁻¹, N-H à 1602 cm⁻¹ pour la première étape (produit B), puis P=O à 920 cm⁻¹, P-OH à 2400 cm⁻¹, N-H₂ à 2910 cm⁻¹ pour la seconde étape (produit C).

VI.3.3. Lavage de la résine

Pour chaque manipulation la résine est d'abord lavée. Elle est trempée dans l'eau et mise sous agitation pendant une vingtaine de minutes puis filtrée.

VI.3.4. Procédé d'extraction

L'extraction de l'Uranium à partir d'une solution aqueuse d'acétate d'uranyle par la technique d'extraction liquide-solide est réalisée dans des béchers. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (5 ml) est mis en contact avec une quantité, pesée sur balance analytique, de la résine 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 par filtration sur papier filtre.

VI.3.5. Etude paramétrique

VI.3.5. 1. Effet de la masse de la résine

Différentes masses de résines ont été pesées, lavées puis mises dans des béchers où avaient été préparées des solutions U (VI) de même concentration. Ils ont été mis sous agitation et leurs cinétiques ont été étudiées, des prélèvements ont été effectués dans les tubes à essai avec 0,015ml d'arsenazo III. Après, les analyses à l'UV visible ont été faites.

VI.3.5. 2. Effet de pH

Dans des béchers, on introduit les mêmes volumes mesurés de la solution d'acétate d'uranyl de concentration 0,0005M et on ajuste le pH de chaque bécher par une solution d'acide acétique.

VI.3.5. 3. Effet de la concentration d'U(VI)

Diverses concentrations des solutions de l'U (VI) ont été préparées dans des béchers et mélangées chacune avec la résine lavée de même masse et mises sous agitation. Leurs

cinétiques ont été étudiées, des prélèvements ont été faits dans les tubes à essai d'analyse. Après, les analyses à l'UV visible ont été faites.

VI.3.5. 4. Effet de volume

Différents volumes avec le même nombre de mole de U(VI) et même pH, mis dans des béchers et mélangés avec la résine de même masse, puis mis sous agitation. Leurs cinétiques ont été étudiées et les prélèvements ont été effectués dans des tubes à essai. Enfin, les analyses à l'UV visible ont été faites.

VI.3.5. 5. Effet de sel

Des solutions de même concentration en U(VI) ont été préparées dans des béchers, auxquelles on a ajouté différentes masses de sel pour chaque bécher, et puis la même masse de résine a été ajoutée à chaque bécher. Les cinétiques ont été étudiées et les prélèvements effectués dans des tubes à essai. Après, les analyses à l'UV visible ont été faites.

VI.3.5. 6. Effet de la température

Des solutions de même concentration en U (VI) ont été préparées, mélangées avec la même masse de résine et puis mis sur un thermo agitateur où différentes températures ont été réglées pour chaque solution.

Chapitre VII :

Résultats & Discussion

VII.1.Extraction solide-liquide

VII.1.1.Extraction de l'uranium par la résine de Merrifield fonctionnalisée

VII.1.1.1. Effet de pH initial

L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de l'U (VI) a été réalisée en variant le pH entre 1,5 et 6, comme il est montré sur la figure (1).

La quantité adsorbée de l'uranium augmente en fonction de pH pour atteindre un maximum de 37,45 mg/g à pH 3,4; par la suite pour des valeurs de pH supérieures à 3,5 on remarque une diminution de l'extraction de l'uranium qui est due à la forme hydroxyde de l'U (VI) qui devient importante pour ces valeurs de pH.

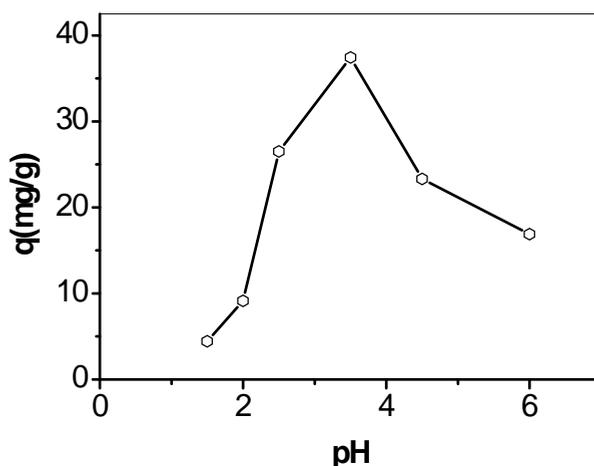


Figure 1 : Effet de pH initial sur l'extraction de l'U (VI)

$$m=0,1g ; V=5ml ; [U (VI)]=0,5*10^{-3}M$$

La quantité adsorbée q est déterminée par la relation suivante :

$$q(\text{mg/g}) = (C_0 - C_e) * VM/W \quad (1)$$

C_0 et C_e étant les concentrations initiale et à l'équilibre respectivement, V étant le volume réactionnel, M la masse molaire de l'uranium et W étant la masse de la résine [1].

VII.1.1.2. Effet de la masse de la résine

L'extraction de U (VI) a été étudiée en variant la masse de la résine Merrifield; $m=0,005\text{g}$, $m=0,01\text{g}$, $m=0,05\text{g}$ et $m=0,1\text{g}$.

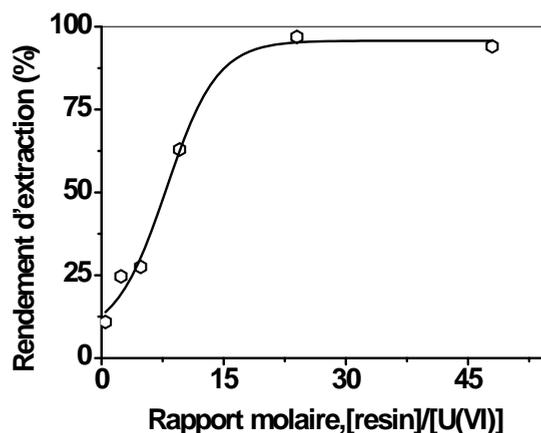


Figure2: Effet du rapport molaire résine/U (VI) sur le rendement d'extraction de l'ion uranyle

$$[U(VI)] = 10^{-3}M ; pH_{initial} = 3,4$$

La figure (2) montre le rendement d'extraction de l'U (VI) en fonction du rapport molaire Résine/U (VI). L'extraction de l'U (VI) augmente avec l'accroissement du rapport molaire Résine/U (VI), cela est dû à l'augmentation de la quantité de résine pour complexer l'ion uranyle, un maximal de 97% a été obtenu avec un rapport molaire de 24 :1, pour des valeurs supérieures le rendement ne change pas.

VII.1.1.3. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale d'U (VI) a été étudiée en variant les concentrations initiales entre: 0,25 mM à 4,5 mM. La figure (4) montre l'évolution du rendement d'extraction de la quantité adsorbée d'U (VI) en fonction de la concentration initiale.

La quantité adsorbée d'U (VI) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et atteint une valeur maximale de 41,76 mg/g à $C = 4\text{ mM}$. Cette capacité de rétention est plus importante que celle des autres rétentions reportées dans la littérature ; résine de PEIPPA (39,66mg/g [2]); bicine imprégnée sur amberlite XAD-4 (0,9mg/g) [1]; acide succinique

imprégné sur amberlite XAD-4 (12,33mg/g) [1]; gel-amide (28,98mg/g) [3]; gel- benzamide (18.64mg/g) [3] et PEIMPA (8,70mg/g) [4].

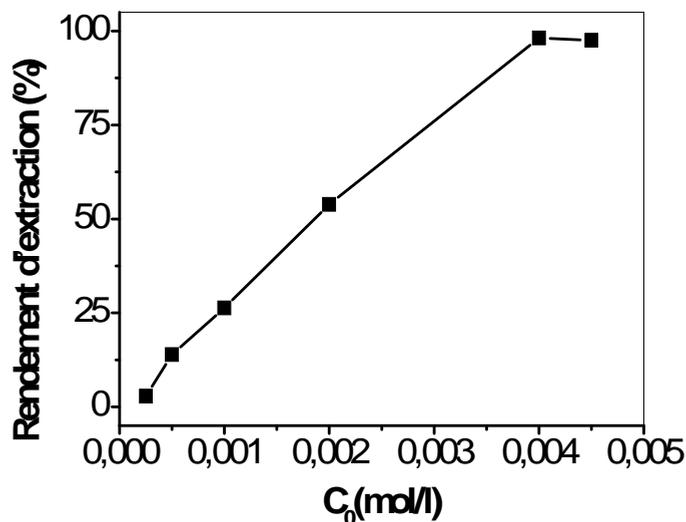


Figure4: Effet de la concentration initiale de l'U (VI) (C_0) sur la quantité adsorbée (q)

$$m=0,1g; V=5ml; pH_{initial} = 3,4$$

VII.1.1.4. Cinétique d'adsorption

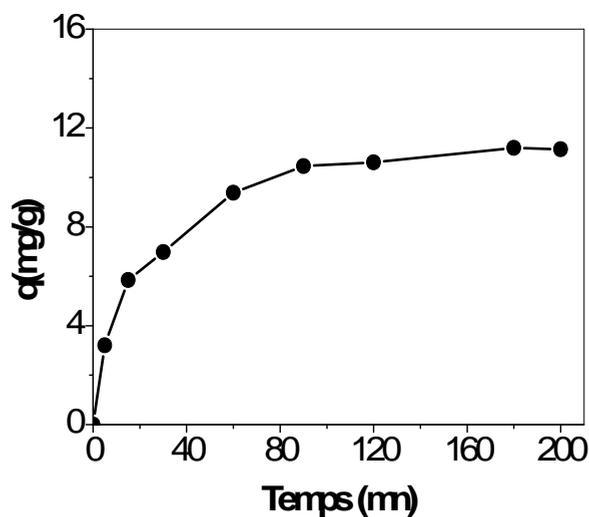


Figure5: Effet du temps d'agitation sur l'adsorption de l'uranium (VI) ;

$$m=0.1g; V=5ml; pH_{initial} = 3,4; [U(VI)]_0 = 0,5 mM$$

La cinétique d'adsorption d'U (VI) sur la résine Merrifield suivant l'expression du premier ordre de la vitesse est donnée par l'équation de Lagergren (2) :

$$\log (q_e - q) = \log q_e - K_{\text{ads}} t/2.303 \quad (2)$$

q et q_e sont des quantités d'U(VI) adsorbées à l'instant t et à l'équilibre; K_{ads} est la constante de vitesse d'adsorption [1].

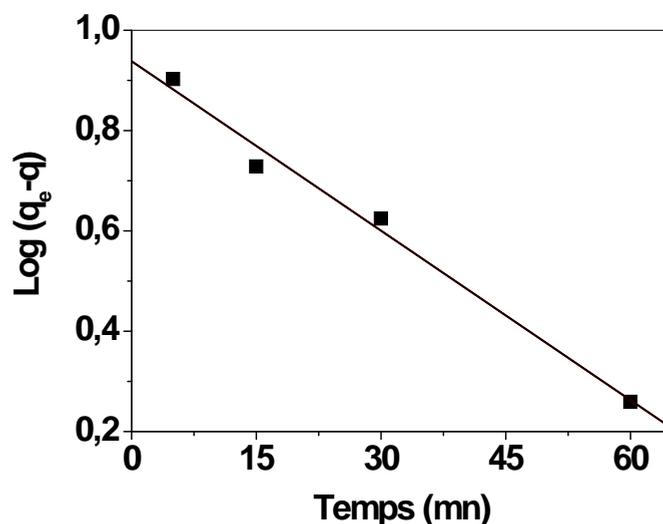


Figure 3: Droite de Lagergren pour l'adsorption d'U (VI) ;

$$m=0.1g; V=5ml; pH_{\text{initial}} = 3,4; [U(VI)]_0 = 0,5 \text{ mM}$$

La droite, représentant $\log (q_e - q)$ en fonction du temps (t) de la figure (3) montre l'applicabilité de l'équation (2) pour la résine Merrifield modifiée.

Le coefficient de corrélation de la droite obtenu pour la droite de Lagergren et le K_{ads} déduit sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Le coefficient de corrélation et le K_{ads} calculé.

C (mol/l)	$0,5 \cdot 10^{-3}$
K_{ads} (mn ⁻¹)	0,0259
R	0,9940

VII.1.1.5. Isothermes d'adsorption

VII.1.1.5.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir n'est pas un modèle linéaire, il suggère qu'il y a une monocouche de métal adsorbé sur une surface homogène de l'adsorbant, que tous les sites d'adsorption ont une même énergie et qu'il n'y a pas d'interactions entre les substances adsorbées. Son équation s'écrit:

$$q_e = Q_m * K_L * C_e / (1 + K_L * C_e) \quad (3)$$

C_e et q_e sont la concentration du métal et la quantité de métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre. Q_m et K_L sont des constantes relatives à la quantité maximale que la résine peut adsorber pour l'un et à l'énergie d'adsorption pour l'autre. Les constantes de Langmuir Q_m et K_L peuvent être déterminées de la forme linéarisée de l'équation (3). La figure (4) représente le rapport C_e/q_e en fonction de C_e qui donne une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(Q_m * K_L)$ [1].

$$C_e/q_e = C_e/Q_m + 1/K_L Q_m \quad (4)$$

Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéarisée de l'équation (4) est de 0,996. Les valeurs de Q_m et K_L déterminées pour la régression de l'équation (4) sont $63,37 \text{ mg g}^{-1}$ et $0,0165 \text{ mol l}^{-1}$ respectivement.

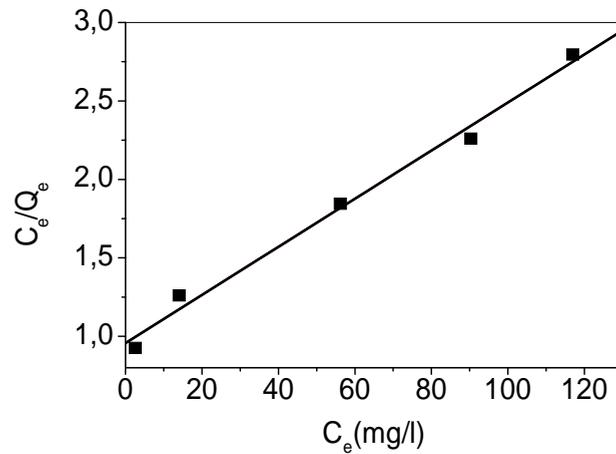


Figure 4: Droite de l' expression linéarisée de l'équation de Langmuir,

$$m=0, 1g; V=5ml; pH_{initial} = 3, 4$$

R_L est déterminé par la relation (5), c'est le facteur de séparation ou le paramètre d'équilibre qui indique que l'adsorption est favorable de l'uranium (VI) vers la résine [1].

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (5)$$

Tableau 2: paramètres d'équilibre, R_L

Initial uranium(VI) concentration (mM)	R_L value
0,25	0,504
1,0	0,203
1,5	0,145
2,0	0,113
4,0	0,060

VII.1.1.5.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est aussi un modèle non linéaire qui suggère que la surface de la résine est hétérogène, que tous les sites n'ont pas la même énergie et considère qu'il y a des interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle de Freundlich dit que les sites actifs avec une grande affinité sont les premiers occupés. L'expression de l'équation de Freundlich est donnée par l'équation (6) et sa forme linéarisée par (7) :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (7)$$

K_F indique la capacité d'adsorption et n est une constante relative à l'intensité d'adsorption. K_F et n peuvent être déterminés à partir de la droite $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$ figure (5) [1].

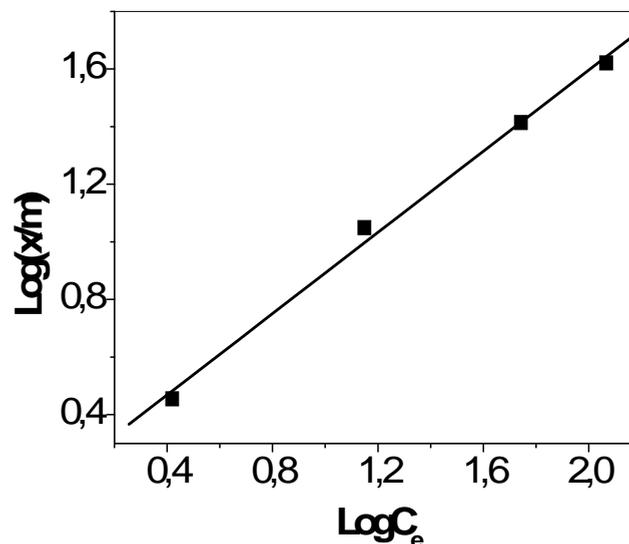


Figure 5: *Graphe de l'expression linéarisée de l'équation de Freundlich*

$$m=0,1g; V=5ml; pH_{initial}=3,4$$

La figure (5) représente $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$. Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéarisée de l'équation (7) est de 0,997. Les valeurs de K_F et n déterminées pour la régression de l'équation (7) sont 1,537 et 1,418 respectivement.

Les droites de Langmuir et Freundlich figures (4 et 5) nous permettent de déduire les résultats inscrites dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Paramètres de Langmuir et Freundlich calculés.

Isotherme de Freundlich		Isotherme de Langmuir	
Constantes	Valeurs	Constantes	Valeurs
n	1,418	K_L (mg/g)	63,371
K_F (mg/g)	1,537	Q_m (l/mol)	0,0165
R	0,997	R	0,996

En comparant les deux valeurs des coefficients de corrélation des isothermes de Langmuir ($R=0.996$) et Freundlich ($R=0.997$), on peut dire que l'équation de Freundlich est plus adéquat dans la description des données expérimentales d'adsorption.

VII.1.1.6. Effet de volume

L'étude de l'effet du volume aqueux sur l'extraction de l'Uranium (VI) a été réalisée en variant le volume aqueux entre 5-100 ml. Les résultats montrent que cet effet est négligeable dans ce domaine (Figure 6).

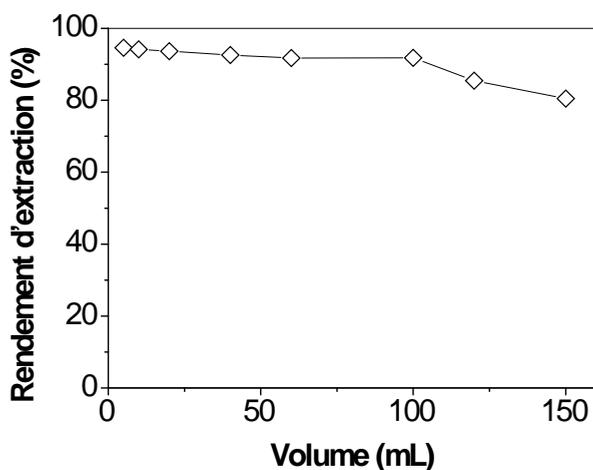


Figure6: Effet de volume réactionnel sur l'extraction d'U (VI)

$$m=0,1g; [U(VI)]=0,5mM; pH_{initial} = 3,4$$

VII.1.1.7. Effet de sel

Les effluents de l'uranium sont toujours accompagnés par la présence des sels de type NaCl, KNO₃ et CH₃COONa.

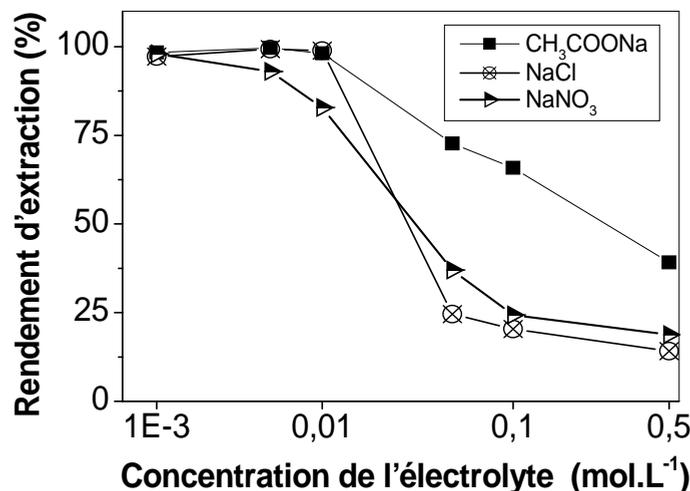
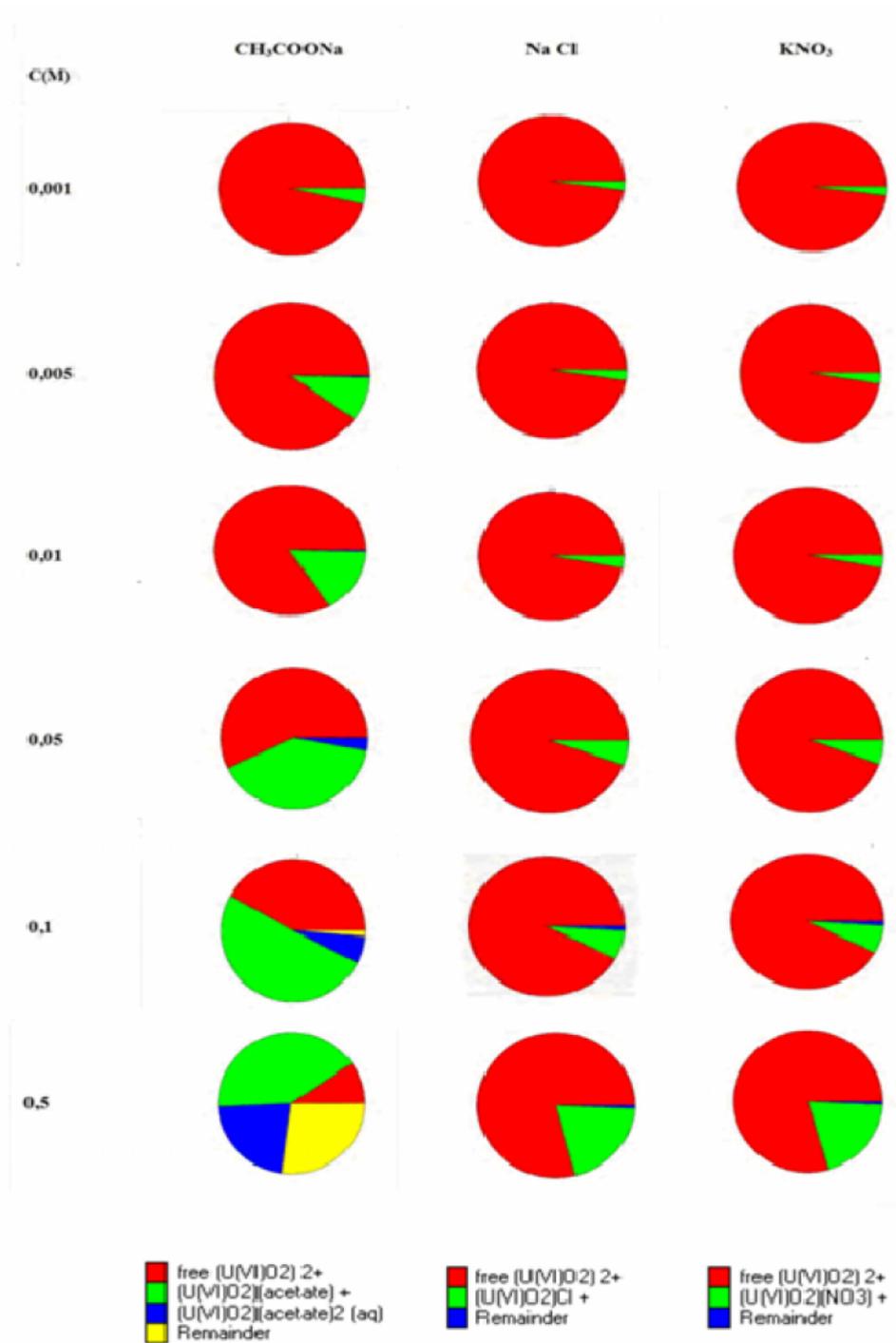


Figure7: Rendement d'extraction en fonction de la concentration du sel

$$m=0,1g; V=5ml; pH_{initial} = 3,4; [U(VI)]_0 = 0,5 mM$$

L'étude de l'influence de ces trois sels sur l'extraction de l'U (VI) est d'une importance majeure, leurs influences sur l'extraction de l'uranium ont été étudiées en variant les concentrations de 0,001 à 0,5M, **figure (7)**.

Les résultats obtenus montrent qu'entre une concentration de 0,001- 0,01 M, l'effet de NaCl et CH₃COONa est absent, cependant on remarque une faible diminution du rendement en présence de KNO₃. A partir de la concentration de 0,01M, le rendement d'extraction diminue pour les trois sels, cette décroissance est plus importante dans le cas de NaCl et KNO₃. En se basant sur la spéciation de l'ion uranyle en présence des trois sels étudiés (**figure 8**), l'extraction est difficile en présence de [(UO₂)Cl]⁺, [(UO₂)NO₃]⁺ et cela est dû à la formation des complexes avec la résine modifiée sont instables contrairement à l'espèce [(UO₂)(CH₃COO)]⁺ qui donne des complexes plus stables.



Spéciation basée sur des données expérimentales réalisée par le logiciel CHEAQS

Figure 8: Spéciation d'acétate d'uranyle en présence de CH_3COONa , NaCl et KNO_3 .

VII.1.1.8. Effet de la température

L'effet de température sur l'extraction d'U(VI) a été étudié à des températures $T = 328; 318; 308$ et 298K . Différents paramètres thermodynamiques ont été calculés en utilisant les équations de Vant'Off dans les formes:

$$\text{Log}_{10}K_c = - \frac{H}{2,303RT} + \frac{S}{2,303R} \quad (8)$$

et

$$G = -RT \ln K_c \quad (9)$$

H , S , G et T sont l'enthalpie, l'entropie, l'énergie libre de Gibbs et la température, respectivement. Les valeurs de K_c (constante d'équilibre) ont été calculées par la relation :

$$K_c = C_s/C_e \quad (10)$$

C_s et C_e sont les concentrations adsorbées à l'équilibre et restante dans la solution à l'équilibre respectivement d'U (VI).

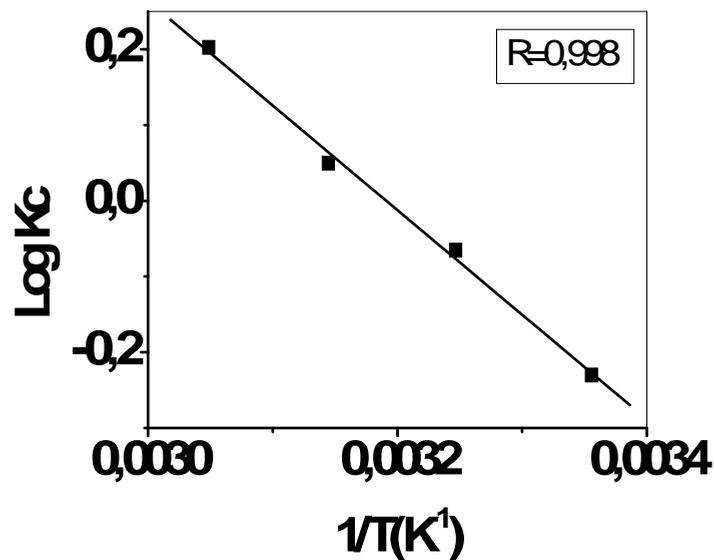


Figure9: Variation de $\log K_c$ fonction de $1/T$

$m=0,1g$; $V=5ml$; $pH_{initial}=3,4$; $[U(VI)]=0,5 mM$

Le graphe de $\log K_c$ en fonction de $1/T$ donne une droite, sa pente nous a permis le calcul de H , et l'ordonnée à l'origine a permis le calcul de S (Figure 9). L'énergie libre d'adsorption (G_{ads}) qui est relative aux micropores de la résine a été calculée suivant la relation (11) :

$$G_{ads} = -RT \ln (K_F \cdot w) \quad (11)$$

où w est la molalité du solvant et K_F est la constante de Freundlich [5].

Du tableau (4), une valeur négative de l'énergie libre est observée, ce qui indique que le phénomène d'extraction est spontané. Cependant la valeur positive de H montre que le processus est endothermique. La valeur négative de G_{ads} indique la grande affinité du complexe adsorbé à pénétrer les pores de la résine.

L'augmentation de l'entropie favorise la stabilité du complexe U (VI)-résine par des interactions covalentes type chimisorption. La principale source de ce gain d'entropie peut être due à la rupture de la zone hydratée formée autour de l'atome d'uranium, ce qui permet une interaction directe entre l'U (VI) et la résine ce qui induit un effet positif de l'entropie [5].

Tableau4: valeurs thermodynamiques

Paramètres thermodynamiques	Valeurs
H(kJ/mol)	26,448
S(J/mol.K)	84,400
G(kJ/mol)	-0,301
G_{ads} (kJ/mol)	-11,757

VII.1.1.9. Etude diffusionnelle

L'adsorption dans les résines échangeuses d'ions peut être considérée comme une réaction en phase liquide - solide qui inclut plusieurs étapes [6]:

- i. La diffusion des ions de la solution à la surface de la résine ;
- ii. La diffusion des ions à l'intérieur des pores de la résine ; et

iii. La réaction chimique entre les ions et les groupes fonctionnels de la résine.

L'adsorption du métal est donnée par la plus lente de ces étapes. Dans le but de déterminer l'étape déterminante dans le processus d'extraction de l'Uranium (VI) par la résine modifiée et en se basant sur les résultats obtenus dans l'étude de la cinétique (VII.1.1.4), trois formules ont été utilisées 12, 13 et 14 [7, 8].

Si la diffusion dans le film liquide contrôle la vitesse d'adsorption, la relation 12 est vérifiée :

$$-\ln(1-F) = k t \quad (12)$$

Cependant si la diffusion des ions dans la résine contrôle le processus, la relation 13 est appliquée :

$$-\ln(1-F^2) = k t \quad (13)$$

Et dans le cas où la réaction chimique avec les groupes fonctionnels de la résine contrôle le processus, la relation 14 est utilisée :

$$3-3(1-F)^{2/3}-2F = k t \quad (14)$$

Avec F qui est la concentration adsorbée(C) à l'instant t sur la concentration à l'équilibre (C_e) ($F=C/C_e$) [6].

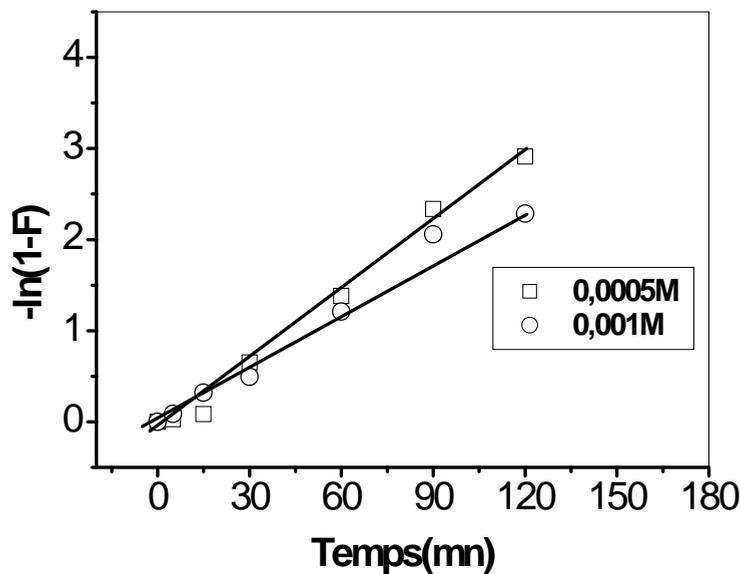


Figure10: $-\ln(1-F)$ en fonction du temps $m=0,1g$; $V=5ml$; $pH_{initial}=3,4$

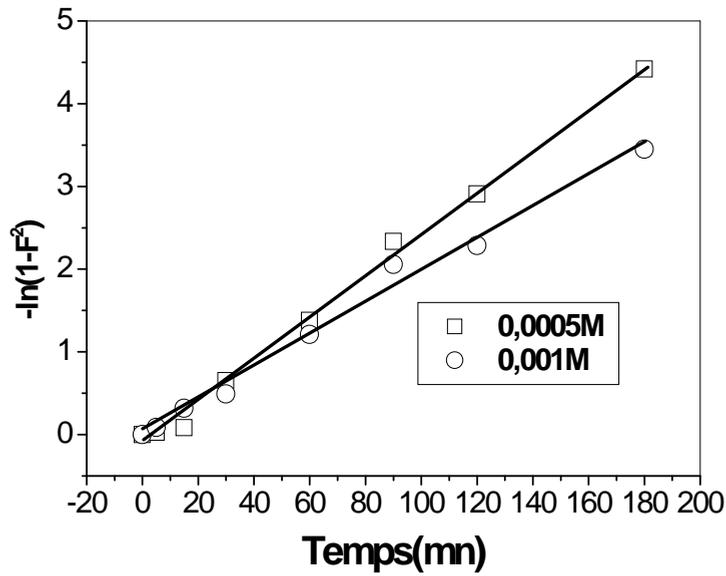


Figure11 : « $-\ln (1-F^2)$ » en fonction du temps ; $m=0,1g$; $V=5ml$; $pH_{initial}=3,4$

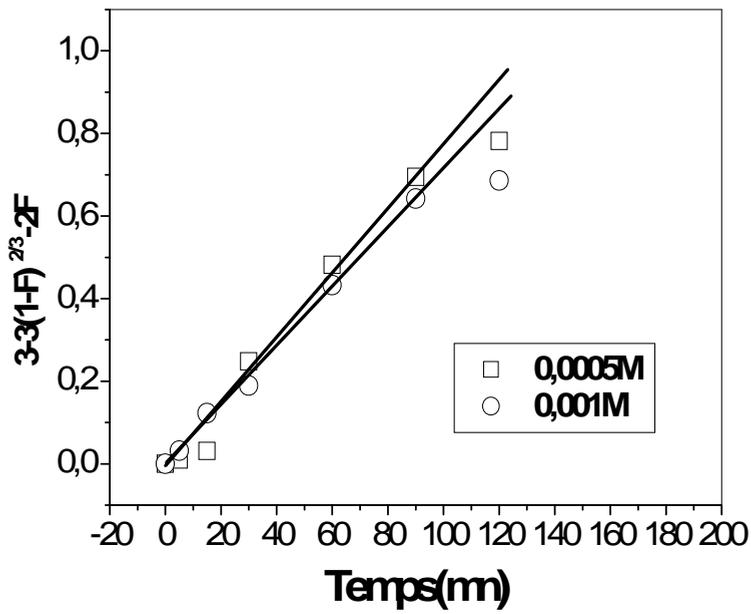


Figure12: « $3-3(1-F)^{2/3}-2F$ » en fonction du temps ; $m=0,1g$; $V=5ml$; $pH_{initial}=3,4$

Les droites des figures (10-12) nous permettent de déduire les résultats inscrits dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Coefficients des droites.

[U (VI)]	$-\ln(1-F)=Kt$ (12)	$-\ln(1-F^2)= Kt$ (13)	$3-3(1-F)^{2/3}-2F= Kt$ (14)
0,5 mM	$K=0,02203 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,02322 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,00591 \text{ mn}^{-1}$
	$R=0,808$	$R=0,989$	$R=0,916$
1 mM	$K=0,02752 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,02162 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,00593 \text{ mn}^{-1}$
	$R=0,974$	$R=0,988$	$R=0,979$

Du tableau (5), on voit que le processus qui dicte la vitesse d'extraction d'U (VI) est la diffusion des ions à l'intérieur des pores de la résine, l'équation (15) [6] nous permet le calcul de la valeur du coefficient de diffusion (D_r).

$$K=D_r \quad ^2/r_0^2 \quad (15)$$

K étant la constante de vitesse, et r le rayon des particules de la résine (0,025 cm)

Le tableau (6) présente les valeurs des paramètres cinétiques déduits au cours de cette étude.

Tableau 6: Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'Uranium (VI) sur la résine modifiée

Paramètres	[U (VI)]	
	0,5 mM	1 mM
$K, \text{ mn}^{-1}$	0,0232	0,0216
$D_r \times 10^6, \text{ cm}^2/\text{mn}$	1,74	1,37

VII.1.2.Extraction de l'uranium par la résine Lewatit TP260

VII.2.1.1. Effet de pH initial

L'étude de l'effet du pH initial sur l'extraction de l'U (VI) a été réalisée en variant le pH entre 1,53 et 10,14; comme il est montré dans la figure 13.

La quantité adsorbée de l'uranium augmente en fonction du pH pour atteindre un maximum de 31,4 mg/g à pH 3,4. Par la suite, pour des valeurs de pH supérieures à 4,5 on remarque une diminution de l'extraction de l'uranium qui est due à la forme hydroxyde de l'U (VI) qui devient importante pour ces valeurs de pH.

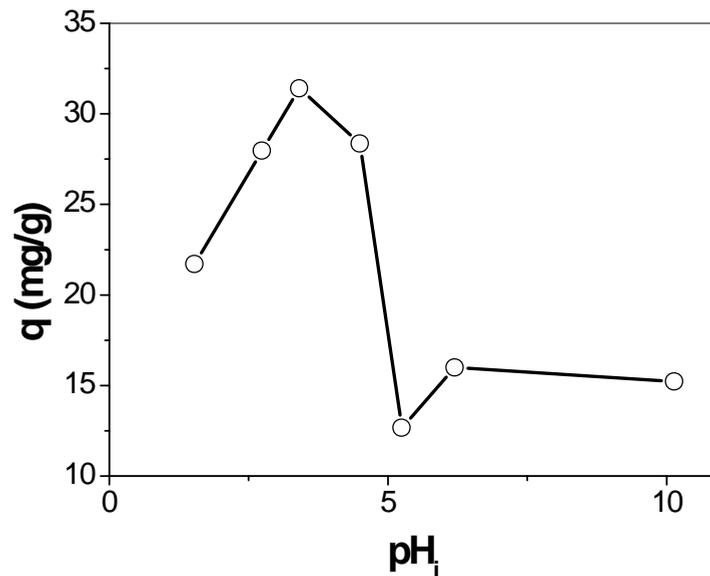


Figure 13 : Effet du pH initial de la solution d'uranyle sur l'extraction;

$$C=0,002 \text{ M}, \quad m_{\text{résine}}=0,06 \text{ g}, \quad V_{\text{aqueux}}=5\text{ml}.$$

La quantité adsorbée q est déterminée par la relation suivante :

$$q(\text{mg/g}) = (C_0 - C_e) * VM/W \quad (16)$$

C_0 et C_e étant les concentrations initiale et à l'équilibre respectivement, V étant le volume réactionnel, M la masse molaire et W étant la masse de la résine [1].

VII.2.1.2. Effet de la masse de la résine

L'extraction d'U (VI) a été étudiée en variant la masse de la résine Lewatit TP 260 de 0,01g à $m=0,1$ g.

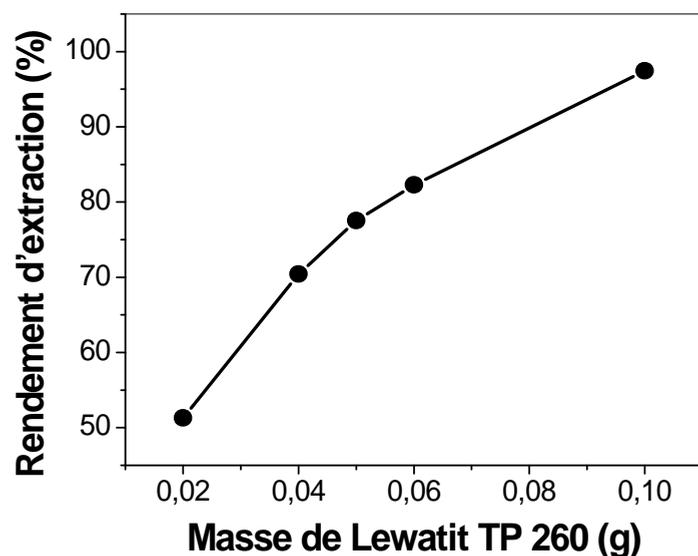


Figure 14 : Effet de la masse de la résine sur l'extraction d'U (VI)

$$C=0,001 \text{ M}, V=5\text{ml}, pH= 4,5.$$

La figure 14 montre l'évolution du rendement d'extraction de U (VI) en fonction de la masse de la résine de Lewatit TP260. L'extraction de l'U (VI) augmente avec l'augmentation de la quantité de résine, et ceci est dû à l'augmentation du taux de complexation de l'ion uranylé.

VII.2.1.3. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale d'U (VI) a été étudiée en variant les concentrations initiales entre: 0,5 mM et 6 mM. La figure 15 montre l'évolution de la quantité adsorbée d'U (VI) en fonction de la concentration initiale.

La quantité adsorbée d'U (VI) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et atteint une valeur maximale de 58,33 mg/g à $C= 3 \text{ mM}$. Cette capacité de rétention est plus importante que celle des autres rétentions d'U(VI) rapportées dans la littérature; résine de PEIPPA (39,66mg/g) [2]; bicine imprégnée sur Amberlite XAD-4 (0,9mg/g) [1]; acide succinique imprégné sur Amberlite XAD-4 (12,33mg/g) [1]; gel- amide (28,98mg/g) [3]; gel-benzamide (18,64mg/g) [3], PEIMPA (8,70mg/g) [4], Merrifield-TTA (32,844mg/g) [9], Amberlite XAD-2-Tiron(7,616mg/g) [10], Amberlite XAD-4-OVSC (2,856mg/g) [11],

Merrifield chlorométhylée imprégnée par calix [4] arène-o-vanillinsemicarbazone (48,734 μ g/g) [12].

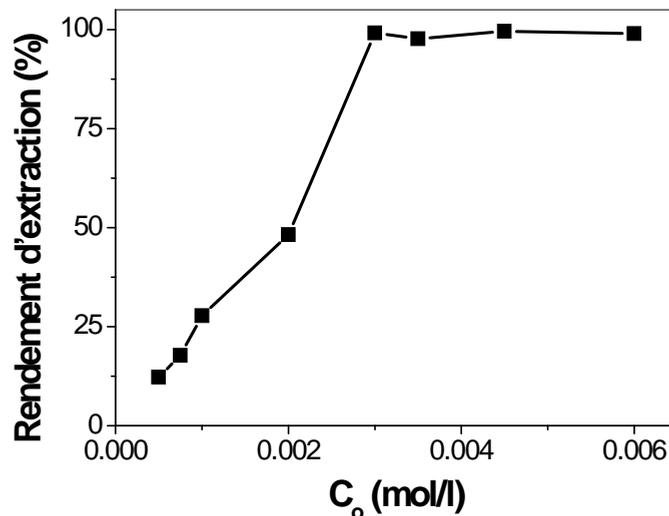


Figure 15: Effet de la concentration initiale de l'U (VI) sur la quantité adsorbée

$$m_{résine}=0,06g, V_{aqueux}=5ml, pH_{initial}=4,5.$$

VII.2.1.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption d'U (VI) sur la résine Lewatit TP 260 suivant l'expression du pseudo-premier ordre de la vitesse est donnée par l'équation de Lagergren (17) :

$$\log (q_e - q) = \log q_e - K_{ads} t / 2,303 \quad (17)$$

q et q_e sont des quantités d'U(VI) adsorbées à l'instant t et à l'équilibre; K_{ads} est la constante de vitesse d'adsorption [1].

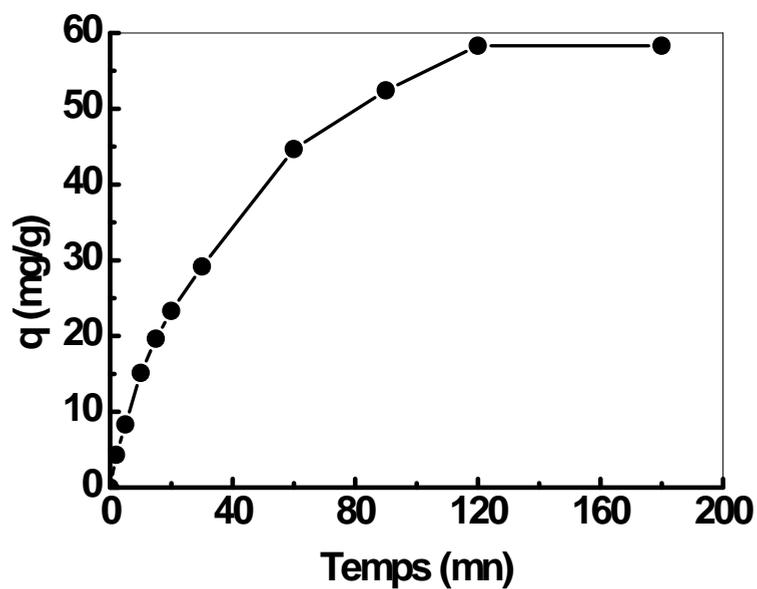


Figure 16: Effet du temps d'agitation sur l'adsorption de l'uranium (VI);

$m_{résine}=0,06g$, $V_{aqueux}=5ml$, $pH_{initial}=4,5$; $[U(VI)]_0=3\text{ mM}$.

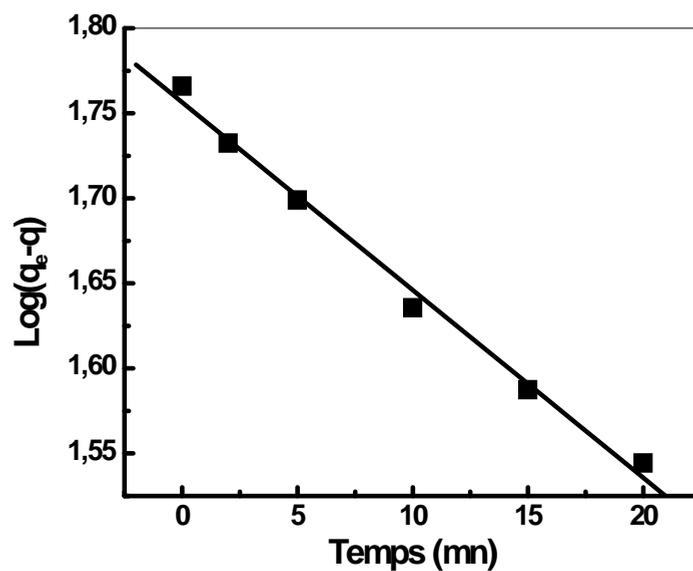


Figure 17: Droites de Lagergren pour l'adsorption d'U (VI);

$m_{résine}=0,06g$, $V_{aqueux}=5ml$, $pH_{initial}=4,5$; $[U(VI)]_0=0.3mM$.

Les coefficients de corrélation des droites obtenues pour Lagergren pour la concentration de 3 mM d'U (VI) et les K_{ads} calculés sont représentés dans le tableau 7 :

Tableau 7 : Les coefficients de corrélation et les K_{ads} calculés.

C_o (mol/l)	0,003
K_{ads} (mn ⁻¹)	0,0254
R	0,9960

La droite de $\log(q_e - q)$ en fonction du temps (t) de la figure 15 montre une linéarité d'où l'applicabilité de l'équation (17) pour la résine Lewatit TP 260.

VII.2.1.5. Isotherme d'adsorption

VII.2.1.5.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir n'est pas un modèle linéaire, il suggère qu'il y a une monocouche de métal adsorbé sur une surface homogène de l'adsorbant, que tous les sites d'adsorption ont une même énergie et qu'il n'y a pas d'interactions entre les substances adsorbées. Son équation s'écrit:

$$q_e = Q_m * K_L * C_e / (1 + K_L * C_e) \quad (18)$$

Les constantes de Langmuir Q_m et K_L peuvent être déterminées de la forme linéarisée (19) de l'équation (6). La figure 15 représente le rapport C_e/q_e en fonction de C_e qui donne une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(Q_m * K_L)$ [64].

$$C_e/q_e = C_e/Q_m + 1/K_L Q_m \quad (19)$$

Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéarisée de l'équation (19) est de 0,99961. Les valeurs de Q_m et K_L déterminées par la régression de l'équation (19) sont respectivement $23,574 \text{ mg g}^{-1}$ et $0,0309 \text{ l. mole}^{-1}$

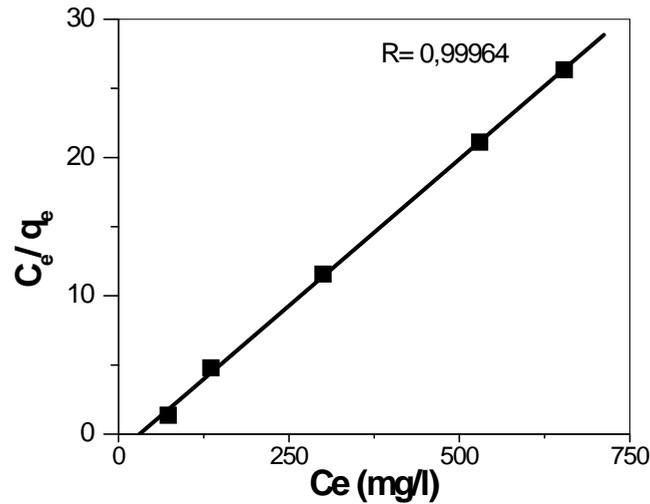


Figure 18: Droite de l'expression linéarisée de l'équation de Langmuir,

$$m_{résine}=0,06\text{g}, V_{aqueux}=5\text{ml}, pH_{initial}=4,5.$$

R_L est déterminé par la relation (20), c'est le facteur de séparation ou le paramètre d'équilibre, qui indique que l'adsorption est favorable de l'uranium (VI) vers la résine [1].

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (20)$$

Tableau 8: Paramètre d'équilibre, R_L .

C (mol/l)	R_L
2×10^{-3}	0,9415
3×10^{-3}	0,9147
4×10^{-3}	0,8894

VII.2.1.5.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est aussi un modèle non linéaire qui suggère que la surface de la résine est hétérogène, que tous les sites n'ont pas la même énergie et considère qu'il y a des interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle de Freundlich dit que les sites actifs avec une grande affinité sont les premiers occupés. L'expression de l'équation de Freundlich est donnée par l'équation (21) et sa forme linéarisée par (22) :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (21)$$

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (22)$$

K_F indique la capacité d'adsorption et n est une constante relative à l'intensité d'adsorption. K_F et n peuvent être déterminés de la droite $\log (q_e)$ en fonction de $\log (C_e)$ (figure 19) [1].

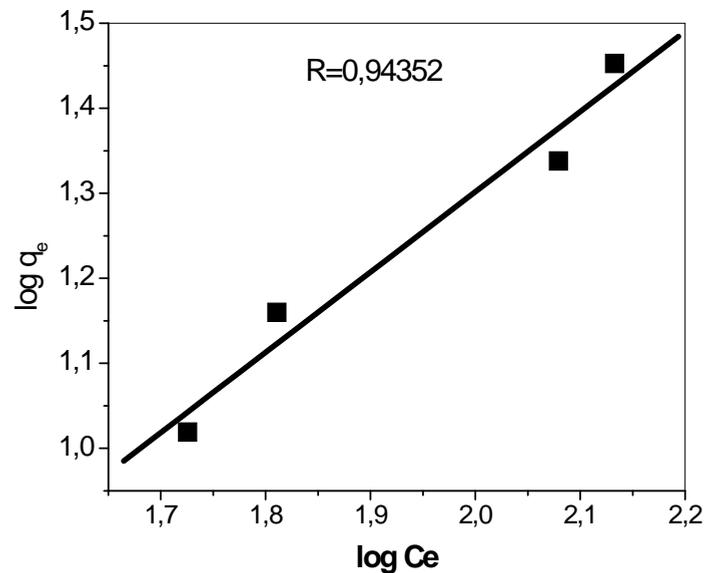


Figure 19: Graphe de l'expression linéarisée de l'équation de Freundlich

$$m_{\text{résine}} = 0,06\text{g}, V_{\text{aqueux}} = 5\text{ml}, \text{pH}_{\text{initial}} = 4,5.$$

La figure 19 représente $\text{Log}(q_e)$ en fonction de $\text{Log}(C_e)$. Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéarisée de l'équation (22) est de 0,94352. Les valeurs de $1/n$ et K_f déterminées par la régression de l'équation (22) sont respectivement 0,943 et 0,259 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Les droites de Langmuir et Freundlich (Figures 18 et 19) nous permettent de déduire les résultats donnés dans le tableau suivant:

Tableau 9 : Paramètres de Langmuir et Freundlich calculés.

Isotherme de Freundlich		Isotherme de Langmuir	
Constantes	Valeurs	Constantes	Valeurs
$1/n$	0,943	K_L (mg/g)	23,574
K_F (mg/g)	0,259	Q_m (l/mol)	0,031
R	0,9435	R	0,9996

En comparant les deux valeurs de coefficients de corrélation des isothermes de Langmuir ($R=0,9996$) et Freundlich ($R=0,9435$), on peut dire que l'équation de Langmuir est plus adéquat pour la description des données expérimentales d'adsorption dans nos conditions.

VII.2.1.6. Effet de volume

L'étude de l'effet du volume aqueux sur l'extraction de l'Uranium (VI) a été réalisée en variant le volume aqueux entre 5 et 100 ml. Les résultats montrent (figure 20) que l'effet d'immersion de la résine est négligeable.

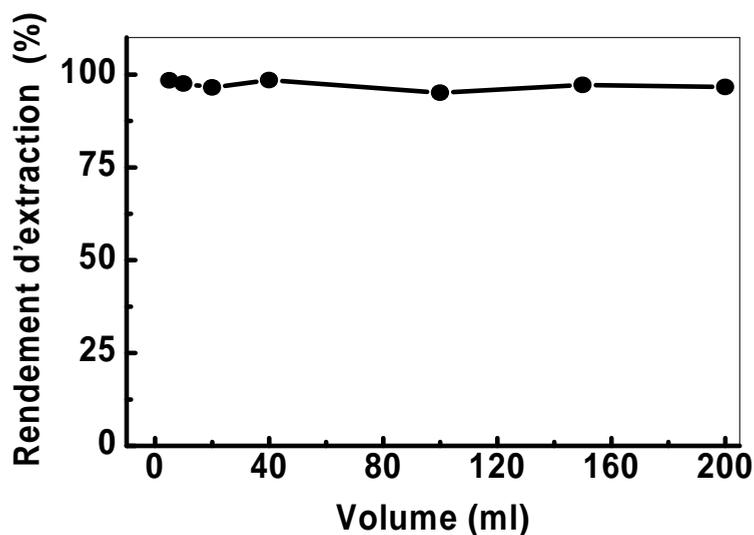


Figure 20: Effet du volume réactionnel sur l'extraction d'U (VI)

$m_{résine}=0,06g$, $[U(VI)]=2\text{ mM}$, $pH_{initial}=4,1$; temps=120 mn

VII.2.1.7. Effet de sel

Les effluents liquides de l'uranium sont toujours accompagnés par la présence des sels de type NaCl, KNO₃, Na₂SO₄ et CH₃COONa.

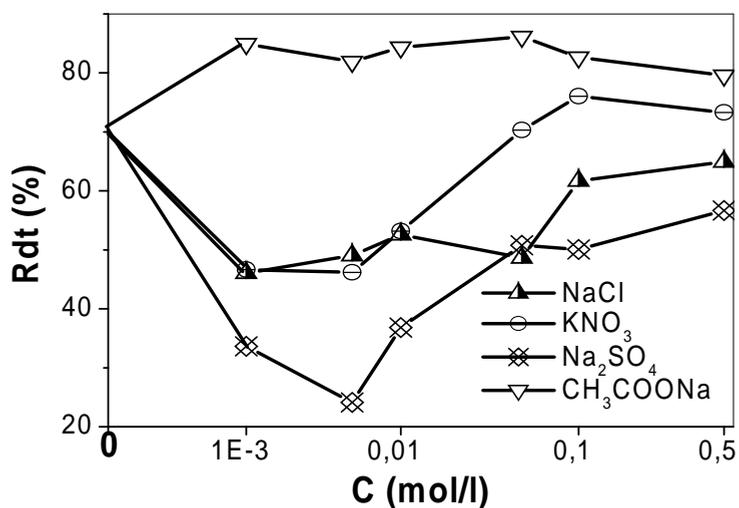


Figure 21 : Les rendements d'extraction en fonction de la concentration du sel;

$m_{résine}=0,06g$, $V_{aqueux}=5ml$, $pH_{initial}=4,5$, $[U(VI)]=2\times 10^{-3}M$.

L'étude de l'influence de ces quatre sels sur l'extraction de l'U (VI) est d'une importance majeure; leur influence sur l'extraction de l'uranium a été étudiée en variant les concentrations de 0,001 à 0,5 M (Figure 21).

Les résultats obtenus montrent une augmentation du rendement d'extraction en présence de CH_3COONa ; cela est dû à la stabilité du complexe formé entre $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})^+$ et la fonction aminomethylphosphonique de la résine, cette augmentation est pratiquement constante entre 0,001-0,1M. Cependant pour KNO_3 , NaCl et Na_2SO_4 nous remarquons dans un premier temps une diminution du rendement d'extraction qui est dû à l'effet d'écran de K^+ et Na^+ ce qui affecte la diffusion interne qui devient plus lente ; à partir d'une concentration de 0,01M, le rendement d'extraction augmente à nouveau et cela peut être expliqué par l'effet de la force ionique qui est important à partir de cette concentration pour ces trois sels.

VII.2.1.8. Effet de la température

L'effet de température sur l'extraction d'U (VI) a été étudié à des températures entre 328 et 298K. Différents paramètres thermodynamiques ont été calculés en utilisant les équations de Van't Hoff dans la forme suivante:

$$\log K_c = - \frac{H}{2,303RT} + \frac{S}{2,303R} \quad (23)$$

et

$$G = -RT \ln K_c \quad (24)$$

Les valeurs de K_c ont été calculées par la relation :

$$K_c = C_s / C_e \quad (25)$$

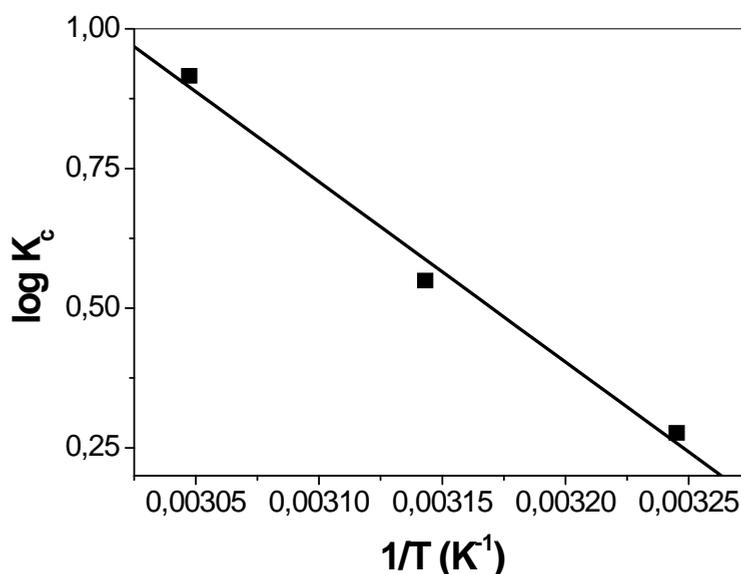


Figure 22: Effet de la température sur la constante d'équilibre

$m_{résine}=0,06g$, $V_{aqueux}=5ml$, $pH_{initial}=4,1$; $[U(VI)]=2 mM$. ; $temps=120 mn$

Le graphe représentant $\log K_c$ en fonction de $1/T$ (Figure 22) donne une droite, sa pente nous a permis le calcul de H , et l'ordonnée à l'origine le calcul de S . L'énergie libre d'adsorption (G_{ads}) qui est relative aux micropores de la résine a été calculée suivant la relation 24 [5]:

$$G_{ads} = -RT \ln (K_F \cdot w) \quad (26)$$

Le tableau 10 montre une valeur négative de l'énergie libre ce qui indique que le phénomène d'extraction est spontané, cependant la valeur positive de H montre que le processus est endothermique. La valeur négative de G_{ads} indique la grande affinité du complexe adsorbé de pénétrer les pores de la résine.

L'augmentation de l'entropie favorise la stabilité du complexe U (VI)-résine par des interactions covalentes type chimisorption. La principale source de ce gain d'entropie peut être due à la rupture de la zone hydratée formée autour de l'atome d'uranium, ce qui permet une interaction directe entre l'U (VI) et la résine ce qui induit un effet positif de l'entropie [5].

Tableau 10: Valeurs thermodynamiques.

Paramètres	valeurs
Thermodynamiques	
H (KJ/mole)	61,744
S (J/mole K)	215,315
G (KJ/mole)	-2,856
G _{ads} (KJ/mole)	-1,338

VII.2.1.9. Etude diffusionnelle

L'adsorption dans les résines échangeuses d'ions peut être considérée comme une réaction en phase solide- liquide qui inclut plusieurs étapes [6]:

- i. La diffusion des ions de la solution à la surface de la résine;
- ii. La diffusion des ions à l'intérieur des pores de la résine; et
- iii. La réaction chimique entre les ions et les groupes fonctionnels de la résine.

L'adsorption du métal est donnée par la plus lente de ces étapes. Dans le but de déterminer l'étape déterminante dans le processus d'extraction de l'Uranium (VI) par la résine modifiée et en se basant sur les résultats obtenus dans l'étude cinétique (VI-4-1), trois formules ont été utilisées 27, 28 et 29 [7,8].

Si la diffusion dans le film liquide contrôle la vitesse d'adsorption, la relation 27 est vérifiée :

$$-\ln(1-F) = k t \quad (27)$$

Cependant si la diffusion des ions dans la résine contrôle le processus, la relation 28 est appliquée :

$$-\ln(1-F^2) = k t \quad (28)$$

Et dans le cas où la réaction chimique avec les groupes fonctionnels de la résine contrôle le processus, la relation 29 est utilisée :

$$3-3(1-F)^{2/3}-2F = k t \quad (29)$$

Avec F qui est la quantité adsorbée (C) à l'instant t sur la quantité à l'équilibre (C_e) ($F=C/C_e$) [6].

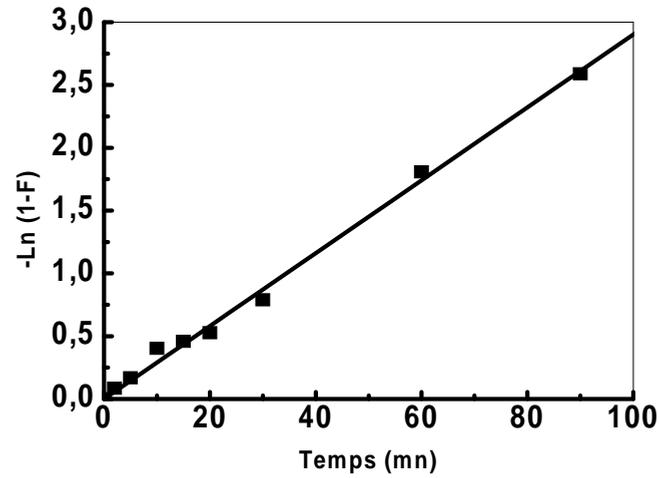


Figure 23: $-\ln(1-F)$ en fonction du temps;

$m_{résine}=0,06g$, $C=3\times 10^{-3} M$, $V_{aqueux}=5ml$, $pH_{initial}=4,1$.

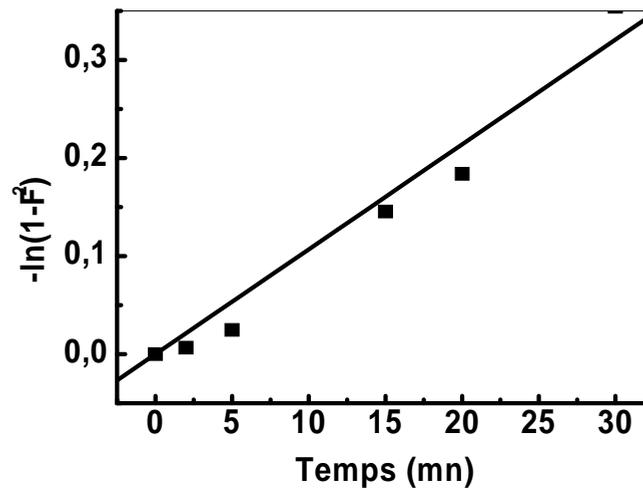


Figure 24 : $-\ln(1-F^2)$ en fonction du temps

$m_{résine}=0,06g$, $C=3\times 10^{-3} M$, $V_{aqueux}=5ml$, $pH_{initial}=4,1$.

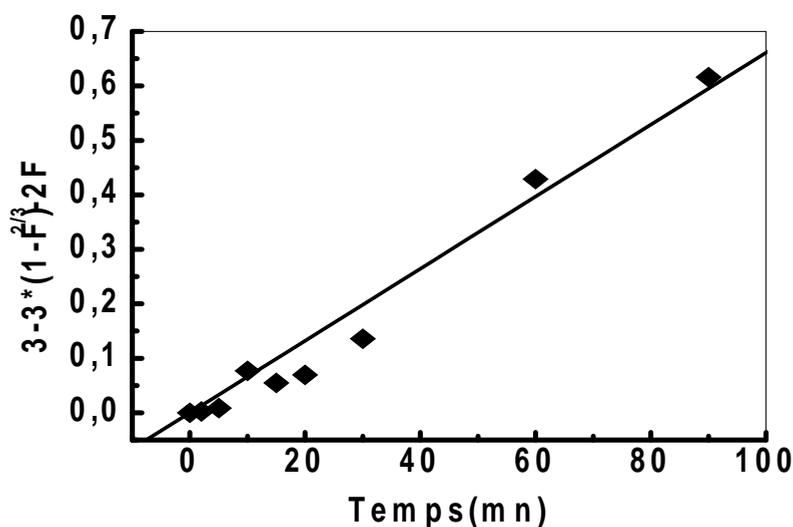


Figure 25: « $3-3(1-F)^{2/3}-2F$ » en fonction du temps; $m_{résine}=0,06g$, $C=3\times 10^{-3} M$,
 $V_{aqueux}=5ml$, $pH_{initial}=4,1$.

Les droites des figures 23, 24 et 25 nous permettent de déduire les résultats inscrits dans le tableau suivant :

Tableau 11 : Coefficients des droites.

$[U(VI)]_0$	$-\ln(1-F)=Kt$	$-\ln(1-F^2)=Kt$	$3-3(1-F)^{2/3}-2F=Kt$
$3\times 10^{-3} M$	$K=0,0290 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,0107 \text{ mn}^{-1}$	$K=0,0066 \text{ mn}^{-1}$
	$R=0,998$	$R=0,988$	$R=0,989$

Du tableau 11, on voit que le processus qui dicte la vitesse d'extraction d'U (VI) est la diffusion externe des ions, l'équation (30) [6] d'où le calcul de la valeur du coefficient de diffusion (D_r).

$$K=D_r \frac{2}{r_0^2} \quad (30)$$

K étant la constante de vitesse, et r le rayon des particules de la résine (0,05cm).

Le tableau 12 présente les valeurs des paramètres cinétiques déduits au cours de cette étude.

Tableau 12: Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'Uranium (VI) sur la résine de Lewatit TP 260.

Paramètres	C= 3×10^{-3} M
K, mn ⁻¹	0,029
D _r , cm ² /mn	1.47

VII.2.Extraction sur membrane liquide supportée

VII.2.1.Calcul de la distribution initiale des espèces aqueuses d'uranyle

Dans le but de connaître sous quelle forme se trouve l'Uranium (VI) en milieu aqueux à pH 2,00, nous avons entrepris à l'aide du Data MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) la détermination des pourcentages des espèces présentes dans nos solutions initiales utilisées dans l'extraction par MLS, comme représenté dans la figure 26. Elle reporte la distribution calculée des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH. Les principales informations données par ces diagrammes sont les suivantes :

- i) Au pH de travail c.à.d 2,00, nous avons en solution une seule espèce UO_2^{2+} en absence de KNO_3 et deux espèces UO_2^{2+} et le $(\text{UO}_2\text{NO}_3)^+$ en présence de KNO_3 . La concentration de $(\text{UO}_2\text{NO}_3)^+$ augmente avec l'accroissement de la concentration de KNO_3 .
- ii) Quelle que soit la concentration de nitrate de potassium, la distribution de l'ion uranyle est la même pour un pH supérieur à 4.

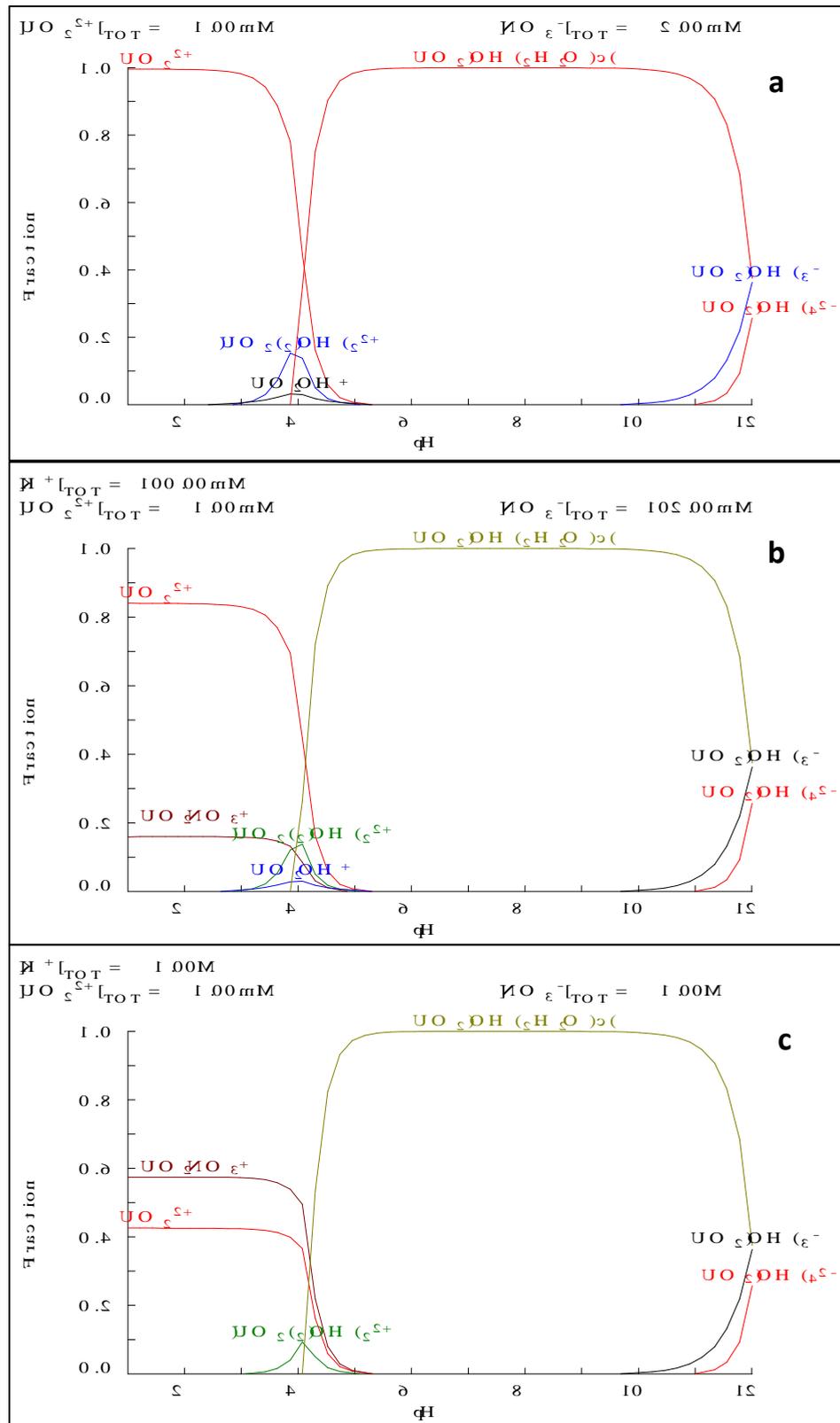
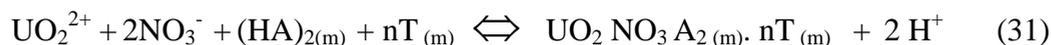


Figure 26 : Distribution des espèces aqueuses de l'ion uranyle en fonction du pH, pour une concentration totale en U (VI) égale à $10^{-3} M$, avec diverses concentrations de KNO_3 a) $[KNO_3] = 0 M$; b) $[KNO_3] = 0,1M$; c) $[KNO_3] = 1M$

VII.2.2. Tests préliminaires.

L'extraction de l'uranium (VI) par le mélange D2EHPA (HA) /TOPO (T) peut suivre l'équilibre donné ci-dessous, entre la phase aqueuse et la phase membranaire.



Afin de mieux choisir le domaine adéquat de concentration de KNO_3 pour étudier l'influence de la force ionique sur les trois systèmes de MLS, nous avons réalisé des cinétiques d'extraction de l'ion uranyle sur une MLSDC1 en variant la concentration de KNO_3 entre 0 et 1M sous agitation moyenne (360 tpm). Au vu de la figure 27, on remarque que l'augmentation de la concentration de KNO_3 est favorable à l'amélioration de l'efficacité d'extraction. On remarque aussi qu'il y a un phénomène de désextraction pour 0 et 0,01 M de KNO_3 après 90 mn et 120 mn respectivement. La cinétique la plus rapide est observée pour une concentration en KNO_3 égale à 1M. Ainsi nous avons choisi le domaine 0,1 – 1 M (KNO_3) pour notre étude paramétrique sur les trois systèmes de membrane liquide supportée.

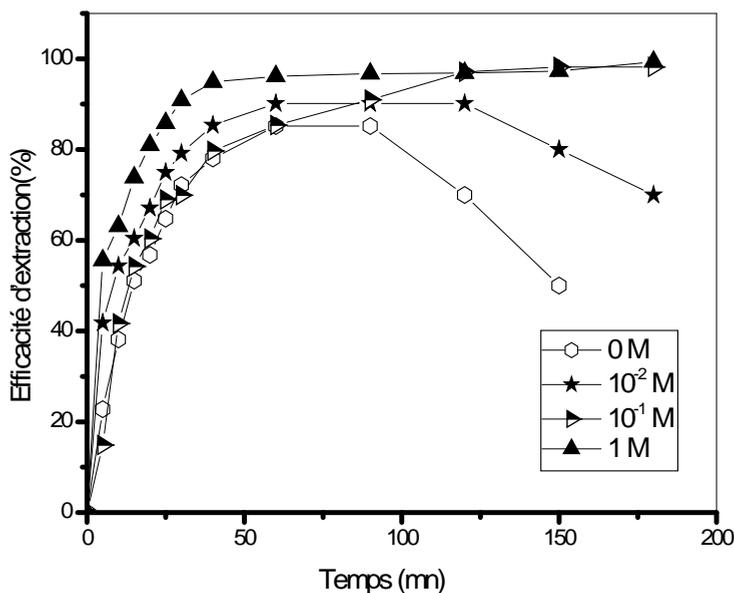


Figure27: Influence de la concentration en KNO_3 sur l'évolution du rendement d'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps.

VII.2.3.Processus de transfert

Les étapes de complexation et de décomplexation (réactions chimiques) sont considérées comme rapides, alors que les étapes de diffusion du complexe et du soluté à travers les couches limites de la membrane sont considérées comme lentes (transport à diffusion limitante) [13]. Trois modèles sont représentés ci-dessous pour les trois systèmes (figures 28). Dans notre étude les modèles par contrôle diffusionnel et contrôle par couche limite sont les seules prises en compte, du fait qu'elles sont lentes par rapport au contrôle par la vitesse de réaction qui est rapide [13]. Un paramètre important qui caractérise le transport des ions à travers une MLS est la perméabilité (P) qui s'exprime selon l'équation suivante :

$$\ln ([M] / ([M]_0)) = - (Q/V) P t \quad (32)$$

$$D'où : P = - (V/Qt) \ln ([M] / ([M]_0)) \quad (33)$$

[M] et [M]₀ sont respectivement les concentrations de l'ion métallique dans la phase d'alimentation à un temps t et t = 0.

Q= A ϵ où A est la surface effective de la membrane et ϵ sa porosité.

V est le volume de la phase aqueuse (ml).

Dans notre étude ces paramètres ont pour valeur :

$$A= 6,28 \text{ cm}^2, \quad \epsilon = 0,75, \quad V = 50 \text{ ml}$$

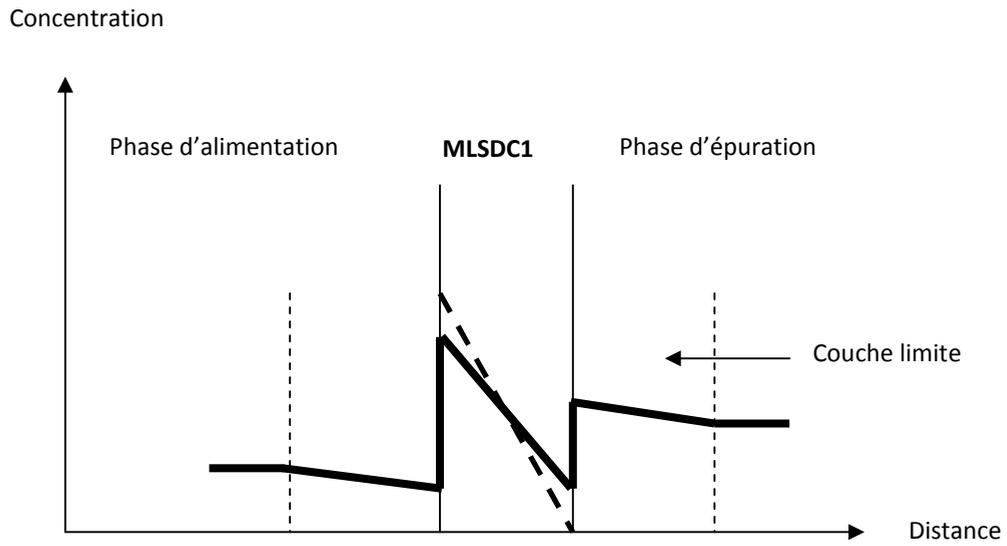


Figure 28.1 : Contrôle par couche limite

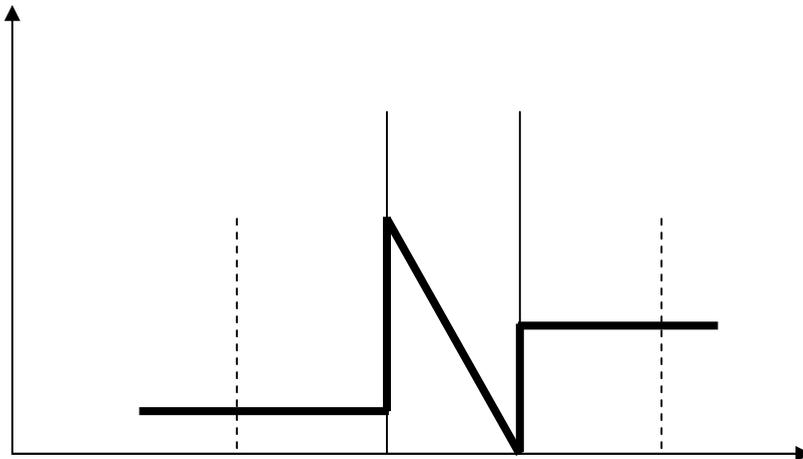


Figure 28.2 : Contrôle par diffusion

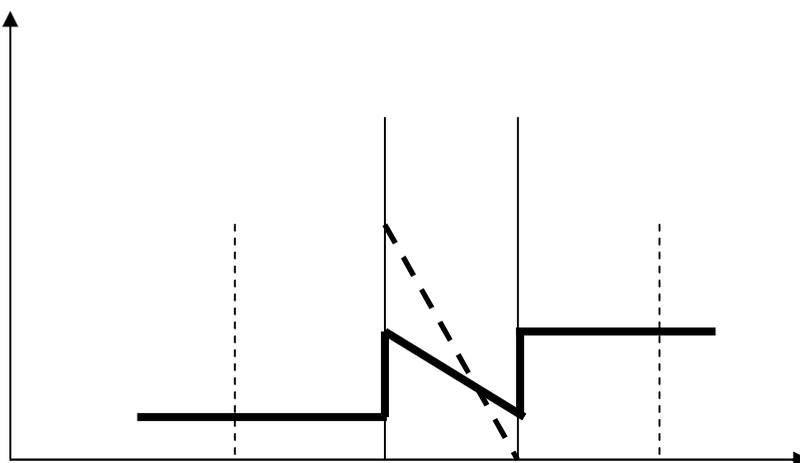
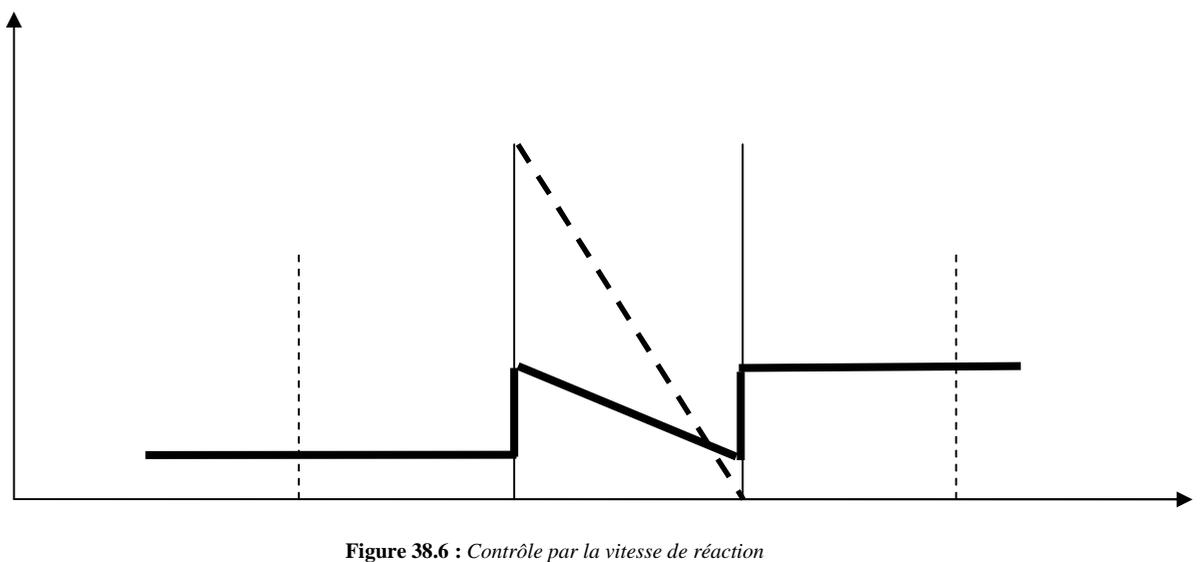
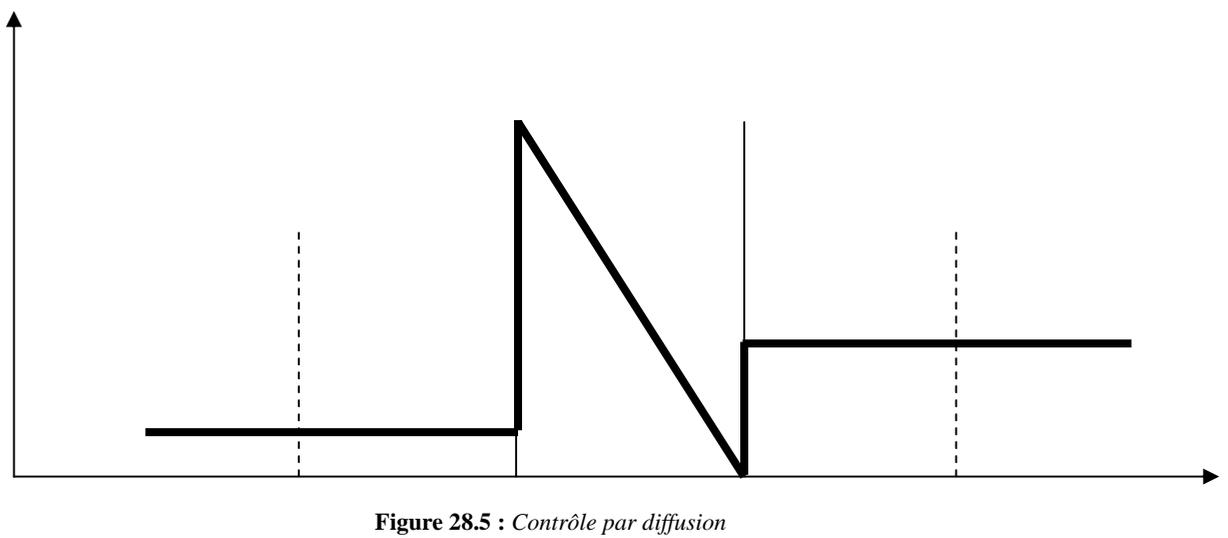
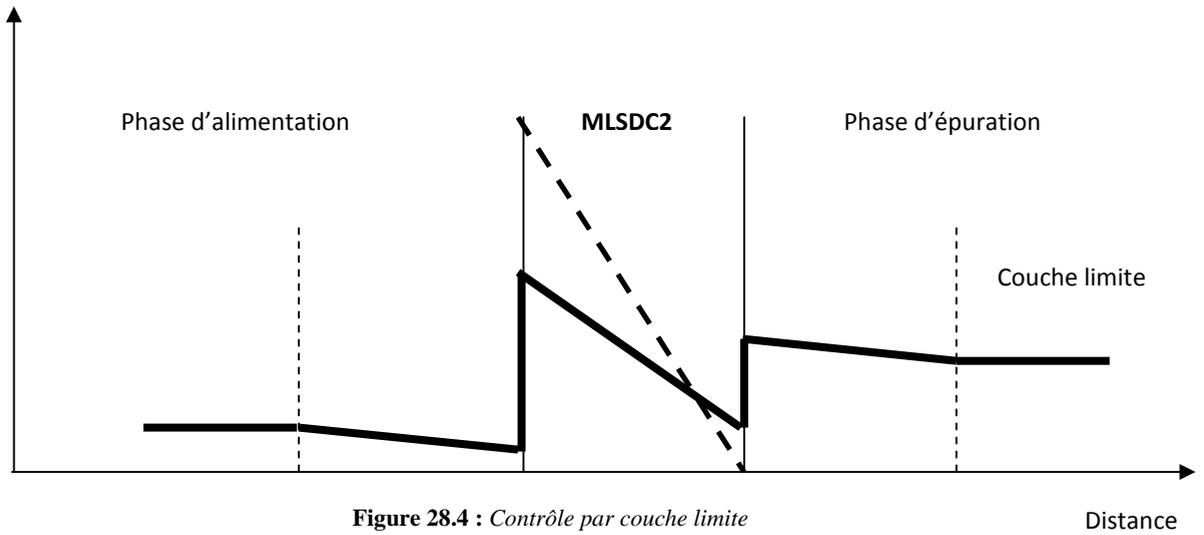


Figure 28.3 : Contrôle par la vitesse de réaction



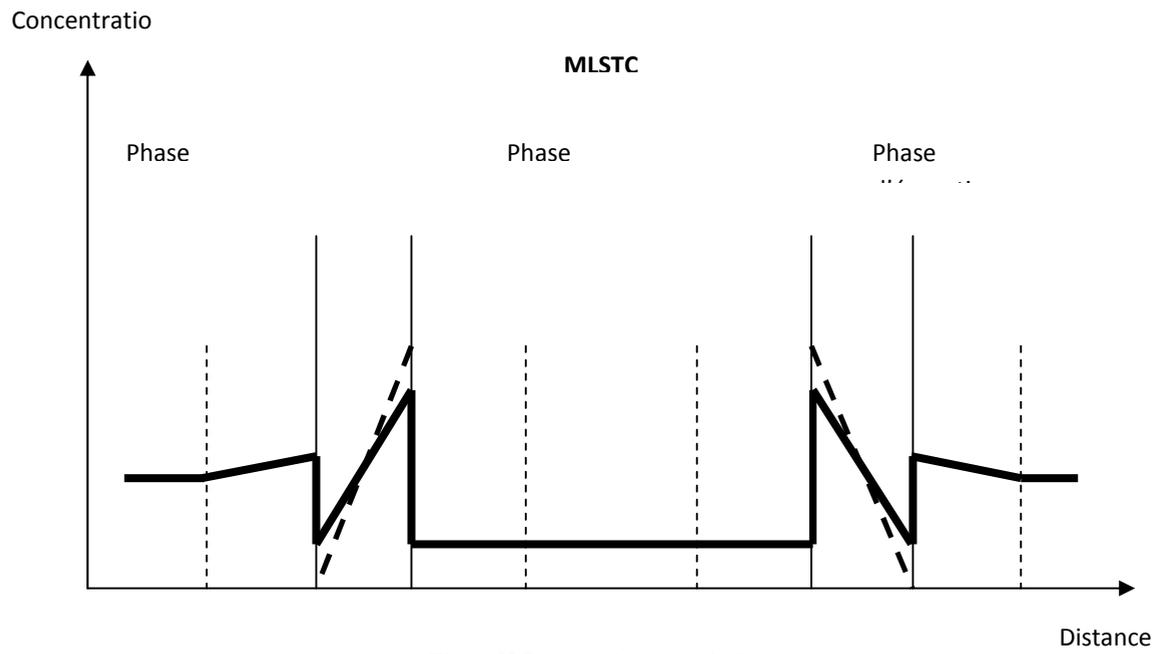


Figure 28.7 : Contrôle par couche limite

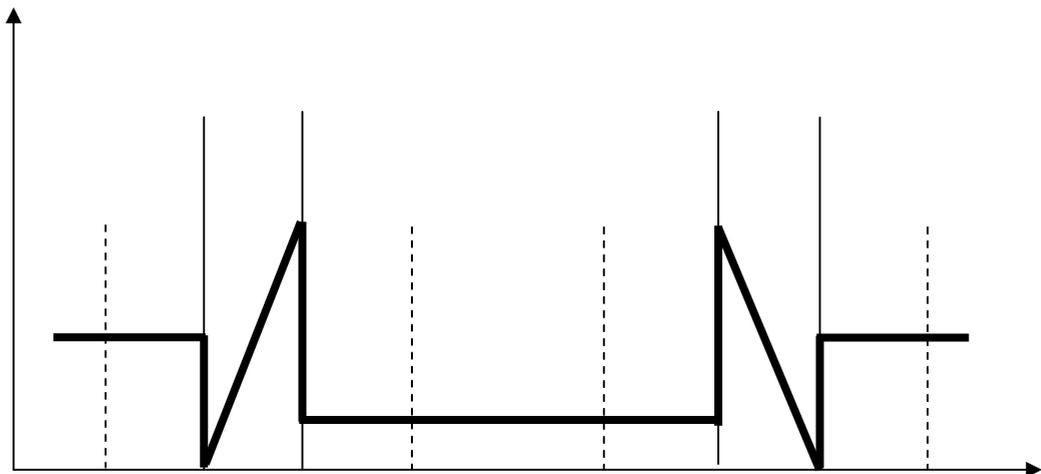


Figure 28.8 : Contrôle par diffusion

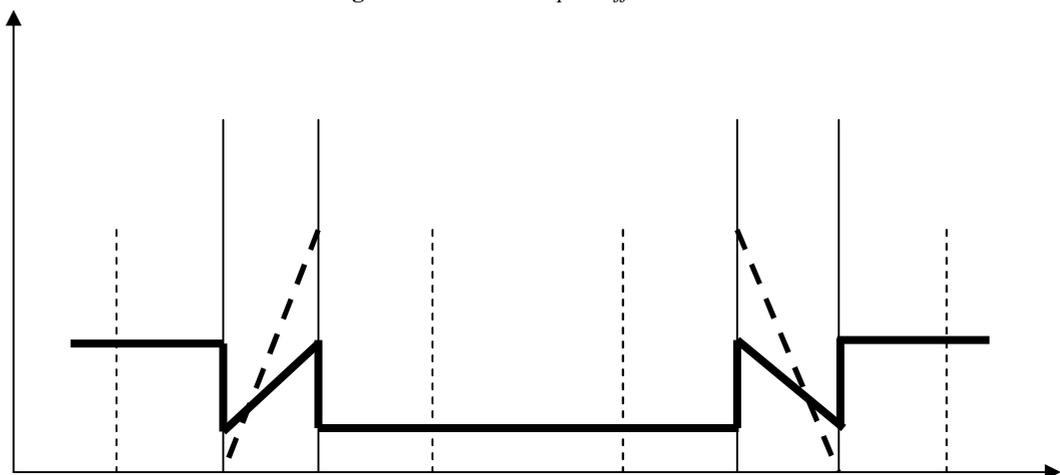


Figure 28.9 : Contrôle par la vitesse de réaction

VII.2.4. Extraction à un cycle de l'Uranium (VI) par MLSDC1

VII.2.4.1. Etude cinétique avec KNO_3 1M pour deux vitesses d'agitations 180 et 900 tpm

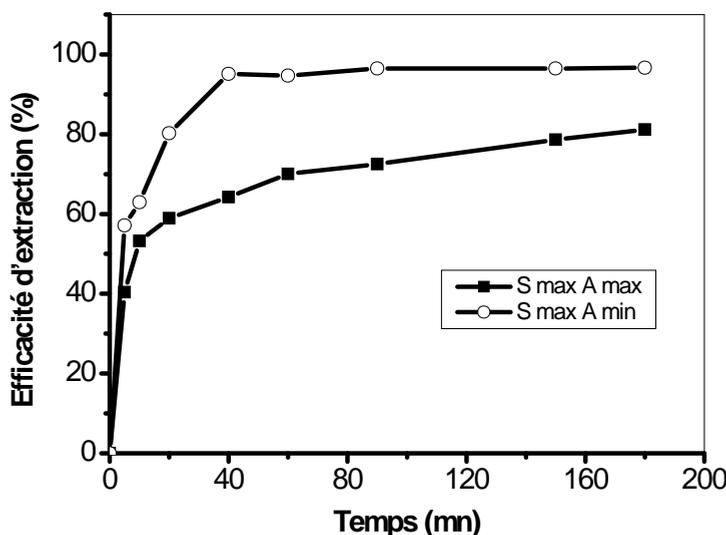


Figure 29 : Efficacité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps sur une MLSDC1 Avec KNO_3 1M, pour deux agitations de 180 tpm et 900 tpm.

La figure 29 représente l'évolution de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps pour une MLSDC1, à la concentration de KNO_3 1M et pour deux agitations de 180 et 900 tpm.

Pour une agitation de 180 tpm, on remarque que l'équilibre d'extraction est atteint au bout de 40 minutes avec une efficacité d'extraction de 96,47 %, ce qui permet de conclure que la cinétique est rapide. Par contre avec une agitation de 900 tpm l'équilibre n'est pas totalement atteint même au bout de 180 mn, avec une efficacité d'extraction de 81,15%.

Au vu de la figure 29 à $pH = 2,00$, on remarque que pour $[KNO_3] = 1$ M, deux espèces sont présentes : l'espèce libre UO_2^{2+} qui n'est pas majoritaire et l'espèce $UO_2NO_3^+$ qui le devient. Au vu de la taille de ces deux cations, $UO_2NO_3^+$ présent dans la couche limite diffuse moins vite que l'espèce UO_2^{2+} . Ainsi, l'espèce $UO_2NO_3^+$ s'accumule d'avantage dans la couche limite au détriment de UO_2^{2+} . Au-delà d'une certaine vitesse d'agitation, la couche limite est détruite [15] ; ce qui montre qu'au-delà d'une certaine vitesse d'agitation l'extraction de l'uranium à $pH = 2,00$ et $KNO_3 = 1M$ devient moins performante.

L'étude de la perméabilité montre au vu de la figure 30 que son évolution en fonction du temps sur une MLSDC1, à la concentration 1M de KNO_3 et pour deux vitesses d'agitation de 180 et 900 tpm, est décroissante.

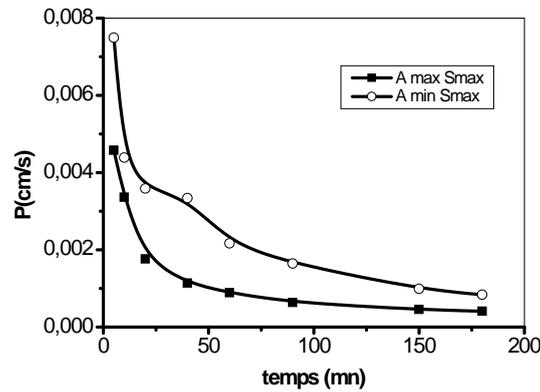


Figure 30: Perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps pour une MLSDC1 avec KNO_3 1M, pour deux agitations de 180 et 900 tpm

L'extraction a lieu en discontinu à partir d'une perméabilité initiale maximale de $7,492 \cdot 10^{-3}$ cm/s pour une agitation de 180 tpm et de $4,578 \cdot 10^{-3}$ cm/s pour une agitation de 900 tpm. Cela montre qu'à vitesse plus faible, la perméabilité est meilleure. Au bout de 180 minutes, elle atteint une valeur de $0,835 \cdot 10^{-3}$ cm/s (180 tpm) et $0,410 \cdot 10^{-3}$ cm/s (900 tpm) ; soit environ le double (180 : 900 tpm). On observe à la vitesse de 180 tpm, que dans l'intervalle de temps compris entre 25 et 50 minutes, un ralentissement dans la diminution de la perméabilité est atteint à $t = 40$ mn. Ce temps coïncide avec le temps d'équilibre qui est de 40 minutes. Au-delà de 180 minutes les perméabilités se rejoignent.

VII.2.4.2. Etude cinétique avec KNO_3 0,1M, pour deux vitesses d'agitations 180 et 900 tpm

La figure 31 montre l'évolution de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps pour une MLSDC1, à la concentration de KNO_3 de 0,1M et pour deux agitations de 180 et 900 tpm.

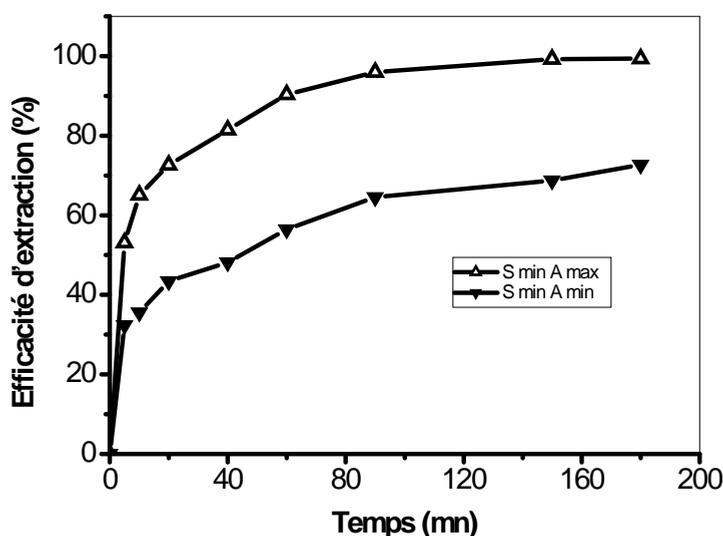


Figure 31 : Efficacité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par MLSDC1 avec KNO_3 0,1M, pour deux agitations de 180 tpm et 900 tpm

Pour une agitation de 900 tpm, on voit que l'équilibre d'extraction est atteint au bout de 150 minutes avec une efficacité d'extraction de 99,27 %, ce qui permet de conclure que la cinétique est relativement rapide. Par contre avec une agitation de 180 tpm l'équilibre n'est pas totalement atteint même au bout de 180 mn, avec une efficacité d'extraction de 72,71%.

A partir de la figure 26, à pH 2.00, on remarque qu'à une concentration de 0,1 M de KNO_3 , deux espèces sont présentes : l'espèce libre UO_2^{2+} qui est majoritaire et l'espèce $UO_2NO_3^+$.

Une augmentation de la vitesse d'agitation favorisera la diffusion de l'espèce majoritaire UO_2^{2+} ; ce qui montre que la diminution de la vitesse d'agitation est défavorable à l'extraction de l'uranium à pH= 2.0 et $[KNO_3] = 0,1$ M.

Concernant la perméabilité, la figure 32 montre son évolution en fonction du temps sur une MLSDC1, à la concentration 0,1M de KNO_3 et avec une vitesse d'agitation de 180 et 900 tpm respectivement.

On remarque que la vitesse d'extraction a lieu à partir d'une perméabilité initiale maximale de $3,458 \cdot 10^{-3}$ cm/s pour une agitation de 180 tpm et de $6,7010 \cdot 10^{-3}$ cm/s pour une agitation de 900 tpm. Cela montre qu'une grande vitesse d'agitation donne une meilleure perméabilité, et avec l'augmentation du temps la perméabilité diminue. Au bout de 180 minutes elle atteint un minimum de $3,190 \cdot 10^{-4}$ cm/s (A_{\min}) et $0,1252 \cdot 10^{-4}$ cm/s (A_{\max}). Au cours de l'extraction et au-delà de 40 minutes l'écart entre les perméabilités est pratiquement constant.

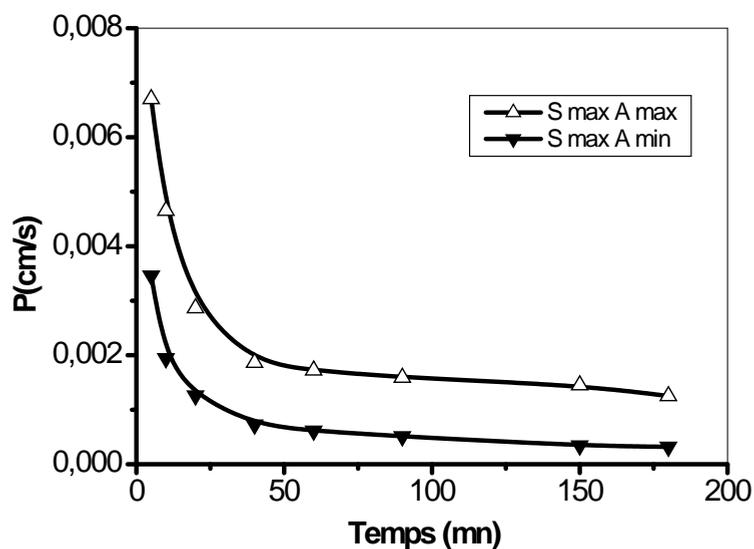


Figure 32: Perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par MLSDC1 avec une concentration de 0.1M de KNO_3 , pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm

VII.2.4.3. Récapitulatif des résultats

La figure 33 regroupe toutes les cinétiques d'extraction de l'ion uranyle réalisées sur la MLSDC1. A partir de ces courbes, on remarque qu'une agitation de 180 tpm et une concentration de KNO_3 égale à 1M donne le meilleur temps d'équilibre (90 minutes) avec un bon rendement d'extraction (96.47 %).

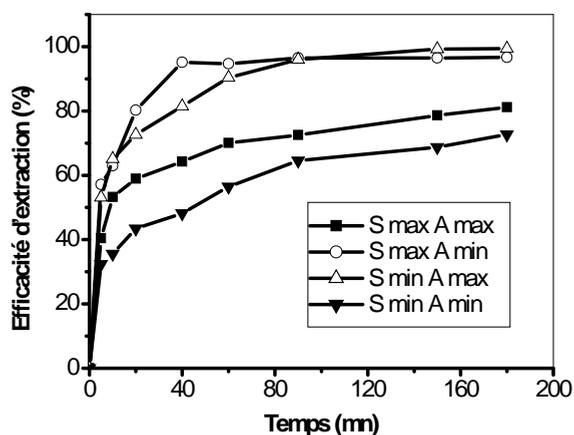


Figure 33 : Efficacité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par une MLSDC1 Pour deux concentrations 0,1M et 1M de KNO_3 , pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm

La figure 34 regroupe toutes les courbes représentant l'évolution de la perméabilité en fonction du temps sur une MLSDC1.

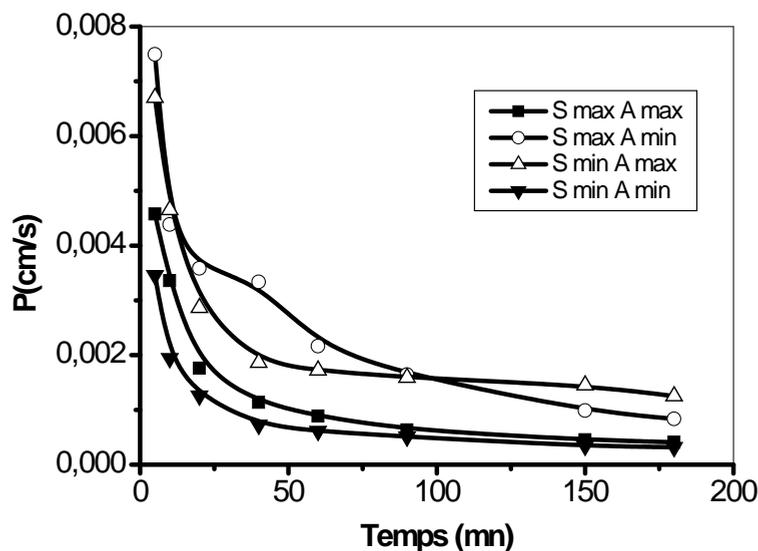


Figure 34: Perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par une MLSDC1 avec une concentration de 0,1M et 1M de KNO_3 , pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm

A partir de ces courbes, on remarque que la perméabilité est meilleure pour une agitation de 180 tpm avec une concentration de KNO_3 égale à 1M, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans l'étude cinétique.

VII.2.5. Extraction à un cycle de l'Uranium (VI) par MLSDC2

VII.2.5.1. Etude cinétique avec KNO_3 1M et pour deux vitesses d'agitations 900 et 180 tpm

La figure 35 montre l'évolution de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps pour une MLSDC2, à la concentration de KNO_3 de 1M et pour deux agitations de 180 et 900 tpm.

Pour une agitation de 180 tpm, on voit que l'équilibre d'extraction est atteint au bout de 40 minutes avec une efficacité d'extraction de 99,32 %, ce qui permet de conclure que la cinétique est très rapide. Par contre avec une agitation de 900 tpm l'équilibre n'est pas totalement atteint même au bout de 180 mn, avec une efficacité d'extraction de 96,59%.

L'effet de l'agitation pour $[KNO_3] = 1M$ sur une MLSDC2 est identique à celui obtenu sur une MLSDC1.

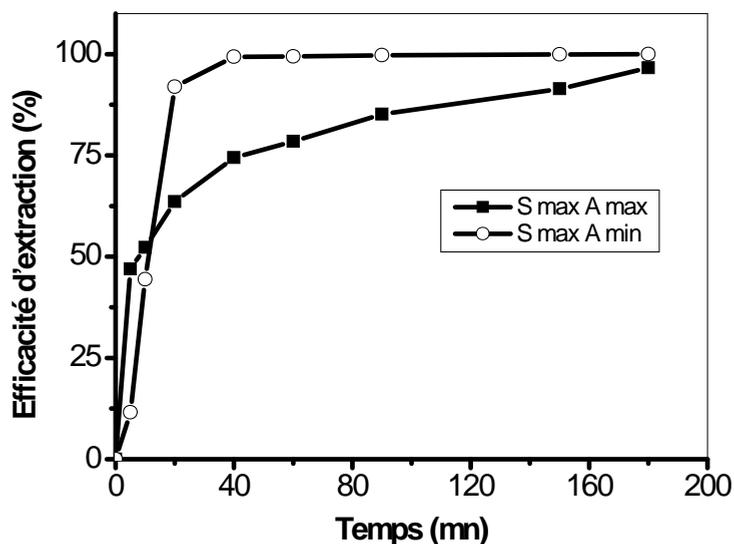


Figure 35: Efficacité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par une MLSDC2 avec une concentration de 1M de KNO_3 , pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm.

Les résultats obtenus sur la MLSDC2 sont meilleurs que ceux obtenus sur une MLSDC1, temps d'équilibre très rapide et un meilleur rendement d'extraction.

La figure 36 représente l'évolution de la perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps sur une MLSDC2, la concentration de KNO_3 est de 1M avec une vitesse d'agitation de 180 et 900 tpm respectivement.

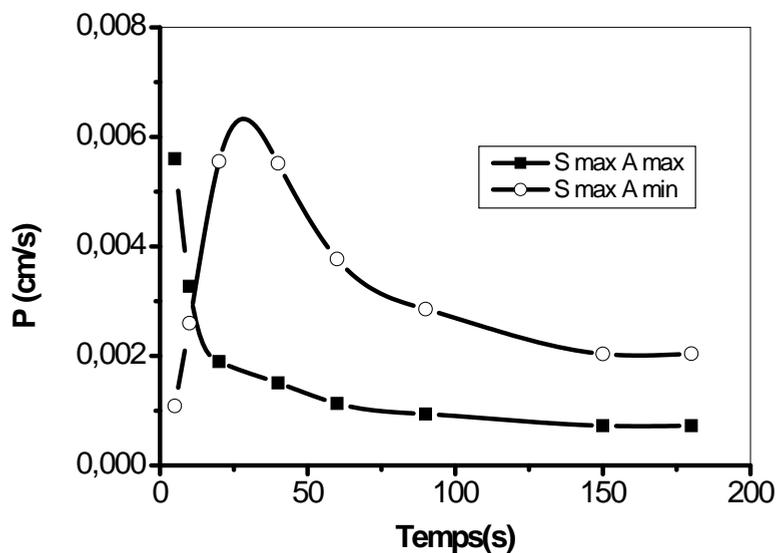


Figure 36: Perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par MLSDC2 pour une concentration 1M de KNO_3 , pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm

On remarque que la vitesse d'extraction a lieu à partir d'une perméabilité initiale de $1,085.10^{-3}$ cm/s pour une agitation de 180 tpm, qui atteint un maximum de $6,336.10^{-3}$ cm/s. Avec le temps, cette perméabilité diminue pour atteindre un minimum de $2,040.10^{-3}$ cm/s au bout de 180 minutes. Avec une agitation de 900 tpm, la perméabilité initiale est de $5,602.10^{-3}$ cm/s, qui diminue avec le temps sans passer par un maximum pour atteindre un minimum de $0,724.10^{-3}$ cm/s au bout de 180 minutes. On peut conclure que la meilleure perméabilité est obtenue à faible agitation.

VII.2.5.2. Etude cinétique avec une concentration 0,1M de KNO_3 , pour deux vitesses d'agitations 900 et 180 tpm

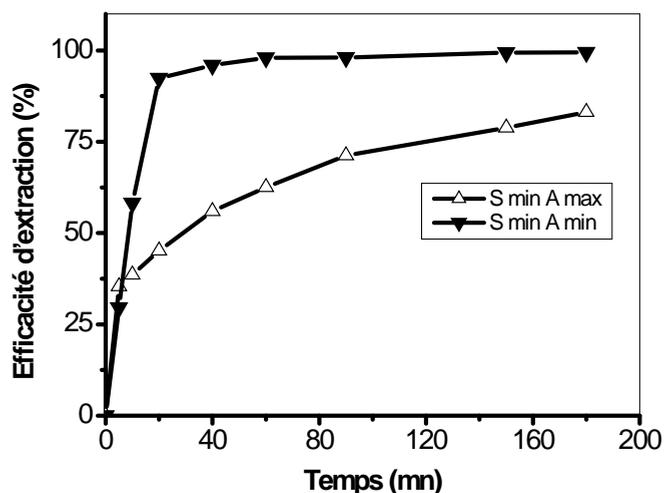


Figure 37 : Efficacité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par MLSDC2 avec une concentration de 0,1M de KNO_3 , pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm.

La figure 37 montre l'évolution de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps pour une MLSDC2, à la concentration de KNO_3 de 0,1M et pour deux agitations de 180 et 900 tpm.

Pour une agitation de 180 tpm, on voit que l'équilibre d'extraction est atteint au bout de 60 minutes avec une efficacité d'extraction de 97,98 %, ce qui permet de conclure que la cinétique est rapide. Par contre avec une agitation de 900 tpm l'équilibre n'est pas totalement atteint même au bout de 180 mn, avec une efficacité d'extraction de 83,09%. L'effet de l'agitation sur la MLSDC2 est inverse à celui obtenu sur la MLSDC1 avec $[KNO_3] = 0,1$ M ; cela peut être expliqué par le fait que l'espèce libre UO_2^{2+} qui est majoritaire s'accumule davantage dans la couche limite, dû au grand pouvoir d'extraction de la membrane doublée.

Au-delà d'une certaine vitesse d'agitation, la couche limite est détruite. L'augmentation de la vitesse d'agitation est défavorable à l'extraction de l'uranium à pH 2.00 et à $[KNO_3]=0,1$ M, même lorsque la membrane est doublée.

La figure 38 montre l'évolution de la perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps sur une MLSDC2, la concentration de KNO_3 est de 0,1M avec deux vitesses d'agitation de 180 et 900 tpm.

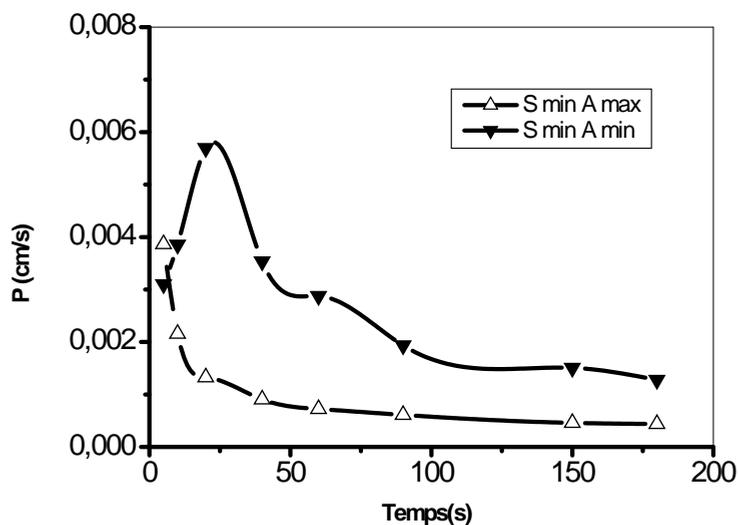


Figure 38 : Perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par une MLSDC2 avec une concentration de 1M de KNO_3 , pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm

On remarque que la vitesse d'extraction a lieu à partir d'une perméabilité initiale de $3,100 \cdot 10^{-3}$ cm/s pour une agitation de 180 tpm qui atteint un maximum de $5,694 \cdot 10^{-3}$ cm/s. Avec le temps, cette perméabilité diminue pour atteindre un minimum de $1,2780 \cdot 10^{-3}$ cm/s au bout de 180 minutes. L'agitation de 900 tpm donne une perméabilité initiale maximale de $3,867 \cdot 10^{-3}$ cm/s qui diminue avec le temps et sans passer par un optimum, pour atteindre un minimum de $0,436 \cdot 10^{-4}$ cm/s au bout de 180 minutes. Globalement la meilleure perméabilité est obtenue avec une faible agitation.

VII.2.5.3. Récapitulatif des résultats

La figure 39 regroupe les quatre cinétiques d'extraction de l'ion uranyle réalisées sur la MLSDC2.

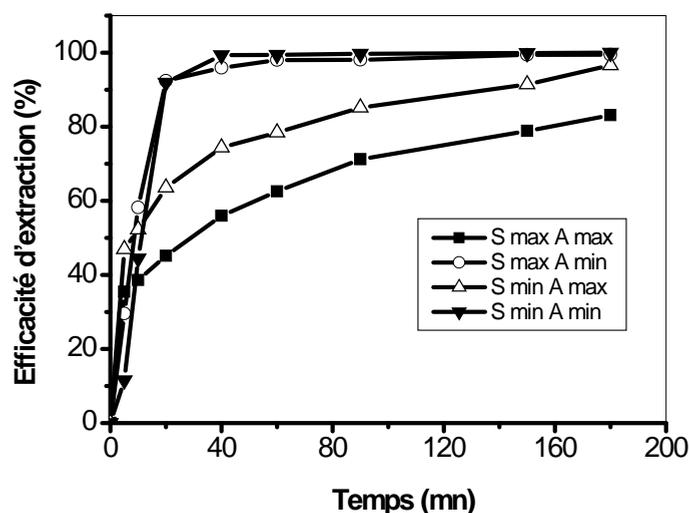


Figure 39 : Efficacité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par MLSDC2 avec une concentration de 0.1M et 1M de KNO_3 , pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm

A partir de ces courbes, on remarque que la faible agitation est favorable pour l'extraction et donne des cinétiques d'extraction pratiquement identiques pour les deux concentrations de KNO_3 , ce qui confirme qu'il y a une forte accumulation des espèces UO_2^{2+} et $UO_2NO_3^+$ sur la couche limite. La cinétique est très rapide (40 mn).

Par contre, pour une forte agitation, l'augmentation de la force ionique fait diminuer le rendement d'extraction.

La figure 40 regroupe toutes les courbes qui expriment l'évolution de la perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps sur une MLSDC2.

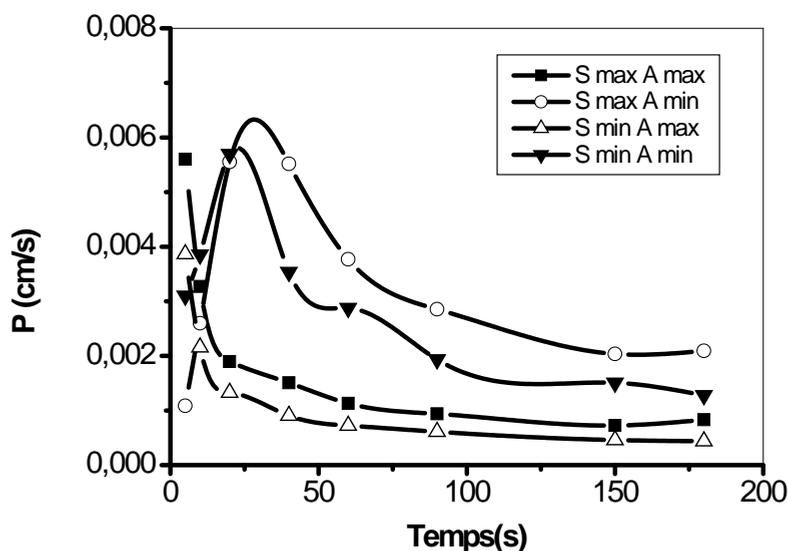


Figure 40: Perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par une MLSDC2 avec une concentration de 0,1M et 1M de KNO_3 , pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm

A partir de ces courbes, on remarque que la perméabilité est meilleure pour une agitation de 180 tpm avec une concentration de KNO_3 égale à 0,1M. A 180 tpm et quelque soit la concentration du sel, la perméabilité passe par un optimum.

VII.2.6. Extraction à un cycle de l'Uranium (VI) par MLSTC

VII.2.6.1. Etude cinétique avec une concentration 1M de KNO_3 , pour deux vitesses d'agitations 900 et 180 tpm

La figure 41 représente l'évolution de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps pour une MLSTC, à la concentration de KNO_3 de 1M et pour deux agitations de 180 et 900 tpm.

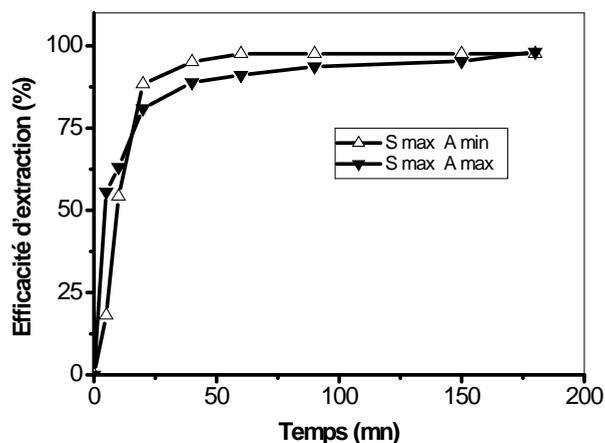


Figure 41 : Efficacité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par MLSTC avec une concentration de 1M de KNO_3 pour deux agitations de 180 et 900 tpm

Pour une agitation de 180 tpm, on voit que l'équilibre d'extraction est atteint au bout de 20 minutes avec une efficacité d'extraction de 97,03 %, ce qui permet de conclure que la cinétique est très rapide. Dans le même sens avec une agitation de 900 tpm l'équilibre est atteint au bout de 180 mn, avec une efficacité d'extraction de 98,14%, donc une cinétique moins rapide par rapport à la précédente.

L'importance de l'effet de l'agitation diminue sur une MLSTC pour $[KNO_3]=1M$, à cause de la grande surface de contact entre la phase membranaire et la solution d'alimentation qui caractérise la MLSTC.

La figure 42 montre l'évolution de la perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps sur une MLSTC, la concentration de KNO_3 est de 1M avec une vitesse d'agitation de 180 et 900 tpm respectivement.

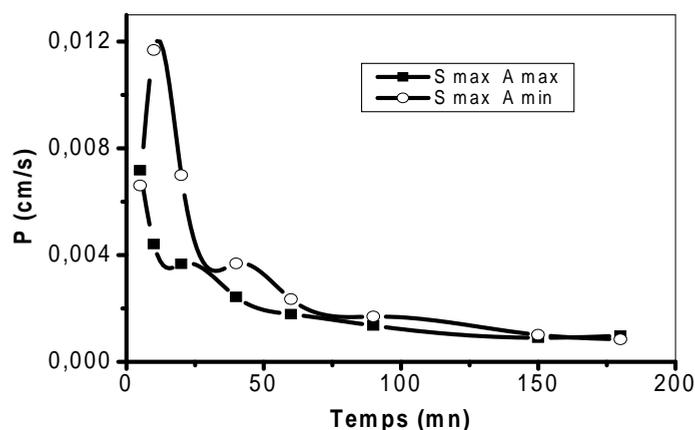


Figure 42: Perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par MLSTC avec une concentration de 1M de KNO_3 , pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm

On remarque que la vitesse d'extraction a lieu à partir d'une perméabilité initiale de $6,605 \cdot 10^{-3}$ cm/s et pour une agitation de 180 tpm, atteignant un maximum de 0,011cm/s, puis avec le temps cette perméabilité diminue pour atteindre un minimum de $8,409 \cdot 10^{-4}$ cm/s au bout de 180 minutes. L'agitation à 900 tpm donne une perméabilité initiale maximale de $7,176 \cdot 10^{-3}$ cm/s qui diminue avec le temps pour atteindre un minimum identique à celui d'une agitation 180 tpm au bout de 180 minutes. Globalement la meilleure perméabilité est obtenue à faible agitation.

VII.2.6.1. Etude cinétique avec une concentration 0,1M de KNO_3 , pour deux vitesses d'agitations 900 et 180 tpm

La figure 43 représente l'évolution de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps pour une MLSTC, à la concentration de KNO_3 de 0,1M et pour deux agitations de 180 et 900 tpm.

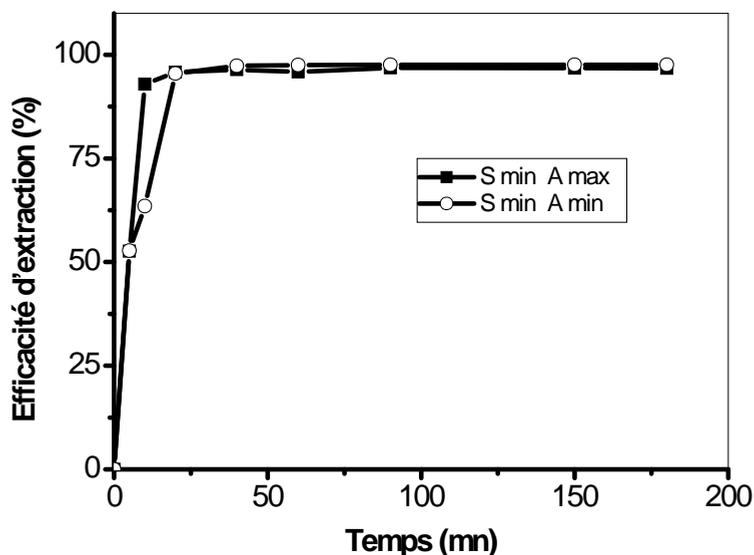


Figure 43 : Efficacité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par MLSTC avec une concentration de 0,1M de KNO_3 pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm

Pour une agitation de 180 tpm, on voit que l'équilibre d'extraction est atteint au bout de 20 minutes et avec une efficacité d'extraction de 97,56 %, ce qui permet de conclure que la cinétique est très rapide. De la même manière, avec une agitation de 900 tpm l'équilibre est rapidement atteint au bout de 50 mn, avec une efficacité d'extraction de 97,14%.

On remarque qu'il n'y a pas un effet d'agitation important pour $[KNO_3]=0,1M$ sur une MLSTC. Cela montre que la MLSTC est très performante.

La figure 44 représente l'évolution de la perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps sur une MLSTC, à la concentration de KNO_3 de 0,1M et une vitesse d'agitation de 180 et 900 tpm respectivement.

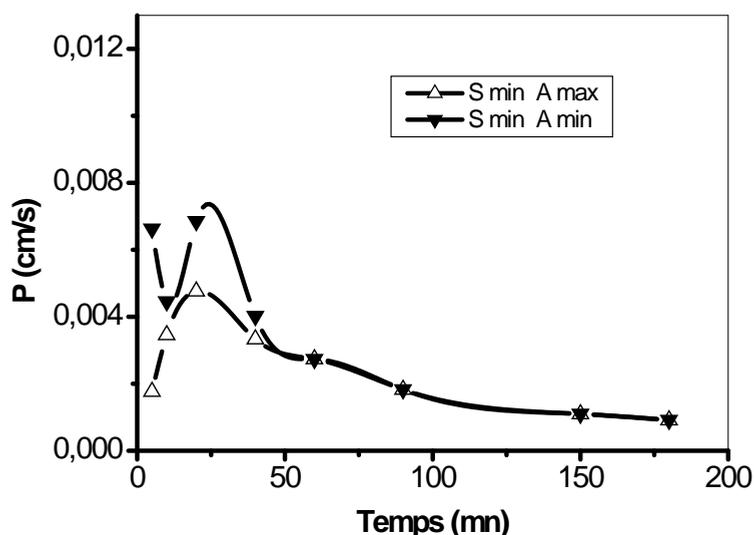


Figure 44: Perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par MLSTC avec une concentration de 0,1M de KNO_3 , pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm

On remarque que la vitesse d'extraction a lieu à partir d'une perméabilité initiale de $6,626 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ pour une agitation de 180 tpm suivie d'une diminution jusqu'à dix minutes ; par la suite une augmentation est observée pour atteindre un maximum $6,8506 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ au bout de 25 minutes proche du temps d'équilibre qui est de 20 minutes. Avec l'évolution du temps, cette perméabilité diminue pour atteindre un minimum de $0,916 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ au bout de 180 minutes. L'agitation à 900 tpm donne une perméabilité initiale de $1,764 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ qui augmente avec le temps pour atteindre un maximum de $4,762 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ au bout de 20 minutes différent du temps d'équilibre qui est de 50 minutes. Par la suite avec l'évolution du temps, cette perméabilité diminue pour atteindre un minimum identique à celui d'une agitation 180 tpm au bout de 180 minutes. Globalement la meilleure perméabilité est obtenue avec une faible agitation.

VII.2.6.3. Récapitulatif des résultats

La figure 45 regroupe les quatre cinétiques d'extraction de l'ion uranyle réalisées sur la MLSTC. A partir de ces courbes on remarque que l'extraction de l'ion uranyle sur MLSTC

est très rapide, les effets de l'agitation et de la concentration en KNO_3 ne sont pas importants, au vu des rendements d'extraction presque identiques obtenus pour les quatre cinétiques (~97%). Nous examinerons par la suite l'influence de ces facteurs sur la MLSTC par des préconcentrations successives.

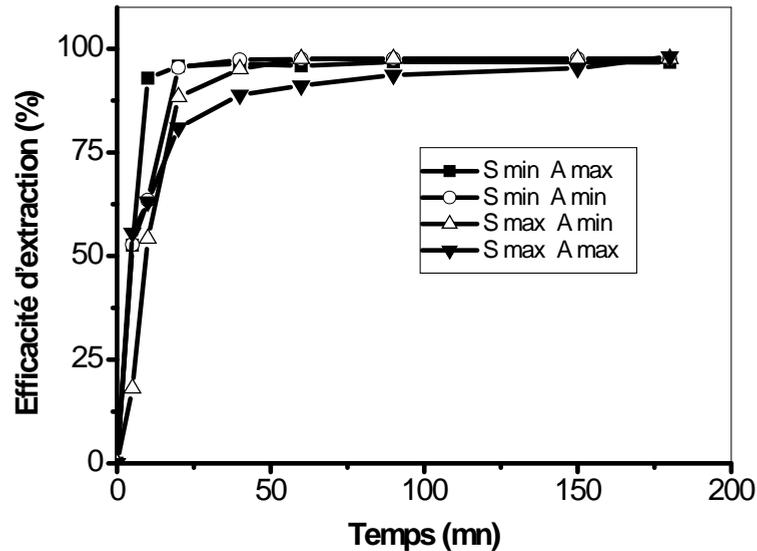


Figure 45 : Efficacité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par MLSTC avec une concentration de 0.1M et 1M de KNO_3 , pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm

On peut conclure que la MLSTC est très performante dans l'extraction par rapport à la MLSDC1 et à la MLSDC2, du fait de sa grande surface de contact entre la phase membranaire et la phase d'alimentation.

La figure 46 regroupe les quatre courbes qui représentent l'évolution de la perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps sur la MLSTC.

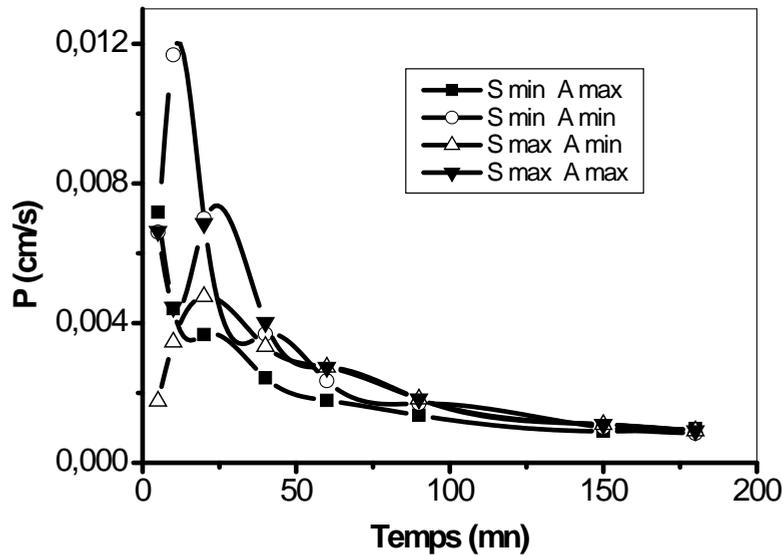


Figure 46 : Perméabilité de l'extraction de l'ion uranyle en fonction du temps par MLSTC avec une concentration de 0,1M et 1M de KNO_3 , pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm

A partir de ces courbes, on remarque que la perméabilité est globalement meilleure pour une agitation de 180 tpm avec une concentration de KNO_3 égale à 0,1M.

VII.2.7. Préconcentration de l'Uranium (VI) sur différents systèmes de MLS

Après l'étude de l'influence de chacun des paramètres envisagés, les meilleures conditions d'extraction sont retenues pour la MLSDC1 et la MLSDC2 dans cette présente étude (Tableau 13).

Les préconcentrations sur la MLSTC ont été réalisées de la même manière que dans l'étape précédente de l'extraction, permettant de mieux percevoir l'influence des paramètres.

Tableau 13 : Paramètres opératoires retenus pour la préconcentration

Systèmes de MLS	S (M)	V (tpm)
MLSDC1	1	180
MLSDC2	0,1	180

VII.2.7.1. Préconcentration de l'Uranium (VI) sur MLSDC1

VII.2.7.1. 1. Deuxième cycle de préconcentration de l'Uranium (VI) sur MLSDC1

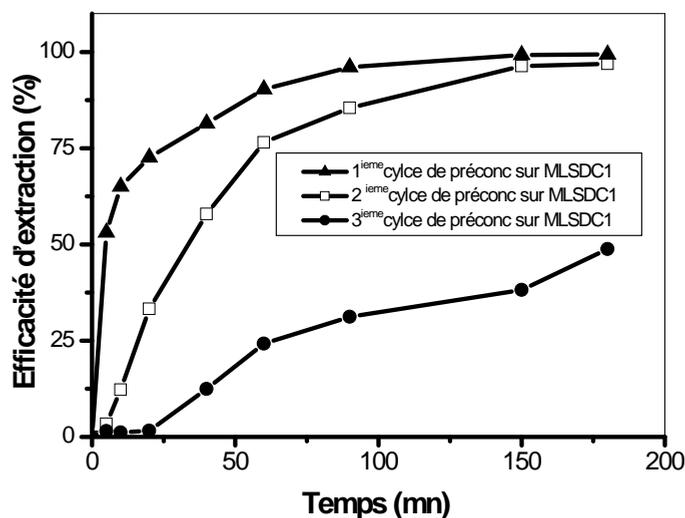


Figure 47 : Efficacité de l'extraction de l'ion uranyle dans le premier, deuxième et le troisième cycle préconcentration en fonction du temps pour MLSDC1

De la figure 47, au maximum d'extraction par cycle, on a représenté l'efficacité d'extraction en fonction de nombre de cycle pour la MLSDC1 à $t = 180$ mn, $V = 180$ tpm et $S = 1,0$ M (Figure 48). On remarque que la préconcentration jusqu'à saturation de la membrane correspond à environ quatre cycles. Durant trois cycles, la quantité retenue est de $0,464$ g d'uranium par cm^2 (rapportée à la surface de la membrane).

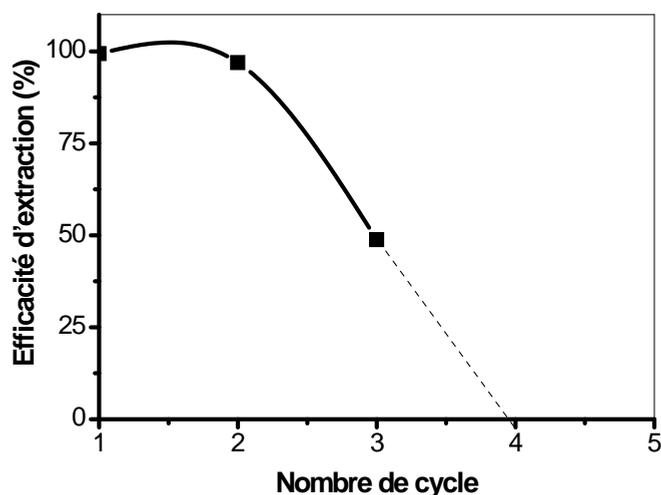


Figure 48 : Efficacité d'extraction en fonction de nombre de cycle par une MLSDC1
 $t = 180$ mn, $V = 180$ tpm, $S = 1,0$ M

VII.2.7.2. Préconcentration de l'Uranium (VI) sur MLSDC2

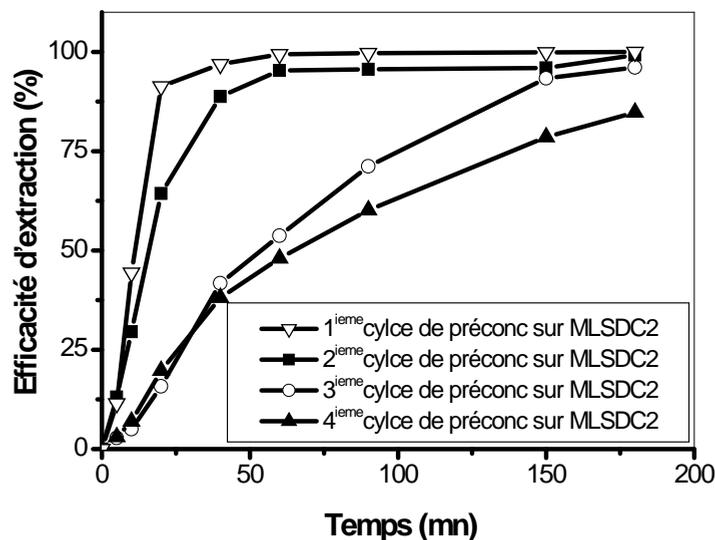


Figure 49: Efficacité de l'extraction de l'ion uranyle dans le deuxième, le troisième et le quatrième cycle de préconcentration en fonction du temps sur MLSDC2

On remarque qu'au-delà du deuxième cycle, l'efficacité d'extraction diminue notablement à des temps inférieurs à 120mn. Pour des temps plus long, les efficacités d'extractions tendent vers celles du 1^{er} et second cycle.

De la figure 49, au maximum d'extraction par cycle, on a représenté l'efficacité d'extraction en fonction de nombre de cycle pour la MLSDC2 à $t = 180$ mn, $V = 180$ tpm et $S = 0.1$ M (Figure 50). On remarque que la préconcentration jusqu'à saturation de la membrane correspond à environ 10 cycles. Durant quatre cycles, la quantité retenue est de $0,72627$ g d'uranium par cm^2 (rapportée à la surface de la membrane doublée). On remarque que la préconcentration sur membrane doublée durant 180 mn est plus importante que la somme de deux membranes séparées pour un même temps de 180 mn.

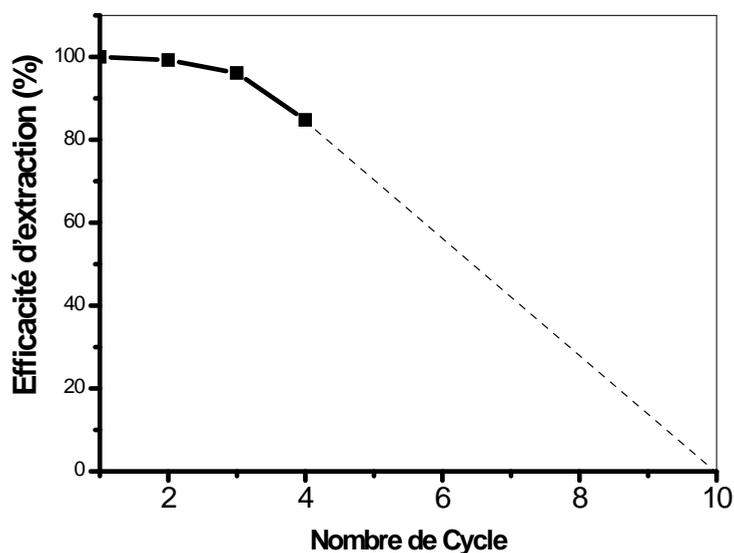


Figure 50: Efficacité d'extraction en fonction de nombre de cycle par une MLSDC2
 $t = 180mn$, $V = 180\text{ tpm}$, $S = 0,1\text{ M}$

VII.2.7.3. Préconcentration de l'Uranium (VI) sur MLS à trois compartiments

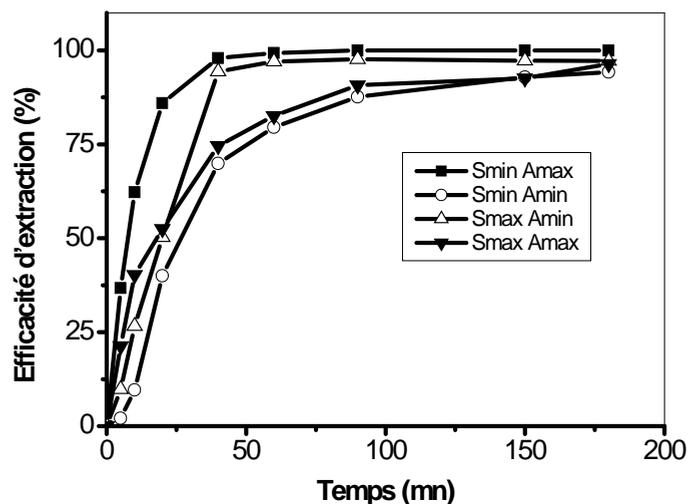


Figure 51 : Efficacité de l'extraction de l'ion uranyle dans le deuxième cycle de préconcentration en fonction du temps par MLSTC avec une concentration de KNO_3 0,1M & 1M, pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm

Au deuxième cycle, on remarque qu'à 180mn, l'influence des paramètres n'apparaît pas. Ceci nous a conduit à continuer la préconcentration au troisième cycle dans les mêmes conditions.

VII.2.7.3.1. Deuxième cycle de préconcentration de l'Uranium (VI) sur MLSTC

L'étude cinétique de l'extraction a été réalisée avec des concentrations 0.1 M et 1M de KNO_3 et pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm.

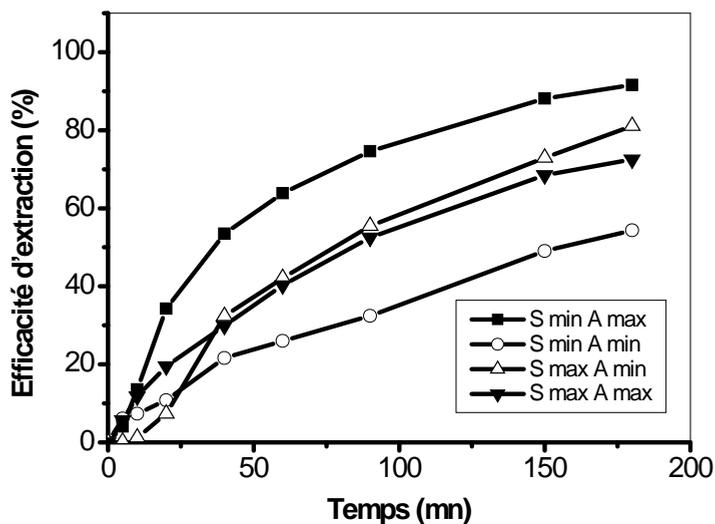


Figure 52 : Efficacité de l'extraction de l'ion uranyle dans le troisième cycle de préconcentration en fonction du temps par une MLSTC avec une concentration de 0.1M et 1M de KNO_3 , pour deux agitations de 900 tpm et 180 tpm

Au troisième cycle de préconcentration, on remarque qu'à 180mn, l'influence des paramètres devient importante. Ceci nous a conduit à continuer la préconcentration au quatrième cycle dans les mêmes conditions. Dans les conditions correspondantes à S_{\min} et A_{\max} , nous avons entrepris un quatrième cycle de préconcentration.

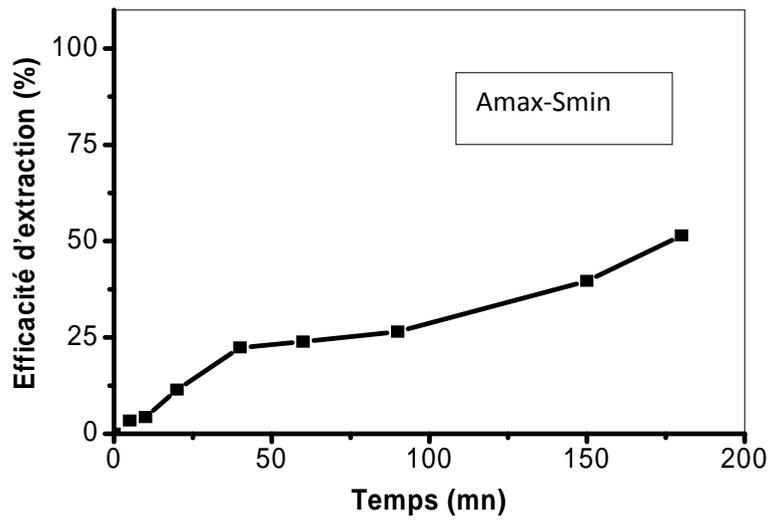


Figure 53 : Efficacité de l'extraction de l'ion uranyle dans le quatrième cycle de préconcentration en fonction du temps par MLSTC avec une concentration de 0.1M de KNO_3 pour une agitation de 900 tpm

Durant 180 mn d'extraction, le rendement n'excède pas les 55%, alors qu'au cycle précédent il était de 96%. On remarque sur la figure ci-dessous que le cinquième cycle est suffisant pour saturer les deux membranes, à la vitesse de 900 tpm et 0,1 M de KNO_3 .

Au bout de quatre cycles, la quantité retenue est de 0,3094 g d'uranium par cm^2 (rapportée à la surface des deux membranes).

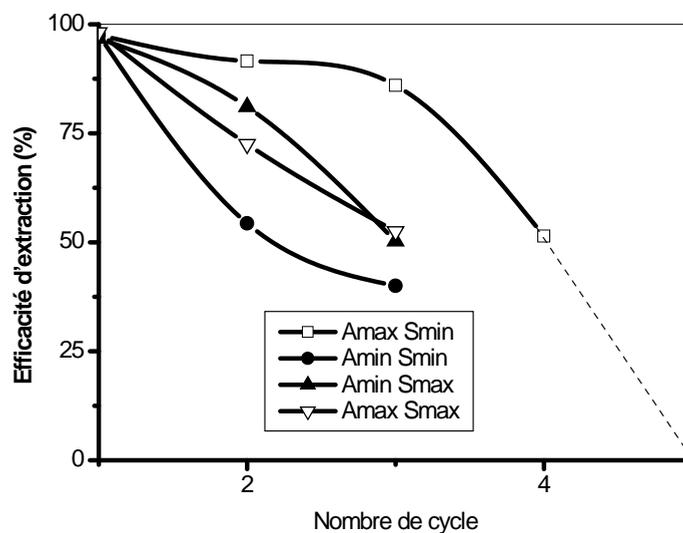


Figure 54: Efficacité d'extraction en fonction de nombre de cycle par une MLSTC

Le tableau 14 représente le récapitulatif de l'ensemble des expériences effectuées. On conclue que la préconcentration sur le système à membrane doublée est plus performante que pour les deux autres systèmes :

$$\text{MLSDC2} > \text{MLSTC} > \text{MLSDC1}$$

Tableau 14: *Rétention du nitrate d'uranyl sur les trois systèmes de MLS en g/cm²*

	MLSDC1	MLSDC2	MLSTC			
	Amin-Smax	Amin-Smin	Amax-Smin	Amin-Smin	Amin-Smax	Amax-Smax
Preconcentration 1	0,188	0,189	0,184	0,184	0,182	0,184
Preconcentration 2	0,371	0,377	0,356	0,286	0,334	0,32
Preconcentration 3	0,463	0,559	0,518	0,362	0,428	0,418
Preconcentration 4		0,719	0,614			0,602

VII.2.8. Etude par le plan factoriel

VII.2.8.1. Introduction

L'étude statistique des expériences est une méthode qui continue à donner ces preuves de par l'accroissement de son utilisation dans les procédés industriels chimiques (CPI). A titre d'exemple, l'utilisation du modèle du plan factoriel donne une vision globale et multidimensionnelle d'un processus [15]. Parmi les plus importants avantages de cette technique est qu'elle peut donner un nombre important d'informations sur le processus par une sélection judicieuse d'un nombre restreint d'expériences.

VII.2.8.2. Plans d'expériences pour l'extraction de l'uranium (VI) sur les trois systèmes de MLS

VII.2.8.2.1. Modèle de calcul

Dans notre cas, nous allons utiliser un modèle de plan factoriel 2^n , où 2 représente le nombre de niveaux de variation de chaque paramètre et $n = 3$ le nombre de ces paramètres. Les paramètres pouvant influencer d'une manière visible sur ce processus sont, dans ce présent cas:

- Vitesse d'agitation, V;
- Concentration du Sel, S ;
- Temps d'extraction, t.

La relation qui lie ces trois paramètres ($x = f(V, S, t)$ qui peut être un rendement ou une sélectivité, constituera le modèle qui nous permettra de simuler le processus. Pour plus de commodité, il est préférable que cette équation, dite de régression, soit adimensionnelle. Pour cela, il sera nécessaire de transformer chaque variable V, S et t, en variables réduites (X_1 , X_2 ou X_3) en utilisant les relations de conversions suivantes:

$$X_1 = \frac{V - (V_{\max} + V_{\min})/2}{(V_{\max} - V_{\min})/2}; X_2 = \frac{S - (S_{\max} + S_{\min})/2}{(S_{\max} - S_{\min})/2}; X_3 = \frac{t - (t_{\max} + t_{\min})/2}{(t_{\max} - t_{\min})/2}$$

où X_{\max} et X_{\min} sont les valeurs extrêmes entre lesquelles chaque paramètre doit varier (-1 et +1). Le tableau 15 représente les hauts et les bas niveaux considérés au cours de cette étude.

Tableau 15 : Les hauts et les bas niveaux

Facteurs	Symboles des facteurs	Haut niveau	Bas niveau
Vitesse d'agitation (tpm)	V	900	180
[KNO ₃] (M)	S	1	0,1
Temps (mn)	t	90	5

Ainsi, cela revient à effectuer 8 expériences (Tableau 16) pour chaque système de MLS et d'en déterminer les efficacités d'extraction de l'uranium (VI). Ces valeurs sont représentées dans le tableau 3. L'équation du modèle est de la forme :

$$E (\%) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad (34)$$

Tableau 16: Matrice expérimentale d'un plan complet à 3 facteurs (2³) en variables réelles et réduit

No	V	S	t	X ₁	X ₂	X ₃
1	180	0.1	5	-1	-1	-1
2	180	1	5	-1	+1	-1
3	900	0.1	5	+1	-1	-1
4	900	1	5	+1	+1	-1
5	180	0.1	90	-1	-1	+1
6	180	1	90	-1	1	+1
7	900	0.1	90	1	-1	+1
8	900	1	90	+1	+1	+1

Tableau 17 : Les valeurs des réponses correspondantes aux 8 expériences effectuées pour chaque système de MLS

No	V	S	T	X ₁	X ₂	X ₃	E _{MLSDC1} (%)	E _{MLSDC2} (%)	E _{MLSDTC} (%)
1	180	0,1	5	-1	-1	-1	32,37	29,00	6,10
2	180	1	5	-1	1	-1	57,14	11,55	0,16
3	900	0,1	5	1	-1	-1	53,13	35,42	4,09
4	900	1	5	+1	+1	-1	40,41	46,93	5,69
5	180	0,1	90	-1	-1	+1	64,55	98,05	32,41
6	180	1	90	-1	1	+1	96,47	99,70	55,45
7	900	0,1	90	1	-1	+1	96,06	71,20	74,6
8	900	1	90	1	1	+1	72,51	85,16	52,52

Suite aux résultats données au tableau 17, trois systèmes d'équation sont déduites afin de déterminer les coefficients de l'équation (1) pour chaque système de MLS, en utilisant la méthode de régression linéaire [16].

- Pour la MLSDC1 le système d'équation est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_0 - a_1 - a_2 - a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} - a_{123} - 32,37 = 0 \\ a_0 - a_1 + a_2 - a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} + a_{123} - 57,14 = 0 \\ a_0 + a_1 - a_2 - a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} + a_{123} - 53,13 = 0 \\ a_0 + a_1 + a_2 - a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} - a_{123} - 40,41 = 0 \\ a_0 - a_1 - a_2 + a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} + a_{123} - 64,55 = 0 \\ a_0 - a_1 + a_2 + a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} - a_{123} - 96,47 = 0 \\ a_0 + a_1 - a_2 + a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} - a_{123} - 96,06 = 0 \\ a_0 + a_1 + a_2 + a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} + a_{123} - 72,51 = 0 \end{array} \right.$$

La résolution de système permet d'aboutir à l'équation (35) qui devrait régir le processus d'extraction sur la MLSDC1.

$$E = 64,080 + 1,447 X_1 + 2,552 X_2 + 18,317 X_3 - 11,620 X_1 X_2 + 0,440 X_1 X_3 - 0,460 X_2 X_3 - 2,247 X_1 X_2 X_3 \quad (35)$$

- Pour la MLSDC2 le système d'équation est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_0 - a_1 - a_2 - a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} - a_{123} - 29,00 = 0 \\ a_0 - a_1 + a_2 - a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} + a_{123} - 11,55 = 0 \\ a_0 + a_1 - a_2 - a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} + a_{123} - 35,42 = 0 \\ a_0 + a_1 + a_2 - a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} - a_{123} - 46,93 = 0 \\ a_0 - a_1 - a_2 + a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} + a_{123} - 98,05 = 0 \\ a_0 - a_1 + a_2 + a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} - a_{123} - 99,70 = 0 \\ a_0 + a_1 - a_2 + a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} - a_{123} - 71,20 = 0 \\ a_0 + a_1 + a_2 + a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} + a_{123} - 85,16 = 0 \end{array} \right.$$

La résolution du système permet d'aboutir à l'équation (36) qui devrait régir le processus d'extraction sur la MLSDC2

$$E = 59,626 + 0,051 X_1 + 1,208 X_2 + 28,901 X_3 + 5,158 X_1 X_2 - 10,398 X_1 X_3 + 2,693 X_2 X_3 - 2,081 X_1 X_2 X_3 \quad (36)$$

- Pour la MLSTC le système d'équation est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_0 - a_1 - a_2 - a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} - a_{123} - 6,10 = 0 \\ a_0 - a_1 + a_2 - a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} + a_{123} - 0,16 = 0 \\ a_0 + a_1 - a_2 - a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} + a_{123} - 4,09 = 0 \\ a_0 + a_1 + a_2 - a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} - a_{123} - 5,69 = 0 \\ a_0 - a_1 - a_2 + a_3 + a_{12} - a_{13} - a_{23} + a_{123} - 32,41 = 0 \\ a_0 - a_1 + a_2 + a_3 - a_{12} - a_{13} + a_{23} - a_{123} - 55,45 = 0 \\ a_0 + a_1 - a_2 + a_3 - a_{12} + a_{13} - a_{23} - a_{123} - 74,6 = 0 \\ a_0 + a_1 + a_2 + a_3 + a_{12} + a_{13} + a_{23} + a_{123} - 52,52 = 0 \end{array} \right.$$

La résolution de système permet d'aboutir à l'équation (37) qui devrait régir le processus d'extraction sur MLSTC

$$E = 28.877 + 5.347 X_1 - 0.422 X_2 + 24.867 X_3 - 4.697 X_1 X_2 + 4.467 X_1 X_3 + 0.662 X_2 X_3 - 6.582 X_1 X_2 X_3 \quad (37)$$

VII.2.8.2.2. Test de Student

Afin d'estimer l'erreur expérimentale sur nos résultats, nous avons répété quatre fois l'expérience du milieu de cube (tableau 18) où les 8 expériences représentent les sommets sur la MLSDC1, suivie du test de Student afin de choisir seulement les coefficients significatifs des équations 35, 36 et 37.

Tableau 18 : Conditions des quatre expériences répétées parallèlement sur un MLSDC1

N°	V	S	t	Rendement (%)
1	360	0,45	42,5	96,45
2	360	0,45	42,5	95,70
3	360	0,45	42,5	97,01
4	360	0,45	42,5	95,95

La variance σ pour les quatre expériences répétées est égale à 0,335

$$\text{D'où : } A = 3,18 \frac{\sigma}{\sqrt{n - 1}} = 0,403$$

Avec n : nombre de manipulation,

A : coefficient de Student.

Théoriquement on doit négliger tous les coefficients qui sont inférieurs à la valeur absolue de A [17, 18]. Le tableau 19 montre qu'il y a seulement un coefficient qui a été négligé pour l'équation 2, les valeurs de ces coefficients déterminent l'attribution de chaque facteur pour l'extraction sur chaque système de MLS. Il est clairement observé la grande contribution du temps dans le processus d'extraction.

Tableau 19: Coefficients des équations (35), (36) et (37) dans le système réduit avant et après le test Student

Variables réduites et leurs interactions	Coefficients des équations (35), (36) et (37) avant le test Student			Coefficients de l'équation (36) après le test Student
	eq (35)	eq (36)	eq (37)	eq (36)
X_0	64,080	59,626	28,877	59,626
X_1	1,447	0,051	5,347	0
X_2	2,552	1,208	-0,422	1,208
X_3	18,317	28,901	24,867	28,901
X_1X_2	-11,620	5,1587	-4,697	5,158
X_1X_3	0,440	-10,398	4,467	-10,398
X_2X_3	-0,460	2,693	0,662	2,693
$X_1X_2X_3$	-2,247	-2,081	-6,582	-2,081

Donc l'équation (36) devient :

$$E = 59,626 + 1,208 X_2 + 28,901 X_3 + 5,158 X_1 X_2 - 10,398 X_1 X_3 + 2,693 X_2 X_3 - 2,081 X_1 X_2 X_3 \quad (38)$$

D'après le tableau 7 on peut classer l'attribution de chaque facteur de la manière suivante :

$t > S > V$ (MLSDC1),

$t > S > V$ (MLSDC2),

$t > V > S$ (MLSTC).

L'effet combiné de deux facteurs diffère pour chaque type de variable et de système de MLS

On remarque que l'effet combiné de :

- X_1X_2 est favorable pour la MLSDC2 et défavorable pour la MLSDC1 et la MLSTC ;
- X_1X_3 est seulement défavorable pour la MLSDC2 ;
- X_2X_3 est seulement défavorable pour MLSDC1.
- $X_1X_2X_3$ est défavorable pour les trois systèmes de MLS.

VII.2.8.2.3. Modèles réels

Par la suite nous avons transformé les équations aux variables réduites (35), (37) et (38) en équations à variables réels (39), (40), et (41), cela en utilisant les relations représentées dans le tableau 20, les coefficients du système réel sont représentés dans le tableau 21.

$$E = 21,7276 + 0,0335 V + 37,1750 S + 0,3317 t - 0,0562 VS + 0,0002 Vt + 0,1522 St - 0,0003 VSt \quad (39)$$

$$E = 25,7393 + 0,0070 V - 28,9538 S + 0,8798 t + 0,0462 VS - 0,0005 Vt + 0,3040 St - 0,0003 VSt \quad (40)$$

$$E = 6,8479 - 0,0080 V - 11,4490 S + 0,1245 t + 0,0164 VS + 0,0008 Vt + 0,5509 St - 0,0010 VSt \quad (41)$$

Tableau 20: Passage du système réduit vers le système réel

Variable	Moyenne	Rang	$X_j = 2(\text{Variable} - \text{Moyenne}) / \text{Rang}$
V	540	720	$X_1 = (2(V-540)/720)$
S	0,55	0,9	$X_2 = (2(S-0,55)/0,9)$
t	47,5	85	$X_3 = (2(t-47,5)/85)$

Tableau 21: Coefficients des équations (39), (40) et (41) dans le système réel

Variables réelles et leurs interactions	Coefficients des équations (39), (40) et (41)		
	Eq (39)	Eq (40)	Eq (41)
	21,7276	25,7393	6,8497
V	0,0335	0,0070	-0,0080
S	37,1750	-28,9538	-11,4490
t	0,3317	0,8798	0,1244
VS	-0,0562	0,0462	0,0164
Vt	0,0002	-0,0005	0,0008
St	0,1522	0,3040	0,5509
VSt	-0,0003	-0,0003	-0,0010

VII.2.8.2.4. Etude de l'influence des paramètres V, t et S

Afin de voir l'influence des valeurs fixes pour les trois facteurs (V, S, t) sur l'extraction, on fixe deux valeurs (Max – Max, Moy- Moy, Min-Min, Max-Min, Min-Max) pour chaque facteur et on trace $E = f(V)$, $E = f(S)$ et $E = f(t)$. Les équations et les graphes pour chaque système de MLS sont représentés ci-dessous.

Tableau 22: Equation de l'efficacité d'extraction en fonction de(t), (S) et (V) sur une MLSDC1

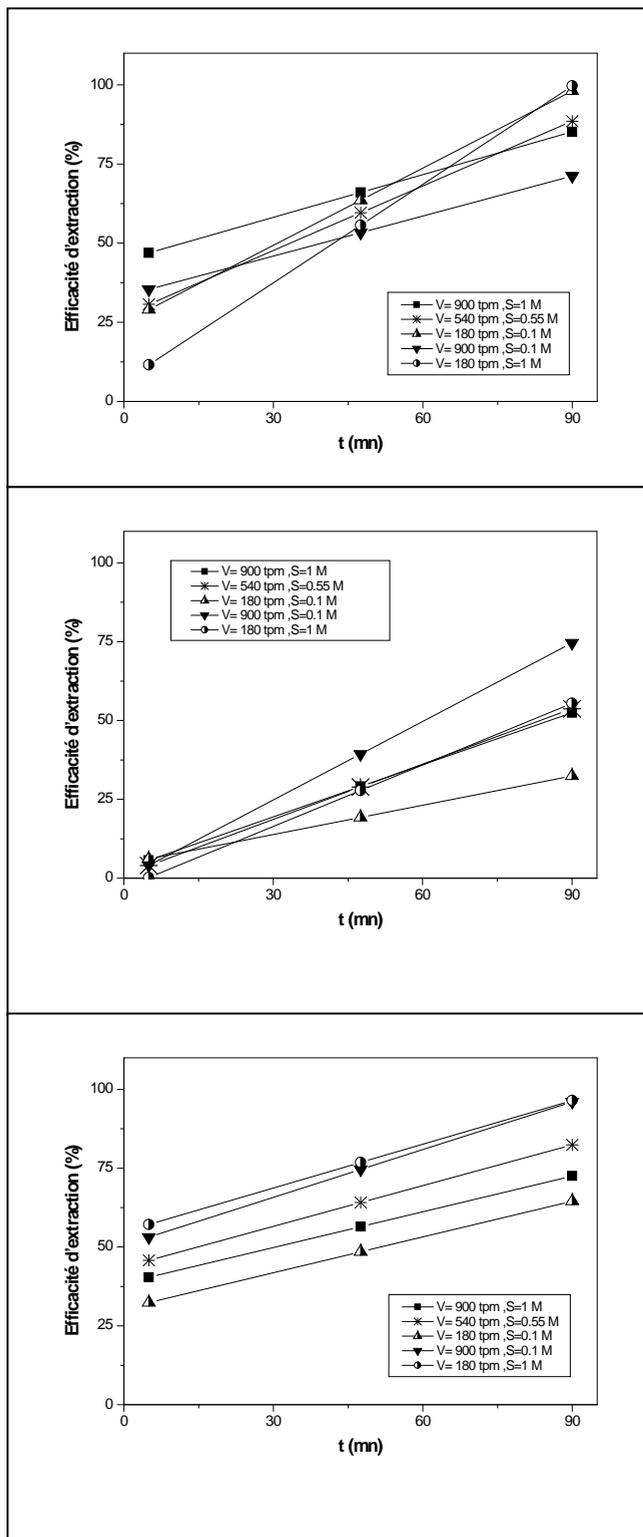
Variables constants	V	S	V	S	t	t
Max	Max	38,5216 +0,377647 t	98,6765 -26,1667 S	102,46 -0,0332778 V		
Moy	Moy	43,6074 +0,431 t	60,9602 +5,6722 S	61,9087 +0,00402078 V		
Min	Min	30,477 +0,378588 t	29,6177 +27,5222 S	27,18 +0,0288333 V		
Max	Min	50,6046 +0,505058 t	54,5432 -14,1334 S	61,3224 -0,0232362 V		
Min	Max	54,8264 +0,462705 t	61,0032 +35,4666 S	56,6724 +0,0437638 V		

Tableau 23: Equation de l'efficacité d'extraction en fonction de(t), (S) et (V) sur une MLSDC2

Variables constants	V	S	V	S	t	t
Max	Max	44,6812 +0,449764 t	69,6489 +15,511 S	103,335 -0,0201946 V		
Moy	Moy	27,3249 +0,68003 t	58,149 +2,68606 S	59,5494+0,000142351V		
Min	Min	24,9382 +0,812355 t	30,9389 -19,3889 S	27,395 +0,00891681 V		
Max	Min	33,3154 +0,420941 t	34,1412 +12,7888 S	2,70492 +0,049139 V		
Min	Max	6,36465 +1,03706 t	97,8668 +1,83329 S	104,763 -0,0372918 V		

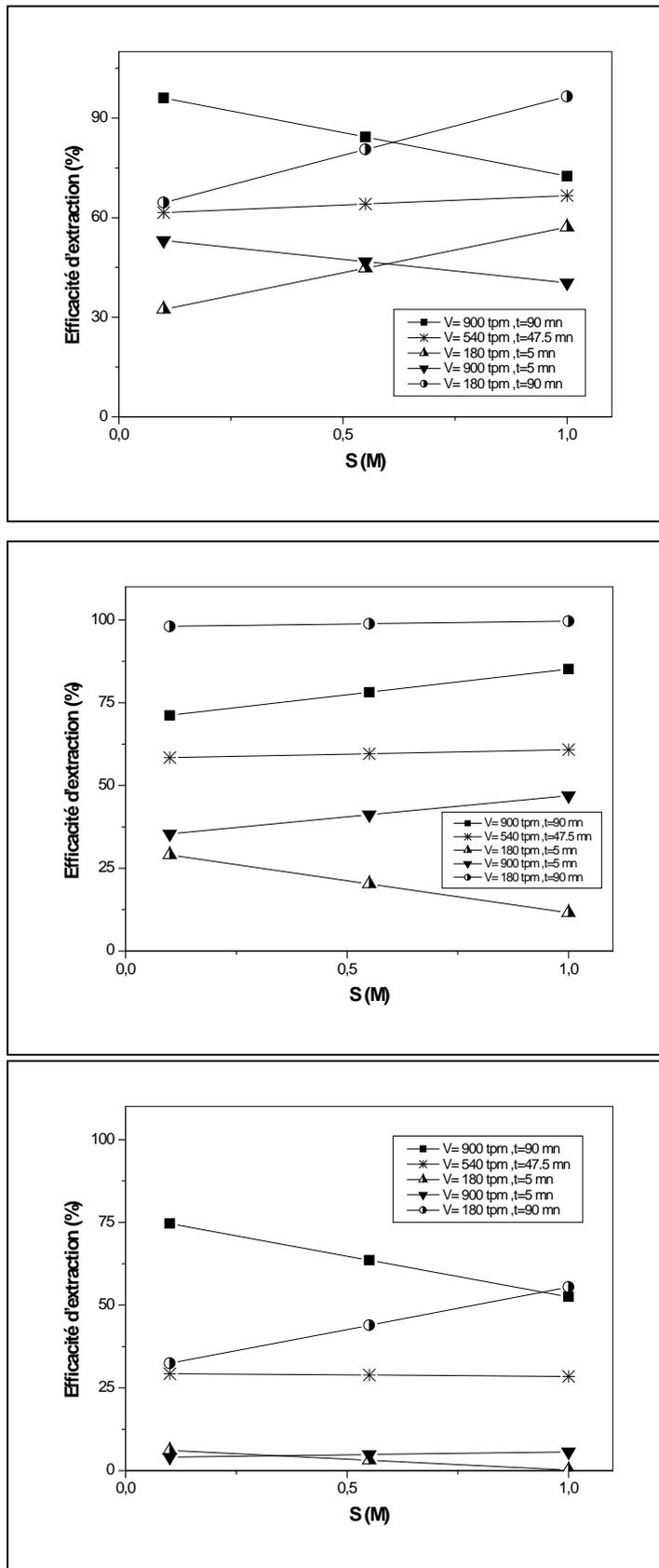
Tableau 24: Equation de l'efficacité d'extraction en fonction de (t), (S) et (V) sur une MLSTC

Variables constants	V	S	V	S	t	t
Max	Max	2,93529 +0,550942 t	77,0534 -24,5333 S	56,1825 -0,00406944 V		
Moy	Moy	1,08441 +0,585118 t	29,3939 -0,938885 S	20,8563 +0,0148542V		
Min	Min	4,55235 +0,30953 t	6,76 -6,59998 S	6,6025 -0,00279167 V		
Max	Min	-0,057652+0,82953 t	3,91222 +1,77778 S	-1,22248+0,00768053V		
Min	Max	-3,09234+0,650471 t	29,85 +25,6 S	21,8625 +0,0585973 V		



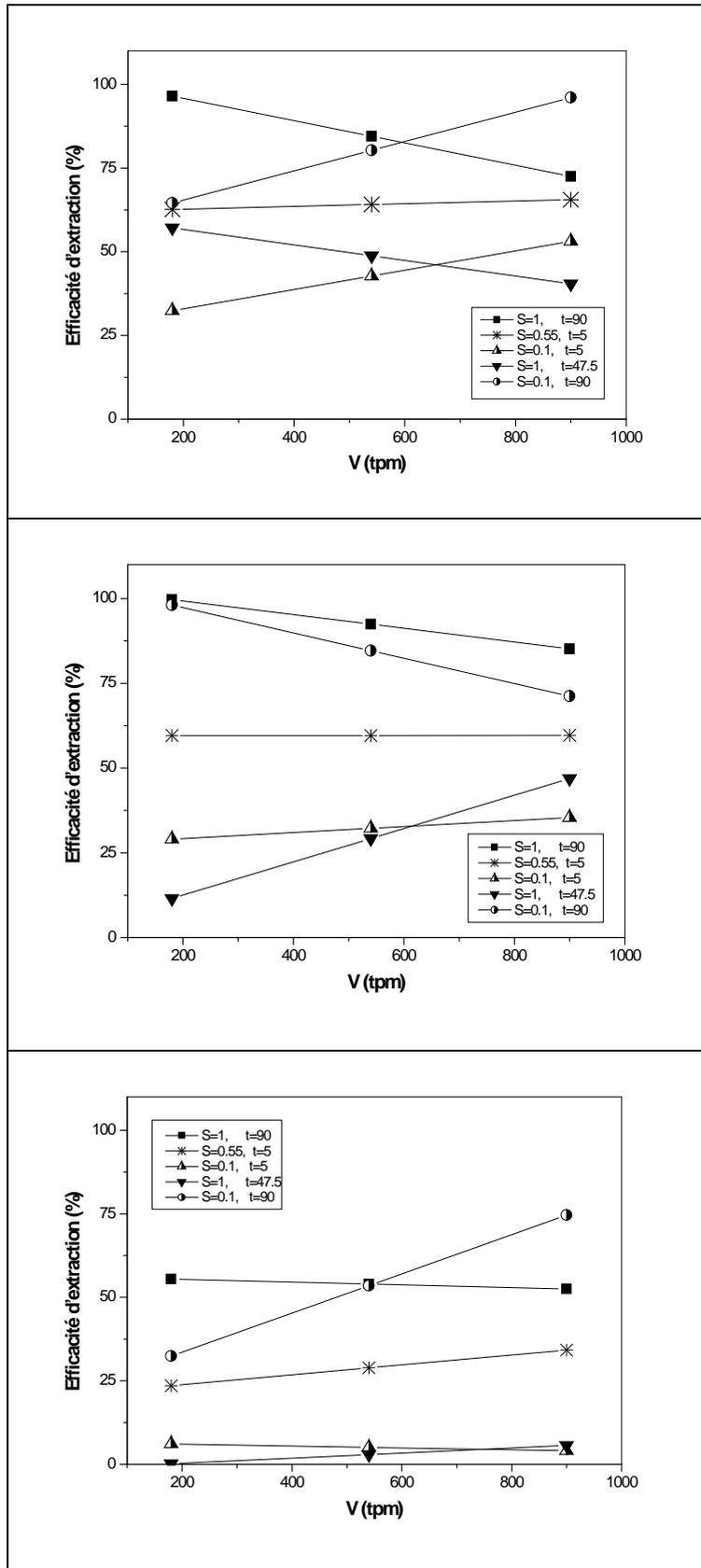
Au vu de la figure 55, pour les trois systèmes de MLS et pour les différentes valeurs fixées de V et S nous remarquons que l'efficacité d'extraction augmente avec l'augmentation du temps.

Figure 55 : Efficacité d'extraction en fonction de (t)
(Du haut vers le bas : Système de MLSDC1, MLSDC2 et MLSTC respectivement)



La figure 56 montre que l'évolution de l'efficacité d'extraction en fonction de S est différente sur les trois systèmes de MLS, ainsi sur chaque système de MLS nous remarquons également cette différence suivant les valeurs de V et t.

Figure 56: Efficacité d'extraction en fonction de (S) (Du haut vers le bas : Système de MLSDC1, MLSDC2 et MLSTC respectivement)



La figure 57 montre également que l'évolution de l'efficacité d'extraction en fonction de V est différente sur les trois systèmes de MLS, ainsi sur chaque système de MLS nous remarquons cette différence suivant les valeurs de V et t.

Figure 57 : Efficacité d'extraction en fonction de (V) (Du haut vers le bas : Système de MLSDC1, MLSDC2 et MLSTC respectivement)

Tout les effets observés dans les figures 55,56et 57 sont regroupés dans le tableau 25

Tableau 25 : Récapitulatif des effets de S, V et t observés dans les figures 55 ,56 et 57

	<u>E=f (S)</u>			<u>E=f (V)</u>			<u>E=f (t)</u>		
	V_{cst}	t_{cst}	Effet	S_{cst}	t_{cst}	Effet	V_{cst}	S_{cst}	Effet
MLSDC1	V _{moy}	t _{moy}	~	S _{moy}	t _{moy}	~	V _{moy}	S _{moy}	+
	V _{min}	t _{max}	+	S _{min}	t _{max}	+	V _{min}	S _{max}	+
		t _{min}	+		t _{min}	+		S _{min}	+
	V _{max}	t _{max}	-	S _{max}	t _{max}	-	V _{max}	S _{max}	+
		t _{min}	-		t _{min}	-		S _{min}	+
	MLSDC2	V _{moy}	t _{moy}	~	S _{moy}	t _{moy}	~	V _{moy}	S _{moy}
V _{min}		t _{max}	~	S _{min}	t _{max}	-	V _{min}	S _{max}	+
		t _{min}	-		t _{min}	+		S _{min}	+
V _{max}		t _{max}	+	S _{max}	t _{max}	-	V _{max}	S _{max}	+
		t _{min}	+		t _{min}	+		S _{min}	+
MLSTC		V _{moy}	t _{moy}	~	S _{moy}	t _{moy}	+	V _{moy}	S _{moy}
	V _{min}	t _{max}	+	S _{min}	t _{max}	+	V _{min}	S _{max}	+
		t _{min}	-		t _{min}	~		S _{min}	+
	V _{max}	t _{max}	+	S _{max}	t _{max}	~	V _{max}	S _{max}	+
		t _{min}	~		t _{min}	+		S _{min}	+

+ : effet favorable, - : effet défavorable, ~ : effet négligeable

VII.2.8.2.5. Réponses de surface

Afin de voir l’effet combiné des facteurs (V, S, t) sur l’extraction, nous nous sommes intéressés à la représentation à trois dimensions du rendement en fonction de (V, C), (V, Q) et (Q, C) et cela afin de mieux observer l’influence simultanée de deux facteurs sur l’extraction. Les équations et les graphes pour chaque système de MLS sont représentés ci-dessous.

Tableau 26: Equation de l'efficacité d'extraction en fonction de (S,t), (V,t) et (V,S) sur une MLSDC1

	Valeurs Maximales (V=900, S=1, t=90)	Valeurs Moyennes (V=540, S=0.55, t=47.5)	Valeurs Minimales (V=180, S=0.1, t=5)
V constant	E=51,9472 -13,4255 S- 0,141569 St+0,519215 t	E=39,8593 +6,81469 S- 0,0240524 St+0,444228 t	E=27,7715 +27,0549 S+ 0,0934639 St+0,369241 t
S constant	E=58,9026 -0,0226455 V- 0,000118137 Vt+0,48397 t	E=42,1739 +0,00265476 V+ 0,0000287583 Vt+0,41547 t	E=25,4451 +0,027955 V+ 0,000175654 Vt+0,34697 t
t constant	E=51,5849 +0,052324 V- 0,0856019 VS+50.875 S	E=37,4856 +0,0434714 V- 0,0717284 VS+44,4055 S	E=23,3863 +0,0346188 V- 0,057855 VS+37,9361 S

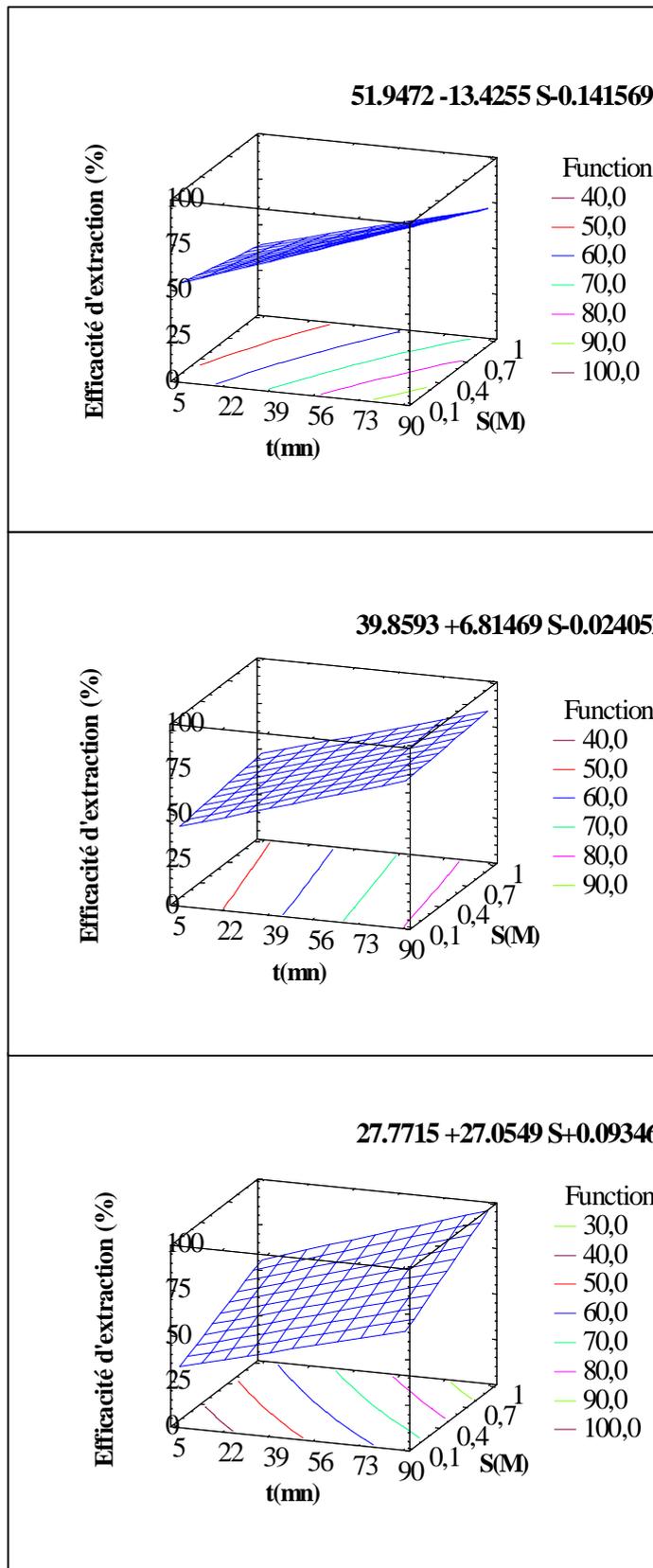
Tableau 27: Equation de l'efficacité d'extraction en fonction de (S,t), (V,t) et (V,S) sur une MLSDC2

	Valeurs Maximales (V=900, S=1, t=90)	Valeurs Moyennes (V=540, S=0.55, t=47.5)	Valeurs Minimales (V=180, S=0.1, t=5)
V constant	32,0525 +12,6287 S+ 0,0320258 St+0,417738 t	29,5272 -4,00429 S+ 0,140849 St+0,602563 t	27,0019 -20,6373 S+ 0,249673 St+0,787388 t
S constant	-3,2145+0,0532175 V- 0,00081569 Vt+1,18389 t	9,81471 +0,0324262 V- 0,00067966 Vt+1,04705 t	22,8439 +0.011635 V- 0,000543631 Vt+0,910209 t
t constant	104,921 -0,0391915 V+ 0,0189969 VS-1,58615 S	67,5298 -0,0173719 V+ 0,0318441 VS-14,5098 S	30,1383 +0,00444767 V+ 0,0446914 VS-27,4334 S

Tableau 28: Equation de l'efficacité d'extraction en fonction de (S,t), (V,t) et (V,S) sur une MLSDTC

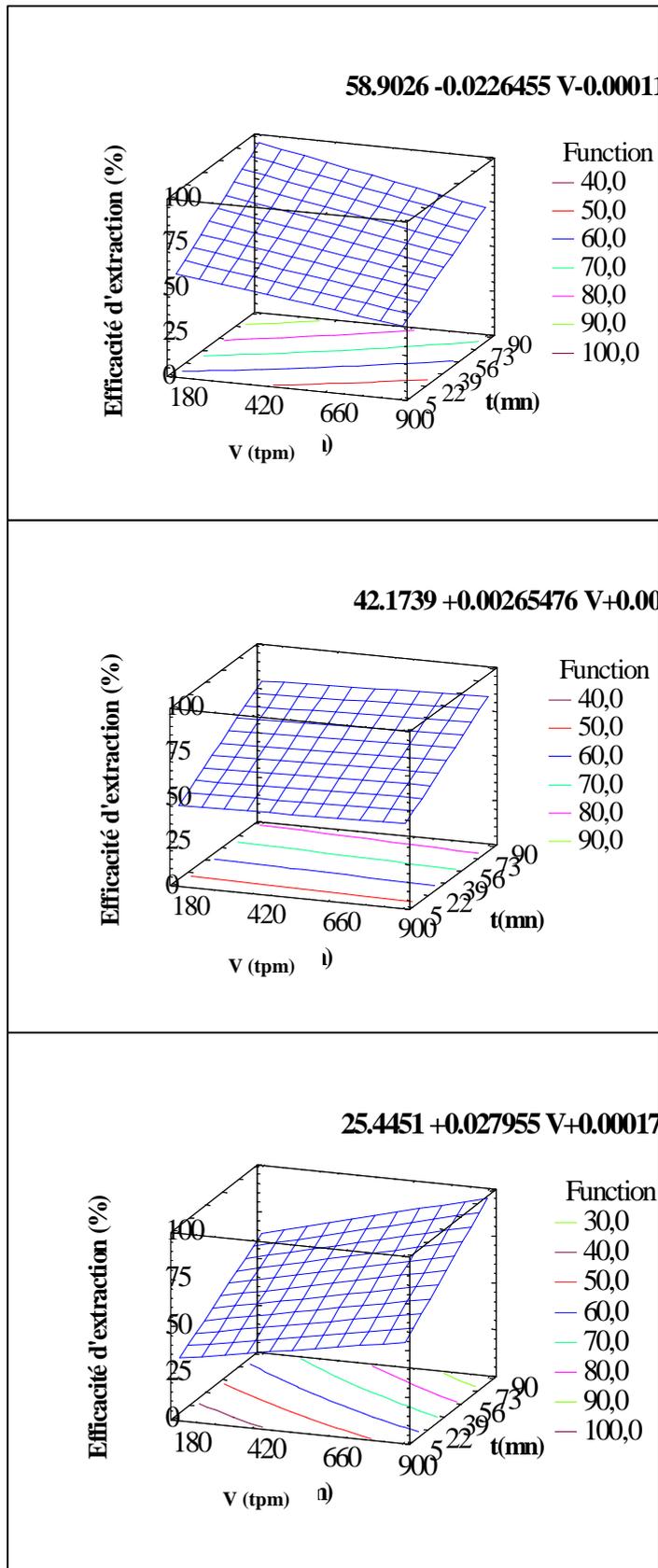
	Valeurs Maximales (V=900, S=1,t=90)	Valeurs Moyennes (V=540,S=0.55,t=47.5)	Valeurs Minimales (V=180,S=0.1,t=5)
V constant	-0,390201+3,32549 S- 0,309543 St+0,860484 t	2,50578 -2,58431 S+ 0,0346404 St+0,566066t	5,40176 -8,4941 S+ 0,378823 St+0,271647 t
S constant	-4,59925+0,00837171 V- 0,000138235 Vt+0,675353 t	0,5528 +0,000984465 V+ 0,000291994 Vt+0,427441 t	5,70485 -0,00640278 V+ 0,000722223 Vt+0,17953 t
t constant	18,0492 +0,0655602 V- 0,0696297 VS+38,1334 S	12,7606 +0,0308025 V- 0,0289969 VS+14,7195 S	7,47194 -0,00395525 V+ 0,0116358 VS-8,69442 S

Les figures 58,59 et 60 représentent les réponses de surface pour le système de MLSDC1



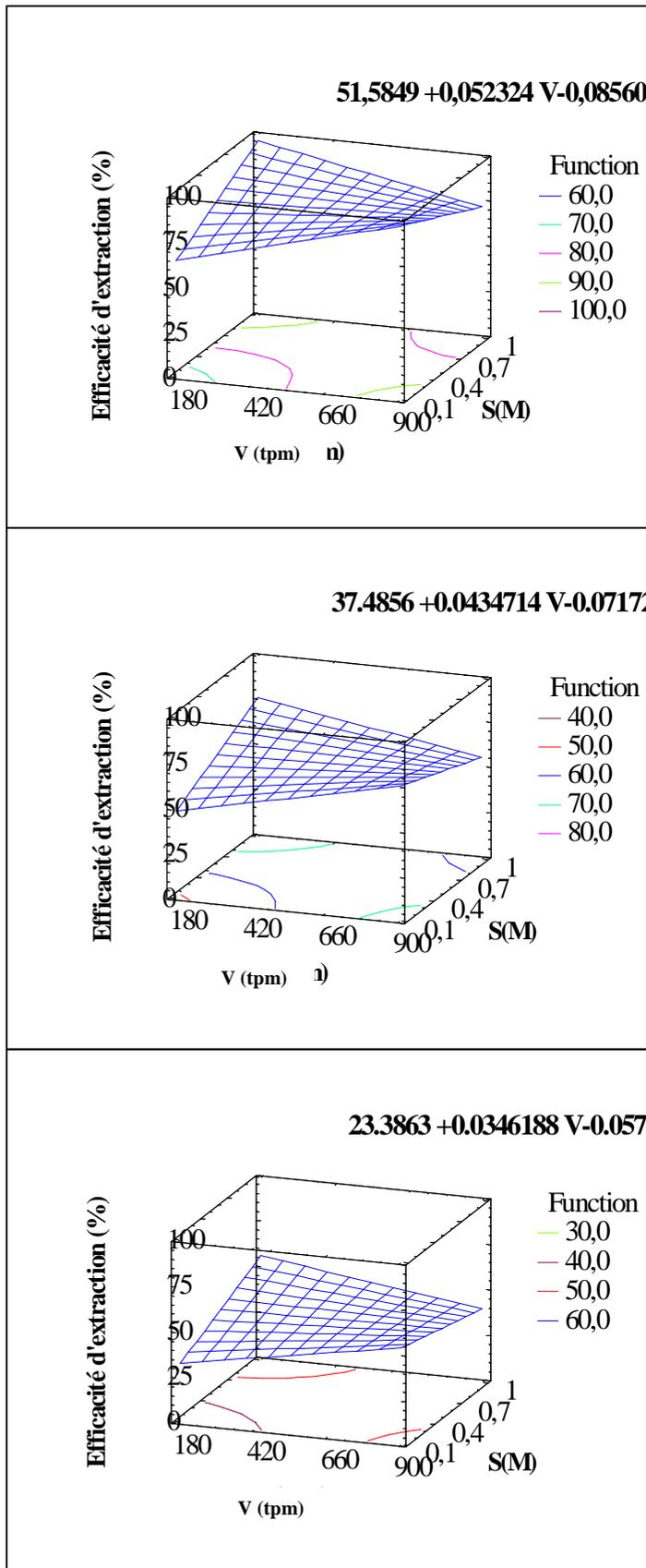
La figure 58 montre que pour $V=900, 540$ et 180 tpm, l'efficacité d'extraction augmente en fonction du temps pour les trois surfaces et elle diminue quand S augmente seulement pour $V = 900$ tpm.

Figure 58 : Surfaces de réponses pour une MLSDC1 à V Cst (Du haut vers le bas : $V=900$ rpm; $V=540$ rpm; $V=180$ rpm respectivement)



La figure 59 montre que pour $S=1$; 0,55 et 0,1 M l'efficacité d'extraction augmente en fonction du temps pour les trois surfaces et elle diminue quand V augmente seulement pour $S=1M$. L'effet de la vitesse est négligeable sur l'extraction pour $S=0,55 M$

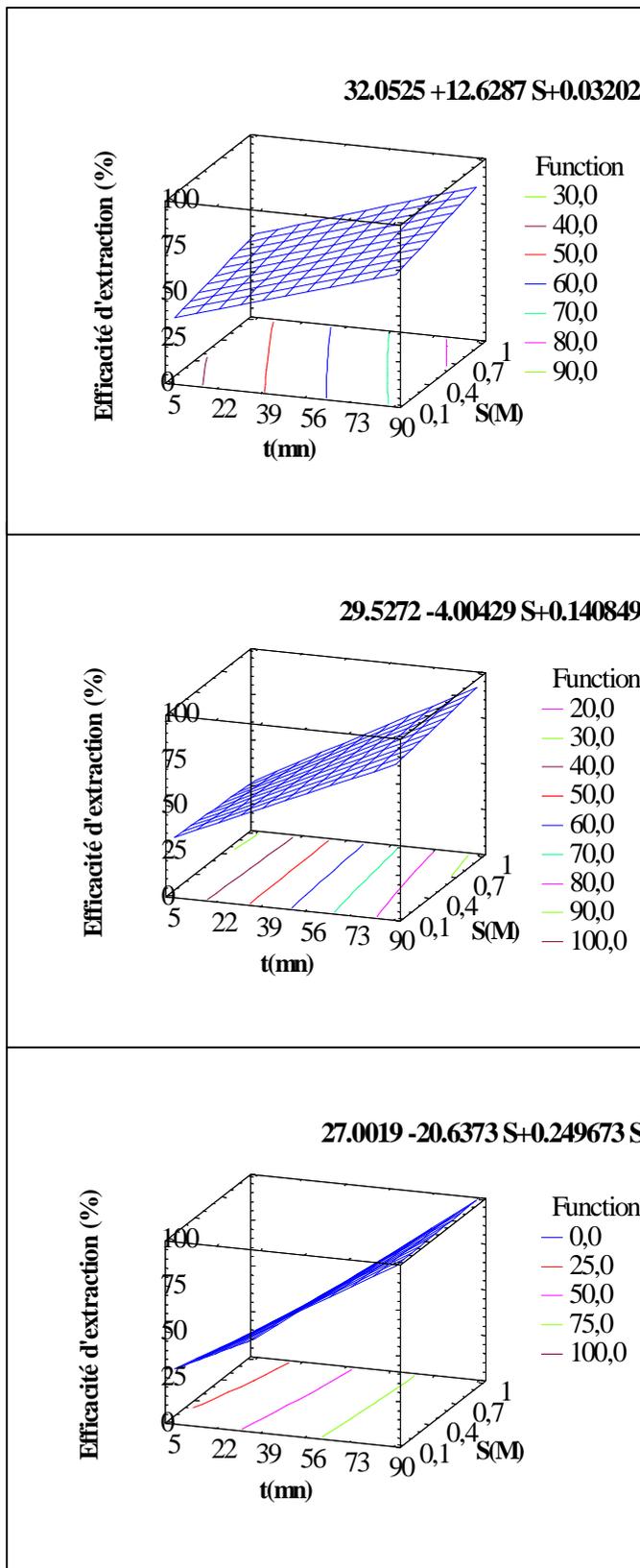
Figure 59: Surfaces de réponses pour une MLSDC1 à S Cst (Du haut vers le bas ; $S=1M$, $S=0.55M$ et $S=0.1M$ respectivement)



La figure 60 montre pour t=90 ; 47,5 et 5 mn que l'efficacité d'extraction augmente en fonction de V quand S est faible et diminue en fonction de V pour des grandes valeurs de S.

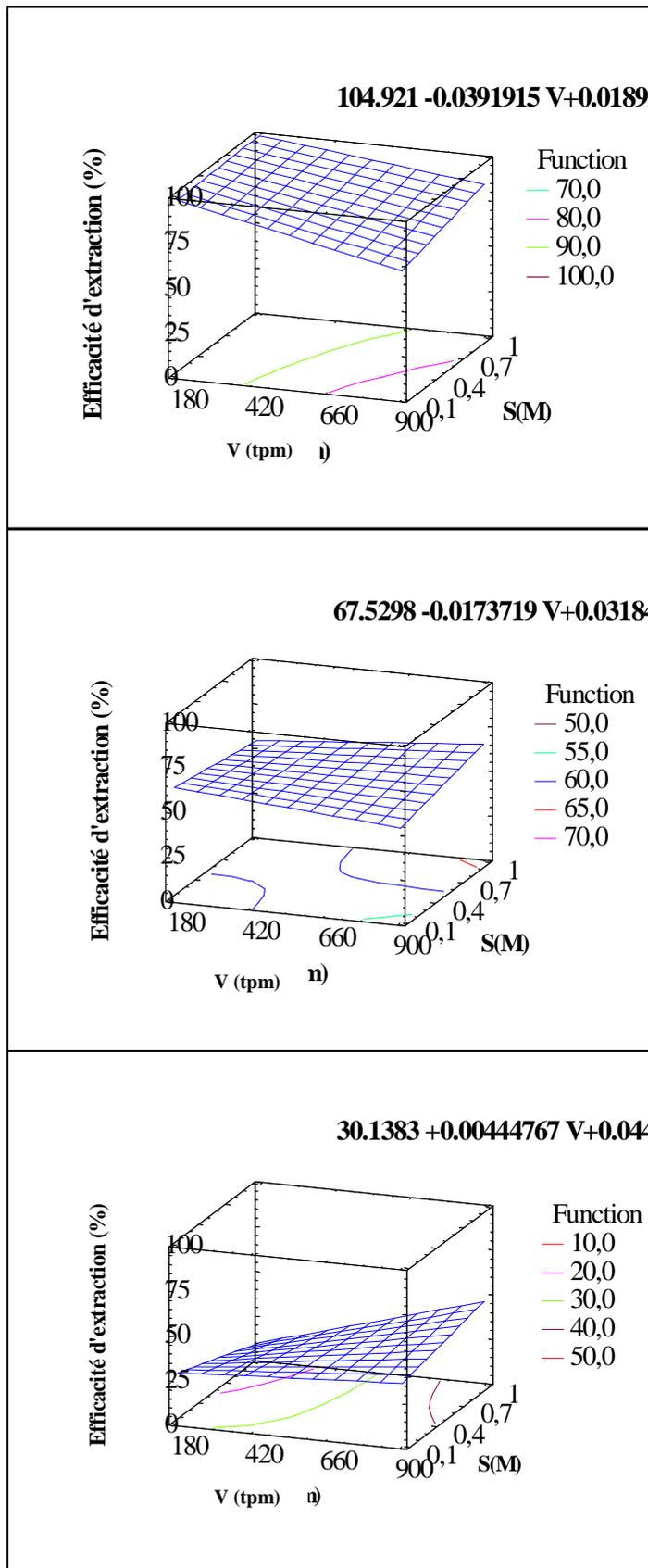
Figure 60: Surfaces de réponses pour une MLSDCI à t Cst (Du haut vers le bas ; t=90 mn, t=47.5 mn et t=5 mn respectivement)

Les figures 61, 62 et 63 représentent les réponses de surface pour le système de MLSDC2,



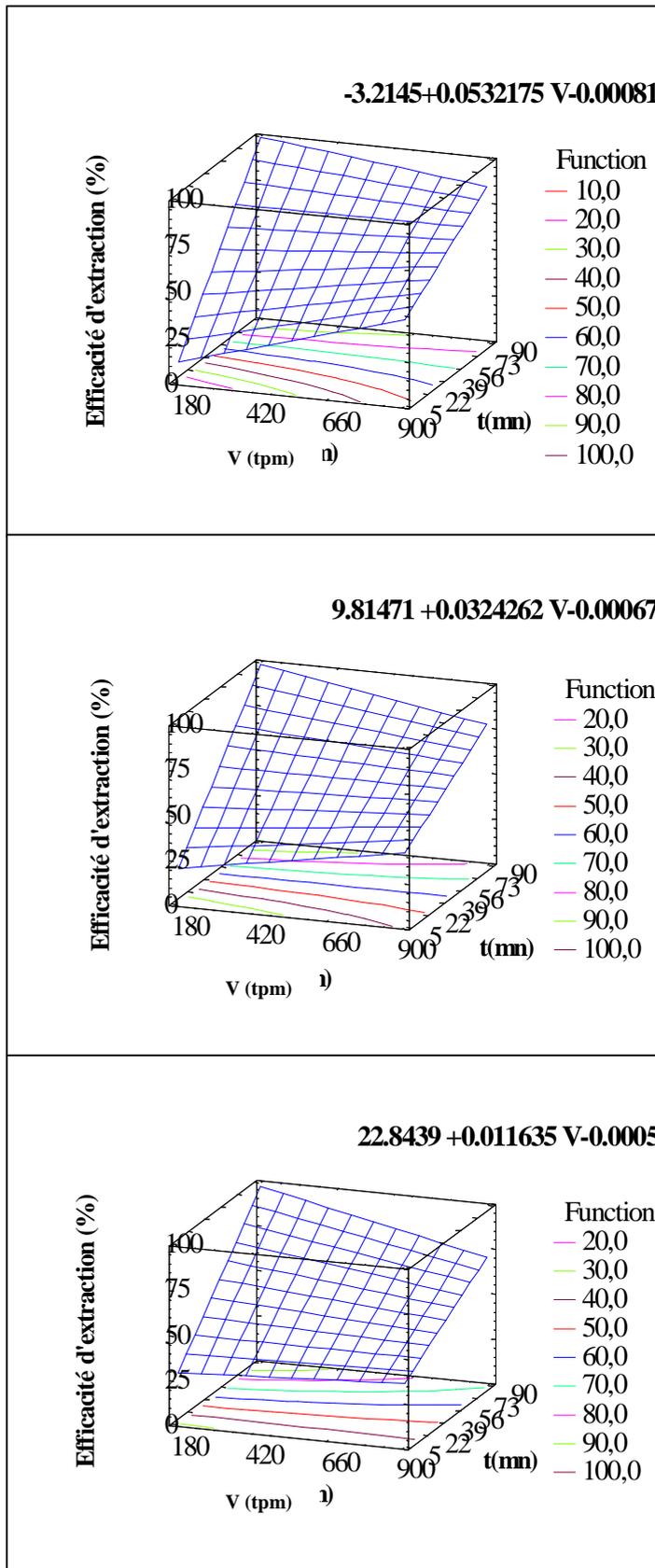
La figure 61 montre pour $V=900$, 540 et 180 tpm que l'efficacité d'extraction augmente en fonction du temps mais peu en fonction de S pour les trois surfaces.

Figure 61: Surfaces de réponses pour une MLSDC2 à V Cst (Du haut vers le bas : $V=900$ tpm; $V=540$ tpm; $V=180$ tpm respectivement)



La figure 62 montre pour t=5, 47,5 et 90 minutes que l'augmentation de l'efficacité d'extraction est faiblement proportionnelle au S pour les trois surfaces. Nous remarquons également pour les trois surfaces que l'augmentation de l'efficacité d'extraction est proportionnelle à V pour un temps petit, par contre elle devient inversement proportionnelle à V pour un temps plus grand.

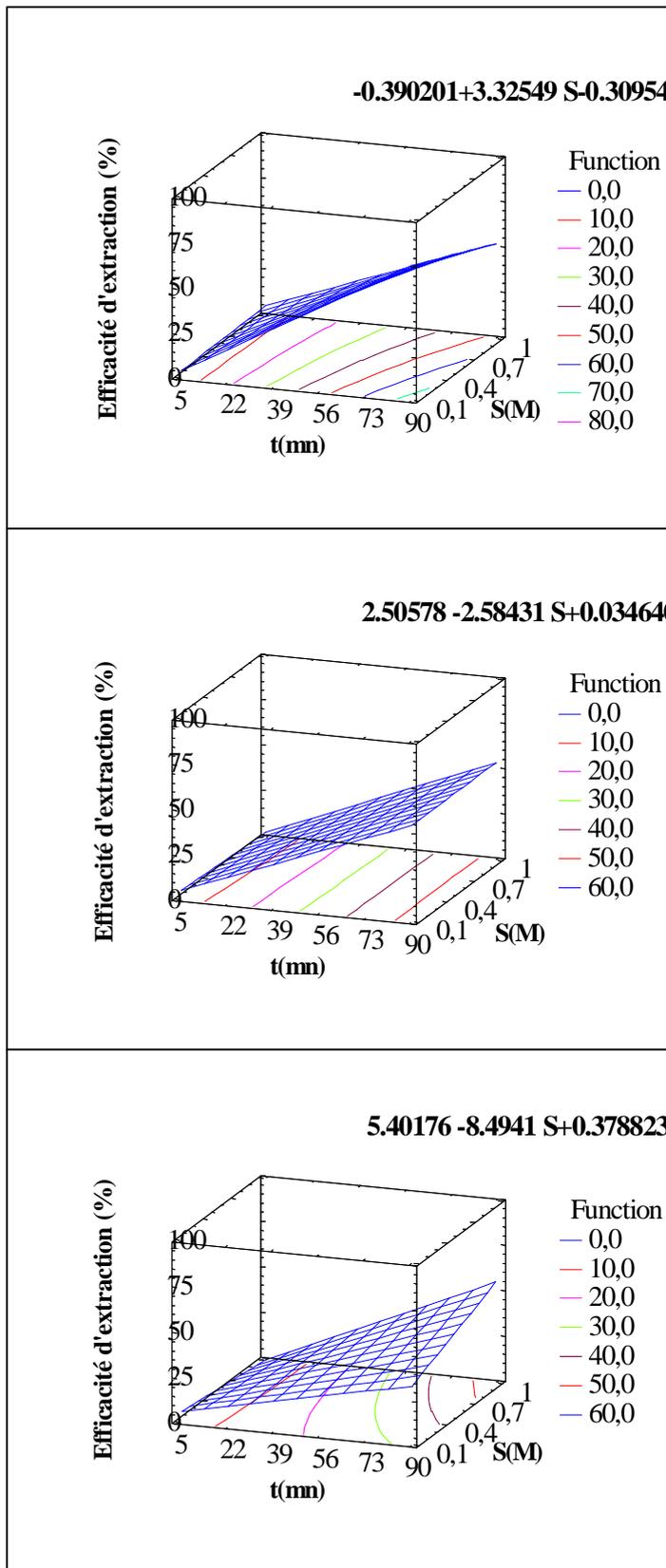
Figure 62 : Surfaces de réponses pour une MLSDC2 à t Cst (Du haut vers le bas ; t=90 mn, t=47.5 mn, figure 3:t=5 mn respectivement)



La figure 63 montre pour $S=0,1$; $0,55$ et $1M$ que l'augmentation de l'efficacité d'extraction est proportionnelle à t pour les trois surfaces. Nous remarquons également que l'augmentation de l'efficacité d'extraction est proportionnelle à V pour un temps petit par contre elle devient inversement proportionnelle à V pour un temps plus grand.

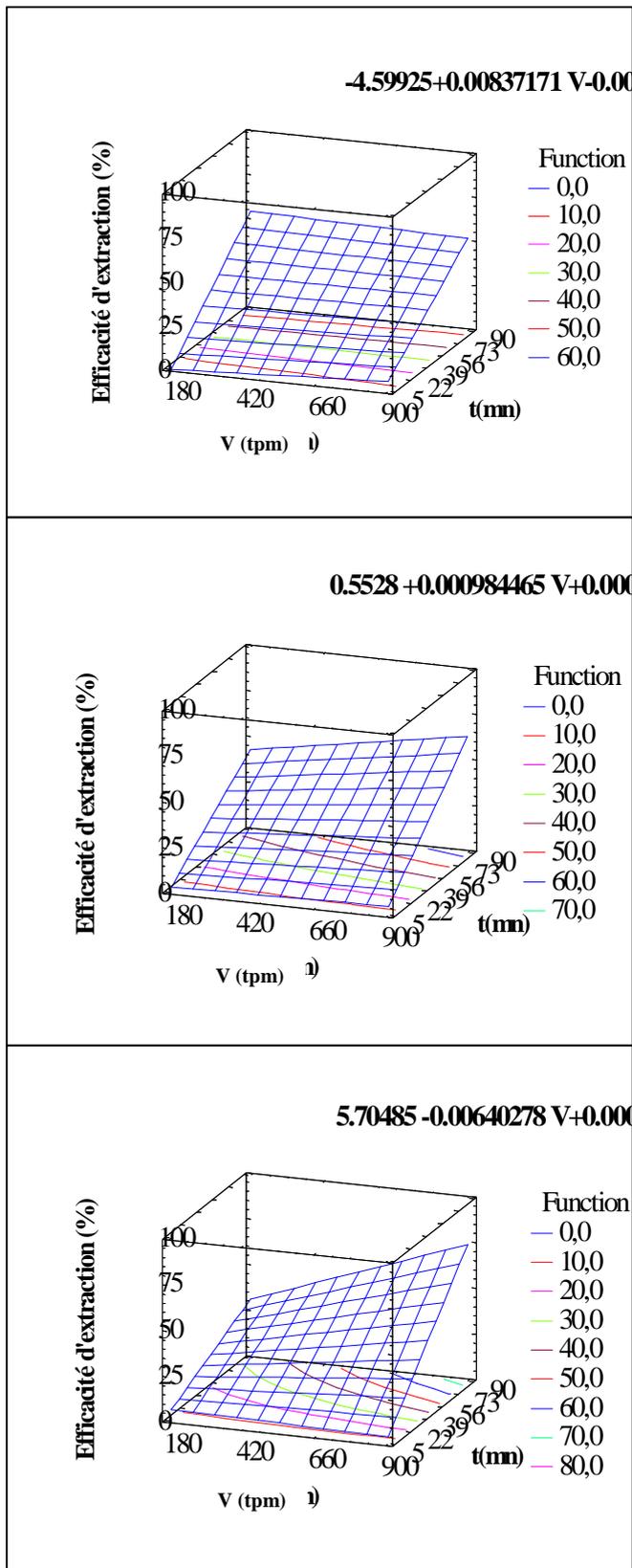
Figure 63: Surfaces de réponses pour une MLSDC2 à S Cst (Du haut vers le bas ; $S=1M$, $S=0.55M$ et $S=0.1M$ respectivement)

Les figures 64 ,65 et 66 représentent les réponses de surface pour le système de MLSTC,



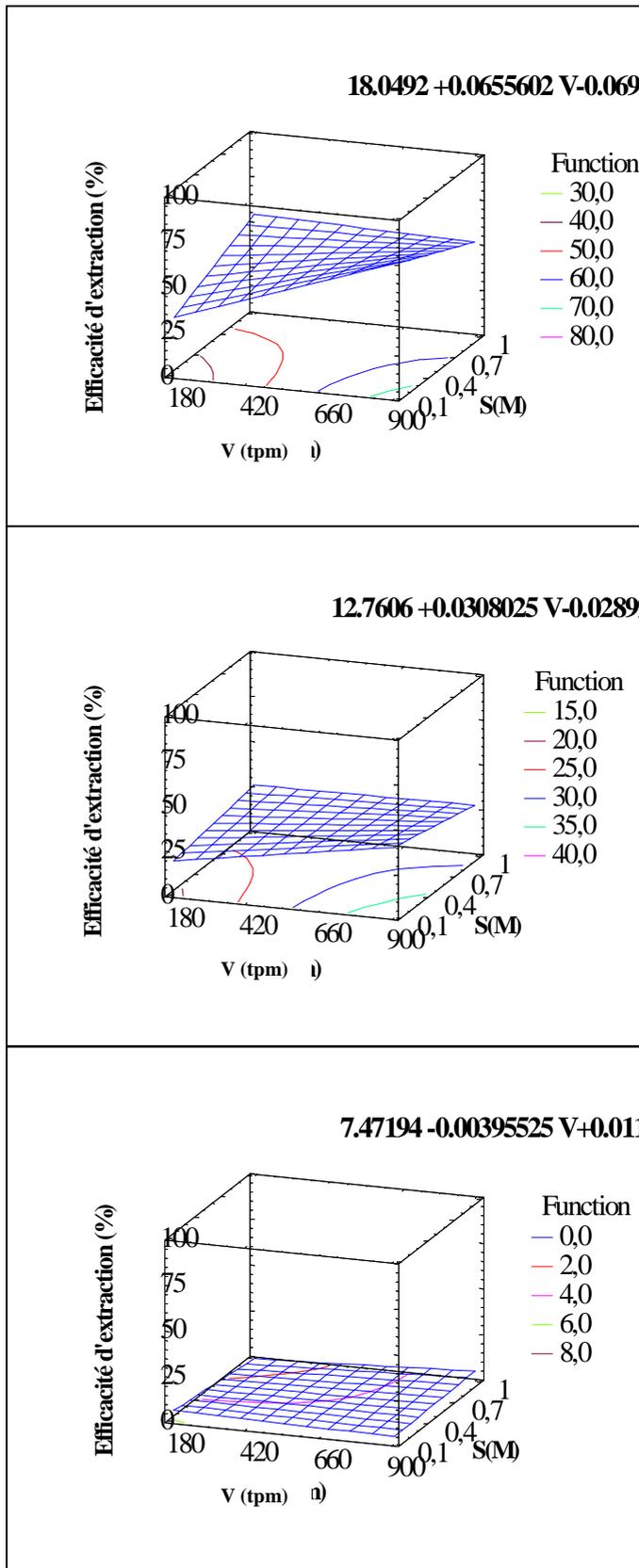
La figure 64 montre pour $V=900$,540 et 180 tpm que l'augmentation de l'efficacité d'extraction est proportionnelle à t pour les trois surfaces, inversement proportionnelle à S pour $V=900$ rpm, invariable de S pour $V= 540$ tpm et proportionnelle S pour $V=180$ rpm.

Figure 64 : Surfaces de réponses pour une MLSTC à V Cst (Du haut vers le bas ; $V=900$ tpm, $V=540$ tpm et $V=180$ tpm respectivement)



La figure 65 montre pour $S=1$, $0,55$ et $0,1M$ que l'augmentation de l'efficacité d'extraction est proportionnelle à t pour les trois surfaces, invariable en fonction de V pour $S=1M$ et proportionnelle à V pour $S=0,55M$ et $0,1 M$.

Figure 65 : Surfaces de réponses pour une MLSTC à S Cst (Du haut vers le bas ; $S=1M$, $S=0.55M$ et $S=0.1M$ respectivement)



La figure 66 montre pour $t=90$ et $47,5$ que l'augmentation de l'efficacité d'extraction est proportionnelle à S seulement pour de petites agitations et inversement proportionnelle pour de grandes agitations. Nous remarquons également que pour $t=5$ mn l'influence du V et S n'est pas important.

Figure 66 : Surfaces de réponses pour une MLSTC à t Cst (Du haut vers le bas ; $t=90$ mn, $t=47.5$ mn et $t=5$ mn respectivement)

VII.2.9. Bibliographie

- [1] P. Metilda, K. Sanghamitra, J. Mary Gladis, G.R.K. Naidu, T. Prasada Rao, *Talanta*. 65 (2005) 192.
- [2] O. Abderrahim, M.A. Didi, D. Villemin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 279 (2009) 237.
- [3] K.A.Venkatesan, V.Sukumaran, M.P.Antony, P.R.V.Rao, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 260 (2004) 443.
- [4] O.Abderrahim, M.A. Didi, B. Moreau, D. Villemin, *Solvent extraction & ion exchange*, 24(2006) 943.
- [5] M.M. Saeed, *Separation Science & Technology*. 43 (2008) 923.
- [6] Francisco José Alguacil, *J. Chem. Research*. 3 (2003) 144.
- [7] F. Helfferich. In: Ion Exchange, vol.1, J.A.Marnisky, M(ed) Mareel Dekker, (1966).
- [8] R. Chiarizia, E.P.Horwitz, S. D. Alexandratos, *Solvent extraction & ion exchange*, 12 (1994) 211.
- [9] D. Prabhakaran, M. S. Subramanian; *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 578.
- [10] M. Kumar, D. P. S. Rathore, *Analyst* 125 (2000) 1221.
- [11] M. Merdian, M. Z. Duz, C. Hamamci; *Talanta* 16 (2001) 639.
- [12] V. K. Jain, R. A. Pandya, S. G. Pillai, P. S. Shrivastav; *Talanta* 70 (2006) 257.
- [13] W.C. Babcock, R.W. Baker, E.D. Lachapelle and K.L. Smith, *J. Membr. Sci.*, 7(1980) 89.
- [14] G.Alvarez, A.Flores, *J. Membr. Sci.*, 250 (2005) 247.
- [15] G. Sado, M. Christine Sado, Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité, Nouvelle édition, AFNOR (2000).
- [16] G.E.Box, W. G. Hunter, J. S; Hunter, "Statistics for experiments", Deuxième édition John Wiley and Sons. New –York (2005) 633.
- [17] R.Bodo, K. Ahmanache, R Hausler, A. Azzouz, *J. Environ. Eng.Sci.* 3(2004) 529.
- [18] J. Stas, A. Dahdouh, H. Shlewit, S. Khorfan, *Hyrdometallurgy* 65 (2002) 23.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse a eu pour but de contribuer à l'étude de l'extraction de l'uranium (VI)

La première partie a été consacrée à l'extraction solide-liquide de l'U(VI) par deux types de résines : lewatis TP260 et la résine de Merrifield fonctionnalisée.

Nous avons travaillé dans un milieu acétate et nous sommes parvenus à déterminer l'efficacité de l'extraction en fonction de plusieurs paramètres, tel que l'effet de la masse de l'extractant, l'effet du pH_{initial} de la phase aqueuse, l'effet de la concentration initiale du métal, l'effet de volume aqueux, l'effet de sel et l'effet de la température.

La capacité maximale de rétention de l'uranium a été déterminée pour chaque résine ; 41.76 mg/g en utilisant la résine de Merrifield modifiée et 58 mg/g avec la résine Lewatis TP260.

Les isothermes de Langmuir et Freundlich ont été étudiés et les constantes des droites ont été déterminées, le modèle de Freundlich est plus adéquat dans le cas de la résine de Merrifield modifiée ($R=0.997$), par contre dans le cas de la résine Lewatis TP 260 l'équation de Langmuir ($R= 0,996$) est mieux adaptée que l'équation de Freundlich.

Durant l'étude thermodynamique sur les deux résines, une valeur négative de l'énergie libre a été obtenue, ce qui indique que le phénomène d'extraction est spontané. Cependant la valeur positive de ΔH montre que le processus est endothermique. La valeur négative de ΔG_{ads} indique la grande affinité du complexe adsorbé à pénétrer les pores de la résine. L'augmentation de l'entropie favorise la stabilité du complexe U (VI)-résine par des interactions covalentes type chimisorption. La principale source de ce gain d'entropie peut être due à la rupture de la zone hydratée formée autour de l'atome d'uranium, ce qui permet une interaction directe entre l'U (VI) et la résine ce qui induit un effet positif de l'entropie.

L'étude diffusionnelle a permis la détermination l'étape déterminante du processus d'extraction pour chaque résine, avec la résine de Merrifield modifiée le contrôle était par la diffusion externe, cependant avec la résine lewatis TP260 le contrôle était par la diffusion des ions à l'intérieur des pores de la résine.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude de l'uranium (VI) sur membrane liquide supportée.

L'étude cinétique d'extraction de l'uranium (VI) sur trois systèmes de membranes liquides supportées par le mélange de D2EHPA/TOPO a montré que les performances d'extraction varient d'un système à l'autre. L'évolution de la perméabilité en fonction du temps a mieux clarifiée le processus d'extraction pour chaque système.

L'extraction sur une cellule à trois compartiments est plus performante que pour les deux autres systèmes :

MLSTC > MLSDC2 > MLSDC1.

L'étude de l'influence de l'agitation et de la concentration en sel nous a permis de déterminer les conditions optimales de préconcentration sur chaque système. Sur le système à membrane doublée la préconcentration est plus importante que pour les deux autres systèmes :

MLSDC2 (0,719 g/cm²) > MLSTC (0,614 g/cm²) > MLSDC1 (0,463g/cm²)

L'étude de la simulation par le plan factoriel 2³ nous a permis d'établir un modèle mathématique pour chaque système en se basant sur les résultats expérimentaux.

$$E = 21,7276 + 0,0335 V + 37,1750 S + 0,3317 t - 0,0562 VS + 0,0002 Vt + 0,1522 St - 0,0003 VSt \quad (\text{MLSDC1})$$

$$E = 25,7393 + 0,0070 V - 28,9538 S + 0,8798t + 0,0462 VS - 0,0005 Vt + 0,3040St - 0,0003 VSt \quad (\text{MLSDC2})$$

$$E = 6,8479 - 0,0080 V - 11,4490S + 0,1245 t + 0,0164 VS + 0,0008 Vt + 0,5509St - 0,0010 VS t \quad (\text{MLSTC})$$

Cela nous a mené à classer et prédire l'influence de la force ionique (S), de la vitesse d'agitation (V) et du temps d'extraction (t) sur le procédé d'extraction des trois systèmes de MLS, ainsi que leurs effets combinés.

t>S>V (MLSDC1), t>S>V (MLSDC2), t>V>S (MLSTC).

- VS est favorable pour la MLSDC2 et défavorable pour la MLSDC1 et la MLSTC ;
- Vt est seulement défavorable pour la MLSDC2 ;
- St est seulement défavorable pour MLSDC1.
- VST est défavorable pour les trois systèmes de MLS.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction de l'uranium (VI) par deux techniques d'extraction : solide-liquide et membrane liquide supportée.

L'extraction solide-liquide a été réalisée sur deux résines : la Lewatit TP260P et la résine de Merrifield fonctionnalisée. Les conditions optimales d'extraction d'U(VI) ont été déterminées pour chaque résine par l'étude de l'influence des paramètres analytiques. Les constantes des isothermes de Langmuir, de Freundlich et les paramètres thermodynamiques de l'extraction d'U(VI) ont été déterminés pour chaque résine.

La deuxième partie de ce travail porte sur l'extraction et la préconcentration de l'uranium (VI) par le mélange synergique de deux extractants organophosphorés, l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (0,1M) et l'oxyde de tri n-octyl phosphine (5 mM), en utilisant la technique d'extraction sur membrane liquide supportée. Cette étude est réalisée sur trois systèmes : membrane liquide supportée à deux compartiments contenant une membrane, membrane liquide supportée à deux compartiments contenant double membrane, et membrane liquide supportée à trois compartiments contenant deux membranes séparées. L'étude de l'influence de la force ionique (S), de la vitesse d'agitation (V) et du temps d'extraction (t), a été menée. Une étude de simulation par le plan factoriel 2^3 a été réalisée afin de classer et prédire l'influence de ces paramètres sur chaque système de MLS.

Mots Clés : Uranium (VI), Extraction Solide liquide, Résine, Membrane liquide supportée, D2EHPA/TOPO, Plan factoriel.

Abstract

The extraction of uranium (VI) was realized with two techniques: solid-liquid and supported liquid membrane.

The first part concerns the solid-liquid extraction. Two types of resins were used: Lewatit TP 260 and a new chelating polymeric sorbent developed using polystyrene resin grafted with ethylenediamino tris(methylenephosphonic) acid. The influence of analytical parameters on adsorption kinetic and isotherm studies were carried out in order to understand the nature of the sorption of uranium(VI) by the resins. Further, the effect of temperature was realized and the thermodynamic parameters were calculated.

The second part concerns the extraction and the preconcentration of uranium (VI), with synergistic mixture of two organophosphorus extractants: the di(2 ethylhexyl)phosphoric acid 100 mmole.l⁻¹ and the tri-octylphosphine oxide 5.0 mmole.l⁻¹ using a supported liquid membrane. This study was realized on three SLM systems: supported liquid membrane with two compartments containing one membrane, supported liquid membrane with two compartments containing two adjacent membranes and supported liquid membrane with three compartments containing two separated membranes. The influence of strength ionic (S), stirring rate (V) and extraction time (t), were evaluated. Optimisation and effect simulation by factorial 2^3 design was carried out in order to predict and to classify the influence of these parameters on each system.

Key words : Uranium (VI), Solid liquid Extraction, Resin, Supported liquid membrane, D2EHPA/TOPO, Factorial design.