

MS/5110-2A/02

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ ABOU BAKR BELKAÏD - TLEMCEM

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire des technologies de séparation et de purification

Mémoire pour l'obtention du Diplôme de

Inscrit Sous le N°
Date le: 06 JAN. 2015
Code: 519

MASTER

Inscrit Sous le N°
Date le: 08 JUN 2012
Code: 1547

Option: Sciences séparative et environnement

Par

Mr. MIRAOUI Abdelkader

**Extraction du thorium par la résine
XAD16 modifiée**

Soutenu le 27/06/2012

Devant le jury composé de :

Président :	Mr. DIDI. M. A	Professeur à l'Université A. B. de Tlemcen
Examineurs :	Mr. ABDERRAHIM. O	M. Conférences à l'Université A. B. de Tlemcen
	Mr. BELKHOUCHE. N	M. Conférences à l'Université A. B. de Tlemcen
Rapporteur :	Mr. OU'KEBDANE. K	M. Conférences à l'Université A. B. de Tlemcen



Symboles & Abréviations

A , Abs : l'absorbance.

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

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

Abs_{in} : l'absorbance de la solution de Th(IV) avant traitement

Abs_{ap} : l'absorbance de la solution de Th(IV) après traitement.

Bq : becquerels

C : la concentration de la solution étudiée

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

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

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

D_r : le coefficient de diffusion dans la phase résine.

F : le nombre unidimensionnel (qt/qe)

I₀ : l'intensité de lumière incidente.

I : l'intensité de lumière transmise.

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

K₁ : la constante de vitesse à l'équation du pseudo premier ordre.

K₂ : la constante de vitesse à l'équation pseudo seconde ordre.

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

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

K_L : la constante d'équilibre de Langmuir.

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

M : la masse molaire de Th(IV),

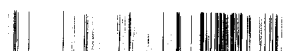
m : la masse de la résine imprégnée

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

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

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

R : la constante des gaz parfaits.



- r_0 : le rayon moyen des billes de la résine
- RRA : les ressources raisonnablement assurées.
- t : le temps.
- T: la température en kelvin.
- $\overline{\text{Th(IV)}}$: la concentration dans la phase solide.
- $\text{Th(IV)}_{\text{aq}}$: la concentration dans la phase aqueuse.
- tpm : tour par minutes.
- TBP : tributylphosphate.
- UV : l'ultraviolet.
- V : le volume de la solution aqueuse (ml),
- Vis : le visible.
- ϵ : le coefficient d'extinction molaire.
- Φ : la vitesse d'agitation.



Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Partie théorique

Chapitre1: Pollution & environnement

INTRODUCTION	3
I. DEFINITION	3
II. LA POLLUTION RADIOACTIVE	4
II. 1. GENERALITE	4
II. 2. LES SOURCES DE POLLUTION RADIOACTIVE	4
II. 2. 1. Les sources naturelles	4
II. 2. 2. Les sources artificielles.....	4
II. 3. VOIES ET MODALITES D'ATTEINTE A L'HOMME	4
II. 4. MOYENNE DE PREVENTION ET PROTECTION	5
III. THORIUM	6
III. 1. HISTORIQUE	6
III. 2. ABONDANCE	6
III. 3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	7
III. 4. ISOTOPES	8
III. 5. IMPACT DU THORIUM SUR LA SANTE HUMAIN ET L'ENVIRONNEMENT	10
III. 6. UTILISATION	10

Chapitre2: Techniques de séparation-Adsorption-

INTRODUCTION.....	12
I. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE	12
II. SYSTEME D'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE.....	12
III. CHOIX DE LA PHASE SOLIDE	13



IV. MISE EN ŒUVRE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE.....	13
IV. 1. SEPARATION PAR ADSORPTION.....	13
IV. 2. SEPARATION PAR PARTAGE.....	14
IV. 3. SEPARATION PAR ECHANGEURS D'IONS.....	14
IV. 4. SEPARATION PAR COMPLEXATION.....	14
V. ADSORPTION	15
V. 1. LES TYPES D'ADSORPTION	15
V. 1. 1. Adsorption chimique	15
V. 1. 2. Adsorption physique.....	16
V. 2. DISTINCTION ENTRE L'ADSORPTION PHYSIQUE ET CHIMIQUE.....	16
V. 3. MECANISME D'ADSORPTION	17
V.4. LES FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION.....	18
V.4.1. Influence de la température	18
V.4.2. Nature de l'adsorbant.....	18
V.4.3. Nature de l'adsorbât.....	18
V.4.4. Orientation des molécules.....	18
V.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION	19
V.6. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	19
V. 6. 1. Classification selon Brunauer et al	19
V. 6.2. Classification selon Giles et al	20
V. 7. MODELES D'ISOTHERMES	21
V. 7. 1. Modèle de Langmuir	21
V. 7. 2. Modèle de Freundlich	22
V. 8. APPROCHE THERMODYNAMIQUE.....	23
V. 9. CINETIQUE D'ADSORPTION	24
V.9.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	25
V.9.2. Modèle cinétique du pseudo seconde ordre.....	25
V.10. LA DESORPTION	25

Chapitre3: Aspect théorique sur la résine

INTRODUCTION	26
I. DEFINITION	26
II. PROPRIETES GENERALES DES RESINES	26



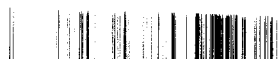
III. TYPES DES RESINES.....	27
III. 1. RESINES INERTES	27
III. 2. RESINES FONCTIONNALISEES	28
IV. FONCTIONNALISATION DES RESINES	28
IV. 1. INTRODUCTION	28
IV. 2. CARACTERISTIQUES ET IMPREGNATION DES RESINES	28
IV. 3. METHODES D'IMPREGNATION	29
IV. 3. 1. Imprégnation au cours de la polymérisation	29
IV. 3. 2. Imprégnation après polymérisation	29
V. LES RESINES AMBERLITE XAD	30
VI. Les résines amberlite XAD16	31

Chapitre4: Aperçu sur les extractants organophosphorés

INTRODUCTION	32
I. LA CHIMIE DU PHOSPHORE:	32
II. LES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES :.....	33
III. L'EXTRACTANT DIPHOSPHONIQUE :	34
III.1. ETUDE PAR INFRAROUGE.....	34
III. 2. ETUDE PAR RMN DE L'EXTRACTANT DIPHOSPHONIQUE.....	35
III. 2.1. Spectrométrie RMN de ¹ H.....	35
III. 2. 2. Spectrométrie RMN de ¹³ C.....	35
III. TBP :	36

Chapitre5: Technique d'analyse du thorium

I. INTRODUCTION :	37
II. SPERTOPHOTOMETRIE UV/VISIBLE	37
II. 1. APPAREILLAGE.....	37
II. 2. PRINCIPE.....	38
II.3. LOI DE BERR-- LAMBERT	39
II. 4. APPLICATIONS	40
II. 5. AVANTAGE	40
III. ARZENAZO :	41



III. 1. PROPRIETES DE L'ARZENAZO (III) :	42
III. 2. REACTIONS DE L'ARZENAZO(III) :	42
<i><u>Protocole expérimental</u></i>	
I. INTRODUCTION	44
II. PRODUITS CHIMIQUES.....	45
III. APPAREILS ET INSTRUMENTS DE MESURE.....	45
IV. PREPARATION DES SOLUTIONS	46
IV.1. Préparation de la solution mère de thorium	46
IV.2. Préparation d'une solution mère d'euprium à 10^{-2} mol/l.....	46
IV.3. Préparation d'une solution mère d'uranyle à 10^{-2} mol.L ⁻¹	46
IV.4. Préparation de la solution de HCl	46
IV.5. Préparation de la solution d'ArzenazoIII	46
V. IMPREGNATION DE LA RESINE	47
V.1. Lavage de la résine	47
V.2. Etude de l'imprégnation de la résine XAD	47
VI. EXTRACTION DU THORIUM.....	49
VII. ANALYSE.....	49
VIII. ETALONNAGE.....	49
IX. ETUDE SUR L'EXTRACTION PAR LA RESINE MODIFIEE.....	50
IX. 1. Effet de la résine imprégnée par l'extractant diphosphonique	50
IX. 2. Effet de TBP.....	50
IX. 3. Effet de la quantité de la résine	50
X. ETUDE CINETIQUE DE L'EXTRACTION (Détermination du temps d'équilibre).....	50
XI. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'EXTRACTION DU THORIUM	50
XI. 1. Etude de la concentration initiale du thorium.....	50
XI. 2. Influence du pH.....	51
XI. 3. Effet de la force ionique	51
XI.4. Effet de température	51
XII. ETUDE DE L'ELUTION	51
XII.1. Saturation de la résine	51
XII. 2. Effet de la nature de l'éluant.....	51



XII. 3. Effet de la concentration de l'éluant	52
---	----

Résultats & discussions

INTRODUCTION	53
I. ANALYSE PAR UV-VISIBLE.....	53
II. ETUDE DE L'EXTRACTION DE THORIUM(IV)	55
II. 1. ETUDE SUR LA MODIFICATION DE LA RESINE :	55
II. 1. 1. Tests de solubilité	55
II. 1. 2. Effet de la résine imprégnée	55
II. 1. 3. Effet de TBP	57
II. 1. 4. Effet de la quantité de la résine imprégnée + 10 %TBP	58
II. 2. ETUDE CINETIQUE	59
Introduction	59
II. 2. 1. Détermination du temps d'équilibre	59
II. 2. 2. Effet du temps d'agitation sur la capacité de sorption	60
II. 2. 3. Ordre de la vitesse	61
II. 2. 4. Modèles de diffusion	64
II. 3. ETUDE PARAMETRIQUE	68
II. 3. 1. Effet de la concentration initiale en Th(IV)	68
II. 3. 2. Isothermes d'adsorption.....	69
II. 3. 3. Etude de l'effet de pH	72
II. 3. 4. Effet de la force ionique sur l'extraction de Th(IV)	74
II. 3. 5. Effet de la température	75
II. 3. 6. Etude comparative entre les extractions de Th ⁴⁺ , Eu ³⁺ et UO ₂ ²⁺ par la résine modifiée ...	80
III. ETUDE DE L'ELUTION DE TH(IV)	81
III. 1. EFFET DE LA NATURE DE L'ELUANT	81
III. 2. EFFET DE LA CONCENTRATION DE L'ELUANT	82
<i>Conclusion générale</i>	83



Liste des figures

Figure 1 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	17
Figure 2 Classification des isothermes selon Brunauer et al	19
Figure 3 Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.	20
Figure 4 Modèle d'adsorption en monocouche	22
Figure 5 Modèle d'adsorption multicouche.....	23
Figure 6 Résine Amberlite XAD16.....	31
Figure 7 Acide pentadécylhydroxydiphosphonique	34
Figure 8 Le tributylphosphate.....	36
Figure 9 les éléments du spectrophotomètre UV-Visible.....	38
Figure 10 spectrophotomètre UV-Visible type (SPECORD 210/plus).....	40
Figure 11 Structure de l'Arzénazo(III).....	41
Figure 12 Protocole générale (Imprégnation, extraction).....	48
Figure 13 : Courbe donnant l'absorbance des solutions en fonction des concentrations de Th ⁴⁺	54
Figure 14 Evolution du rendement d'extraction Th(IV) à différents concentration.....	56
Figure 15 Evolution du rendement d'extraction Th(IV) 10 ⁻⁴ par trois types de résine en fonction du temps	57
Figure 16 Evolution du rendement d'extraction Th(IV) 10 ⁻⁴ M par trois masses différentes de la résine en fonction du temps.....	58
Figure 17 Evolution du rendement d'extraction Th(IV) 10 ⁻⁴ et 5 10 ⁻⁴ M, en fonction du temps	60
Figure 18 Evolution de la quantité de Th(IV) retenu par gramme de résine en fonction du temps	61
Figure 19 Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de Th(IV) par la résine fonctionnalisée	62
Figure 20 Courbe de pseudo second ordre pour l'extraction de Th(IV) par la résine fonctionnalisée..	63
Figure 21 Evolution de $\{-\ln(1 - F)\}$ en fonction du temps	65
Figure 22 L'évolution de $\{-\ln(1 - F^2)\}$ en fonction du temps	66
Figure 23 l'évolution de $\{3 - 3(1 - F)^2/3 - 2F\}$ en fonction du temps.....	67
Figure 24 Effet de la concentration initiale de Th(IV) sur le rendement d'extraction	68
Figure 25 Effet de la concentration initiale de Th(IV) sur la capacité de sorption.....	69
Figure 26 Courbe de l'expression linéaire de Langmuir	70
Figure 27 Courbe de l'expression linéaire de Freundlich.....	71
Figure 28 Effet du pH sur le rendement d'extraction du Th(IV) par la résine fonctionnalisé.....	72
Figure 29 Effet du pH sur la capacité de sorption du Th(IV) par la résine fonctionnalisé.....	73
Figure 30 Variation du rendement d'extraction de Th(VI) en fonction de la concentration KNO ₃	74
Figure 31 Variation de la capacité de rétention de Th(IV) en fonction de la concentration de KNO ₃ phase aqueuse	75



Figure 32 Effet de la température sur le rendement d'extraction du Th(IV) par la résine modifiée	76
Figure 33 Effet de la température sur la capacité de sorption du Th(IV) par la résine modifiée	77
Figure 34 L'évolution de l'équation thermodynamique de l'extraction de Th[IV].....	79
Figure 35 : La capacité d'adsorption de Th ⁴⁺ , Eu ³⁺ et UO ₂ ²⁺ par une résine fonctionnalisée	80
Figure 36 Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'élution	81
Figure 37 Effet de la concentration de HCl sur le rendement de l'élution	82



Liste des Tableaux

Tableau 1	Principales ressources raisonnablement assurées, en thorium estimé en 1992 pour le monde à économie de marché.....	7
Tableau 2	Autres propriétés physico-chimiques de thorium	8
Tableau 3	Les différents isotopes de thorium.....	9
Tableau 4	Résines macroporeuses Amberlite XAD.....	30
Tableau 5	Principales familles des composés organophosphorés.	33
Tableau 6	Classification des extractants organophosphorés.	33
Tableau 7	bandes d'adsorption de l'acide diphosphonique.....	35
Tableau 8	Les déplacements chimiques 1H du l'acide diphosphonique	35
Tableau 9	Les déplacements chimiques 13C du l'acide diphosphonique	35
Tableau 10	Colorations de divers complexes formés avec Arzénazo III	43
Tableau 11	Sensibilité de détermination des complexes d'Arzénazo III	43
Tableau 12	Absorbance en fonction de la concentration de la solution de Th ⁴⁺	53
Tableau 13	Les résultats des tests de solubilité de notre extractant.....	55
Tableau 14	Effet de la résine imprégnée sur la capacité d'adsorption de Th(IV).	56
Tableau 15	Effet de la TBP sur le rendement d'extraction de Th(IV) 10 ⁻⁴ M.....	57
Tableau 16	Effet de la quantité de la résine fonctionnalisée	58
Tableau 17	Rendement d'extraction de Th(IV) en fonction de temps	59
Tableau 18	la capacité de sorption de Th(IV) en fonction de temps	61
Tableau 19	Les paramètres de l'équation de pseudo premier ordre	63
Tableau 20	les paramètres de l'équation de pseudo seconde ordre	64
Tableau 21	Paramètres cinétique, coefficients de régression de l'adsorption pour le modèle1	66
Tableau 22	Paramètres cinétique, coefficients de régression de l'adsorption modèle 2	67
Tableau 23	Paramètres cinétique, coefficients de régression de l'adsorption modèle3	68
Tableau 24	Paramètres d'isotherme de Langmuir et Freundlich.....	71
Tableau 25	Résultats de l'effet du pH initial sur le rendement d'extraction	72
Tableau 26	Résultats de l'effet de la force ionique sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption.....	74
Tableau 27	Effet de température sur le rendement d'extraction de Th(IV) en fonction de temps	76
Tableau 28	Effet de température sur la capacité de sorption de Th(IV) en fonction de temps	77
Tableau 29	Calculs de différents paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG):.....	79
Tableau 30	La capacité de sorption des différents métaux par la résine modifiée	80



Introduction Générale

Introduction Générale



INTRODUCTION

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation mondiale. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontées les communautés industrielles et scientifiques. Les lois environnementales sont devenues rigoureuses. A fin de préserver notre cadre de vie l'être humain doit diminuer le taux de pollution engendré par les différents agents pollueurs tels que : L'industrie (pharmaceutiques, radioactive, agroalimentaire, cosmétiques,...etc.), l'être humain et ses activités quotidiennes. On doit traiter les effluents aqueux contenant des métaux lourds et les métaux radioactifs, tel que l'uranium, Thorium et l'Europium ...etc d'ores et déjà on peut conclure que la chimie de séparation est un domaine de recherche d'actualité.

Dans ce contexte, l'extraction liquide-solide est une méthode de séparation physico-chimique qui connaît un développement important car elle permet en effet d'éliminer d'une solution des espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique à l'échelle de micros traces.

Le Thorium est un des métaux qui n'est pas aussi toxique mais il constitue un danger de mort sur la santé humaine, une fois dépassant la valeur admissible. L'élimination de ce polluant inorganique nécessite le choix d'un procédé d'hydrométallurgie efficace et moins polluant. Dans ce contexte, nous avons étudié l'extraction du thorium (IV) par un acide diphosphonique, «l'Acide pentadécylhydroxydiphosphonique» imprégné dans la résine XAD-16. Celle-ci est une résine polymère inerte possédant une grande surface spécifique et une stabilité importante d'où la possibilité de régénération.

L'objectif de notre travail se situe dans ce cadre.

- Dans la première partie, on essaye d'optimiser les conditions de sorption de thorium, à partir d'une solution aqueuse de nitrate de thorium (IV), avec une résine diphosphonique. Les paramètres étudiés sont le temps d'agitation, la concentration initiale en Th(IV), le pH initial de la phase aqueuse, la force ionique de la phase aqueuse et la température.
- Dans la deuxième partie, on essaye d'optimiser les conditions de l'éluant de Th(IV) retenu sur la résine. Les paramètres nature de l'éluant et la concentration de l'éluant ont été étudiés.



Le manuscrit est divisé en trois parties. Une partie théorique qui porte sur la théorie des extractants organophosphorés, les résines Amberlite XAD, la pollution par les métaux, et le développement des méthodes d'extraction et de récupération des métaux toxiques et/ou stratégiques en particulier l'extraction liquide – solide.

La partie expérimentale est consacrée à la description de l'ensemble des expériences menées pour la préparation des différentes solutions de cations métalliques, l'imprégnation des résines par l'acide diphosphonique, les méthodes d'analyses des métaux étudiés (thorium, uranyle, europium), les études des différents paramètres pendant l'extraction du thorium, la régénération de la résine fonctionnalisée et enfin, la description du procédé d'extraction.

Dans la partie résultats et discussions de ce mémoire, on a abouti à des résultats permettant de déterminer les différents paramètres influents sur l'extraction liquide solide, et les conditions optimales pour avoir une bonne extraction.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale.



Partie Théorique
Partie Pratique



INTRODUCTION

La pollution de l'environnement par les métaux est certainement l'un des problèmes majeurs de notre époque. L'activité humaine n'apporte pas de changement dans les quantités de métaux existantes (ni création, ni suppression) mais elle change la répartition entre les compartiments abiotiques et biotiques de l'environnement, leurs combinaisons et leurs concentrations. Les métaux sont désormais présents dans tous les compartiments de l'environnement [1].

Chaque année, les industries rejettent entre 300 et 500 millions de tonnes de métaux, solvants, boues toxiques et autres effluents. 70% des déchets industriels générés par les pays développés sont rejetés dans l'eau sans traitement préalable et polluent l'eau utilisée pour des besoins domestiques [2].

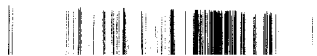
Dans le sol, les métaux à cause de leurs charges positives, sont étroitement liés aux structures anioniques des zéolites du sol. Dans l'eau, les métaux sont présents, à l'état libre, lorsque le milieu est acide ou basique. Dans la majorité des cas, les métaux sont présents sous forme de mélanges ce qui complique leurs récupérations dans un état pur et nécessitent le développement de procédés d'extraction sélectifs et non polluants [3].

I. DEFINITION

Le terme « pollution », dans son sens actuel, est récent. En effet, le Petit Larousse de 1958, le définit comme une profanation, une souillure ; ce n'est qu'avec le Robert de 1970 que « pollution » est associée à la notion de rendre malsain, dangereux. De ce fait, lorsqu'il se produit des dommages pour la nature, on parle de pollution de l'environnement [4].

La pollution ou la contamination, peut être définie comme la dégradation ou la modification des propriétés physique, chimique et biologique; par des déversements, rejets, dépôts directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques, les déchets industriels [5].

Les activités humaines passées ou présentes, et en particulier les activités industrielles, mais aussi agricoles et domestiques, libèrent dans l'environnement des produits et des substances potentiellement dangereux, qui sont rejetés vers les milieux naturels (eau et sol). Leur présence, notamment dans les eaux souterraines, pose un problème transdisciplinaire à l'interface des écosystèmes et des ressources hydriques [6]. D'ailleurs, pour étudier la pollution de l'environnement, il faut tenir compte de trois types de pollution : la pollution de l'air, la pollution du sol et la pollution de l'eau [4], et l'importance qu'on attache aujourd'hui



à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître [7]. Parmi cette pollution on trouve les déchets radioactifs qui sont un problème majeur pour l'environnement et la vie quotidienne.

II. LA POLLUTION RADIOACTIVE

II. 1. GENERALITE

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

Les substances radioactives ont la propriété d'émettre des rayonnements qui agissant sur la matière ou sur des tissus vivants, provoquent directement ou indirectement l'ionisation, ce phénomène d'ionisation peut avoir des conséquences biologiques, dont les plus graves sont les effets somatiques à long terme et les effets génétiques [8]. La pollution radioactive de l'atmosphère peut être définie comme une souillure de l'air par des substances radioactives naturelles ou artificielles venant du fait des activités humaines [9].

II. 2. LES SOURCES DE POLLUTION RADIOACTIVE

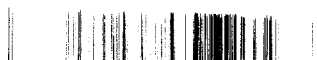
La pollution radioactive peut être causée par deux sources :

II. 2. 1. Les sources naturelles

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

II. 2. 2. Les sources artificielles

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



II. 3. VOIES ET MODALITES D'ATTEINTE A L'HOMME

Les substances radioactives rejetées dans les différents milieux peuvent atteindre l'homme par des voies: selon le mode d'évacuation des rejets, on distingue [8] :

- ✓ l'évacuation dans l'air.
- ✓ l'évacuation dans les cours d'eau et les lacs.
- ✓ l'évacuation dans les mers et les océans.
- ✓ l'évacuation à la surface du sol.

Lorsque les radioéléments atteignent l'homme, ils sont fixés dans le corps humain et ils peuvent être dangereux même si la quantité totale de rayonnements émis est relativement faible, car ils atteignent les cellules environnantes de manière très concentrée, pouvant créer des tumeurs. Le corps humain peut être amené à fixer des radioéléments de plusieurs manières : soit par respiration ou par l'alimentation.

II. 4. MOYENNE DE PREVENTION ET PROTECTION

La radioactivité des déchets ne pouvant être détruite en totalité ni par voie chimique, ni par voie biologique, leur élimination pose des problèmes particuliers à l'échelle national et internationale [8].

Pour cela, on dispose de deux moyens essentiels :

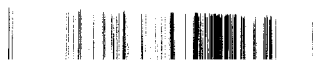
- la dilution dans le milieu environnant lorsque la radioactivité est faible,
- le stockage lorsque la radioactivité est plus élevée.

Le choix des moyens à mettre en œuvre dépend de l'activité et de la nature physique des déchets qui peut être soit gaz, poussière, liquide ou solide.

Déchets gazeux et aérosols : un seul mode d'élimination est possible : la dilution dans une atmosphère contrôlée.

Déchets solides : ils comprennent le matériel contaminé, les résidus de fabrication, déchets de laboratoires, ...etc. Selon leur activité et les conditions ambiantes, ils sont soit emmagasinés et stockés de manière permanente, par exemple dans des tranchées revêtues de béton, ou ensevelis dans des récipients ou déposés au fond de la mer.

La grande majorité des déchets solides ont une activité faible. Le problème le plus important à résoudre est la réduction de leur volume. L'incinération et le compactage apportent une solution satisfaisante à ce problème.



Déchets liquides : deux cas sont à considérer. D'une part les déchets liquides à haute activité qui ne doivent en aucun cas être libérés dans le milieu ambiant. Ils sont stockés, soit dans des réservoirs, soit solidifiés et généralement enfouis dans le sol. D'autre part les déchets liquides à moyenne et basse activité qui représente la majeure partie des effluents liquides. En raison de leur volume, leur stockage est impossible. Ils sont habituellement dilués dans les eaux de surface après avoir été débarrassés de la plus grande partie de leur radioactivité par des traitements chimiques appropriés. La radioactivité résiduelle est suffisamment faible pour que la radioactivité des eaux reste inférieure aux normes de protection.

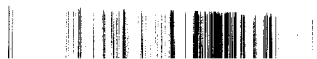
Dans cette optique, les actinides (comme le *thorium*, ...) se placent comme polluant nocifs est certainement l'un des problèmes majeurs de notre époque. Ils sont désormais présents dans tous les compartiments de l'environnement. Pour cela, il est nécessaire de donner quelques généralités sur les actinides et spécialement le thorium.

III. THORIUM

La série chimique des actinides comprend les éléments chimiques du tableau périodique se situant entre l'actinium et le lawrencium, possédant donc un numéro atomique entre 89 et 103 inclus. Les actinides sont tous des éléments radioactifs et tirent leur nom de l'actinium ($Z=89$). L'uranium et le *thorium* sont relativement abondants à l'état naturel du fait de la très longue demi-vie de leurs isotopes les plus stables [10].

III. 1. HISTORIQUE

Le thorium est un élément chimique, un métal de la famille des actinides, de symbole Th et de numéro atomique 90, stable à l'air, mou et très ductile. Il est extrait de nombreux minerais: la thorite ThSiO_4 , la thorianite ThO_2 , la pilbarite, la chéralite, la monazite [11], c'est le 82^{ème} et avant dernier élément naturel. C'est un radioélément dont le seul isotope naturel à un nombre de masse de 232 et une durée de vie de 14 milliards d'années. Dans sa forme pure est blanc argenté. Il est trois à quatre fois plus abondant que l'uranium [12], néanmoins, comme l'uranium, le thorium possède un isotope présent dans la nature dit fertile c'est-à-dire susceptible de produire un noyau fissile artificiel par capture d'un neutron suivie de deux désintégrations β [13], son principal degré d'oxydation en solution aqueuse est IV et la forme la plus répandue à l'état solide est le dioxyde de thorium ThO_2 [12], le thorium peut prendre le degré d'oxydation III, à l'état solide uniquement [14]. Le thorium a été découvert sous forme d'un minéral noir sur l'île de Lövöy, en Norvège par Jöns Jakob Berzelius en 1828 et nomma le nouvel élément thorium, d'après Thor, dieu scandinave du tonnerre.



III. 2. ABONDANCE

Le thorium est trois à quatre fois plus abondant dans la couche terrestre que l'uranium [15], mais moitié moins abondant que le plomb [11]. Sa teneur moyenne est de 9 à 12 grammes par tonne de sol, ce qui correspond à une radioactivité de quelques dizaines de becquerels par kilogramme (becquerels Bq, unité utilisée en radioactivité a été découverte par Henri becquerel en 1896, un becquerel correspond à une désintégration par seconde) [15]. Les réserves de thorium sont principalement situées en Australie, en Inde, en Norvège, aux Etats-Unis, au Canada, en Afrique du Sud et au Brésil [13]. Voir le tableau ci-dessous [12] :

Tableau 1 : *Principal ressources raisonnablement assurées, en thorium estimé en 1992 pour le monde à économie de marché.*

Pays	RRA (millier de tonnes)
Brésil	606
Turquie	380
Inde	319
Etats-Unis	137
Norvège	132

Le thorium 232 est présent dans les granites (48 Bq.kg^{-1}), dans les basaltes (37 Bq.kg^{-1}), dans les schistes (6 Bq.kg^{-1}), dans les roches sédimentaires (5 à 26 Bq.kg^{-1}), et plus particulièrement dans les carbonates, les phosphates, les silicates et les oxydes [14].

Les eaux de mer ne renferment qu'une faible proportion de thorium, environ $1.10^{-5} \text{ g. l}^{-1}$. Ces faibles teneurs s'expliquent par le fait que les sédiments marins absorbent le thorium dissous. La teneur en thorium de ces sédiments est presque 500 fois supérieure à celle de l'eau de mer [15].

III. 3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Le thorium est un métal gris-blanc qui conserve son lustre pendant plusieurs mois, grâce à l'oxyde qui le protège. Toutefois, quand il est exposé à l'oxygène, le thorium se dégrade lentement dans l'air, devient gris et finalement noir.

Le thorium est un métal, dont certaines propriétés physiques et chimiques le rapprochent du titane, du cérium ou du plutonium. Il est réputé avoir la même toxicité chimique que



l'uranium, mais une radiotoxicité supérieure à cause de ses descendants émetteurs de rayonnements alpha et bêta.

Les espèces formées sont en fonction du pH, de la nature des anions présents dans la solution et de la concentration. Par contre, le potentiel d'oxydoréduction n'a pas d'effet sur la spéciation du thorium en solution. Le thorium est très peu soluble dans l'eau, ses espèces majeures sont les assemblages ioniques $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ et $\text{Th}(\text{OH})_4$ [14].

La communauté scientifique internationale a analysé les propriétés thermiques de l'oxyde de thorium : il faut notamment souligner sa bonne conductivité thermique et sa haute température de fusion qui permettent de travailler à de hauts taux de combustion et/ou d'augmenter la marge à fusion du combustible [13].

Les différentes propriétés physico-chimiques de thorium sont représentées dans le tableau 2 :

Tableau 2 : Autres propriétés physico-chimiques de thorium:

Numéro atomique :	90
Masse atomique :	232,04 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling :	1,3
Masse volumique :	11,72 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion :	1750 °C
Température d'ébullition :	4790 °C
Rayon atomique (Van der Waals) :	0,182 nm
Rayon ionique :	0,110 nm (+4)
Configuration électronique :	[Rn] 6d ² 7s ²
Energie de deuxième ionisation :	1107,6 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation :	1962,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation :	2774 kJ.mol ⁻¹
Volume molaire :	19,80×10 ⁻⁶ m ³ .mol ⁻¹
Structure cristalline :	cubique face centrée
Chaleur massique :	120 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹



III. 5. IMPACT DU THORIUM SUR LA SANTE HUMAIN ET L'ENVIRONNEMENT

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

Il présente une double toxicité chimique et radiologique :

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

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

L'absorption de thorium se fait par ingestion mais essentiellement par inhalation, où une partie est éliminée par les selles et les urines, le reste sera fixé dans l'organisme en fonction de la forme chimique absorbée, on estime que les tissus les plus concernés par cette fixation sont les os (de l'ordre de 85%), le rein et le foie [11].

III. 6. UTILISATION

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

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

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



Actuellement, ses principales applications sont dans :

- **l'industrie aéronautique** : il sert à renforcer la résistance thermique et la tenue à l'oxydation de métaux ;
- **l'électronique** : associée à différents métaux, la thorine (oxyde de thorium) forme des alliages céramique/métal employés comme sources d'électrons. La thorine entre également dans la composition des filaments de tungstène des lampes à incandescence ;
- **la production de céramiques et de matériaux réfractaires** : la thorine est notamment utilisée pour la fabrication de creusets servant à la coulée de métaux en fusion et comme composant de résistances pour fours à haute température ;
- **l'industrie chimique** : la thorine joue le rôle d'un catalyseur dans des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation (craquage des pétroles);
- **l'industrie nucléaire** : le thorium 232, associé à l'uranium 233, est utilisé comme combustible dans certains réacteurs nucléaires expérimentaux au Canada et en Inde [15].



INTRODUCTION

Avec la croissance démographique et le développement industrielle, la pollution et de plus en plus présente. Les savants et les chercheurs sont les plus impliqués dans le développement des procédés de recyclages existants: l'élaboration de nouvelles méthodes et techniques de pré-concentrations, séparations et purifications. La technique d'extraction liquide-solide a été reconnue comme étant un moyen efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Elle combine non seulement les avantages du procédé d'échange ionique mais aussi la meilleure distribution du métal, entre les phases liquide et solide, les caractéristiques de sélectivités d'extractant imprégné dans une phase organique, et la simplicité des équipements [16].

Les caractéristiques sélectives de l'extractant imprégné dans la phase solide présentent plusieurs avantages par rapport à l'extraction liquide-liquide dont la rapidité de l'opération d'extraction (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectuent par simple filtration), la sélectivité dans l'extraction, le bas coût et la moindre consommation de solvants.

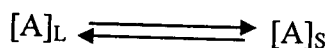
Dans le présent chapitre, sera menée une revue sur la méthode séparative qu'est l'extraction liquide-solide.

I. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

L'extraction Liquide-Solide est un procédé de transfert de matière d'un ou de plusieurs espèces métalliques libres ou complexés d'une phase liquide vers une phase solide. Elle a le même principe que celui de l'extraction liquide-liquide, sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou imprégnées sur une phase solide qui est généralement une résine macroporeuse [17].

II. SYSTEME D'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

Un soluté (A) se partage entre deux phases liquides et solides, jusqu'à l'établissement d'équilibre [18]:



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

$$D = [A]_s / [A]_l$$

III. CHOIX DE LA PHASE SOLIDE

Le choix de la phase solide (résine) est régi par les critères suivants [18] :

- ❖ La phase solide doit être insoluble dans l'eau
- ❖ Possibilité d'être imprégnée par des extractants organiques
- ❖ Grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire
- ❖ Simplicité du procédé du recyclage.

IV. MISE EN ŒUVRE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

Selon la nature des phases et des phénomènes mis en jeu, quatre techniques existent à ce jour quant à la mise en œuvre d'une extraction liquide-solide. Ce sont:

- Séparation par adsorption
- Séparation par partage
- Séparation par échangeurs d'ions
- Séparation par complexation.

IV. 1. SEPARATION PAR ADSORPTION

L'adsorption est l'accumulation à la surface d'un solide [19] : c'est un transfert de la matière de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide [17], donc l'adsorption par un solide est un phénomène d'enlèvement des molécules d'une phase liquide ou gazeuse par la surface de ce solide [18].

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 [17].



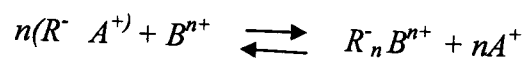
IV. 2. SEPARATION PAR PARTAGE

Elle est basée sur l'utilisation des phases greffées obtenues par synthèse. Sur un noyau tel la silice, le polystyrène, les poly-méthanés ou la cellulose, généralement inerte vis-à-vis des solutés à séparer; on greffe des groupements actifs. La séparation n'est plus fondée sur une adsorption mais sur un partage des solutés entre la phase greffée et la phase mobile [20].

IV. 3. SEPARATION PAR ECHANGEURS D'IONS

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, une substance insoluble attire un ion positif (échange cationique) ou négatif (échange anionique) d'une solution et rejette un autre ion de même signe. L'échange d'ions est fortement dépendant du pH, et généralement sujettes à des cinétiques relativement longues.

La réaction générale sur laquelle repose ce phénomène est la suivantes [21] :



Où R^- : radical anionique faisant partie de la résine échangeuse d'ions.

A^+ : ions fixes sur la résine.

B^{n+} : ion en solution (soluté).

IV. 4. SEPARATION PAR COMPLEXATION

Les interactions complexantes ou métal-ligand sont dues à la formation de liaisons datives (covalence de coordination). Elles sont fondées sur les réactions de formation de complexes entre un soluté à séparer (ion métallique) et un ligand fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et/ou covalentes [20].

Après cette brève bibliographie sur les techniques d'extraction, on va décrire la méthode choisi dans notre cas (Adsorption).



V. ADSORPTION

L'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse (appelé un adsorbat) vers une surface solide (appelé un adsorbant) [22,23].

L'adsorption est généralement utilisée pour la rétention des polluants organiques et minéraux présent dans l'environnement. Un bon pouvoir d'extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques [24].

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux [25].

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales [23]:

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

V. 1. LES TYPES D'ADSORPTION

Les deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption, sont provenus à cause des forces de nature physique ou chimique [26] :

V. 1. 1. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface (l'adsorbant) et les molécules de l'adsorbat. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption et les molécules sont directement liées au solide. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [25,26].



V. 1. 2. Adsorption physique

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole. L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et adsorbat, c'est interaction sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées [25,26].

V. 2. DISTINCTION ENTRE L'ADSORPTION PHYSIQUE ET CHIMIQUE

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile, mais il est possible de distinguer entre les deux types d'adsorption en examinant certains critères [23] :

a) Nature des forces

La physisorption est entraînée par des forces d'interaction moléculaire de type Van der Waals et la chimisorption implique un réarrangement entre l'adsorbat et la surface du solide qui donne des liaisons chimique covalente, polaire ou ionique.

b) La chaleur d'adsorption

La chaleur dégagée lors de l'adsorption est probablement le plus important de ces critères : En physisorption la chaleur libérée est généralement comprise entre 2 et 6 kcal/mole, mais des valeurs allant jusqu'à 10 kcal peuvent être trouvées et en chimisorption elle est rarement inférieure à 20 kcal/mole.

c) La vitesse du processus d'adsorption et de désorption

L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation, par contre la chimisorption requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus.

d) La réversibilité

L'adsorption physique est complètement réversible avec les cycles d'adsorption et de désorption se produisant alternativement sans changement de la nature de l'adsorbat, et le changement chimique de l'adsorbat durant la désorption est une preuve de la non réversibilité du phénomène de chimisorption.



V. 3. MECANISME D'ADSORPTION

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [26].

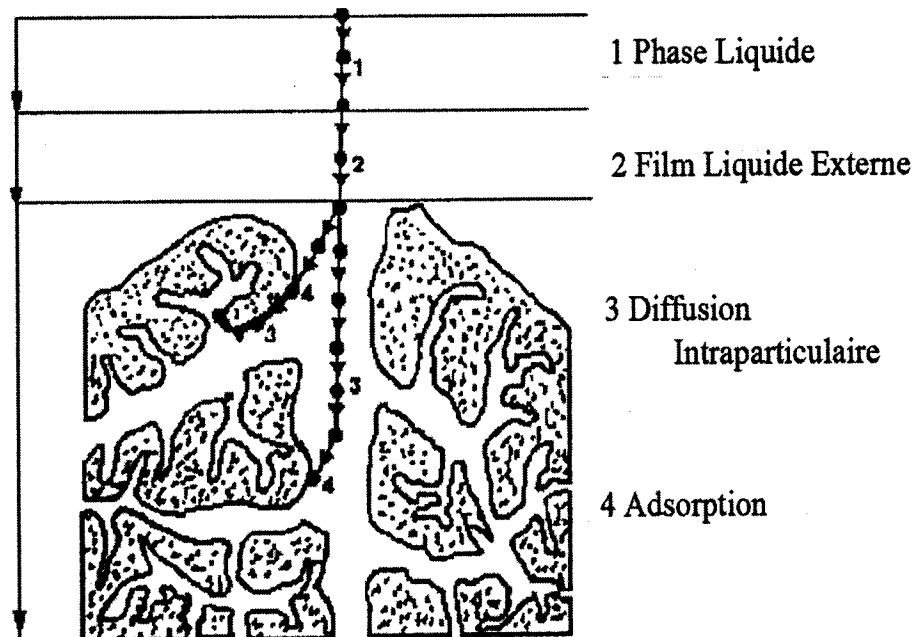


Figure 1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



V. 5. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [26].

V. 6. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

V. 6.1. Classification selon Brunauer *et al*

Brunauer *et al*, ont classé ces isothermes six types selon leur allure [25] :

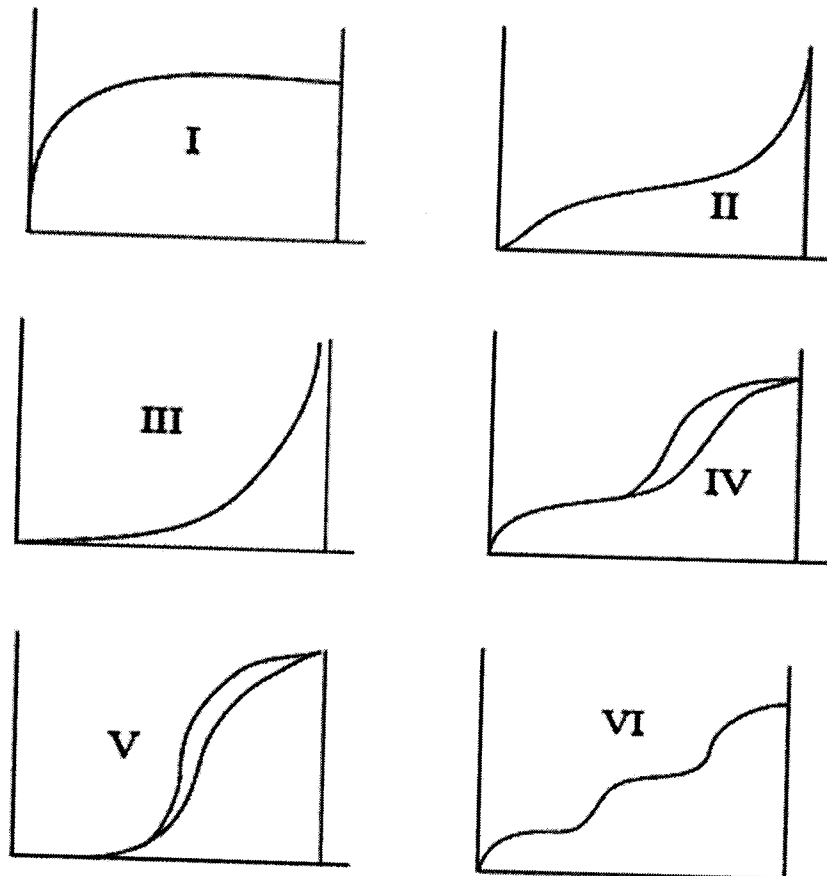


Figure 2 : Classification des isothermes selon Brunauer *et al*

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant :



- **Les isothermes de type I** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli.
- **Les isothermes de type II**, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- **Les isothermes de type III** reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, et des interactions adsorbant-adsorbant relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes.
- **Les isothermes de type IV** peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.
- **Les isothermes de type V** reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats.
- **Les isothermes de type VI** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

V.6.2. CLASSIFICATION SELON GILES ET al

Giles et al, ont classé les isotherme d'adsorption en quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition) [23, 26, 29].

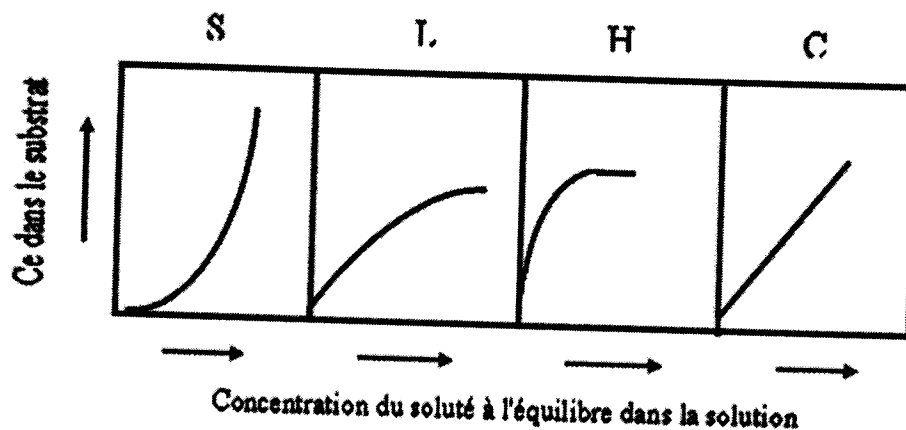


Figure 3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.



- **Classe S** : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, et sont rencontrées lorsque les molécules du soluté se fixent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement et quand l'adsorption de solvant est appréciable. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant est en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Les molécules dans ce cas sont tassées verticalement.
- **Classe L** : Les isothermes de classe L présentent à faible concentration. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles, lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.
- **Classe H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante aux faibles concentrations. Les courbes de types H s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté et lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Classe C** : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et l'adsorbant jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture d'adsorbant en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

V. 7. MODELES D'ISOTHERMES

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée [26]. Deux modèles sont fréquemment utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption de molécules à l'interface solide-solution : les modèles de Langmuir et de Freundlich [30].

V. 7. 1. Modèle de Langmuir

La théorie du modèle de Langmuir c'est la première théorie fondamentale de l'adsorption [25], et c'est le modèle le plus utilisé (LANGMUIR, 1918) [31]. Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche (Figure 4). A l'origine, ce modèle a été développé pour l'adsorption de molécules de gaz sur un solide, et il s'est progressivement étendu à l'adsorption de petites molécules liquides.



L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits, pour le cas des gaz [23, 28].

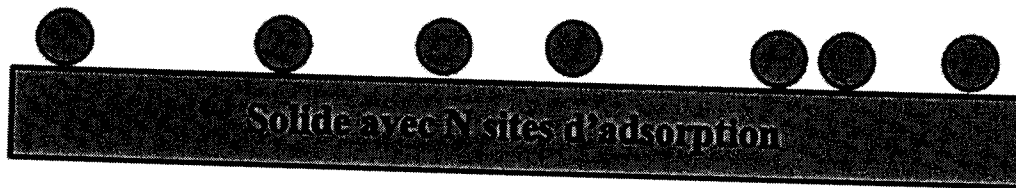


Figure 4: Modèle d'adsorption en monocouche [25].

Le modèle de Langmuir est basé sur les trois hypothèses suivantes [25]:

- ✓ L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche;
- ✓ Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Parmi les cinq équations de Langmuir citées dans la littérature, deux d'entre elles sont couramment utilisées [31] :

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

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

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

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

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

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



V. 7. 2. Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est simple et empirique (FREUNDLICH, 1909), il est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche (adsorption multicouche, Figure 5) avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées [23, 31]. Ce modèle a été utilisé pour décrire l'adsorption des traces de métaux et ne s'applique que dans le cas de solutions diluées, l'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie [29,32].

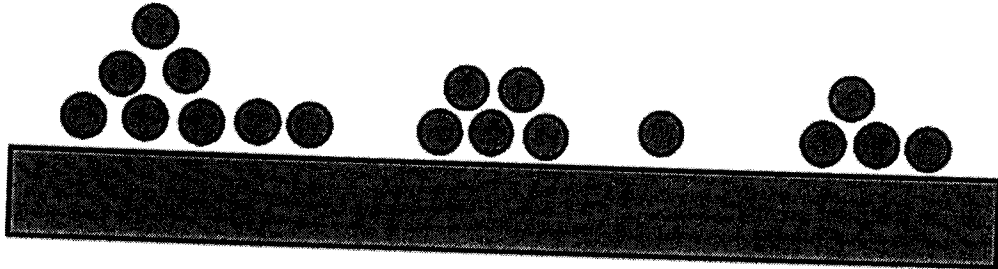


Figure 5: Modèle d'adsorption multicouche [25].

L'équation de Freundlich est donnée par l'expression suivante [31] :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n$$

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

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

Les coefficients K_F et n , sont déterminés expérimentalement à partir de forme logarithmique de l'équation précédente qui donne l'équation suivante :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + n\text{Ln}C_e$$

La constante n donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis, que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ ». Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.



V. 8. APPROCHE THERMODYNAMIQUE

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules [23], et l'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans aucune spéculation quant au chemin, souvent très complexe, suivi par la réaction d'adsorption ou de désorption [32].

L'adsorption est une réaction d'équilibre et l'enthalpie d'adsorption est donnée par la relation de Vant'Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

où :

K : est la constante d'équilibre de la transformation, ΔH : variation de l'enthalpie,

R: constante des gaz parfaits et **T**: température en kelvin.

V. 9. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat fixé sur le solide et l'adsorbat restant en phase liquide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant - adsorbat. L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, elle fournit des informations relatives aux mécanismes d'adsorption et sur le transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [30]. La vitesse d'adsorption dépend de nombreux facteurs, notamment la nature du polymère (adsorbant), du substrat et du solvant ainsi que de la vitesse d'agitation de la suspension [28].

La modélisation des cinétiques de sorption est basée sur la représentation que l'on se fait du déterminisme de la sorption selon les trois situations suivantes [23]:

➤ La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules de solutés et les surfaces. La diffusion moléculaire n'intervient pas ce qui correspond à des suspensions de particules adsorbantes non poreuses. Il s'agit des modèles basés sur l'énergie des liaisons,

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



INTRODUCTION :

La découverte de l'échange d'ions date du milieu du XIXe siècle : Thompson et Way remarquèrent que du sulfate d'ammonium, après percolation à travers un tube rempli de terre, se transformait en sulfate de calcium. En 1905, Gans adoucit de l'eau pour la première fois en la faisant passer sur un aluminosilicate de sodium.

En 1935, Liebknecht et Smit découvrirent que certains charbons pouvaient être sulfonés pour donner des échangeurs de cations chimiquement et mécaniquement stables. Par ailleurs, Adams et Holmes inventèrent les premiers échangeurs de cations et d'anions synthétiques. En 1944, que d'Alerio inventa la première résine à base de polystyrène suivi par l'invention des résines macro poreuses. Entre 1970 et 1972, un nouveau type de résines échangeuses d'anions à squelette polyacrylique apparut sur le marché. Aujourd'hui, l'effort des fabricants porte davantage sur la stabilité des résines et sur l'uniformité de leur distribution granulométrique que sur la recherche de nouveaux polymères [34].

I. DEFINITION :

Une résine est un composé macromoléculaire naturel ou synthétique, insoluble, utilisé dans la fabrication des matières plastiques, peintures et adhésifs. Les résines synthétiques sont des édifices macromoléculaires formés par la polymérisation de certaines substances. L'ensemble forme un squelette sur lequel on peut procéder à la réticulation de groupes chimiques, puis greffer des molécules fonctionnelles diverses [18].

II. PROPRIETES GENERALES DES RESINES :

Une résine est définie par les propriétés générales suivantes [17] :

- ✓ **Taux de réticulation:** C'est le pourcentage du monomère réticulant dans une résine. L'augmentation du taux de réticulation rend la résine plus dure et moins élastique. La réticulation renforce l'insolubilité de la résine, modifie ces propriétés mécaniques et réduit son gonflement.
- ✓ **Porosité du squelette:** Indique l'existence de canaux et/ou de pores de tailles définies variables suivant leur type. La porosité d'une résine est équivalente au volume d'eau que peut contenir la résine (à l'intérieur du squelette).
- ✓ **Stabilité et longévité:** Mesure la nature du squelette à rester stable durablement, en gardant sa capacité d'échange initiale en dépit de l'élévation de température, exposition



prolongée à la lumière, contact direct avec des acides et des bases et contre tout facteur extérieur agressif.

- ✓ **Granulométrie** : Indique la taille (diamètre) moyenne des billes de résines,
- ✓ **Sélectivité** : distingue les résines en fonction de leur propension à fixer certains ions,
- ✓ **Capacité d'échange (CE)** : C'est la quantité d'ions que peut fixer une masse ou un volume donné de résine. Elle est généralement exprimée en équivalents d'ions par kilogramme de résine (échangeur d'ions) sèche.

III. TYPES DES RESINES

Les résines sont divisées en deux grandes classes selon leurs activités chimiques : résines inertes et résines fonctionnalisées [17].

III. 1. RESINES INERTES

Les résines inertes correspondent à une gamme assez importante de polymères ne possédant pas de sites acides ou basiques (sans groupements actifs) et qui présentent des degrés de porosité et de polarité importante. Les propriétés structurales (porosité, surface spécifique) et les propriétés superficielles (fonctions chimiques) dépendent du monomère utilisé. Ces paramètres ont le rôle prédominant sur les paramètres d'adsorption.

Les résines sont classées en deux catégories :

- résines type gel
- résines type macroporeux

Les deux formes possèdent une structure macromoléculaire obtenue par polymérisation ou copolymérisation et ne peuvent être différenciées que par leurs porosités.

Les résines type gel : sont des résines avec une porosité naturelle issue de la polymérisation. Cette porosité est fonction uniquement des distances intermoléculaires (inter-monomère). Ce sont des résines de type microporeuses.

Les résines type macroporeuses : sont des résines qui comportent en plus de la porosité naturelle une porosité artificielle obtenue par l'addition d'une substance porogène pour créer dans la matrice un réseau de canaux de taille supérieure. Ce sont des résines de type macroporeuses.



III. 2. RESINES FONCTIONNALISEES :

Les premiers échangeurs d'ions artificiels ont été synthétisés par *Adams et Holmes*, et la première résine échangeuse d'ions à base de polystyrène fut trouvée en 1944 par *Alelio*. Certaines résines synthétiques sont utilisées comme échangeuses d'anions (résines dites anioniques), tandis que d'autres sont employées comme échangeuses de cations (résines dites cationiques). Elles sont régénérables: c'est-à-dire qu'elles peuvent être remises sous leurs formes initiales par un lavage adéquat [17].

Il existe des échangeuses d'ions sélectifs qui fixent exclusivement une espèce particulière d'ions et certaines sont fabriquées à la demande pour des usages particuliers tels que les résines à usage nucléaire, et les résines catalysantes [17,35].

IV. FONCTIONNALISATION DES RESINES :

IV. 1. INTRODUCTION :

La fonctionnalisation permet de créer à la surface du support des fonctions chimiques réactives, c'est à dire des fonctions utilisables pour la fixation par liaison covalente d'une autre molécule [36], l'imprégnation est une opération physique de pénétration d'un corps liquide ou solide solubilisé dans un solvant à l'intérieur des pores d'une résine macroporeuse sous l'action d'une agitation mécanique ou magnétique forte, suivie de l'évaporation du solvant. Cette opération, permet à ces polymères des nouveaux champs d'applications, l'un des domaines d'utilisation le plus convoité est la dépollution des déchets industriels riches en métaux nocifs à l'environnement [17].

IV. 2. CARACTERISTIQUES ET IMPREGNATIONS DES RESINES :

Pour qu'une imprégnation d'un matériau par un extractant soit optimale, il faut que, l'extractant, le support polymère et la méthode d'imprégnation vérifient les conditions suivantes [17] :

- ✓ L'extractant doit être un liquide ou retenu dans un état liquide par l'addition d'un diluant;
- ✓ L'extractant et le diluant doivent avoir une solubilité négligeable dans la phase aqueuse utilisée;
- ✓ Le support polymère doit présenter une surface de contact élevée avant et après imprégnation;



- ✓ La méthode d'imprégnation ne doit pas altérer les propriétés de l'extractant et du polymère.

IV. 3. METHODES D'IMPREGNATION :

L'imprégnation d'un polymère est faite par deux techniques principales [18]:

IV. 3. 1. Imprégnation au cours de la polymérisation :

Dans cette technique, l'imprégnation est réalisée par le mélange de l'extractant avec les monomères suivie d'une polymérisation. La méthode d'imprégnation ne doit pas altérer les propriétés de l'extractant et du polymère. Les premières résines imprégnées de cette manière sont connues sous le nom Levextrel, commercialisées par la société *Bayer AG*.

IV. 3. 2. Imprégnation après polymérisation :

Imprégnation après polymérisation, c'est la technique la plus étudiée vu sa simplicité, et peut être effectuée suivant quatre méthodes :

❖ Méthode Sèche

Dans cette méthode qui est la plus utilisée, l'extractant est dissous dans un diluant, est mis en contact avec le polymère, le diluant est ensuite chassé par évaporation lente sous vide.

❖ Méthode humide

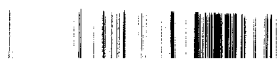
L'extractant, dissout dans un minimum de solvant est mis en contact avec la résine jusqu'à ce que toute la phase liquide soit absorbée. La résine est ensuite immergée dans une solution aqueuse d'un sel métallique. Après que la formation du complexe de métal avec l'extractant est terminée, la résine est lavée avec de l'eau, le métal est élué par un acide, et on relave la résine avec de l'eau.

❖ Méthode par addition d'un modificateur :

Cette méthode lie les deux méthodes citées précédemment, il s'agit d'ajouter un modificateur comme le dibutylpolypropylène glycol a fin d'activer la circulation d'eau dans la résine. Le diluant est ensuite évaporé comme dans le cas de la méthode sèche.

❖ Méthode dynamique avec colonne :

La résine est mise dans la colonne après être mouillée entièrement par le diluant. Sur la résine, on fait passer d'une manière continue une solution d'extractant jusqu'à ce que la concentration de l'extractant dans la solution sortante de la colonne soit égale à celle de la solution d'alimentation. La résine ainsi imprégnée est lavée avec de l'eau.



V. LES RESINES AMBERLITE XAD :

Elles sont des polymères inertes et adsorbants, ayant des structures rigides tridimensionnelles, de grandes surfaces spécifiques, de bonnes résistances mécaniques, et de faibles gonflements au contact du solvant au cours de l'imprégnation, elles conviennent très bien pour incorporer de grandes quantités d'extractants. En général, elles ont des surfaces spécifiques de 150 à 900 m²/g, une porosité de 0.4~0.6, un diamètre moyen de pores allant de 4 à 9 nm, et un volume de pore de 0,6 à 1,1 cm³/g [17].

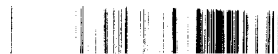
Comme exemple sur les résines amberlite XAD on peut citer les suivantes : XAD4, XAD7, XAD1180, XAD16..., sont utilisées dans des domaines très variés : elles se comportent comme de bons adsorbants pour beaucoup de produits organiques polaires tels que les colorants, les détergents, phénol,...etc ; aussi, sont utilisées comme supports d'adsorption d'extractants, supports pour l'adsorption de bactéries. Les résines imprégnées sont utilisées dans la préconcentration et la récupération des cations métalliques en solutions [18].

Les plus importantes propriétés physiques de ces résines sont regroupées, respectivement, dans le tableau 4 suivant :

Tableau 4 : Résines macroporeuses Amberlite XAD

Squelette de résine	Porosité	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre moyen des pores Å
1-Styrène-divinylbenzène aromatique (hydrophobe)				
-XAD-2	0.420	0.976	330	90
-XAD-4	0.513	0.974	780	50
-XAD-1180	0.60	1.68 ml/g	600	300
2-Méthyl méthacrylate aliphatique				
-XAD-7	0.550	1.140	450	80
-XAD-8	0.524	0.633	140	240
3-Divinylbenzène aromatique (hydrophobe)				
-XAD-16	0.550	1.404	860	100

Dans ce mémoire les tests d'extraction portent sur l'application des résines Amberlite XAD16.



VI. La résine amberlite XAD16 :

La XAD16 est un polymère adsorbant, fourni comme des perles blanches insolubles, elle appartient à la famille des amberlites, avec un diamètre des pores égal à 100 Å et une température maximale limite à 150°C. Cette résine est un polymère non-ionique, hydrophobe et réticulée qui tire ses propriétés d'adsorption de sa structure brevetée macro-réticulaire. Elle a une grande surface spécifique $>800 \text{ m}^2/\text{g}$, avec un caractère aromatique.

La distribution de la taille des pores, rend la XAD16 un excellent choix pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques relativement faible à moyen poids moléculaire [37].

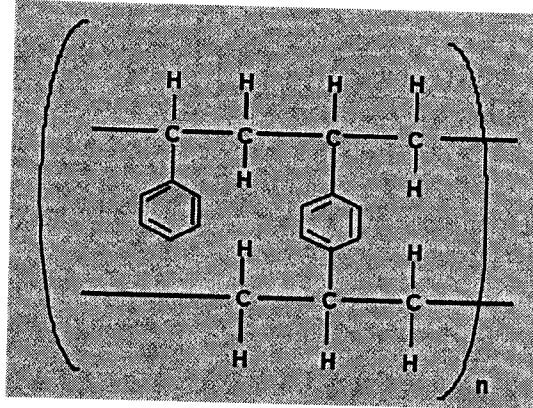


Figure6 : Résine Amberlite XAD16

INTRODUCTION

L'imprégnation des résines par des extractants organophosphorés présente un grand intérêt dans le domaine d'extraction appliquée dans l'hydrométallurgie et du traitement des eaux, cette nouvelle technique a été l'épreuve de plusieurs travaux scientifiques du fait de sa simplicité et de la diversité des résines impliquées comme support pour les extractants [17].

I. LA CHIMIE DU PHOSPHORE

Le phosphore est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole P et de numéros atomique 15. Le phosphore se présente sous plusieurs formes de couleurs différentes: blanc-jaune, rouge, et violet-noir.

Le phosphore a été découvert par Hennig Brandt à Hambourg (Allemagne) en 1669, mais de multiples indications laissent entendre qu'il était déjà connu et utilisé dès le XIIème siècle par l'alchimiste arabe Alchid Bechil. Le nom qui lui a été donné vient du grec phosphoros, « qui amène, ou porte, la lumière » [38, 39].

Le phosphore est l'un des 19 éléments strictement indispensables à la croissance et au développement de tout être vivant que celui-ci soit du domaine microbien, végétal ou animal et aucun autre élément de la classification périodique ne semble pouvoir remplacer P dans trois processus spécifiques à la vie: la reproduction, les transferts d'énergie et les mécanismes respiratoires. Aucun organisme vivant n'échappe à l'utilisation du phosphore [38].

La chimie du phosphore est une science très ancienne au vu des diverses propriétés de cet élément, c'est un secteur extrêmement actif de l'industrie chimique, notamment dans le domaine des engrais, des insecticides, des détergents ou encore pour les traitements métalliques [38, 39]. Parmi ces multiples applications, l'extraction et l'enrichissement des solutions contenant des traces des métaux rares occupent une place prépondérante au vu de leurs grandes sélectivités et leurs grandes stabilités thermiques [18].

De la famille des composés organophosphorés, une classe très importante porte le nom d'extractants organophosphorés « acides phosphoniques » utilisés dans de multiples applications industrielles comme le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds, l'extraction de métaux rares à partir de leurs minerais et l'enrichissement de l'uranium [18]. Les différents composés organophosphorés sont classés dans le tableau suivant [32] :



Tableau 5 : Principales familles des composés organophosphorés.

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphines	H_3P
Oxydes de phosphines	H_3PO
Phosphoranes	H_5P
Acides phosphoreux	$P(OH)_3$
Acides phosphineux	$PH_2(OH)$
Acides phosphiniques	$H_2(OH)P(O)$
Acide phosphorique	$(OH)_3P(O)$
Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques	$(H_2PO)_2(O)$
<i>Acides phosphoniques</i>	$H(OH)_2P(O)$

II. LES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES

De nos jours, le traitement des effluents aqueux contenant des métaux lourds et l'extraction de métaux polluants contenus dans divers minerais, offrent un large champ d'applications scientifiques et technologiques [40]. Les composés organophosphorés sont d'excellents agents extractants des ions métalliques parce qu'ils ont des performances extractives très bonnes vis à vis des cations métalliques [40,41].

Les organophosphorés sont utilisés actuellement dans la composition des médicaments, comme détergents, additifs aux dentifrices, insecticides, huiles additives, agents plastifiants, additifs dans les carburants, agents de flottation, antioxydants, agents ignifuges, agents extractants ou complexants.

Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par des atomes d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Les extractants organophosphorés classés en familles, comme indiqué dans le tableau suivant [17] :

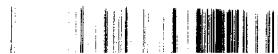


Tableau 6 : Classification des extractants organophosphorés.

Classe	Nom chimique	Abréviation
A) Extractants solvatants		
1-Ester phosphorique	Tributylphosphate	TBP
2-Ester phosphonique	Di-butylbutylphosphonate	DBBP
B) Extractants acides		
Acides phosphoriques	-Acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique -Acide di-p-octylphényle phosphorique -Acide mono-2-ethylhexyl phosphorique	D2EHPA O.P.P.A M2EHPA
Acides phosphoniques	-Acide 2-ethylhexyl phosphonique -mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique -Acide dodécylhydroxydi phosphonique -Acidediaminododécyl-tetraméthyltétra phosphonique	PC-88A SME418(RD577) DHDPA DADTM TPA
Acides phosphiniques	-Acide di-2,4,4-triméthyl pentylphosphinique -Acide di-ethyl hexyl phosphinique	Cyanex P-229

III. L'EXTRACTANT DIPHOSPHONIQUE

L'extractant organophosphoré utilisé dans cette étude est un acide diphosphonique du nom : Acide pentadécylhydroxydiphosphonique et de formule: $(\text{OH})_2(\text{O})\text{P}-\text{C}(\text{OH})\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$:

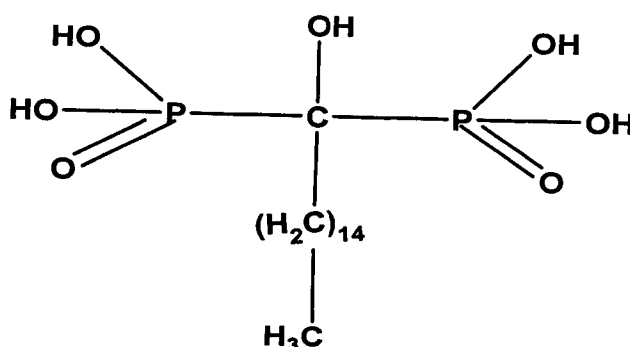


Figure 7 : Acide pentadécylhydroxydiphosphonique

III.1. ETUDE PAR INFRAROUGE

L'étude infrarouge de l'acide diphosphonique a donné les résultats suivants :

Tableau 7 : bandes d'adsorption de l'acide diphosphonique.

Nombre d'onde ν (cm-1)	Types de vibrations
3455-30000	OH
2923	CH
2852	CH
2710-2620 & 2340-2200	P-OH
1463-1415	CH ₂
1195	P=O
1090	P-OH
940	P-OH

III. 2. ETUDE PAR RMN DE L'EXTRACTANT DIPHOSPHONIQUE

III. 2.1. Spectrométrie RMN de ¹H

Les différents déplacements de ¹H dans l'acide diphosphonique sont représentés dans le tableau 8, ces résultats sont obtenus avec tétraméthylsilane (TMS) comme référence,

Tableau 8 : Les déplacements chimiques ¹H du l'acide diphosphonique

Groupements	CH ₃	CH ₂	COH	P(O)(OH ₂)
Déplacement (ppm)	0,9	1,27	2,41	8,10
Multiplicité	triplet	multiplet	singulet	multiplet

III. 2. 2. Spectrométrie RMN de ¹³C

Les déplacements chimiques de ¹³C de l'acide diphosphonique sont résumés dans le tableau 9:

Tableau 9 : Les déplacements chimiques ¹³C du l'acide diphosphonique

Groupements	CH ₃	CH ₂	C(OH)(P...)
Déplacement (ppm)	14,1	22,68-77,63	128&130

Remarque : Le déplacement chimique de ³¹P est obtenu à 17,3 ppm.



I. INTRODUCTION

L'analyse quantitative a pour objet le dosage de divers composés contenus dans un mélange. Les méthodes utilisées peuvent être physiques ou chimiques, et les deux grands groupes d'analyse sont : l'analyse volumétrique ou titrimétrique et l'analyse gravimétrique [43].

L'analyse peut être faite par des méthodes spectroscopiques, qui nous permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques, et de faire des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon [32].

II. SPERTOPHOTOMETRIE UV/VISIBLE

La lumière est un rayonnement électromagnétique, qui est une forme d'énergie constituée d'ondes, parmi les différents types de spectroscopies on distingue : l'infrarouge(IR), le visible(Vis), l'ultraviolet(UV), les rayons x..., où chaque type de spectroscopie est attribué à chaque domaine des rayonnements électromagnétiques [44] : comme exemple le domaine Ultraviolet (UV) est compris entre 185 et 380 nm environ, et le visible (VIS), de 380 à 800 nm environ [45].

Les techniques de spectroscopies UV-Visible sont des méthodes simples et rapides pour contrôler et analyser les composés chimiques, elles nous fournissent des informations sur la nature chimique, les propriétés physico structurales, et les caractéristiques optiques des composés dont chaque fonction est absorbée à une longueur d'onde bien déterminée [45,46]

II. 1. APPAREILLAGE

Les spectromètres UV-VIS comprennent les éléments suivants : une source, un porte-échantillons, un monochromateur, un détecteur, un appareil de lecture.

Le porte-échantillons est placé à la sortie du monochromateur, et non pas juste après la source, afin d'éviter de détériorer des molécules fragiles avec tout le rayonnement UV de la source et de provoquer des fluorescences [45].



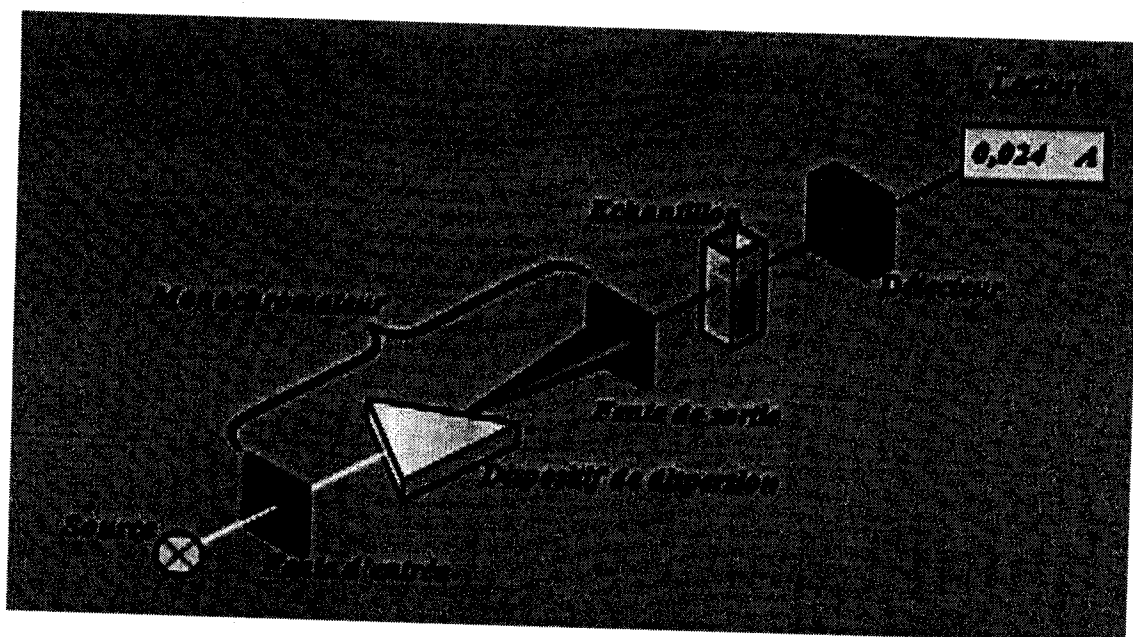
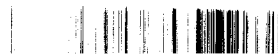


Figure 9 : les éléments du spectrophotomètre UV-Visible.

- ❖ Les sources les plus employées sont celle au deutérium qui émettent fortement dans l'UV mais peu dans le VIS et une lampe au tungstène qui émet fortement dans le Visible mais peu dans la région basse de l'UV.
- ❖ Le monochromateur est généralement composé d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion (un prisme ou un réseau holographique par exemple) et d'une fente de sortie.
- ❖ Les détecteurs couramment employés sont des tubes photomultiplicateurs, et plus récemment, des photodiodes.
- ❖ La lecture de l'absorbance d'un échantillon est déterminée en mesurant l'intensité de la lumière atteignant le détecteur sans échantillon et l'intensité de la lumière atteignant le détecteur après avoir traversé l'échantillon.

II. 2. PRINCIPE

Les spectres UV-Vis représentent en général l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique [44] : un faisceau de lumière de longueur d'onde donnée traverse la solution dont se trouve l'analyte, où une partie de cette lumière incidente (I_0) est absorbée par l'analyte en solution et une partie (I) traverse la solution. A partir de la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on déduit la concentration de la substance absorbante [32].



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

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

L'absorbance est définie par :

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

Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée [36].

II.3. LOI DE BERR-- LAMBERT

Dans les méthodes spectrométriques, la concentration d'un composé est déterminée en mesurant la fraction de lumière absorbée lors de la traversée d'une épaisseur connue de solution [47]. L'absorbance, dans certaines conditions, est fonction de la concentration, du trajet optique et du coefficient d'extinction molaire suivant la loi de Beer-Lambert [44] :

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

A : Absorbance ;

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

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

C : La concentration de la solution étudiée ;

La valeur du coefficient ϵ dépend de la longueur d'onde, de la nature et la concentration du solvant ainsi dépend de la température [47].

De nombreux paramètres peuvent provoquer la déviation par rapport à cette loi. Elle n'est plus vérifiée quand la concentration devient trop élevée, quand une réaction modifie la composition ou le pH ou quand il reste des impuretés [44].



II. 4. APPLICATIONS

Les mesures d'absorption par le spectromètre UV-Visible sont largement utilisées dans l'analyse qualitative et quantitative d'un très grand nombre d'espèces chimiques organiques et inorganiques [48], les spectres UV-Visibles servent très souvent à des dosages, ils ne permettent pas l'identification de la structure des composés [44].

La spectrométrie est utilisée principalement dans deux domaines [45]:

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

II. 5. AVANTAGE

La spectrométrie UV-Visible présente de nombreux avantages [44]:

- Un large domaine d'applications (chimie minérale, organique, biochimie....) ; 90 % des analyses médicales reposent sur la spectroscopie UV-Visible.
- Une grande sensibilité : les limites de détection atteignent couramment des concentrations de 10^{-4} à 10^{-6} M, voire 10^{-7} M ou plus dans certain cas.
- Une grande précision : les erreurs ne dépassent pas 5 %.

Remarque :

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

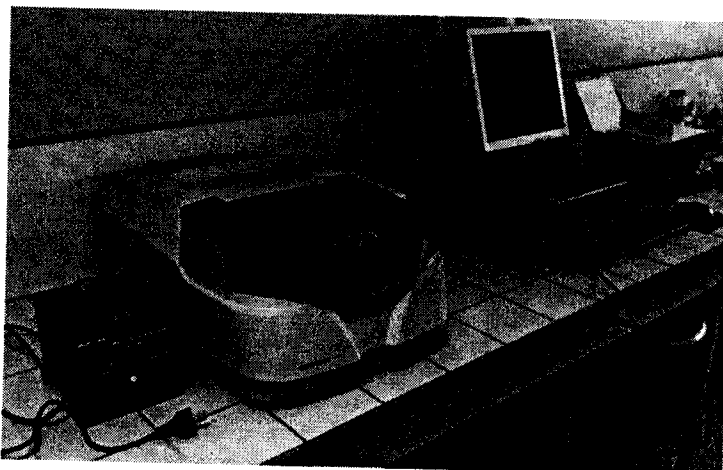
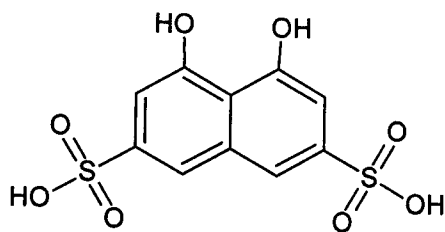


Figure 10 : spectrophotomètre UV-Visible type (SPECORD 210/plus)

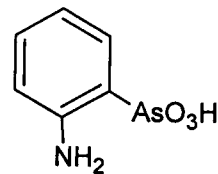


III. ARZENAZO :

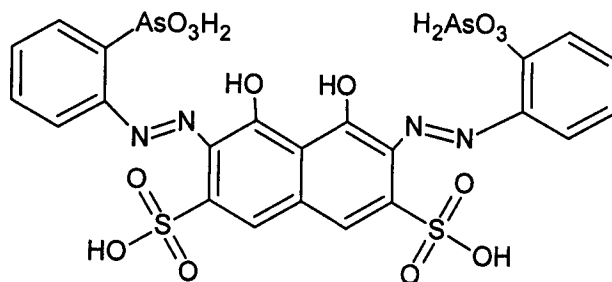
Les complexes azotés basés sur l'acide chromotropique sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arzéneux- AsO_3H_2 . Parmi ces réactifs, en 1941 pour la première fois, a été synthétisé l'Arzénazo. Plusieurs analogues de l'Arzénazo ont été synthétisés; tels l'Arzénazo II qui est une double molécule d'Arzénazo et l'Arzénazo III qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotropique et l'acide 3 o-aminophenylarzonique et de nom systématique : Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7-bis (azo-2) phenylarzonique Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible. L'avantage de l'utilisation de l'Arzénazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes et sa possibilité de détecter plusieurs éléments [49].



Acide Chromotropique



Acide 3 o-aminophenylarzonique

**Figure 11:** Structure de l'Arzénazo(III)

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

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

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

La couleur des solutions aqueuses d'Arzénazo III dépend du pH de milieu. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique 4 à 10N et qui est la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré [49].

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

La réaction de l'Arzénazo III avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau 10). Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé en utilisant un spectrophotomètre, La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium, uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum [49].



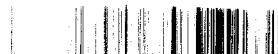
Tableau 10: Colorations de divers complexes formés avec Arzénazo III

Elément	Condition de dosage	Couleur du complexe	Eléments interférents
réactif à blanc	HCl 4 - 10 N	Rosâtre-cramoisie	-
Th	HCl 0,01 - 10 N	Vert	Zr
U(IV)	HCl 0,05-10N	Vert	Th
Zr	HCl 0.2-10N	Vert	Th
UO ₂ ²⁺	pH= 1- 4	Vert	Zr, terres rares, Ca
Sc	pH=1-4	Violet	Th, Zr, U, Ca, Cu,
La et les lanthanides	pH = 3 - 4	Vert	Th, Zr, U, Ca et Cu
Bi	pH = 1,5 - 4,5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Pb	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Fe(III)	pH = 1,5 - 3	Lilas-violet	Plusieurs éléments
Cu	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments
Ba	pH = 4,5 - 5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Ca	pH = 4 - 5	Bleu	Plusieurs éléments

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

Tableau 11: Sensibilité de détermination des complexes d'Arzénazo III

Elément	Condition de sensibilité maximale	Elément	Condition de sensibilité maximale
Th	9N HCl λ665nm	Ce	pH=3,0 λ655nm
Zr	9N HCl λ665nm	Gd	pH=3,0 λ655nm
Hf	9N HCl λ665nm	Tb	pH=3,0 λ655nm
U(IV)	4N HCl λ670nm	Yb	pH=3,0 λ655nm
UO ₂ ²⁺	pH=2,0 λ665nm	Zn	pH=3,0 λ655nm
Sc	pH=1,7 λ675nm	Ca	pH=5,0 λ655nm
La	pH=3,0 λ655nm	Pb	pH=5,0 λ655nm



Protocole Expérimental
Προτόκοιο Επιδεικνιμντιοιο



I. INTRODUCTION

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

Dans ce travail, on s'est intéressé à :

A- L'imprégnation d'une résine macro poreuses de types : Amberlite XAD-16, par un agent extractant organophosphorés acide diphosphonique: (Acide pentadécylhydroxydiphosphonique).

B- l'étude de la sorption de Th(IV) à partir d'une solution aqueuse par une résine fonctionnalisée (acide diphosphonique et TBP),

C- l'étude de la désorption de Th(IV) retenu sur la résine fonctionnalisée.

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

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

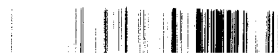
Ainsi que les paramètres suivants sur la désorption du thorium retenu sur la résine fonctionnalisée :

- *Effet de la nature de l'éluant,*
- *Effet de la concentration de l'éluant.*

Remarque :

Pour compléter cette étude on était obligé de réaliser des tests d'extraction pour d'autres métaux dans les conditions optimales d'extraction du thorium (Europium, uranyle).

Enfin, sont décrites les différentes méthodes d'analyse.



II. PRODUITS CHIMIQUES

Les réactifs et les solvants utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont :

- Sel du thorium $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, (FLUKA).
- Sel d'Europium, 99,99 %, (MERCK).
- Sel de nitrate d'Uranyl, (PROCHIMA).
- Nitrate de potassium, (MERCK).
- Chlorure de potassium, 99.5%, (PROLABO).
- Acide chlorhydrique HCl , 37%, (ORGANICS).
- Tributylphosphate, 98%, (ALDRICH).
- Acide sulfurique H_2SO_4 , 95%, (FLUKA).
- Hydroxyde de sodium NaOH , (SIGMA)
- Acide nitrique HNO_3 , 60 %, (CHEMINOVA).
- Acide acétique $\text{CH}_3 \text{COOH}$, (RIEDEL DEHAEN).
- Butanol, (BIOCHEM/CHEMOPHARMA).
- Acétone, (RIEDEL DE HAEN).
- Tetrahydrofurane, 99 %, (FLUCKA).
- Diméthylformamide, 98 % et Chloroforme, 95 %, (PROLABO).
- Etere de petrol, (GERHARD BUCHMAN).
- Arzénazo(III) ($M = 776,36\text{g/mol}$), (MERCK).

III. APPAREILS ET INSTRUMENTS DE MESURE

- Erlenmeyers
- Becher
- Pipette
- Fiole de jauge
- Entonnoir
- Micro burette, Micro pipette de volumes variables 5-.50, 20 - 200 et 100 - 1000 μl
- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée de marque (Adwa),
- Un spectrophotomètre d'absorption atomique UV-Visible type (SPECORD 210/plus) a été utilisé pour le dosage des métaux étudiés,
- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type Balance analytique (KERN ABS),



- Une plaque chauffante agitatrice équipée d'un thermocouple type (KIKAWERKE TC-2), pour la réalisation des expériences de température,
- L'agitation est faite avec un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type Agitateur multiposte (Haier),
- Pompe à vide de marque (HETO MASTER JET).
- Vortex de marque (IKA).

IV. PREPARATION DES SOLUTIONS :

IV.1. Préparation de la solution mère de thorium :

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

IV.2. Préparation d'une solution mère d'euporium à 10^{-2} mol/l

Dans une fiole jaugée de 50ml, une masse de 0,1565 g des carbonates d'euporium ($\text{Eu}(\text{CO}_3)_3$) est dissoute dans le minimum d'acide nitrique concentré (HNO_3), puis on complète jusqu'au trait de jauge par l'eau distillée.

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

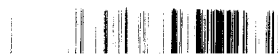
Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire 0,4700 g de nitrate d'uranyle hexahydraté (470,03 g/mol). Ajouter un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge.

IV.4. Préparation de la solution de HCl :

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

IV.5. Préparation de la solution d'ArzénazoIII :

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



V. IMPREGNATION DE LA RESINE :

L'imprégnation est une opération physique de pénétration d'un corps liquide ou solide solubilisé dans un solvant à l'intérieur des pores d'une résine macroporeuse par une agitation mécanique ou magnétique suivie par l'évaporation du solvant.

V.1. 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.

V.2. Etude de l'imprégnation de la résine XAD :

Pour la préparation de la résine fonctionnalisée on suit le protocole suivant :

Un lavage de la résine XAD (trois lavages successives), à l'eau distillée est nécessaire afin d'enlever toute sorte d'impuretés, puis avec l'acétone (deux lavages successives). Ensuite la résine doit sécher à l'étuve, à 40°C.

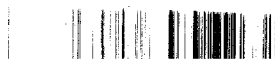
L'imprégnation de notre résine Amberlite XAD par l'acide diphosphonique est effectuée selon la méthode dite par voie sèche. Cette méthode consiste à mélanger, dans un erlenmeyer à température ambiante une masse égale à 10.00 g de la résine (XAD-16) avec 4 g de l'acide diphosphonique (extractant) après l'avoir solubilisé dans 30 ml d'acétone.

Le rapport massique extractant/résine (m_{ext}/m_r) ne doit pas être important car le mélange peut prendre l'aspect d'une pâte compact rendant difficile la diffusion des solutés de la phase aqueuse dans la phase solide.

Dans le but d'améliorer le pouvoir extractant de l'acide diphosphonique on mélange une faible quantité de TBP (10% de la masse de l'extractant).

Le mélange hétérogène obtenu est ensuite soumis à de forte agitation à l'aide d'un banc vibrant pendant 48 heures environ. A la fin, le solvant (acétone) est évaporé et les résines imprégnées sont lavées au moins 3 fois avec de l'eau distillée puis séchées et conservées dans un dessiccateur.

Ensuite, on passe à l'extraction des métaux étudiés, le schéma général est représenté dans la figure suivante :



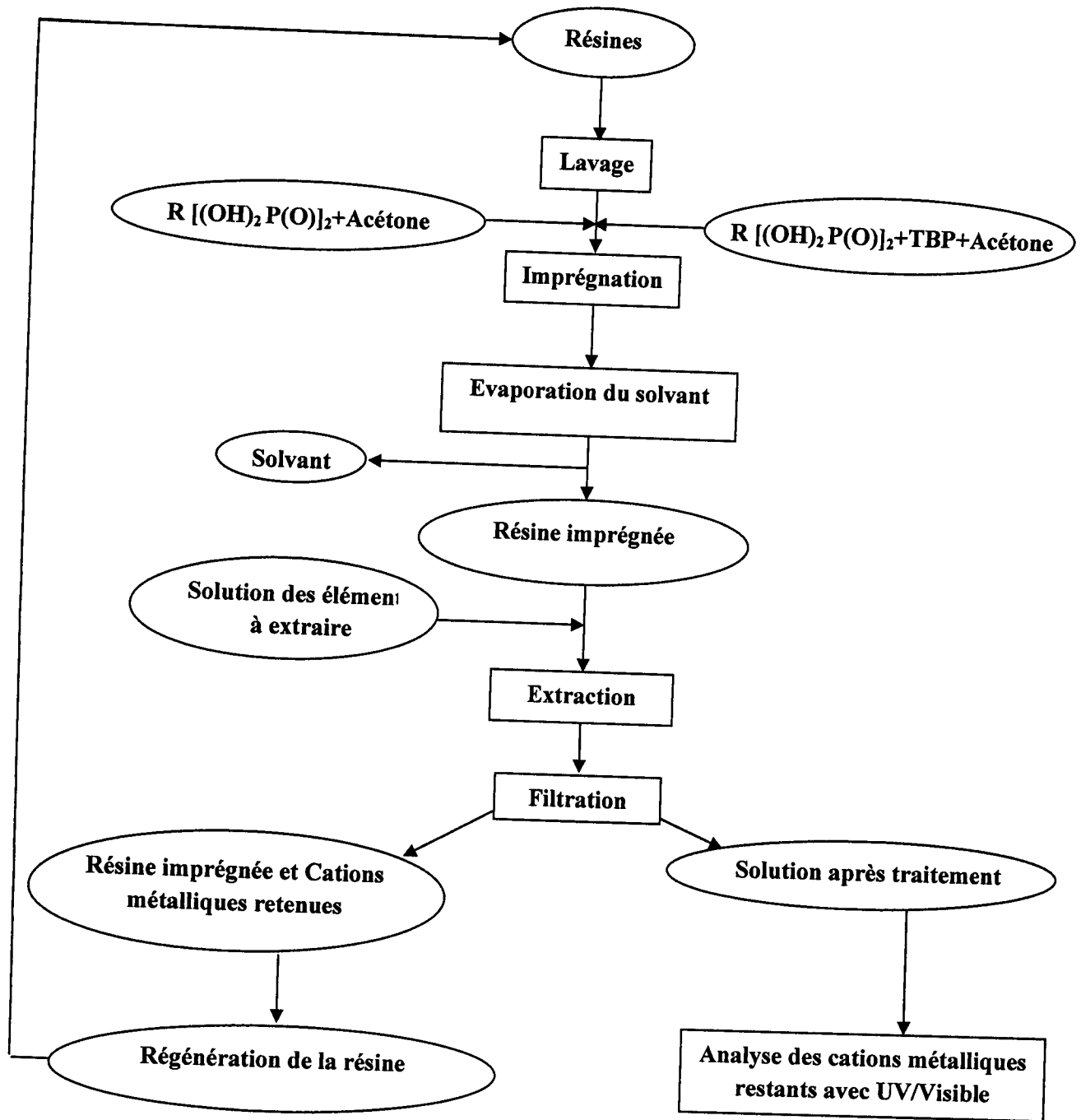
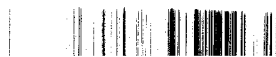


Figure 12 : Protocole générale (Imprégnation, extraction)



VI. EXTRACTION DU THORIUM

L'extraction du thorium à partir d'une solution aqueuse par la technique d'extraction liquide-solide est réalisée dans des erlenmeyers. Un volume bien déterminé de la solution de l'élément à extraire (5 ml) est mis en contact avec une quantité, pesée sur une 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 un papier filtre. Des prélèvements de 100 µl de thorium sont dosés par spectrométrie d'absorption UV-Visible après l'ajout de 2ml de HCl 9N et 100 µl d'Arzénazo.

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

VII. ANALYSE

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

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

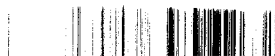
La quantification du Thorium avant et après extraction par l'extractant acide diphosphonique, imprégné dans la résine XAD, a été suivie par spectrométrie d'absorption UV-Visible en utilisant la courbe d'étalonnage.

Elément	Condition de sensibilité maximale		Sensibilité µg/ml	
			Spectrophotomètre	Visuel
<i>Th</i>	HCl à 9N	λ = 665nm	0,01-0,02	0,5-1

VIII. ETALONNAGE

Diverses solutions du thorium à différentes concentrations ont été préparées à partir de la solution mère de Th à 10⁻²M et pour chaque solution; 0,1ml a été prélevé et mis dans les tubes à essai pour analyse où on a mis 0,1 ml d'ArzénazoIII et 2 ml de HCl 9N. Après les analyses à l'UV visible ont été faite.

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



Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction du Thorium(IV) par les résines imprégnées, on a étudié l'influence des différents paramètres.

IX. ETUDE SUR L'EXTRACTION PAR LA RESINE MODIFIEE

IX. 1. Effet de la résine imprégnée par l'extractant diphosphonique

Dans les mêmes conditions opératoires, des extractions de Th(IV) à différents concentrations a été réalisées par deux résines différentes : une naturelle et l'autre modifiée avec un extractant diphosphonique.

IX. 2. Effet de TBP

L'extraction du Th(IV) est réaliser ensuite par un troisième type de résine : résine imprégnée par l'extractant diphosphonique +10%TBP, l'extraction est réalisée dans les mêmes conditions opératoires.

IX. 3. Effet de la quantité de la résine

Des extractions de Th(IV), à partir des solutions de volume constant égale à (5ml), et de même concentration ($10^{-4}M$), sont réalisées en utilisant des quantités différentes de la résine imprégnée +10% TBP.

X. ETUDE CINETIQUE DE L'EXTRACTION (Détermination du temps d'équilibre)

Dans deux erlenmeyers, on introduit la même quantité de la résine fonctionnalisée (0,03g). On verse dans chaque erlenmeyer 5 ml da la solution de nitrate de thorium, et on applique une agitation de 250 tpm à l'aide d'un banc vibrant à multipostes. Des prélèvements sont effectués pendant des durées temps bien définies. On calcule le rendement d'extraction pour chaque instant de temps et on trace la courbe qui donne le rendement d'extraction en fonction du temps.

XI. ETUDE PARAMETRIQUE DE L'EXTRACTION DU THORIUM

XI. 1. Etude de la concentration initiale du thorium

Divers solutions du Th(IV) à concentrations différentes (entre $10^{-6}M$ et $10^{-3}M$), ont été préparées dans des erlenmeyers et mélangées chacune avec la même masse de la résine fonctionnalisée (0,03g). Après le temps d'équilibre, des prélèvements sont faites pour chaque solution, et les analyses à l'UV visible.



XI. 2. Influence du pH

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

La concentration du Thorium est de (10^{-4} M) . Le temps d'agitation est maintenu constant et la vitesse d'agitation est fixée à 250 tpm avec les mêmes volumes (5ml), et la même masse de la résine (0,1g), mais à des pH initiaux différents.

XI. 3. Effet de la force ionique

Des extractions de Th(IV), à partir de solutions de mêmes concentrations en Th(IV) (10^{-4} M) et de même volume (5ml), la même masse de la résine (0,03g), mais avec des quantités différentes de sel KNO_3 , sont réalisées sous une forte agitation 250 tours par minute pendant le temps d'équilibre déterminé, puis des prélèvements sont effectués pour analyser par UV visible.

XI.4. Effet de température

Des extractions sont faites dans des erlenmeyers, où on a mis en contact une quantité de la résine (0,1g) avec un volume constant (5ml) à une concentration de 10^{-4} M en Thorium, en variant la température du milieu (23° , 30° , 40° , 50° , 60° C). Après le temps d'équilibre on prélève $100 \mu\text{l}$ de la solution traitée et on l'analyse par UV visible après l'ajout de 2.0 ml de HCl 9N et $100 \mu\text{l}$ d'Arzénazo.

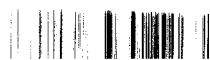
XII. ETUDE DE L'ELUTION

XII.1. Saturation de la résine

Dans une erlenmeyer on introduit une quantité de la résine fonctionnalisée (1 g), et on ajoute 10 ml de la solution de nitrate du thorium à 10^{-3} M , le mélange est mis sous une forte agitation (250 tpm), pendant 3h. Une fois atteint le temps d'équilibre les deux phases: liquide et solide sont séparées par filtration pour récupérer la résine saturée en thorium. Après le séchage de la phase solide (résine) par un papier absorbant, elle sera prête pour l'étude d'élution.

XII. 2. Effet de la nature de l'éluant

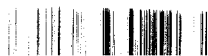
Dans des erlenmeyers on met une quantité de la résine saturée (0,03g), et pour chaque erlenmeyer on ajoute 5ml des solutions suivantes : KCl, HCl, CH_3COOH , HNO_3 , H_2SO_4 , avec une concentration de 0,1M. Les mélanges sont mis sous agitation pendant 3 h sur un banc



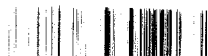
vibrant, ensuite on sépare les deux phases. Un volume de 100 μ l de la phase aqueuse est analysé par UV visible après ajout de 2 ml de la solution de HCl et 100 μ l d'Arzénazo.

XII. 3. Effet de la concentration de l'éluant

Dans des erlenmeyers, on introduit une masse de la résine saturée en thorium (0,03g), et on ajoute 5ml de HCl à chaque erlenmeyer à différentes concentrations de 0,1M à 10M, des prélèvements ont été faits dans des tubes pour l'analyse avec l'UV/Visible, après agitation sur un banc vibrant pendant 3h.



Résultats & Discussions
Results & Discussions



INTRODUCTION

Notre travail porte sur l'extraction de Th(IV) à partir de solution nitraté en utilisant des résines modifiées. L'analyse de Th(IV) est effectuée avec la technique spectrophotométrique dans l'UV-visible.

I. ANALYSE PAR UV-VISIBLE

La réaction d'Arzénazo(III) avec le Th(IV) est très rapide pour former un complexe de couleur verte, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$).

Différentes concentrations de Th(IV) variantes de 10^{-6} M à 10^{-4} M ont été préparées pour tracer la courbe d'étalonnage. La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions opératoires suivantes :

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

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 12: Absorbance en fonction de la concentration de la solution de Th^{4+}

$[\text{Th}^{4+}]$	Abs
0,000001	0,052
0,000005	0,0637
0,00004	0,2061
0,00008	0,3147
0,0001	0,383



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

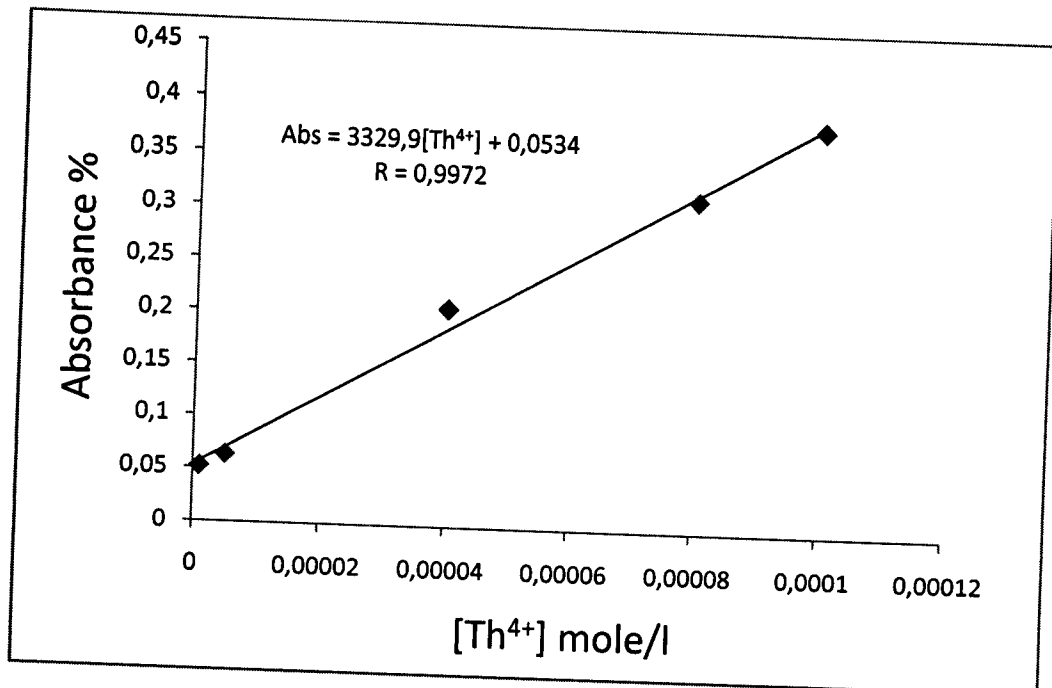


Figure13: Courbe donnant l'absorbance des solutions en fonction des concentrations de Th⁴⁺

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

L'équation de la courbe est :

$$\text{Absorbance (\%)} = 3329,9 [\text{Th}^{4+}] + 0,0534$$

$$R = 0,99724$$

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

$$[\text{Th}^{4+}] = \frac{\text{Absorbance (\%)} - 0,0534}{3329,9} \text{ mol/l}$$

«*pentaméthylène pentaméthylèneoxybisphosphonique*» dans un solvant qui doit solubiliser ce dernier, des tests de solubilité de ce dernier sont faits et les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau13 : Les résultats des tests de solubilité de notre extractant.

Le solvant	La solubilité
Butanol	Soluble
Acétone	Soluble
Tétrahydrofurane	Soluble
Diméthylformamide	

Tableau14: Effet de la résine imprégnée sur la capacité d'adsorption de Th(IV).

T(min)	Masse de la résine utilisée=0,03g			
	[Th ⁴⁺]=5 10 ⁻⁴ M		[Th ⁴⁺]=10 ⁻⁴ M	
	R(%) résine vierge	R(%) résine imprégnée	R(%) résine vierge	R(%) résine imprégnée
5	0,36	18,91	1,43	28,03
10	0,67	24,08	2,06	34,12
20	0,96	22,23	5,61	36,38
40	1,95	22,66	6,18	30,93
60	2,33	22,96	6,41	25,15
90	2,55	23,15	7,9	22,26
120	2,69	23,34	8,3	22,26
180	3,1	23,59	9,53	22,28

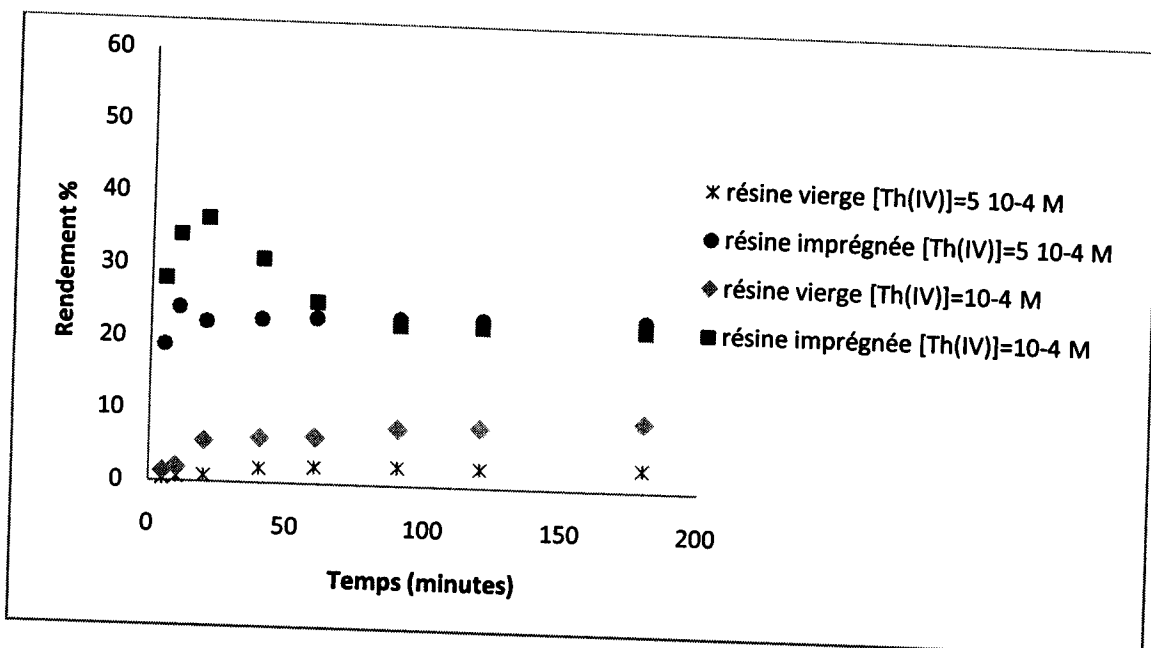
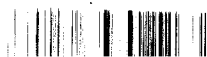


Figure 14 : Evolution du rendement d'extraction Th(IV) à différents concentration par deux types de résine en fonction du temps, v = 5 ml ; masse résine = 0.03 g ; pH=3,91 ; vitesse d'agitation = 250 tpm.

En comparant les rendements d'extraction de Th(IV), des deux concentrations, on remarque l'effet de l'extractant organophosphoré sur l'extraction, où il a augmenté le rendement d'extraction d'une façon importante pour les deux concentrations.

Le rendement d'extraction pour la solution de concentration [Th(IV)] = 10⁻⁴ M est plus élevé à celle où [Th(IV)] = 5 10⁻⁴ M, parce que la quantité de Th(IV) présente dans le deuxième cas est plus élevée qu'à celle dans le premier cas. Donc l'extractant organophosphorée joue un rôle très important dans ce travail.



II. 1. 3. Effet de TBP :

Les rendements d'extraction de Th(IV) par une résine imprégnée ne sont pas trop élevés. Dans le but d'améliorer ces rendements d'extraction on va faire des extractions avec un troisième type de résine : résine imprégnée + TPB (10% de la masse d'extractant), dans les mêmes conditions opératoires précédentes.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau et la figure ci-dessous :

Tableau 15: Effet de la TBP sur le rendement d'extraction de Th(IV) 10^{-4} M.

Masse de la résine utilisée = 0,03g			
[Th]= 10^{-4}			
Temps (min)	R(%) résine vierge	R(%) résine imprégnée	R(%) résine imprégnée +10%TBP
5	1,43	28,03	29,69
10	2,06	34,12	32,48
20	5,61	36,38	33,34
40	6,18	30,93	36,57
60	6,41	25,15	41,67
90	7,9	22,26	42,74
120	8,3	22,27	42,91
180	9,53	22,28	43,01

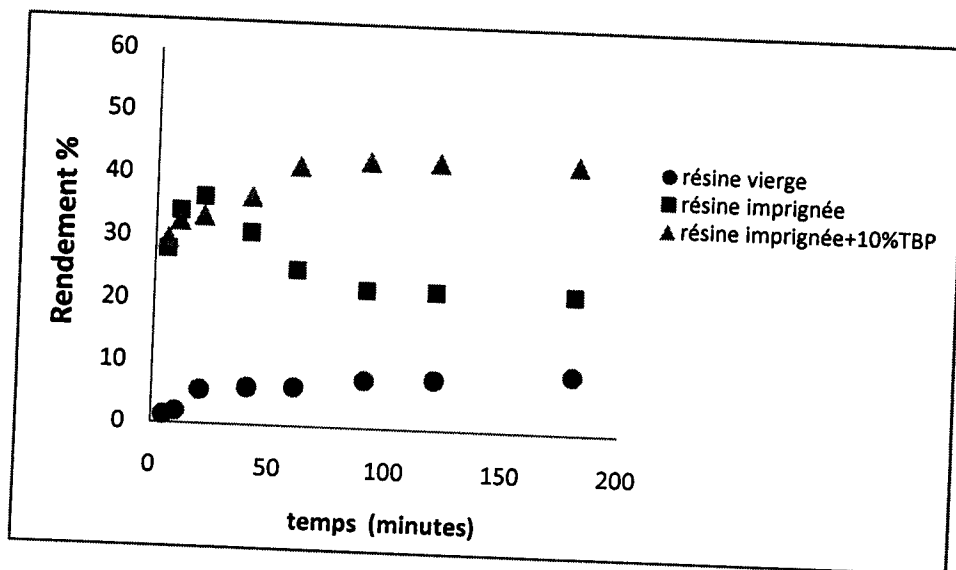
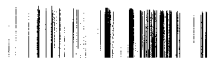


Figure 15: Evolution du rendement d'extraction Th(IV) 10^{-4} M par trois types de résine en fonction du temps, $v = 5$ ml ; masse résine = 0.03 g ; pH=3,91 ; vitesse d'agitation = 250 tpm.



L'extraction avec la résine ré-imprégnée avec l'acide diphosphonique et 10% de TBP, nous donne des rendements très élevés par rapport aux précédents, le TBP imprégné sur la surface de la résine diphosphonique sert à des extractions optimales de Th(IV) « synergie positive », donc cette résine va être utilisée au cours de cette étude.

II. 1. 4. Effet de la quantité de la résine imprégnée + 10 %TBP :

Après une étude qualitative sur la nature de la résine, on a remarqué que le rendement de l'extraction a atteint une valeur importante, et pour aller vers des rendements maximaux on va faire une étude quantitative, où on effectue des extractions dans les mêmes conditions mais avec des masses différentes de la résine modifiée.

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

Tableau 16: Effet de la quantité de la résine fonctionnalisée.

T (min)	[Th]=10 ⁻⁴ M		
	R(%) 0,03g	R(%) 0,05g	R(%) 0,1g
5	29,69	22,05	24,07
10	32,48	28,29	29,35
20	33,34	28,93	33,86
40	36,57	38,74	60,67
60	41,67	46,75	66,94
90	42,75	48,87	68,04
120	40,67	47,34	66,43

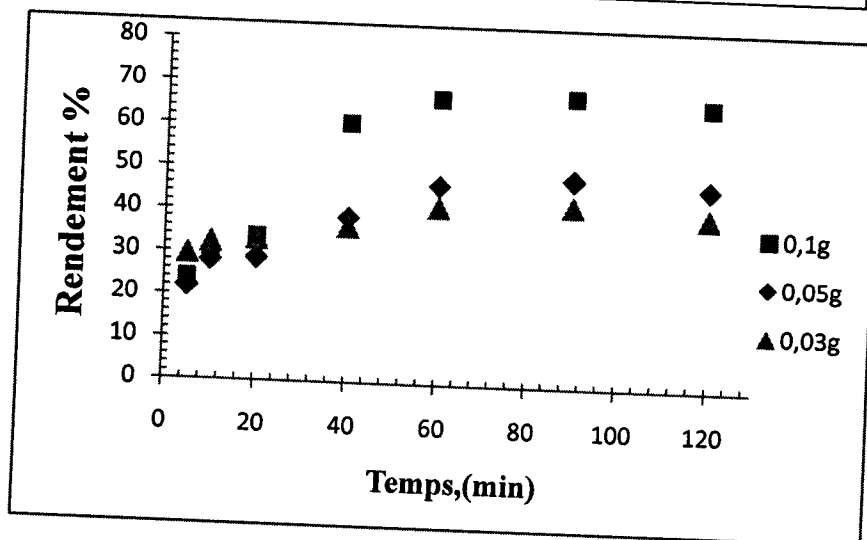
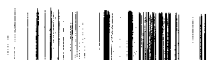


Figure16: Evolution du rendement d'extraction Th(IV) 10⁻⁴ M par trois masses différentes de la résine en fonction du temps, v = 5 ml ; vitesse d'agitation = 250 tpm.



La figure montre que le rendement d'extraction augmente avec l'accroissement de la masse de la résine, cela est dû à l'augmentation des sites actifs d'adsorption pour complexer l'ion de Th(IV).

II. 2. ETUDE CINETIQUE :

Introduction :

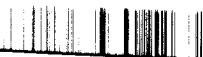
L'extraction du Th(IV), à partir d'une solution de nitrate de thorium $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, est réalisée par l'agitation sur un banc vibrant 250 tpm, 0,03 g de la résine et de 5 ml de solution de thorium avec un pH de la solution dans les conditions normale égale à 3,91.

II. 2. 1. Détermination du temps d'équilibre :

Le temps d'équilibre c'est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'échange de Th^{4+} entre la phase aqueuse et la résine, cet effet est parmi les paramètres les plus importants pour l'extraction. On peut le déterminé expérimentalement où des extractions résine-solution de Th(IV) sont réalisées pendant des différentes durées du temps allant de 5 jusqu'à 180 minutes. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau et le figure :

Tableau 17: Rendement d'extraction de Th(IV) en fonction de temps

Temps (min)	R%	
	$[\text{Th}^{4+}] = 10^{-4} \text{ M}$	$[\text{Th}^{4+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
0	0	0
5	14,69	9,48
10	18,33	12,97
20	21,95	19,55
40	28,17	26,73
60	33,39	32,05
90	42,22	37,27
120	42,53	37,49
180	43,11	37,98



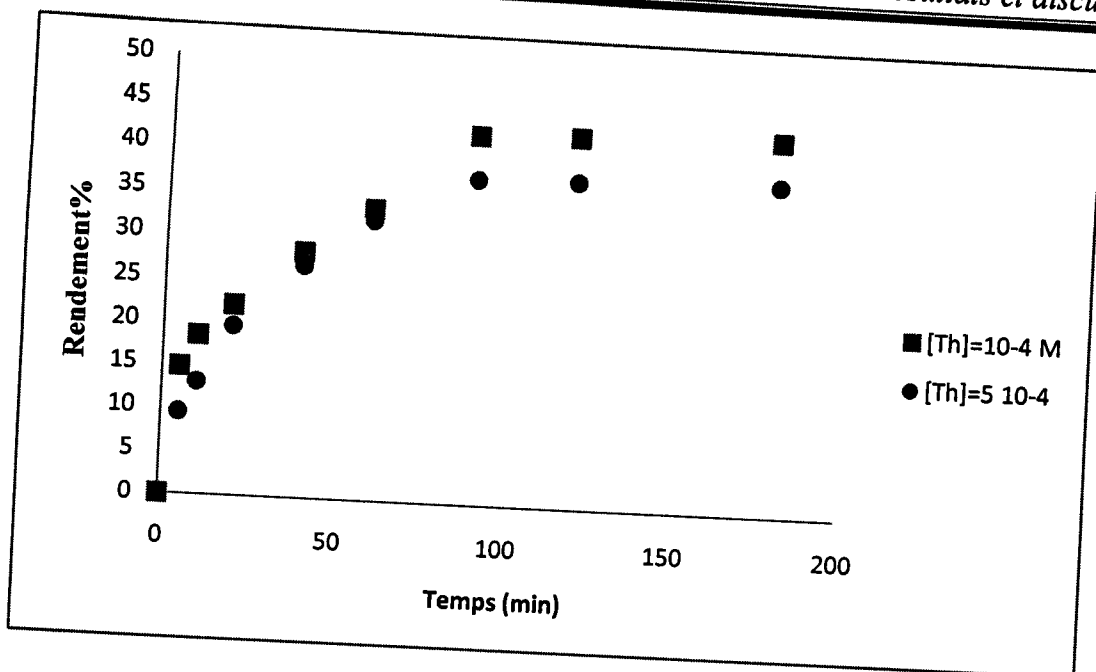


Figure 17: Evolution du rendement d'extraction Th(IV) 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-4}$ M, en fonction du temps, $v = 5$ ml ; masse résine = 0.03 g ; pH=3,91. vitesse d'agitation = 250 tpm.

De la courbe on remarque que le temps d'équilibre pour une résine diphosphonique est indépendant de la concentration et il est égal à 100 minutes.

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

En utilisant les résultats de l'étude précédente, on trace la courbe qui donne l'évolution de la quantité de Th^{4+} en mg retenue par gramme de résine à deux concentrations différentes de thorium(IV), 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

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

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

Où :

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

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau et la figure suivante :

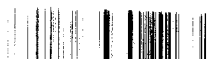


Tableau18: la capacité de sorption de Th(IV) en fonction de temps.

Temps (min)	q mg/g	
	[Th ⁴⁺] = 10 ⁻⁴ M	[Th ⁴⁺] = 5 10 ⁻⁴ M
0	0	0
5	0,56	1,83
10	0,70	2,50
20	0,84	3,78
40	1,09	5,16
60	1,29	6,19
90	1,63	7,20
120	1,64	7,25
180	1,66	7,34

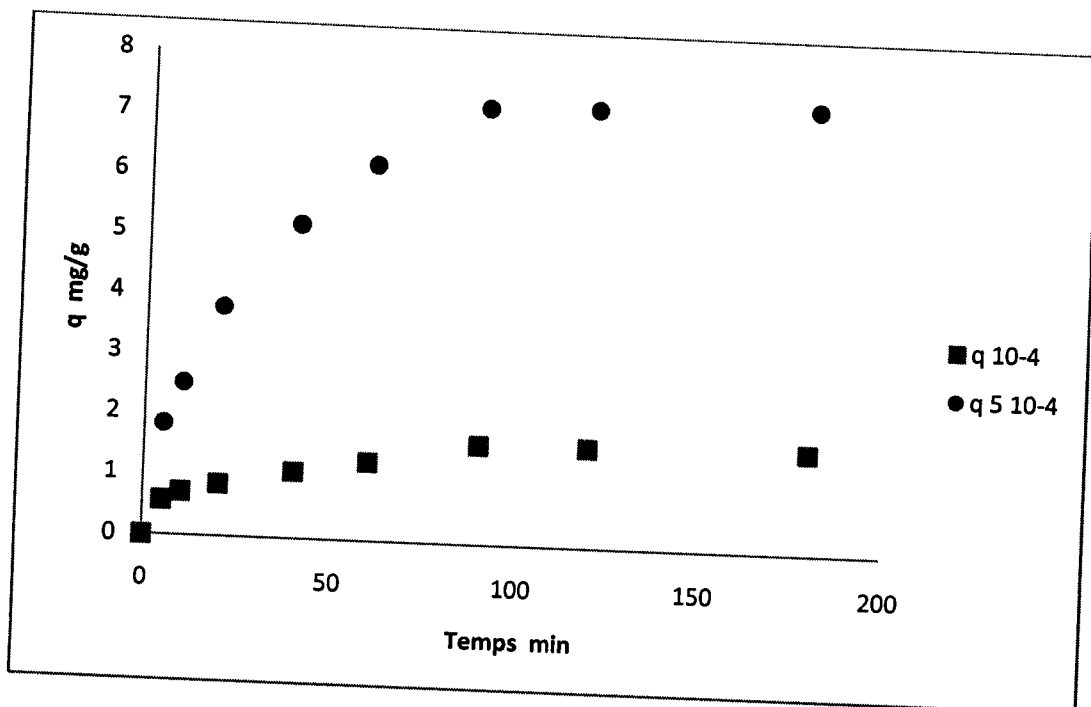


Figure18: Evolution de la quantité de Th(IV) retenu par gramme de résine en fonction du temps, masse de la résine=0,03 g, pH=3,91, v = 5 ml ; vitesse d'agitation = 250 tpm.

De la figure on remarque que :

- Pour deux concentrations différentes, le temps nécessaire pour que la résine adsorbe le maximum de quantité de Th(IV) est le même,
- On remarque aussi que la quantité de Th(IV) retenu par un gramme de la résine dépend de la concentration de la solution de thorium, où elle égale 1,66 mg/g pour une concentration en Th(IV)=10⁻⁴ M et 7,34 mg/g lorsque la concentration en Th(IV) égale 5.10⁻⁴ M.



II. 2. 3. Ordre de la vitesse :

Cette étude est basée sur les résultats du tableau 19, où deux modèles cinétiques sont testés :

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

II. 2. 3. 1. Modèle du pseudo premier ordre :

Ce modèle est défini par l'expression de Lagergren, qu'est une équation mathématique linéaire :

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

Où,

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

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

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

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

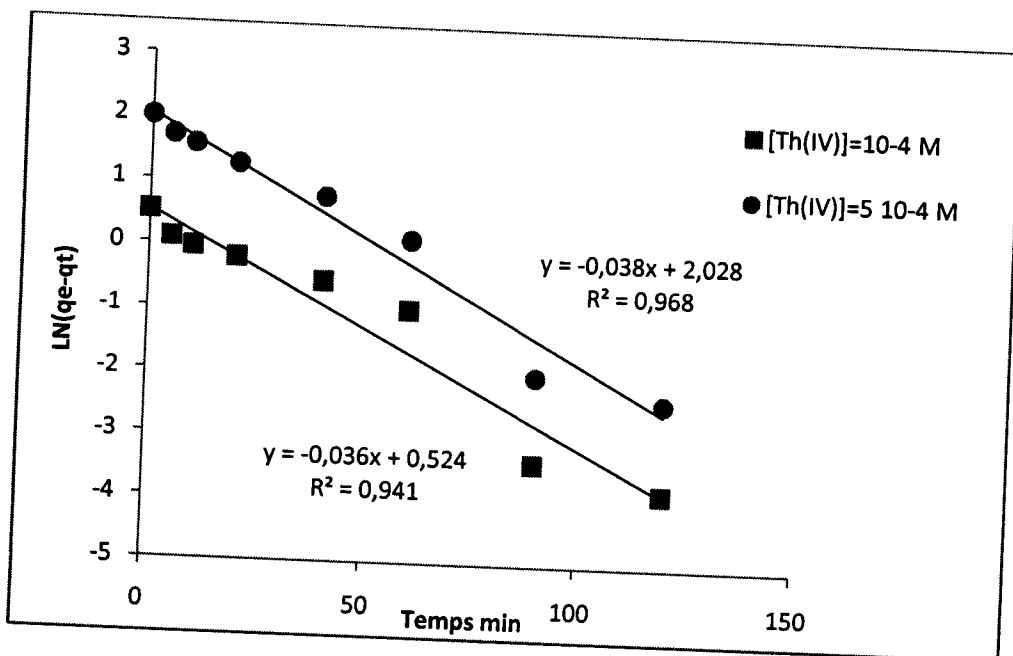
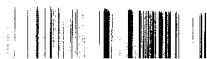


Figure19: Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de Th(IV) par la résine fonctionnalisée, $V = 5$ ml, $pH = 3,91$; $m = 0.030$ g, $\Phi = 250$ tpm.



D'après la figure obtenue on peut tirer les résultats suivants :

Tableau 19: Les paramètres de l'équation de pseudo premier ordre

[Th ⁴⁺]	10 ⁻⁴ M	5 10 ⁻⁴ M
K (min ⁻¹)	0,0363	0,038
coefficients de régressions (R)	0,9702	0,9842
q _e Théorique, (mg/g)	1,68	7,60

II. 2. 3. 2. Modèle du pseudo seconde ordre :

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

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

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

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

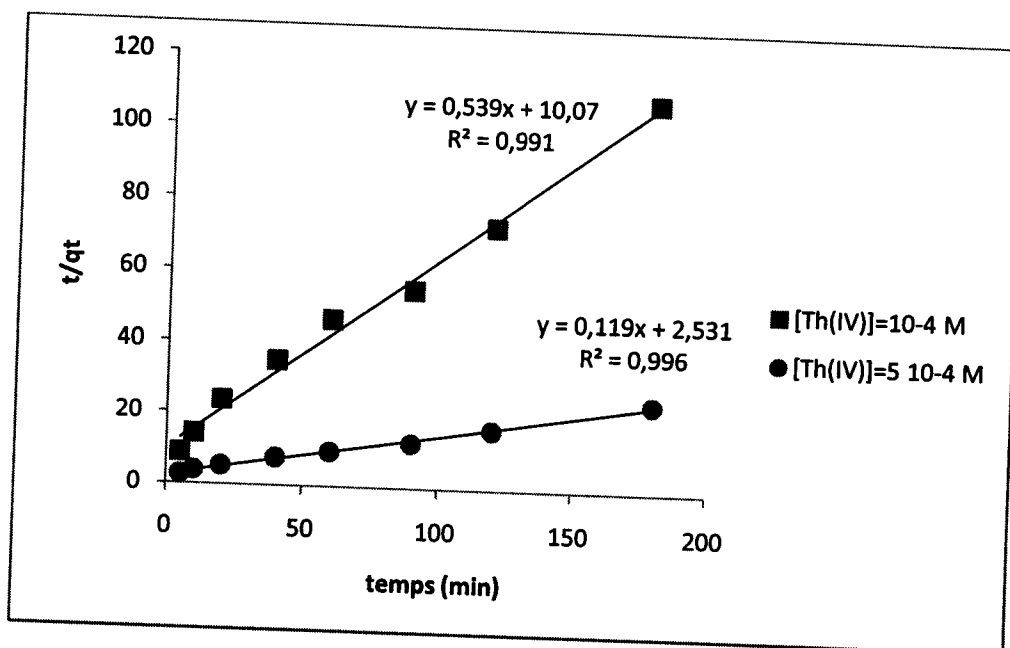
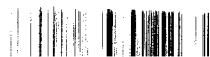


Figure 20: Courbe de pseudo second ordre pour l'extraction de Th(IV) par la résine fonctionnalisée, v = 5 ml, pH = 3,91, m = 0,030g, Φ = 250 tpm.



D'après la figure obtenue on peut tirer les résultats suivants :

Tableau 20: les paramètres de l'équation de pseudo seconde ordre

[Th ⁴⁺]	10 ⁻⁴ M	5 10 ⁻⁴ M
K (min ⁻¹)	0,029	0,0056
coefficients de régressions (R)	0,9956	0,9981
q _e Théorique, (mg/g)	1,85	8,36

Les résultats obtenus pour les deux modèles cinétiques sont résumés dans le tableau suivant :

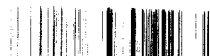
[Th ⁴⁺]	10 ⁻⁴ M		5 10 ⁻⁴ M	
	1 ^{er} ordre	2 ^{ème} Ordre	1 ^{er} ordre	2 ^{ème} Ordre
L'ordre de la vitesse				
K	0,0363	0,029	0,038	0,0056
R	0.9702	0.9956	0.9842	0.9981
q _e théorique	1,68	1,85	7,60	8,36
q _e exp	1,66		7,34	

D'après les résultats obtenus dans le tableau précédent on remarque que les valeurs de la capacité de sorption q_e, trouvées pour les deux concentrations et pour les deux ordres de vitesse sont très proches qu'a celles trouvées expérimentalement, mais lorsque on compare les coefficients de corrélation R obtenus pour les deux modèles on remarque que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire le mécanisme de l'extraction de Th⁴⁺ par la résine fonctionnalisée.

II. 2. 4. Modèles de diffusion :

Dans le traitement des résultats de l'étude cinétique, la résine est considérée comme un sorbant poreux et la sorption dépend de la vitesse de diffusion du soluté sur l'adsorbant. La vitesse du processus de diffusion de l'adsorbat se fait suivant trois étapes distinctes :

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



- 2) Transfert de soluté de la surface externe ou des macropores du sorbant vers les micropores ou régions intérieures par l'intermédiaire d'une diffusion à travers les particules,
- 3) Interaction de l'adsorbat avec les sites actifs de l'intérieure de l'adsorbant (réactions chimiques).

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

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

K est la constant de vitesse, t c'est le temps et F c'est le nombre unidimensionnel, calculé par la relation suivante:

$$F = \frac{q_t}{q_e}$$

L'application de cette relation, pour les deux concentrations de Th(IV), donne les résultats qui sont résumés dans la figure ci-dessous :

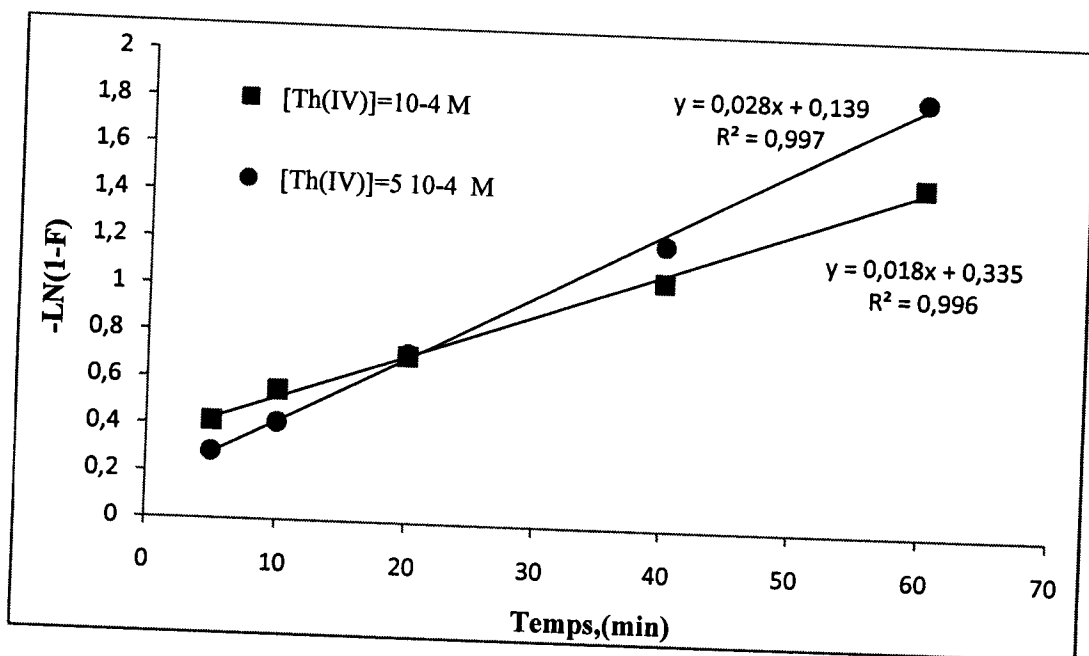


Figure 21: Evolution de $\{-\ln(1 - F)\}$ en fonction du temps.
V = 5 ml pH = 3,91 ; m = 0.030 g, $\Phi = 250$ tpm.

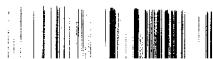


Tableau21: Paramètres cinétique, coefficients de régression de l'adsorption de Th(IV) sur la résine.

Paramètres	Th(IV)	
	10 ⁻⁴ M	5 10 ⁻⁴ M
K (min ⁻¹)	0,0189	0,0282
coefficients de régressions	0,9983	0,9988

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

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

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

$$K = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2}$$

D_r est le coefficient de diffusion dans la phase résine et r₀ le rayon moyen des billes de la résine (r₀ ≅ 50Å). Les résultats obtenus sont résumés dans la figure ci-dessous :

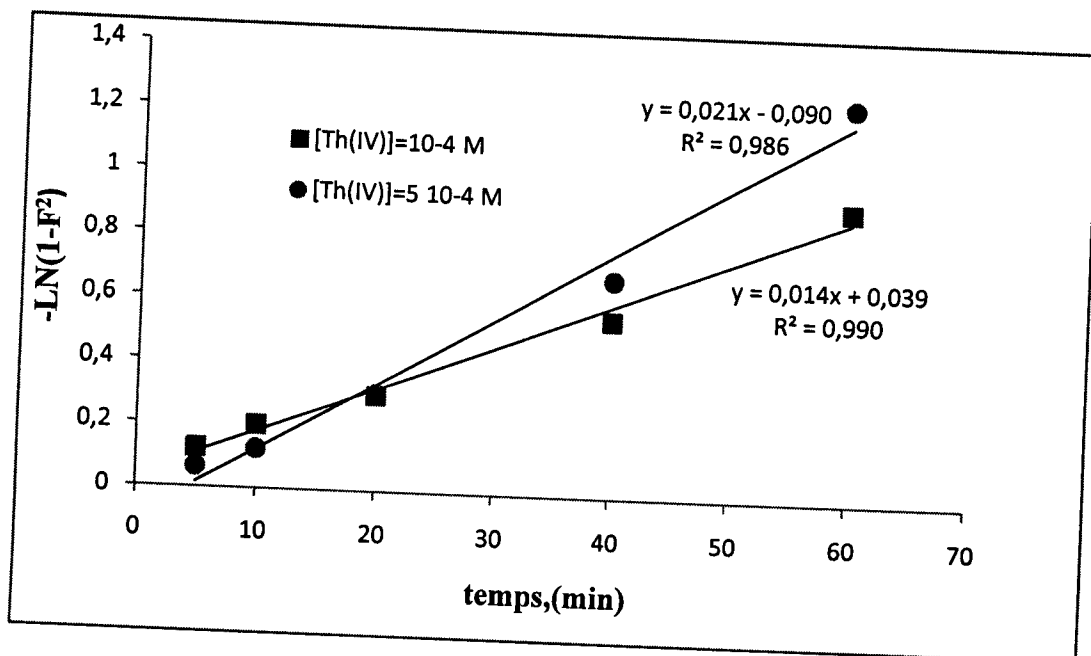


Figure 22: L'évolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps
V = 5 ml, pH=3,91 ; m= 0.030 g, Φ= 250 tpm.



Tableau 22: Paramètres cinétique, coefficients de régression de l'adsorption de Th(IV) sur la résine.

Paramètres	Th(IV)	
	10^{-4} M	$5 \cdot 10^{-4}$ M
K (min^{-1})	0,0141	0,0213
coefficients de régressions	0,9950	0,9934

- Si la réaction chimique entre l'adsorbat et les groupements fonctionnels du polymère contrôle le processus, la relation suivante est utilisée:

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

L'application de la relation précédente, pour deux concentrations différentes de Th(IV) donne les résultats qui sont résumés dans la figure ci-dessous:

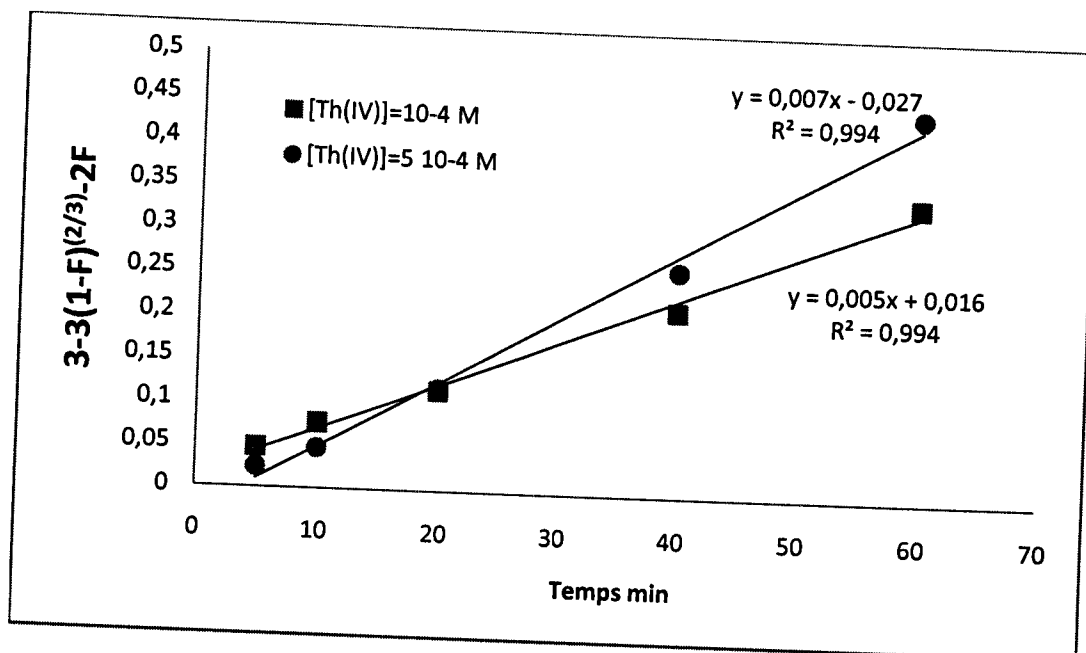


Figure23: l'évolution de $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps
 $V = 5 \text{ ml}, pH = 3,91 ; m = 0.030 \text{ g}, \Phi = 250 \text{ tpm}.$



Tableau 23: Paramètres cinétique, coefficients de régression de l'adsorption de Th(IV) sur la résine.

Paramètres	Th(IV)	
	10^{-4} M	$5 \cdot 10^{-4}$ M
K (min^{-1})	0,0052	0,0076
coefficients de régressions	0,997	0,997

Remarque :

D'après les résultats obtenus, on remarque que la vitesse d'adsorption est contrôlée par les trois étapes de diffusion ce qui implique qu'il n'y a pas une étape limitante.

II. 3. ETUDE PARAMETRIQUE

II. 3. 1. Effet de la concentration initiale en Th(IV) :

Pour étudier cet effet, des solutions de Th (IV) ont été préparées en variant la concentration initiale de Th (IV), entre 10^{-6} et 10^{-3} mol/l, les résultats obtenus sont résumés dans les figures suivantes :

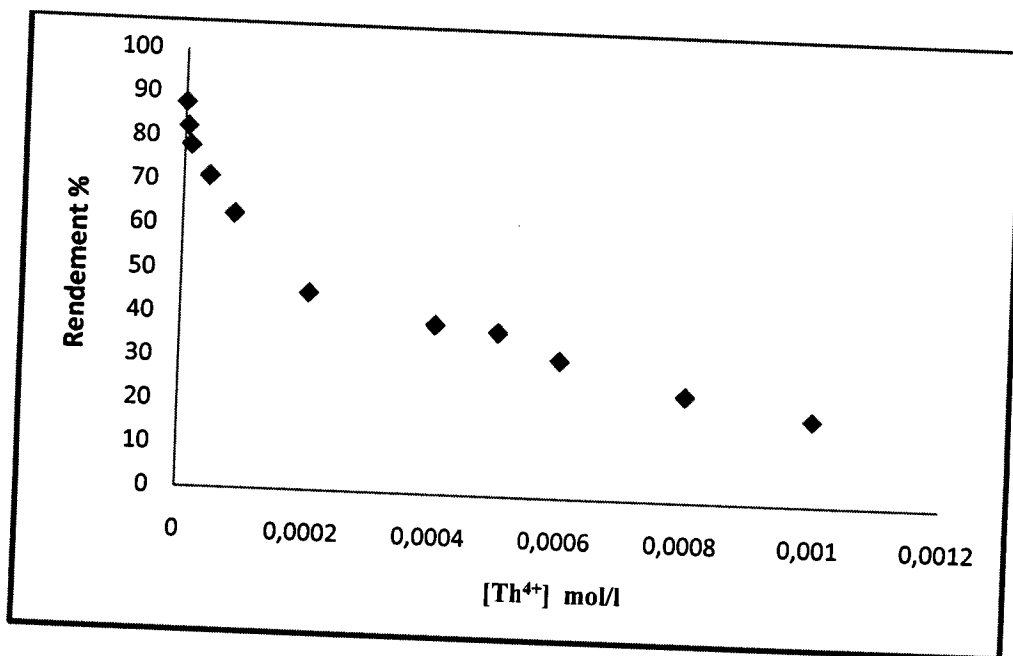
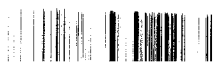


Figure24: Effet de la concentration initiale de Th(IV) sur le rendement d'extraction :
 $V = 5 \text{ ml}, \text{pH} = 3,91 ; m = 0,030 \text{ g}, \Phi = 250 \text{ tpm}.$



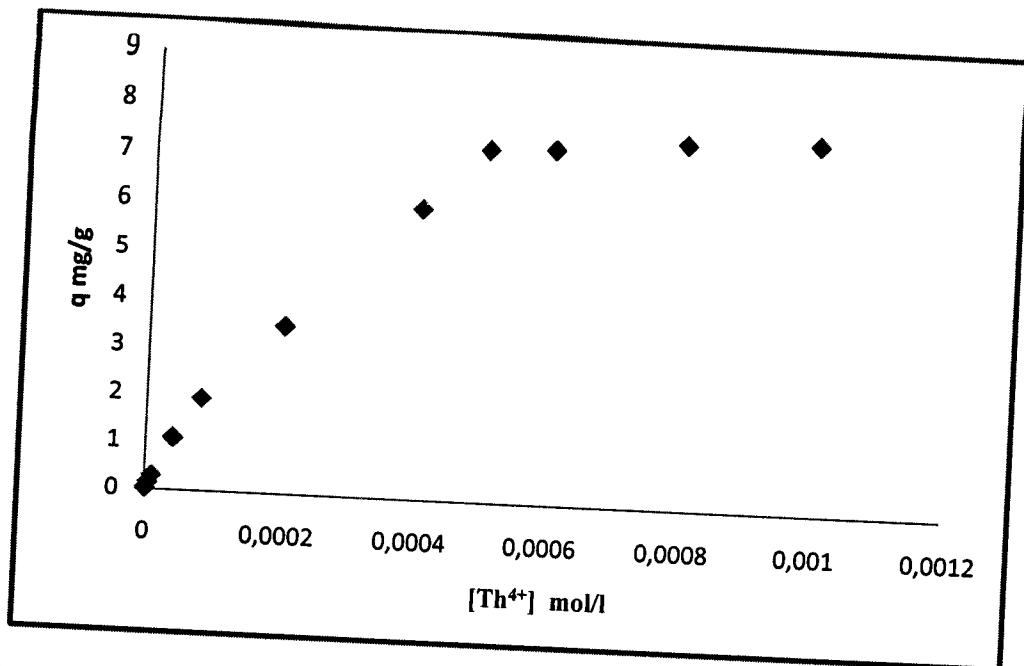


Figure 25: Effet de la concentration initiale de Th(IV) sur la capacité de sorption
 $V = 5 \text{ ml}$, $pH = 3,91$; $m = 0,030 \text{ g}$, $\Phi = 250 \text{ tpm}$.

✓ La figure 24 montre que le rendement d'extraction atteint son maximum à des concentrations très faibles, mais lorsque la concentration augmente le rendement diminue, cette chute est due à cause de la saturation de la résine.

✓ Et d'après la courbe 25 on remarque que la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration en Th(IV), où elle atteint sa valeur maximale 7,34 mg/g à une concentration égale à $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

II. 3. 1. Isothermes d'adsorption

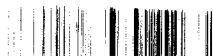
Deux isothermes d'adsorption sont appliqués : Isotherme de Langmuir et Isotherme de Freundlich. Dans ce travail, on utilise les résultats de l'effet précédent pour des concentrations faibles, ce qui nous permettent de savoir si on a une adsorption monocouche ou multicouche.

II. 3. 1. 1. Isotherme de Langmuir

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$$

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



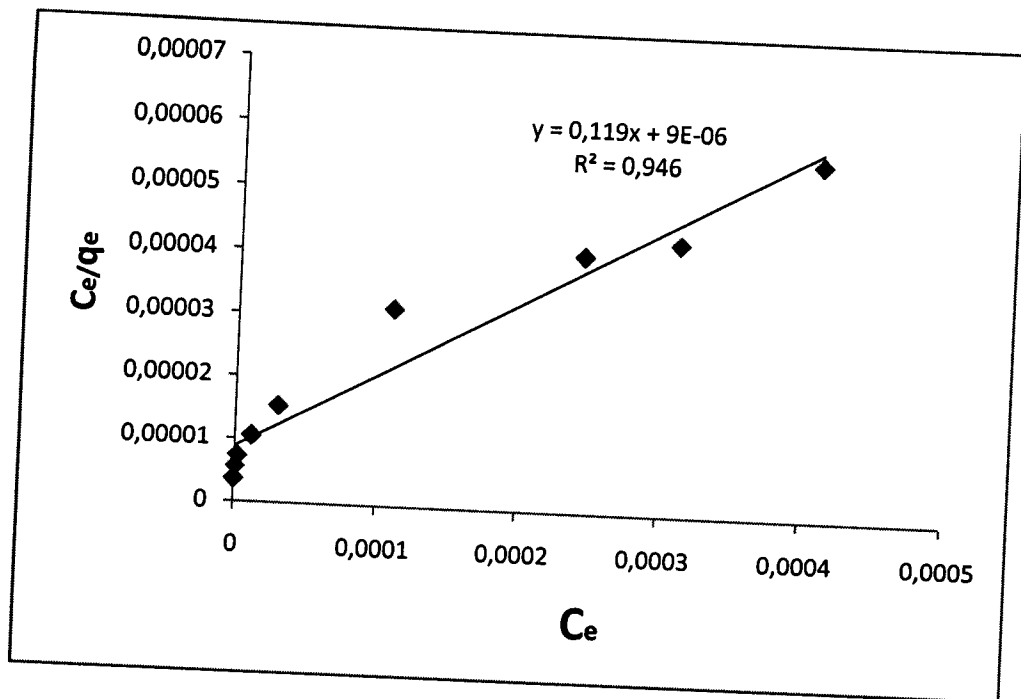


Figure26: Courbe de l'expression linéaire de Langmuir

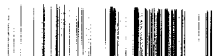
Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéaire de l'équation de Langmuir est de 0,973. La valeur de q_m et K_L sont respectivement 8,38 mg/g et $132 \cdot 10^2$ l/mol. On remarque que la quantité maximale adsorbée trouvée avec le modèle de Langmuir est presque égale à celle trouvée expérimentalement (7,34 mg/g).

II. 3. 1. 2. Isotherme de Freundlich

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

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e$$

On va appliquer cette équation aux résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de concentration sur la quantité de Th(IV) sorbée par gramme de résine. Les résultats obtenus ont donné la figure suivante :



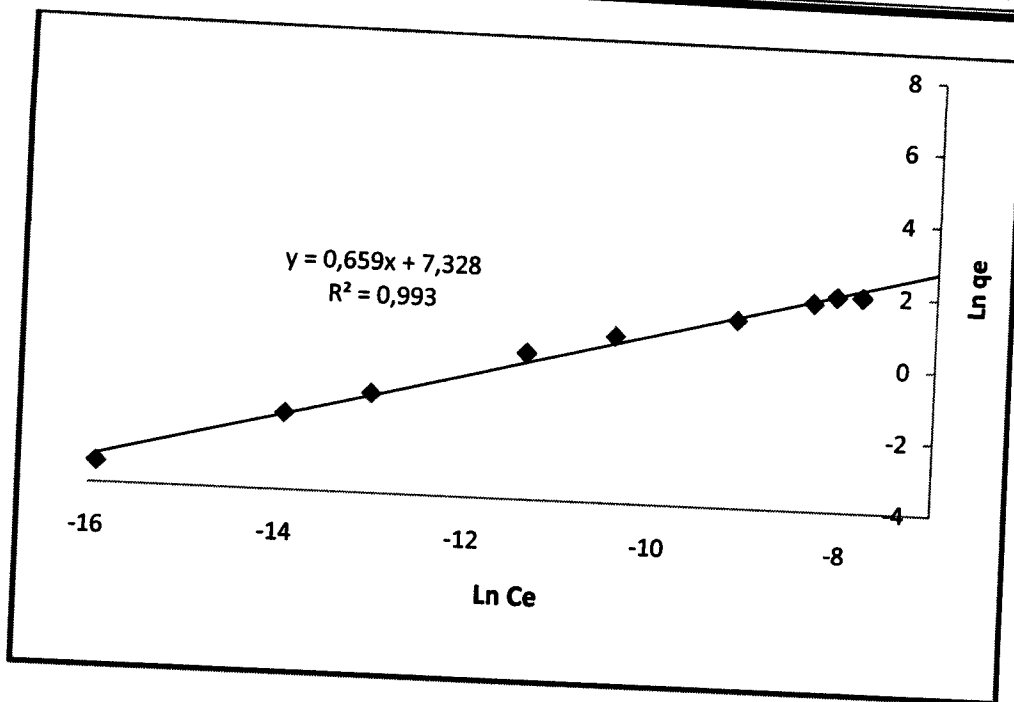


Figure 27: Courbe de l'expression linéaire de Freundlich

Les constantes K_f et n sont déterminés graphiquement à partir de la courbe de l'expression linéaire de Freundlich, et sont respectivement $15,234 \cdot 10^2$ mg/g et 0,6593.

Le coefficient de corrélation pour la droite de l'expression linéaire de l'équation de Freundlich R est de 0,9965. Les différents paramètres des deux isothermes sont mentionnés dans le tableau suivant:

Tableau 24: Paramètres d'isotherme de Langmuir et Freundlich.

	$q_{max}(mg/g)$	K_L (l/mol)	K_f mg/g	n	R
Isotherme de Langmuir	8,38	$132 \cdot 10^2$	-	-	0,973
Isotherme de Freundlich	-	-	$15,234 \cdot 10^2$	0,6593	0,9965

La comparaison entre les deux coefficients de corrélations, pour les mêmes concentrations choisis, montre que l'isotherme de Freundlich décrit mieux l'adsorption de Th(IV) sur la résine fonctionnalisée. Donc on conclut qu'on a une adsorption multicouche sur la surface de la résine et qu'il y a des interactions entre les molécules adsorbées et les valeurs de K_f et n confirment cette conclusion.



II. 3. 2. Etude de l'effet de pH :

L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de Th(IV) par la résine fonctionnalisée a été réalisé en variant le pH entre 0,97 à 9,01. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant et les figures ci-dessous :

Tableau 25: Résultats de l'effet du pH initial sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption.

pH initial	0,97	1,98	2,99	3,91	4,93	6,12	7,11	7,98	9,01
R%	22,45	30,54	54,25	73,96	76,94	83,78	83,91	83,97	65,87
q mg/g	0,26	0,35	0,62	0,85	0,89	0,97	0,97	0,97	0,76

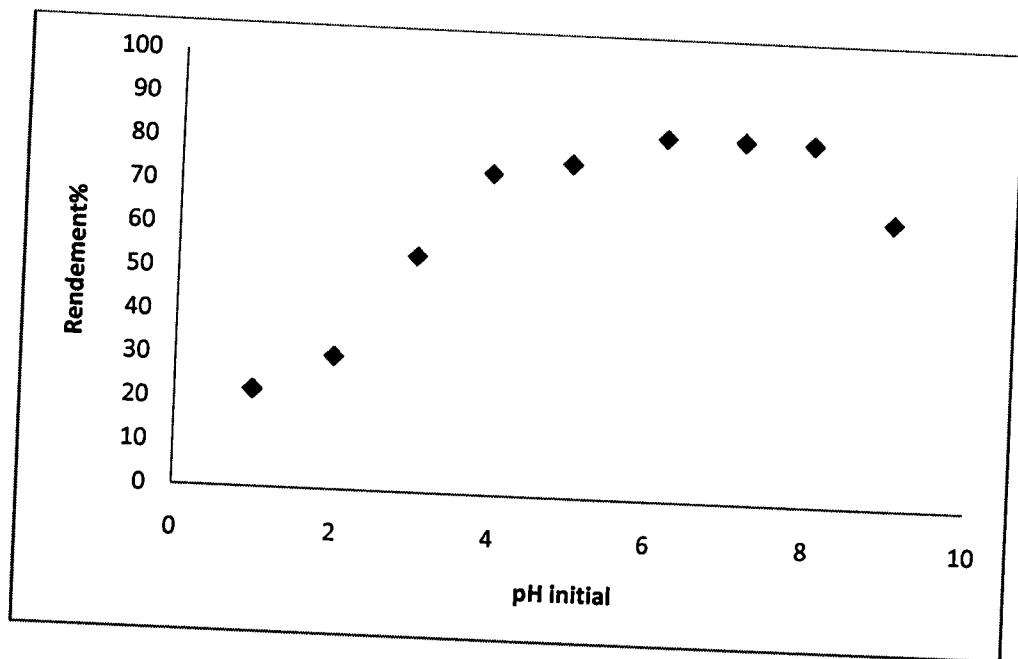
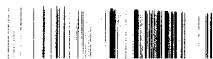


Figure 28: Effet du pH sur le rendement d'extraction du Th(IV) par la résine fonctionnalisée $m = 0.1 \text{ g}$, $[\text{Th(IV)}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $V = 5 \text{ ml}$, $\Phi = 250 \text{ tpm}$.

D'après la figure on remarque que le rendement d'extraction augmente rapidement avec l'augmentation de pH initial. Il atteint une valeur maximale de 83,78% dans un intervalle de pH entre 6,12 et 7,98. Lorsque le pH dépasse 7,98 la figure montre que le rendement d'extraction diminue.



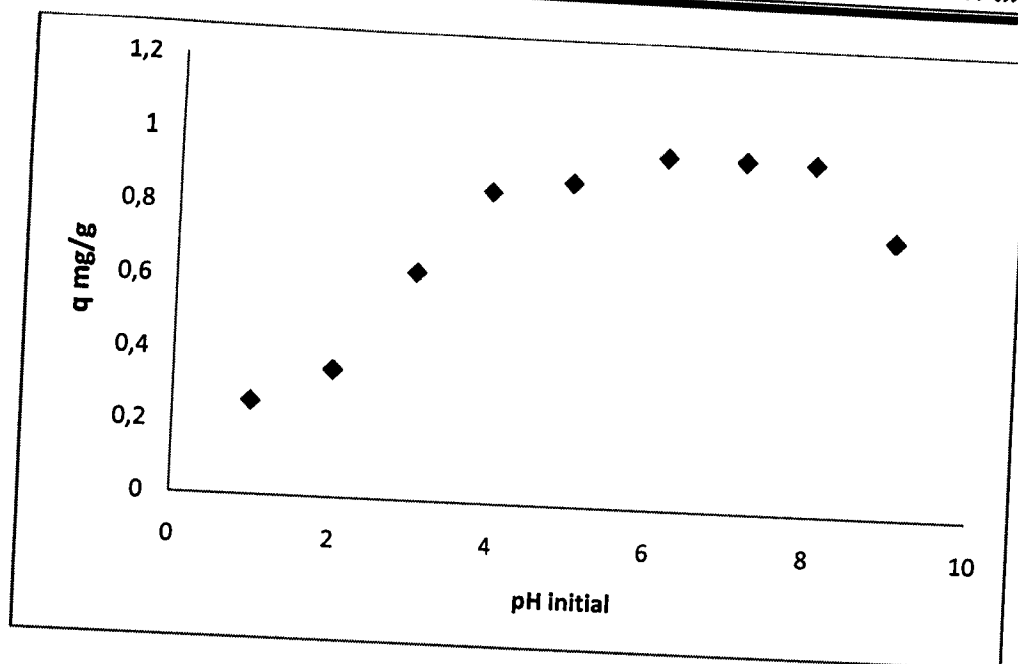


Figure 29: Effet du pH sur la capacité de sorption du Th(IV) par la résine fonctionnalisée $m=0.1$ g, $[Th(IV)]=10^{-4}$ mol/l, $V=5$ ml, $\Phi=250$ tpm.

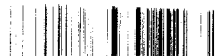
La figure montre que la quantité de Th(IV) adsorbé par la résine augmente avec l'augmentation de pH initial, où elle atteint une valeur maximale de 0,97 mg /g dans un intervalle de pH entre 6,12 et 7,98, mais lorsque le pH dépasse cette dernière la capacité de sorption diminue.

Ces résultats montrent que le pH initial de la phase aqueuse est un facteur très important pour l'adsorption des molécules de thorium par notre extractant. Le pH agit sur la prédominance des espèces de l'ion de thorium présent en solution et sur la forme acide ou basique de notre résine imprégnée.

A un pH très acide ($pH \leq 2$), le milieu aqueux est riche en ion H_3O^+ et les groupements fonctionnels actifs pour la complexation du thorium (P=O et P-OH,) sont figés par protonation (ne peuvent pas former de liaison et aussi l'échange de leur proton (O-H) par les espèces ioniques de la phase aqueuse.

A pH entre 2 et 8, le rendement de sorption croit car les sites actifs sont moins bloqués par les protons est l'adsorption des ions thorium est plus probables que les ions H_3O^+ .

La légère diminution de rendement peut être expliquée par un échange cationique qui se passe simultanément avec l'adsorption et aussi sur la prédominance des espèces chimiques présentes pour un intervalle de pH initial [7-9].



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

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

Nous avons, dans cette étude, essayé de voir l'effet de la présence de KNO_3 sur l'efficacité de la résine imprégnée par (acide diphosphonique + 10% TBP) à extraire le Thorium.

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la présence de KNO_3 dans la phase aqueuse sont résumés dans le tableau et les figures.

Tableau 26: Résultats de l'effet de la force ionique sur le rendement d'extraction et la capacité de sorption

[KNO3]	R%	q mg/g
0,01	46,29	1,79
0,05	53,49	2,06
0,1	56,05	2,16
0,3	55,56	2,14
0,5	54,98	2,12

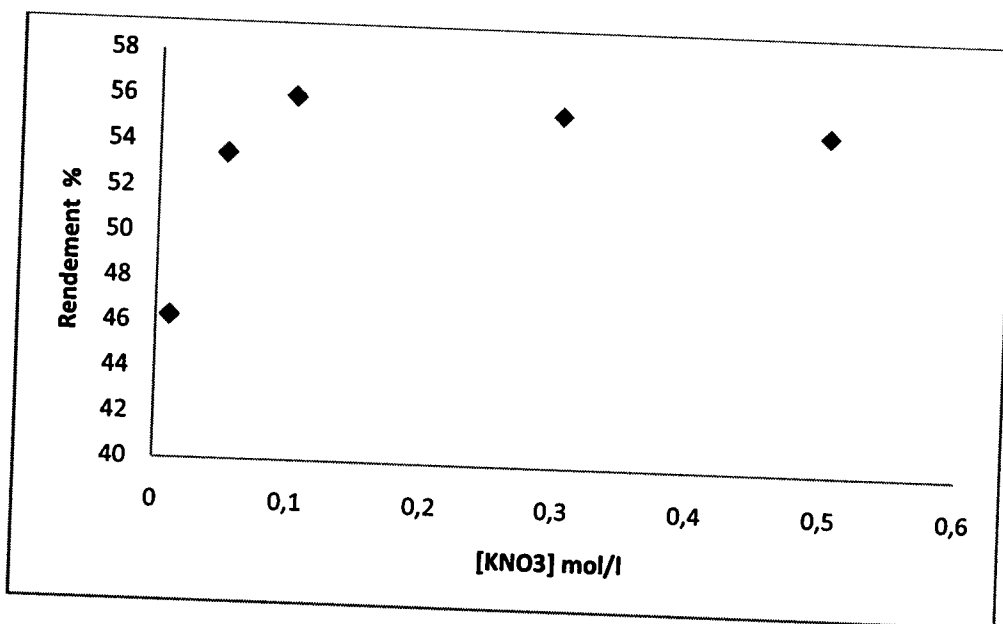
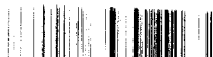


Figure 30: Variation du rendement d'extraction de Th(VI) en fonction de la concentration KNO_3 phase aqueuse. $m = 0,030$ g, $pH = 3,91$; $V = 5ml$, $[Th^{4+}] = 10^{-4} mol/l$



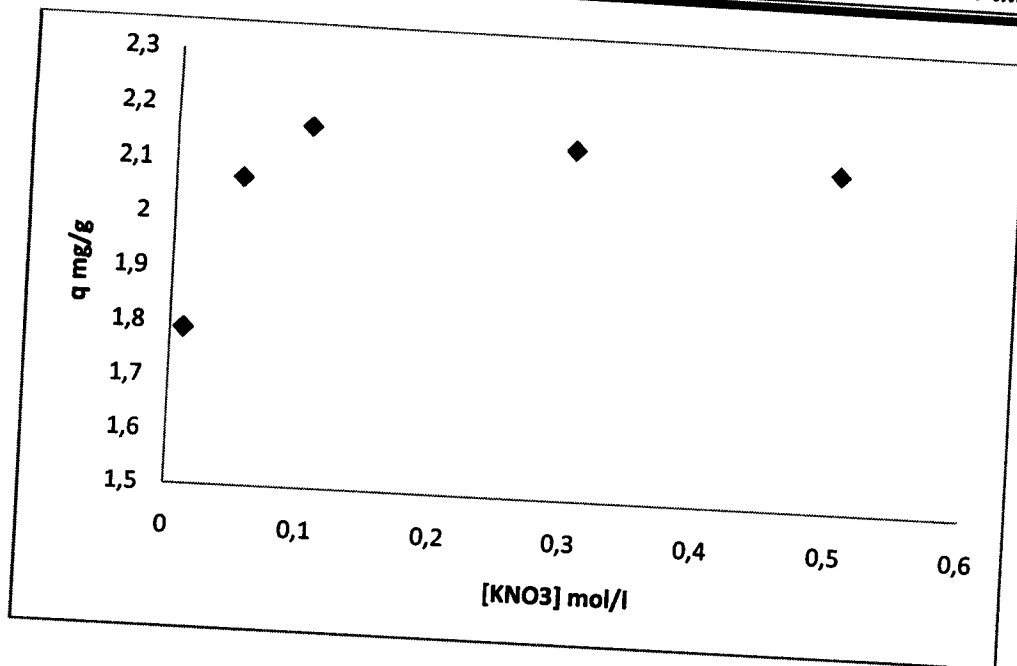


Figure 31: Variation de la capacité de rétention de Th (IV) en fonction de la concentration de KNO₃ phase aqueuse. $m = 0,030$ g, $pH = 3,91$; $V = 5$ ml, $[Th^{4+}] = 10^{-4}$ mol/l

Les figures 30 et 31, montrent que l'ajout de KNO₃ favorise l'extraction dans le domaine de concentration de [0,01 - 0,1] M, cette augmentation du rendement et de la quantité adsorbé est expliquée par l'ajout de l'ion commun (ion nitrate) qui favorise le déplacement d'équilibre vers la formation de plus en plus de complexes dans la phase solide (principe de Chatelier).

Dans le domaine de concentration de KNO₃ [0,1 ; 0,5] M, l'ajout du sel défavorise l'extraction de Th(IV) par notre résine malgré la présence de plus de NO₃⁻ (l'extraction est défavorable mais n'est pas gênante), cette chute du rendement et de la quantité adsorbé est attribué à l'excès des cations K⁺ apportées par l'ajout du sel, qui entrent en compétition avec le Th⁴⁺ dans la formation des liaisons avec les sites actifs de la résine.

II. 3. 4. Effet de la température :

L'étude de l'effet de température a été réalisée en effectuant des extractions aux différentes températures : 23°, 30°, 40°, 50°, 60°. Cette étude nous permet de déterminer les différents paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction de Th(IV) par une résine imprégné par un extractant organophosphoré.

Les résultats obtenus sont motionnés dans les tableaux et les figures ci-dessous :

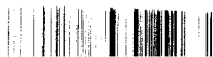


Tableau 27: Effet de température sur le rendement d'extraction de Th(IV) en fonction de temps

Temps (min)	R% 23°	R% 30°	R% 40°	R% 50°	R% 60°
5	24,07	39,45	71,27	81,40	84,02
10	29,35	45,14	83,02	81,77	86,60
20	33,86	51,17	85,11	83,68	89,03
40	60,67	58,17	80,67	84,41	90,07
60	66,94	63,34	81,46	87,23	90,86
90	68,04	69,81	81,77	88,17	91,64
120	66,43	68,38	83,73	89,52	92,39

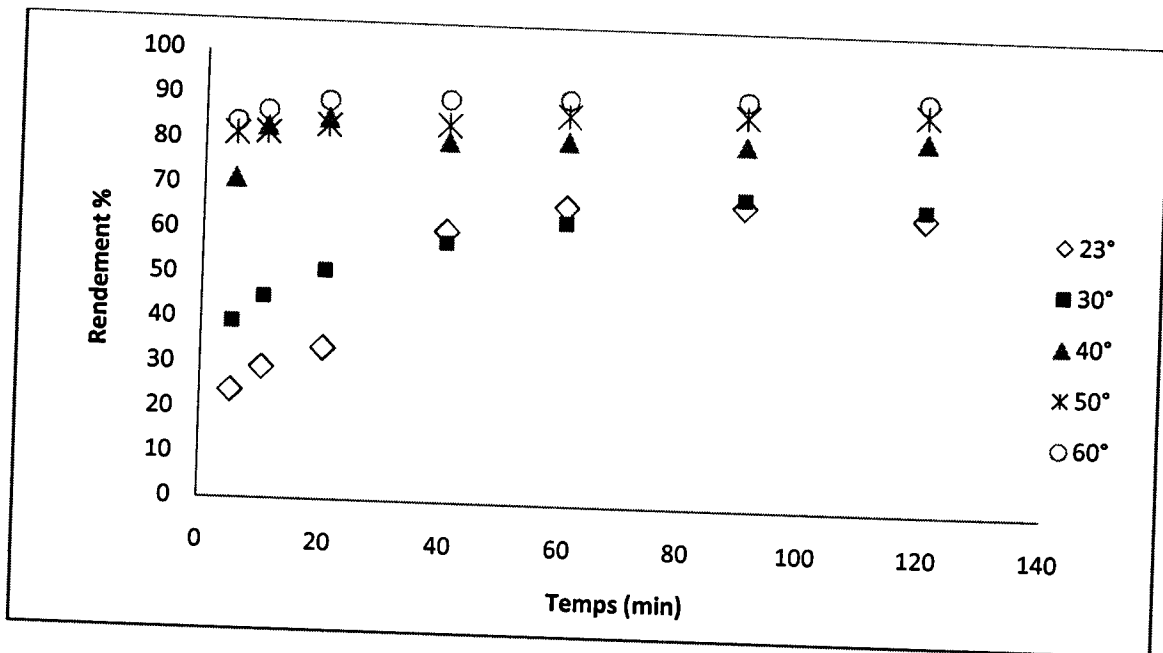


Figure 32: Effet de la température sur le rendement d'extraction du Th(IV) par la résine modifiée. $[Th(IV)] = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $m = 0,1 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $pH_i = 3,91$, $\Phi = 250 \text{ tpm}$



Tableau 28: Effet de température sur la capacité de sorption de Th(IV) en fonction de temps.

Temps (min)	q 23 °C	q 30 °C	q 40 °C	q 50 °C	q 60 °C
5	0,27	0,45	0,82	0,94	0,97
10	0,34	0,52	0,96	0,94	1,00
20	0,39	0,59	0,98	0,97	1,03
40	0,70	0,67	0,93	0,98	1,04
60	0,77	0,73	0,94	1,01	1,05
90	0,78	0,80	0,94	1,02	1,06
120	0,77	0,79	0,97	1,03	1,07

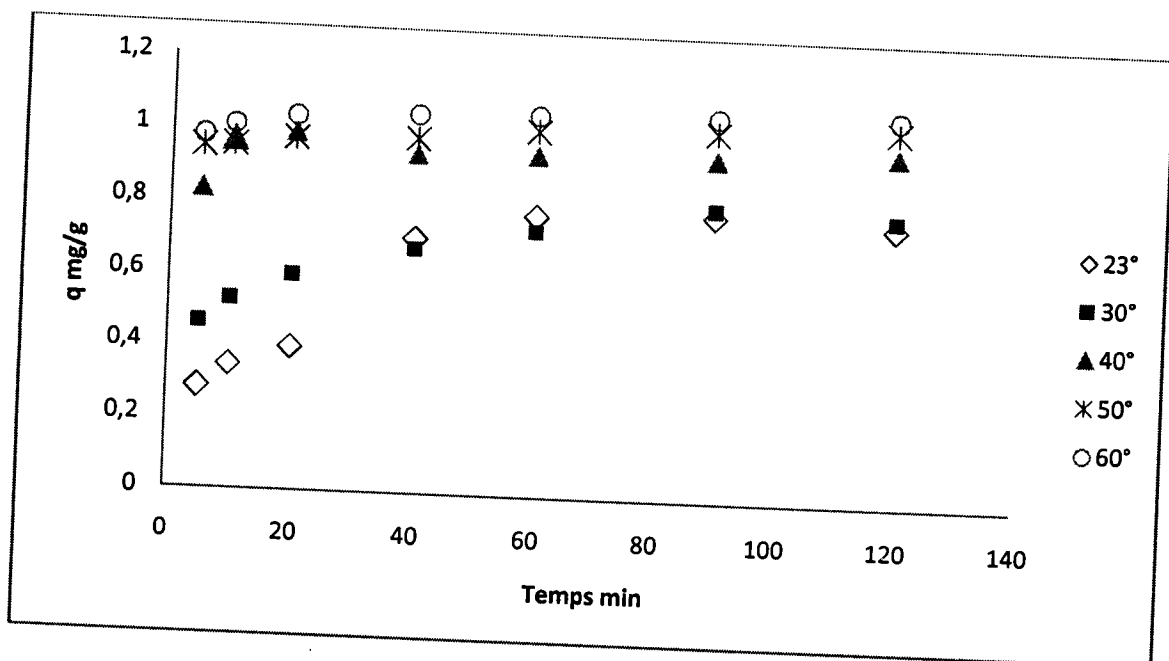


Figure33: Effet de la température sur la capacité de sorption du Th(IV) par la résine modifiée. $[Th(IV)] = 10^{-4} \text{ mol/l}$, $m = 0,1 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $pH_i = 3,91$, $\Phi = 250 \text{ tpm}$

Les deux figures précédente montre que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la température où il passe de 66,43% à 92,39%, de même pour la quantité de Th(IV) adsorbée, elle passe de 0,77 mg/g à 1,07 mg/g lorsque la température passe de 23° à 60°.

Cette augmentation peut être expliquée par le gonflement de la résine sous l'action de la chaleur où on peut avoir une augmentation de la surface et des pores de la résine, ce qui nous donne une extraction optimale. On peut aussi expliquer cette augmentation par la vitesse de diffusion de Th(IV) vers les sites actifs de la résine sous l'effet de la l'augmentation de température.



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

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -RT\ln K_d$$

De ces deux équations on tire l'expression suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

R : la constante des gaz parfait,

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

Le K_d est défini par la relation suivante :

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

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

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

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

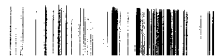
$$K_d = \frac{(C_i - C_e)v}{C_e m} \quad \text{l/Kg}$$

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

C_e : La concentration à l'équilibre.

V : Le volume de la solution utilisée, $5 \cdot 10^{-3}$ l.

m : la masse de la résine utilisée, $0,1 \cdot 10^{-3}$ Kg.



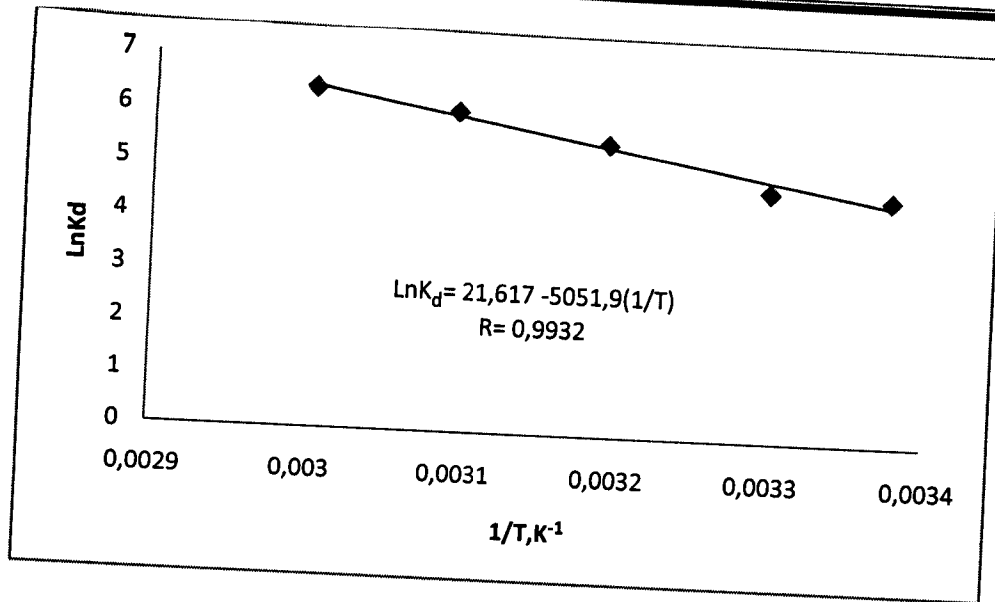


Figure 34: L'évolution de l'équation thermodynamique de l'extraction de Th(IV) par la résine fonctionnalisée.

Les paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG), sont déterminés graphiquement à l'aide de l'équation de la droite obtenu, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \\ \ln K_d = 21,617 - 5051,9(1/T) \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta H = 5051,9 * 8,314 \\ \Delta S = 21,617 * 8,314 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta H = 42,051 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S = 179,72 \text{ J/mol.K} \end{array} \right.$$

Tableau 29: Calculs de différents paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG):

Paramètres thermodynamiques	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (kJ/mol)				
			Température (K)				
Température (K)	-	-	296,15	303,15	313,15	323,15	333,15
Valeurs	42,051	179,72	-11,492	-11,972	-14,450	-16,273	-17,750

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

- La valeur positive de ΔH montre qu'on a une extraction endothermique.
- La grande valeur positive de ΔS indique l'augmentation du désordre pendant l'extraction entre les deux phases, solides et aqueuses.



- Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG indique que l'extraction est spontanés, où on remarque une diminution de -11,492 à -17,75 KJ/mol lors de l'augmentation de température ce qui confirme que l'extraction est meilleur dans des températures élevées;

II. 3. 5. Etude comparative entre les extractions de Th^{4+} , Eu^{3+} et UO_2^{2+} par la résine modifiée

Une concentration de 10^{-4} M, des solutions suivantes : Thorium, Europium et l'uranyle, ont été préparées pour réaliser cette étude. L'extraction effectuée dans les conditions suivantes : 0,03g de la résine, 5ml de chaque solution, l'agitation sur un banc vibrant 250 tpm. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau et la figure suivante :

Tableau 30: La capacité de sorption des différents métaux par la résine modifiée.

Temps (min)	Th^{4+} mg/g	UO_2^{2+} mg/g	Eu^{3+} mg/g
5	1,14	0,84	0,24
10	1,25	0,92	0,25
20	1,28	1,26	0,30
40	1,41	1,45	0,40
60	1,61	1,80	0,83
90	1,65	1,92	0,96
120	1,65	1,95	1,19

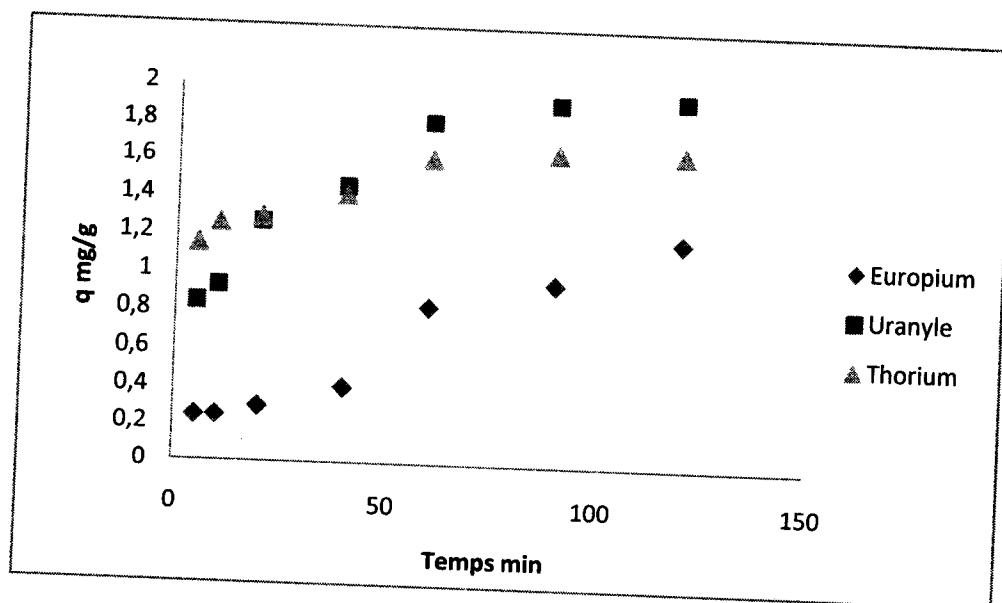


Figure 35: La capacité d'adsorption de Th^{4+} , Eu^{3+} et UO_2^{2+} par une résine fonctionnalisée.



La figure précédente indique que :

- Les rendements d'extractions pour les trois métaux sont dans la même cadence.
- L'extraction de thorium et l'uranyle est rapide par rapport à celle de l'euporium qui est une extraction très lente avant les 60 minutes premières.
- La quantité de l'uranyle adsorbée par la résine est plus importante qu'à celle de thorium et l'euporium parce que les extractants organophosphorés ont une affinité avec les grosses espèces à extraire.

III. ETUDE DE L'ELUTION DE TH(IV):

III. 1. EFFET DE LA NATURE DE L'ELUANT :

Une fois saturée en thorium, la résine peut être régénérée pour la réutiliser dans des autres applications. La régénération peut être faite par des acides ou des sels mais pour la plupart de temps elle se fait avec des acides.

Pour l'éluion de Th(IV) de notre résine on a choisis de tester un sel KCl et les acides suivants : H₂SO₄, HCl, CH₃COOH, HNO₃ à des concentrations égales 0,1M. Les conditions opératoires suivantes : 5ml de l'éluant, 0,03g de la résine saturée en thorium, l'agitation se fait pendant 3 heures. Le rendement d'éluion est calculé par la relation suivante :

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

Les résultats obtenus sont résumés dans l'histogramme ci-dessous :

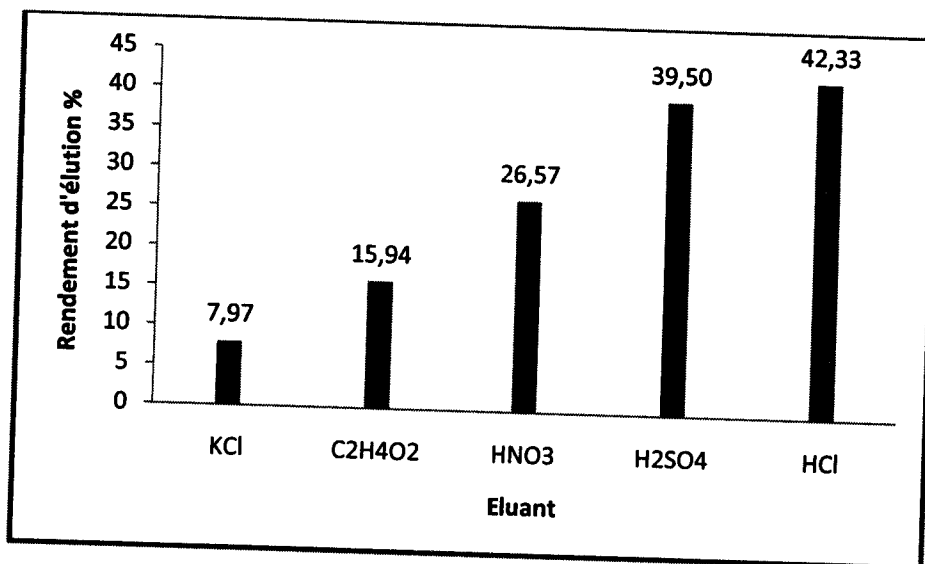


Figure 36: Effet de la nature de l'éluant sur le rendement de l'éluion



La figure montre que le sel a une faible élution, par contre l'acide sulfurique donne une bonne élution mais la meilleur élution est donnée par l'acide chlorhydrique 42,33%.

III. 2. EFFET DE LA CONCENTRATION DE L'ELUANT :

L'étude précédente montre que l'acide chlorhydrique c'est le meilleur éluant et c'est l'acide le moins chère. Le rendement de la désorption atteint par une concentration de 0,1 M est 42,33%, dans le but d'améliorer le rendement de la désorption une étude a été réalisée en variant la concentration de HCl de 0,1M à 10M. Les résultats obtenus sont représentés dans l'histogramme ci-dessous :

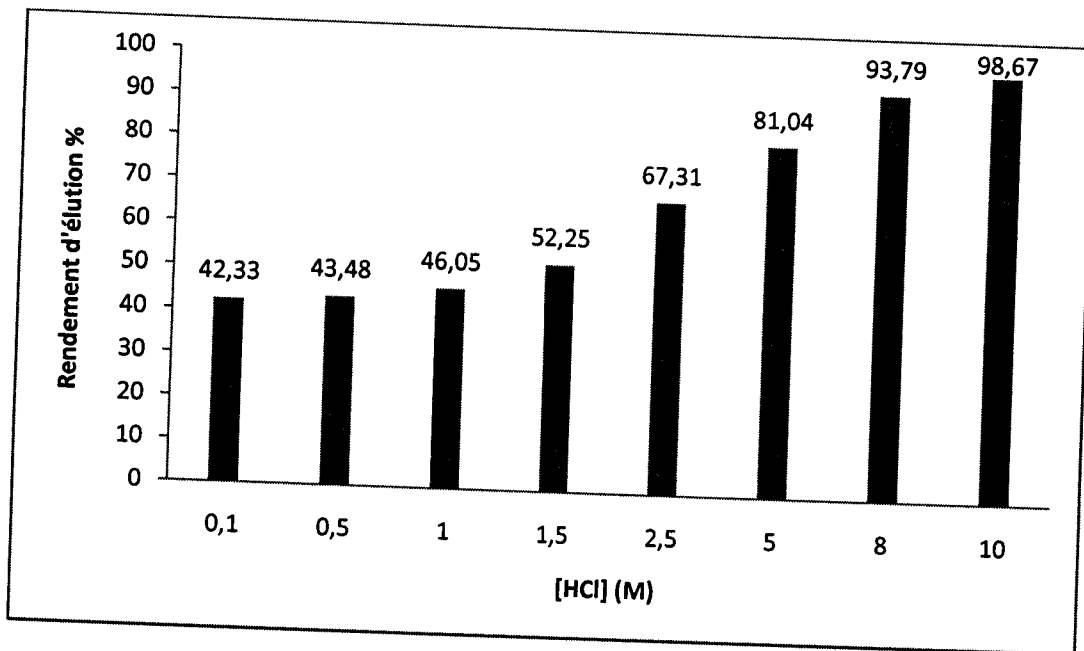


Figure37: Effet de la concentration de HCl sur le rendement de l'élution.

La figure 37 indique que l'élution de Th(IV) n'était pas à la fois facile, une concentration élevé de HCl (8M) qui sert à éliminer plus de 90% de Th(IV) sorbé par la résine, et pour atteindre une élution plus élevé il faut augmenter la concentration de HCl jusqu'à 10M.



Conclusion Générale

Conclusion Générale



CONCLUSION GENERALE

- I- Le choix de la technique d'analyse est fonction de trois critères qui sont : reproductibilité, sensibilité et précision. La technique qui remplit ces conditions dans notre cas était le dosage spectrophotométrique UV-Visible en utilisant comme complexant l'Arzénazo.
- II- L'application de l'extraction du thorium dans un milieu aqueux nitraté par une résine XAD imprégnée par (acide pentadécylhydroxydiphosphonique +10% TBP) a montré que :
- L'extraction avec la résine ré-imprégnée avec l'acide diphosphonique et 10% de TBP, nous donne des rendements très élevés par rapport aux ceux trouvés sans TBP, « synergie positive ».
 - le rendement d'extraction augmente avec l'accroissement de la masse de la résine, cela est dû à l'augmentation des sites actifs d'adsorption pour complexer l'ion du Th(IV).
 - le temps d'équilibre est de 100 minutes pour atteindre le maximum de la quantité adsorbée. Pour des concentrations différentes, le temps nécessaire pour que la résine adsorbe le maximum de quantité du Th(IV) est le même.
 - La cinétique montre que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire le mécanisme de l'extraction du Th⁴⁺ par la résine fonctionnalisée.
 - les trois étapes de modèle de diffusion décrivent l'adsorption du Th(IV) dans nos conditions de travail,
 - le rendement d'extraction atteint son maximum à des concentrations très faibles, mais lorsque la concentration augmente le rendement diminue, cette chute due à cause de la saturation de la résine. la capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration en Th(IV), où elle atteint sa valeur maximale 7,34 mg/g à une concentration égale à $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l.
 - l'isotherme de Freundlich décrit mieux l'adsorption du Th(IV) sur la résine fonctionnalisée. Donc une adsorption multicouche sur la surface de la résine avec des interactions entre les molécules adsorbées.
 - le rendement d'extraction augmente rapidement avec l'augmentation de pH initial. Il atteint une valeur maximale de 83,78% dans un intervalle de pH entre 6,12 et 7,98. Lorsque le pH dépasse 7,98 le rendement d'extraction diminue.

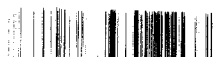


- le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la température où il passe de 66,43% à 92,39%, de même pour la quantité de Th(IV) adsorbé, elle passe de 0,77 mg/g à 1,07 mg/g lorsque la température passe de 23° à 60°.
 - Pour l'étude de la rétention des différents métaux on remarque que l'extraction de thorium et l'uranyle est rapide par rapport à celle de l'euporium qui est une extraction très lente avant les 60 minutes premières. La quantité de l'uranyle adsorbée par la résine est plus importante qu'à celle de thorium et l'euporium.
- III- L'élution de Th(IV) n'était pas à la fois facile, une concentration élevée de HCl (8M) qui sert à éliminer plus de 90% de Th(IV) sorbé par la résine, et pour atteindre une élution plus élevée il faut augmenter la concentration de HCl jusqu'à 10M.

Bibliographie

- 1- MONBET.P, COQUERY.M, MORIN.A, Approches analytiques pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux dans les milieux aquatiques, Rapport Technique, Ineris, 2003.
- 2- Aurelie Devez, caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques, a l'Engref, centre de Montpellier, 2004.
- 3- KOLENDOWSKI.A, MAGAUD.H, MIGNE.V, PLUS.C, Détermination des concentrations prédites sans effet de 30 substances potentiellement dangereuses pour le compartiment aquatique, Rapport technique, Ineris, 2003.
- 4- ZGHEIB.S, thèse de doctorat, Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire, Ecole national des ponts et chaussées, 2009.
- 5- MEKHALIF.F, mémoire de magistère, Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement, l'Université du 20 Août 1955 Skikda, 2009.
- 6- GOUAIDIA.L, Influence de la lithologie et des conditions climatiques sur la variation des paramètres physico-chimiques des eaux d'une nappe en zone semi aride, cas de nappe Meskina nord-est algérien, Université badji mokhtar-Annaba, 2008.
- 7- BOURAS.O, thèse de doctorat, Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Université de Limoges, 2003.
- 8- LACOURLY.G, Les pollutions radioactives, Que faut-il en penser ?, Université Oxford.
- 9- JAMMET.H.P, La pollution radioactive de l'atmosphère, Département de la protection sanitaire, commissariat à l'énergie atomique Paris (France).
- 10- LEMMOUCHI.M, Propriétés réactives des triflates des lanthanides et des actinides, Université al-hadj lakhder de Batna 2010.
- 11- CLAVERIE.M, le thorium en milieu professionnel, mais 2000.
- 12- DERUELLE.O, thèse de doctorat, Mise au point d'un système de spectroscopie pour mesurer des sections efficaces neutroniques applicables à un possible développement du nucléaire comme source d'énergie, Université de Paris XI, 2002.
- 13- GUILLEMIN.P, thèse de doctorat, Recherche de la haute conversion en cycle thorium dans les réacteurs CANDU et REP Développement des méthodes de simulation associées et étude de scénarios symbiotiques, Institut polytechnique de Grenoble, 2009.
- 14- BERNARD.J, Fonctionnalisation de copolymères evb-dvb par copolymérisation et greffage du catéchol pour l'extraction en phase solide d'espèces métalliques en milieu aqueux, l'université du sud Toulon var (France), 2008.
- 15- ABDERRAHIM.O, thèse de doctorat, Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de d2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthyléniminemethylene phosphonique, Université AbouBekr Belkaid Tlemcen, 2006.
- 16- BELBACHIR.K, thèse de magister, Extraction du Bi(II) et du Cu(II) par la résine XAD 1180 imprégnée par le D2EHPA. Optimisation du procédé, Université AbouBekr Belkaid Tlemcen, 2011.

- 29- AMIROUCHE.L, thèse de magister, Etude de pouvoir de sorption de Cuivre(II), de Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, université Mouloud Mammeri Tizi-ouzou, 2011.
- 30- EL ARFAOUI BENAOMAR.A, thèse de doctorat, Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires, université de Reims champagne-ardenne, 2010.
- 31- AL MARDINI.F, thèse de doctorat, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles, L'Université de Poitiers, 2008.
- 32- SAIDL.F, Mémoire d'ingénieur, Extraction liquide – solide de Cadmium(II) par une résine organophosphorée, Université AbouBekr Belkaid Tlemcen, 2011.
- 33- MOURAD.K et al, Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en mono-solutés et en mélange sur charbon actif, Laboratoire du Génie des Procédés pour l'Environnement, Université d'Orléans.
- 34- DE DRADEL.F, technique d'ingénieur, traité de procédés unitaires, échange d'ion principe de base J2783.
- 35- DEGEMONT.S, Mémento Technique de l'eau, dixième édition, Tome1, 2005.
- 36- Dib.S et Seffahi.H, Mémoire d'ingénieur: Application d'une résine phosphonée dans la sorption de l'euporium(III), Université AbouBekr Belkaid Tlemcen; 2010
- 37- Catalogue Rohm et Hass, ion exchange résine, 2003.
- 38- BOUDRAA.I, thèse de magister, Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V, Université mentouri Constantine, 2010.
- 39- LAVIGNE.F, thèse de doctorat, Synthèses et réactivités de nouveaux carbènes capto-datifs phosphorés stables : les phosphino(boryl)carbènes et les vinylidènes phosphoranes, Université de Toulouse, 2011.
- 40- DIDI.M.A, MAKHOUKHI.B, VILLEMIN.D, Synthèse d'extractants acides hexadecyl-et decyl- aminobiméthylènediphosphonique : application à l'extraction liquide-liquide de Ni(II), Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique Tlemcen et Université de Caen France, 2007.
- 41- MARY.P, thèse de doctorat, Génération de gouttes en micro-fluidique pour l'étude de la cellule unique, l'extraction liquide-liquide et la vectorisation, Université Pierre et marie curie, Paris 6,2010.



- 42- KORIB.M, thèse de DEUA, Extraction de l'acétate de nickel par le mélange OPPA+TBP en milieu neutre puis acide acétique, Université AbouBekr Belkaid Tlemcen, 1998.
- 43- BAYLOCQ-FERRIER.D, BAILLET-GUFFROY.A, PELLERIN.F, BRUN.S, Méthodes d'analyse quantitative, technique d'ingénieur, PE300.
- 44- Yona.R, thèse de doctorat, Etude des interactions des dérivés de la Thioflavine T avec les agrégats amyloïdes, Université de Toulouse, 2009.
- 45- Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Génie de procédés, Ecole des mines de Saint-Etienne
- 46- MOUFFOK.S, thèse de magister, Etude des métabolites secondaires de centaurea pubescens ssp. Omphalotricha (Asteraceae), Université de Hadj Lakhdar Batna, 2011.
- 47- WAGNER.J, Analyse de l'uranium et des éléments transuraniens, technique d'ingénieur, P 3 720
- 48- BEDIMERAD.N.M, thèse de magister, Etude spectrométrique des complexes de cuivre(II) avec des lignands dérivés de l'hydrazide, Université AbouBekr Belkaid Tlemcen, 2008.
- 49- KADOUS.A, thèse de doctorat, Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée, Université AbouBekr Belkaid Tlemcen, 2011.

