



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

Mr Ghalem Karim

Mr Billami Adil

Sur le thème

***Etude expérimentale du potentiel
d'adsorption de l'ion Uranyle par le
nanocomposite Fe_3O_4 -Bentonite.***

Soutenu publiquement le 15 Juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme Didi Amel	MCA	Université de Tlemcen	Présidente
Mme Rekkab-Amara Afaf	MCA	C.U de Maghnia	Examinatrice
Mr Abderrahim Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr Oukebdane Khalil	MCA	Université de Tlemcen	Rapporteur

Année Universitaire : 2021 ~ 2022



Dédicaces

*Je dédie cet humble travail à mes chers parents,
et à mes frères,
qui m'ont toujours aidé par leurs sacrifices et leur soutien
Tout au long de mes études,
Ainsi qu'à mes collègues de l'université.*

GHALEM KARIM



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents,

Mon frère et ma sœur

Mes grands parents

Toute ma famille,

Mes amis et tous ceux que je connaisse de près ou de loin

BILLAMI ADIL

Remerciement

Nous commençons tout d'abord par exprimer nos remerciements et notre profonde gratitude au bon **DIEU** le tout puissant qui nous a donné la force et la volonté d'élaborer ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « L.T.S.P » de l'Université Abou-Bekr Belkaid sous la direction de **Mr Didi Mohamed Amine** professeur à l'université Abou-Bekr Belkaid. Qu'il puisse trouver ici toute la reconnaissance et la gratitude pour son accueil.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance et nos vifs remerciements à notre directeur de mémoire **Mr Oukebdane khalil**, maitre de conférences « A », à l'université Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen qui nous a honorés en acceptant de diriger ce travail. Pour sa supervision éclairée tout au long de la rédaction du mémoire, sa disponibilité, sa gentillesse et son esprit ouvert qui donne l'exemple.

Que **Mme Didi Amel**, maitre de conférence « A » à l'Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, trouve nos meilleurs remerciements d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.

Nos sincères remerciements vont à **Mr Abderrahim Omar** professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner ce travail, Et nous lui exprimons toute notre gratitude pour tout ce qu'il nous a apporté durant toutes ces années.

Nos sincères remerciements vont **Mme REKKAB AMARA Afaf**, maître de conférence « A » à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant d'examiner ce travail.

On remercie, tous les enseignants du laboratoire «LTSP», pour la sympathie qu'ils nous ont témoignée pendant ces deux années d'études de master. On vous doit une grande considération pour votre franche collaboration et votre esprit de convivialité présent dans nos relations le long de ces études.

Nous tenons à remercier **Mme Miloudi Wissam Amina** et **Mme Lacen Necer Imane** doctorantes au laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « L.T.S.P » de l'Université Abou-Bekr BELKAID-TLEMEN, pour l'aide qu'elles nous ont fournie, leurs patiences, leurs judicieux conseils qui ont contribué à alimenter notre travail.

On remercie tous les membres du laboratoire pour leur accueil chaleureux, leur amitié et leur bonne humeur et surtout **Melle BENAOUA WAFAA** pour son intérêt qu'elle nous a apporté à ce travail par ces conseils judicieux et quotidiens, son aide et sa disponibilité, et nous tenons à remercier aussi **Mme Beldjilali Samira** pour sa serviabilité et sa gentillesse .

Enfin nous remercions nos amis et collègues du Master et à tous ceux qu'on a côtoyé durant le cursus universitaire

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

partie bibliographique

Chapitre I : Les argiles -bentonite	5
--	----------

I. GENERALITE :	5
------------------------------	----------

I.1 definition et nomenclature des argiles :.....	5
---	---

I.2. Purification des argiles :.....	7
--------------------------------------	---

I.3. Activation des argiles :.....	7
------------------------------------	---

II. STRUCTURE DES ARGILES :	7
--	----------

III. CLASSIFICATION DES ARGILES :	9
--	----------

III.1. Classification selon la structure chimique :.....	9
--	---

III.2. Classification selon la couleur :.....	14
---	----

IV. LES PROPRIETES DES ARGILES :	15
---	-----------

IV.1. La surface spécifique :.....	15
------------------------------------	----

IV.2. Capacité d'échange cationique :.....	15
--	----

IV.3. La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau :.....	16
--	----

V. BENTONITE :.....	16
----------------------------	-----------

Chapitre II : Les particules magnétiques	18
---	-----------

I. GENERALITES :	18
-------------------------------	-----------

II. DEFINITIONS :	18
--------------------------------	-----------

II.1. Structure cristalline de la magnetite :	19
---	----

II.2. Structure cristalline de la maghemite :.....	20
--	----

III. SYNTHESE DES PARTICULES MAGNETIQUES :	21
---	-----------

IV. FERROFLUIDE MAGNETIQUE :	21
---	-----------

V. UTILISATION DES PARTICULES MAGNETIQUES :	22
--	-----------

Chapitre III : ADSORPTION	24
--	-----------

I. DEFINITION :	24
------------------------------	-----------

II. DIFFERENTS TYPES D'ADSORPTION :	24
--	-----------

II.1. Adsorption physique (Physisorption) :	25
---	----

II.2. Adsorption chimique (Chimisorption) :.....	25
--	----

III.3. Comparaison entre les deux types d'adsorption :.....	25
---	----

IV. ISOTHERME D'ADSORPTION :	26
---	-----------

V. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION :	27
--	-----------

VI. LES FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION :	28
--	-----------

VII. MODELISATION DE L'ADSORPTION : Isothermes d'adsorption :	28
VII.1. Model de Langmuir :	28
VII.2. Model de Freundlich :	29
VII.3. Modèle de temkin :	30
VIII. CINETIQUE D'ADSORPTION :	30
VIII.1. Modèle pseudo-premier ordre :	30
VIII.2. Modèle pseudo-second ordre :	30
VIII. THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION :	31
Chapitre IV : Pollution Radioactive – Uranyle	32
I. GENERALITES :	32
II. LES SOURCES DE LA POLLUTION RADIOACTIVE :	32
II.1. Les sources naturelles :	32
II.2. Les sources artificielles :	32
III. URANIUM :	32
III.1. Introduction sur l'Uranium :	32
III.2. Propriétés physico-chimiques et nucléaires :	33
III.3. Toxicité chimique :	34
IV. ION URANYLE :	34
IV.1. Généralités :	34
IV.2. Structure :	34
VI.3. Complexes D'Uranyle :	35
VI.4. Dangerosité :	35
Chapitre V : Analyse UV/VISIBLE	36
I. INTRODUCTION :	36
II. PRINCIPE :	36
III. Spectroscopie Uv/Visible (Fondements théoriques et application) :	36
IV. AVANTAGES D'UTILISATION UV/VISIBLE :	37
V. LOI DE BEER-LAMBERT :	38
VI. APPAREILLAGE :	39
<i>partie expérimentale</i>	
I. INTRODUCTION :	41
II. PRODUITS CHIMIQUES :	41
III. APPAREILS ET INSTRUMENTS UTILISES :	41
III.1. Verreries et Instruments :	41
III.2. Appareils :	42

IV. PREPARATION DES SOLUTIONS :	42
IV.1. Préparation d'une solution d'Uranyle à 10^{-2} mol.L ⁻¹ :	42
IV.2. Préparation d'une solution tampon à pH≈2,1 :	42
IV.3. Préparation de la solution d'Arsenazo (III) 10^{-3} mol.L ⁻¹ :	42
V. PREPARATION DE L'EXTRACTANT :	43
V. 1. Purification de la bentonite :	43
V.2. Synthèse de la bentonite magnétique :	43
VI. PROCEDE D'EXTRACTION :	44
VI.1. Mode opératoire :	44
VI.2. Etude paramétrique :	44
VII. Propriétés physico-chimique de l'arsénazo(III):	46

Résultats et discussions

I. INTRODUCTION :	48
II. ANALYSE DE L'ION URANYLE PAR UV-VISIBLE :	48
II.1. Détermination de λ_{\max} :	48
II.2. Courbe d'étalonnage :	49
III. ADSORPTION DE L'ION URANYLE PAR LA BENTONITE :	50
III.1. Etude de l'effet de masse :	50
III.2. Détermination du temps d'équilibre :	51
III.3. Etude de l'effet de temps :	52
III.4. Etude de l'effet du pH :	57
III.5. Etude de l'effet de la concentration :	60
III.5.1. Isothermes d'adsorption :	61
III.5.2. Détermination de la qualité de l'adsorption :	63
III.6. Etude de l'effet de Température :	64
III.7. Etude thermodynamique :	65

Conclusion générale

Références bibliographiques

Abréviation

A, Abs :	L'absorbance.
λ_{max} :	Longueur D'onde Maximale (Nm).
R² :	Coefficient De Corrélation.
R(%), Rdt :	Rendement.
Q :	Quantité Adsorbée D'uranyle
C₀ :	La Concentration Initiale de UO ₂ ²⁺ Dans La Phase Aqueuse.
C_e :	La Concentration de UO ₂ ²⁺ Dans La Phase Aqueuse A L'équilibre.
U(VI) :	La Concentration dans la Phase solide.
U(VI)_{Aq} :	La Concentration dans la phase aqueuse.
K :	La Constante de vitesse.
K_d :	Constante De Vitesse de Diffusion Intra-Particulaire
F :	Le Nombre Unidimensionnel (Qt/Qe).
D :	Le Coefficient De Distribution (Ou De Partage).
D_r :	Le Coefficient De Diffusion Dans L'adsorbant.
I₀ :	L'intensité De Lumière Incidente.
I :	L'intensité De Lumière Transmise.
K_d :	Le Coefficient De Distribution De U(VI) Entre la Phase Aqueuse Et la Phase Solide.
K_F :	Les Constantes De Freundlich.
K_L :	La Constante D'équilibre De Langmuir.
L :	Le Trajet Optique (Epaisseur De La Cuve).
M :	La Masse Molaire de UO ₂ ²⁺
m :	La Masse De L'adsorbant.
Q_e :	La Quantité De Substance Adsorbée A 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.
R₀ :	Le Rayon Moyen Des Billes De L'adsorbant.
t :	Le Temps.
T :	Température.
T_{pm} :	Tour Par Minutes.
UV :	Ultraviolet
V :	Le Volume De La Solution Aqueuse (Ml),
ε :	Le Coefficient D'extinction Molaire.
Φ :	La Vitesse D'agitation.
Bt-Fe₃O₄ :	Bentonite Fonctionnalisée Par Les Particules Magnétiques.
PZC :	Point De Charge Nulle.
ΔH :	Enthalpie.
ΔS :	Enthropie.
ΔG :	Enthalpie Libre

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation : a) d'un tétraèdre et d'une couche tétraédrique et b) d'un octaèdre et d'une couche octaédrique

Figure I.2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2

Figure I.3 : Représentation polyédrale d'un feuillet trioctaédrique (a) et dioctaédrique (b)

Figure I.4 : Classification générale des argiles selon Millot.

Figure I.5 : Représentation schématique de la structure de la kaolinite

Figure I.6 : Structure d'un minéral de type 2:1: cas de l'illite

Figure I.7 : Représentation schématique de la structure d'une argile de type TOTO

Figure I.8 : Structure cristalline des chlorites

Figure I.9 : Analyse chimique d'argile verte type Montmorillonite

Figure I.10 : La structure d'une montmorillonite

Figure I.11 : Ferro fluide magnétique

Figure I.12 : Structure cristalline de la Magnétite

Figure I.13 : Structure cristalline de la Maghémite.

Figure I.14 : Différents grandes familles magnétiques.

Figure I.15 : Exemples d'utilisation de la séparation magnétique.

Figure I.16 : Phénomène d'adsorption.

Figure I.17 : Différentes type d'isotherme selon la classification de Giles

Figure I.18 : Forme chimique de l'ion Uranylé

Figure I.19 : Domaine de spectre électromagnétique UV/Visible

Figure I.20 : Schéma représentatif du trajet optique du rayonnement

Figure I.21 : Spectrophotomètre à double faisceau.

Figure II.1 : Spectrophotomètre UV-VISIBLE (specord 210 plus).

Figure II.2 : bentonite magnétique .

Figure III.1 : Détermination de λ_{max}

Figure III.2 : Evolution de l'absorbance de l'uranylé à différentes concentrations a une longueur d'onde $\lambda_{max}= 652 \text{ nm}$

Figure III.3 : Rendement de l'extraction de U(VI) de la bentonite magnétique à des différentes

masses

Figure III.4 : évolution de quantité adsorbée d'uranyle par la bentonite magnétique en fonction du temps de contact.

Figure III.5 : Courbe du pseudo premier ordre pour l'adsorption de l'uranyle par la bentonite magnétique

Figure III.6 : Courbe du pseudo second ordre pour l'adsorption de l'uranyle par la bentonite Magnétique.

Figure III.7 : Application de modèle de morris-weber à la sorption des ions d'uranyle par la bentonite magnétique

Figure III.8 : Evolution de $\{-\ln (1 - F)\}$ en fonction du temps.

Figure III.9 : Evolution de $\{-\ln (1-F_2)\}$ en fonction du temps.

Figure III.10 : Evolution de $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps.

Figure III.11 : Evolution du rendement d'extraction en fonction de la variation du pH.

Figure III.12 : Détermination du point de charge nulle de la Bt-Fe₃O₄.

Figure III.13 : Prédominance des espèces de l'ion uranyle en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu.

Figure III.14 : Effet des concentrations de l'uranyle sur la capacité de sorption.

Figure III.15 : Variation de C_e/q_e en fonction de C_e .

Figure III.16 : Variation de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$.

Figure III.17 : Variation de q_e en fonction de $\ln(C_e)$.

Figure III.18 : Evolution du rendement d'extraction de l'uranyle en fonction de la température.

Figure III.19 : Evolution de $\ln K_a$ en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction De l'uranyle.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Les noms courants de l'argile tiré de Bergaya et Lagaly, 2013

Tableau I-2: critères pour la physisorption et la chimisorption.

Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques de l'Uranium

Tableau I-4: Caractéristiques physico-chimiques de l'Arsénazo (III).

Tableau III.1: Evolution de l'absorbance des solutions d'uranyle en fonction de leurs concentrations initiales à $\lambda_{max}= 652 \text{ nm}$

Tableau III.2 : Paramètres cinétiques de sorption d'uranyle par la bentonite magnétique

Tableau III.3: Paramètres du modèle de Weber et Morris

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques de la diffusion pour l'adsorption de UO_2^{2+}

Tableau III.5 : Variation du pH de la phase aqueuse avant et après extraction

Tableau III.6 : Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich et Temkin

Tableau III.7 : Valeur de R_L en fonction de la concentration.

Tableau III.8 : Evolution du rendement d'extraction de l'uranyle en fonction de la température.

Tableau III.9 : Evolution de $\text{Ln } K_d$ en fonction de $(1/T)$

Tableau III.10 : Evolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

Introduction générale

L'eau recouvre la majeure partie du globe terrestre, c'est un élément vital pour tout organisme vivant sur terre. Plus que toute autre ressource, l'eau est un élément essentiel pour le développement d'un pays. Ces dernières années, l'augmentation des activités minières et de l'industrie métallurgique et sidérurgique en plus des rejets industriels et l'évolution progressive de la nature des polluants qui est de plus en plus chimiques et toxiques, ont exercé une pression croissante sur la pollution des systèmes aquatiques [1].

La pollution des eaux est devenue un problème environnemental important ; cela représente un réel danger pour la santé publique, les facteurs responsables de ce phénomène et qui sont impliqués continuent de se multiplier, notamment par le biais des comportements rationnel et irrationnel de l'humain, principalement dû à la pression démographique et au développement technologique des villes. Seulement la forte demande en eau a engendré un épuisement rapide de cette source, ce qui a conduit les gouvernements de se tourner vers la science pour trouver des solutions aux problèmes de la pollution des eaux, parmi l'une des solutions qu'a trouvé les scientifiques on aperçoit la dépollution de l'eau par le biais d'un traitement méticuleux par divers techniques comme : Flocculation/coagulation, biodégradation, oxydation chimique, décantation, nanofiltration, osmose inverse et adsorption [2].

Dans cette optique et si on s'intéresse à l'adsorption on aperçoit qu'aujourd'hui, l'utilisation d'adsorbants naturels pour adsorber les polluants reste une solution fiable d'un point de vue économique et sanitaire, avec des avantages tels qu'une manipulation simple, bon rendement... Contrairement à la plupart des polluants, les métaux sont des composants naturels des roches et des minéraux. En conséquence, ces éléments sont généralement présents à des niveaux très faibles, cependant, des facteurs anthropiques tels que les activités minières qui peuvent entraîner des augmentations significatives des concentrations de métaux dans les eaux et les sédiments des zones touchées, et toute ingestion de ces eaux peut entraîner des complications pour la santé humaine.

Le but de notre travail consiste à réaliser une étude d'extraction liquide-solide de l'ion Uranyle à partir d'une solution aqueuse. Pour cela, nous avons utilisé comme phase solide (extractant) la bentonite fonctionnalisée par les particules magnétiques.

Ce travail comporte trois axes :

- ✓ En premier lieu, on présente une partie bibliographique sur les argiles, la bentonite, l'adsorption, l'uranyle qui nous éclaira par la suite sur le travail réalisé.
- ✓ Ensuite un protocole expérimental qui fait le tour sur les réactifs et appareils utilisés, les solutions préparées et les expériences faites lors de l'étude des différents paramètres.
- ✓ En dernier lieu on abordera la partie résultat et discussion pour discuter des résultats obtenus lors de l'expérimentation et les interpréter.

Partie bibliographie

Chapitre I : Les argiles -bentonite

I. GENERALITE :

L'argile est l'une des matières les plus anciennes utilisées par l'homme. Récolté sous terre dans une carrière, rien que de l'argile. Les argiles répondent à de nombreux signes en raison de leur structure spécifique ainsi que d'une variété de propriétés. Le terme « argile » regroupe une classe de structures cristallines largement répandues, car elles résultent principalement des modifications géologiques des minéraux silicatés (dépôts sédimentaires et roches métamorphiques) qui constituent les constituants de base (90 % en masse) de la croûte terrestre. Leurs origines très diverses leur confèrent des propriétés structurelles également différentes, expliquant la diversité de leurs usages [3].

En raison de leurs propriétés, les argiles peuvent être utilisées dans différentes applications : ils sont également utilisés pour développer des matériaux polymères ou pour raffiner des huiles alimentaires, des cosmétiques ou des produits pharmaceutiques, ...

Les argiles, notamment les smectites, jouent également un rôle important dans le stockage des déchets en raison de leurs propriétés microscopiques et macroscopiques. A cet égard, les argiles expansées de la famille des smectites ont la propriété intéressante de former une barrière imperméable autour des déchets. Au contact de la nappe phréatique, la barrière argileuse va progressivement se saturer. Au cours de cette phase de saturation, ses propriétés mécaniques, hydrauliques et physico-chimiques vont tout changer [4].

I.1 DEFINITION ET NOMENCLATURE DES ARGILES :

L'argile est un matériau naturel constitué majoritairement de minéraux argileux, notamment des phyllosilicates (aluminosilicates hydratés en flocons), avec assez faibles quantités d'autres éléments (potassium, sodium, calcium, fer, magnésium...).

L'argile fait référence à un sol gras et moue contenant un groupe de particules fines avec une taille de couche supérieure fixe de 2 μm . Les particules d'argile résultant de la décomposition physique ou mécanique de la roche suivie d'une transformation chimique [5].

Le géologue Georgius Agricola (1494–1555), fut apparemment le premier à formaliser la définition de l'argile. D'autre part, nous constatons que le mot argile est d'origine grecque "Argillos", d'où est dérivé le mot "Argilla", dont la racine "Argos" signifie "blancheur

éblouissante". Du XIIe au XVIe siècle, l'argile est appelé "Ardille, puis c'est devenu le mot "Arzille", puis "Arsille" pour terminer par le mot "Argile" qui est actuellement utilisé [3].

Le Comité de la nomenclature commune (CNC) définit «l'argile» comme un matériau naturel composé principalement de minéraux à grains fins, généralement en plastique à la teneur en humidité appropriée. Sur le plan opérationnel, la "plasticité" peut être définie comme la capacité (d'un matériau argileux) à être moulé dans une certaine forme, sans se casser lorsqu'une pression est appliquée, et à conserver cette forme par la suite. Il n'y a pas un seul type d'argile, mais chaque type diffère en termes de structure et de propriétés en fonction de la composition et de la concentration des minéraux, et le nom d'argile est souvent utilisé pour désigner diverses roches et cristaux sédimentaires contenant un pourcentage élevé de minéraux [3].

Souvent, dans de nombreuses publications, le mot argile est inclus dans différents termes tels que "solide microporeux" ou "matériau stratifié", le tableau suivant montre les noms communs de l'argile selon le Handbook of clay science [6].

Les noms courants de l'argile	L'origine	Principal constituant de l'argile minérale
Argile de Ball	Sédimentaire	Kaolinite
Bentonite	Altération de la roche volcanique ou authigène	Montmorillonite
Blanchissement de la terre	Bentonite activée par un acide	Montmorillonite decomposées
Argile commune	Sédimentaire ou érosion	Souvent illite / smectite
Argile de chine	Hydrothermale	kaolinite
Argile réfractaire	Sédimentaire	Kaolinite
Argile silex	Sédimentaire avec la suite	Kaolinite
kaolin primaire	Residual or by hydrothermal alteration	Kaolinite
kaolin secondaire	Sédiments authigène	Kaolinite
Argile réfractaire	Sédiments authigène	Kaolinite
Laponite	Hectorine-type smectite	
Nano argile	Synthétique	La majorité de la montmorillonite

Tableau I-1 : Les noms courants de l'argile tiré de Bergaya et Lagaly, 2013 [6].

I.2. PURIFICATION DES ARGILES :

Découverte des minéraux argileux mélangés ou associés à d'autres minéraux et/ou matériaux Amorphe. L'identification des minéraux argileux dans un sol argileux ou vierge nécessite toujours une étape de purification. En effet, les carbonates, oxydes de fer ou Les matières organiques peuvent interférer avec le processus d'identification. Les minéraux argileux purifiés sont obtenus par fractionnement par sédimentation après élimination Carbonates, hydroxydes et composés organiques. Le fractionnement de la taille de l'argile purifiée et l'identification des minéraux argileux dans différentes fractions fournissent souvent des informations plus précises que celles qui peuvent être obtenues en analysant toutes les argiles purifiées non fractionnées. La segmentation des grains des argiles du sol est particulièrement recommandée car elles contiennent souvent différents types et proportions de minéraux argileux.

L'enrichissement des minéraux argileux consiste en deux étapes :

- 1) Elimination des matériaux indésirables par traitement physique ou chimique.
- 2) Fractionnement par sédimentation pour faciliter l'élimination des impuretés restantes plus grosses que l'argile (par exemple, le quartz) qui peuvent être piégées entre les impuretés [7].

I.3. ACTIVATION DES ARGILES :

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile par un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide) de l'argile.

L'argile possède des propriétés à l'état naturel (surface spécifique, capacité d'absorption des échanges, gonflement...). Pour améliorer ces propriétés, plusieurs approches ont été proposées.

II. STRUCTURE DES ARGILES :

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés de petite taille. La structure de ces minéraux argileux se compose de différents types de couches, des couches octaédriques et des couches tétraédriques. Le treillis de base se compose de deux éléments de base, l'Aluminium et Silicium entouré d'oxygène et/ou d'hydroxyde. L'Aluminium occupe le centre de l'octaèdre, tandis que le silicium occupe le centre du tétraèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou plusieurs octaèdres forme la couche correspondante [8].

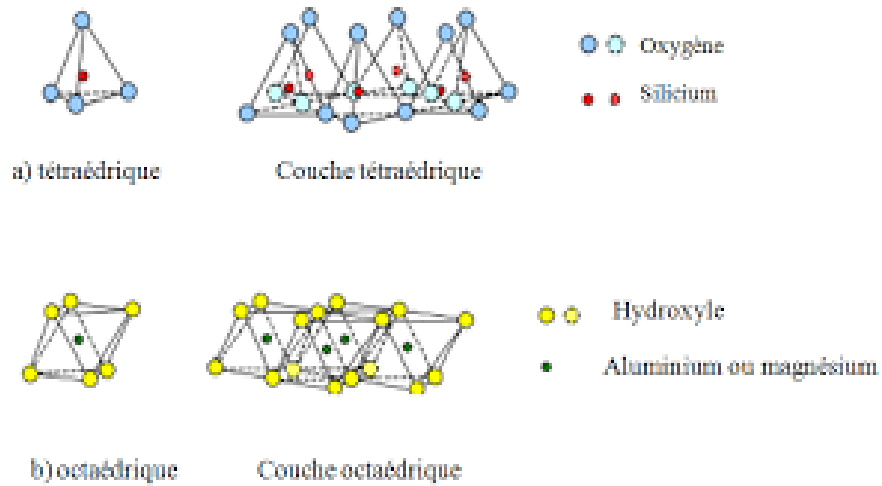


Figure I-1 : Représentation a) d'un tétraèdre et d'une couche tétraédrique et b) d'un octaèdre et d'une couche octaédrique [5].

Différents groupes de minéraux argileux se distinguent par la disposition de ces deux couches. L'organisation structurale des silicates stratifiés est basée sur la structure des ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent le sommet des assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et les sommets tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces briques élémentaires, des cations de différentes tailles (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ...etc) en positions tétraédriques ou octaédriques. Ces éléments sont organisés en plans pour former des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur de la feuille. L'espace entre deux feuilles parallèles s'appelle l'espace interfoliaire [3].

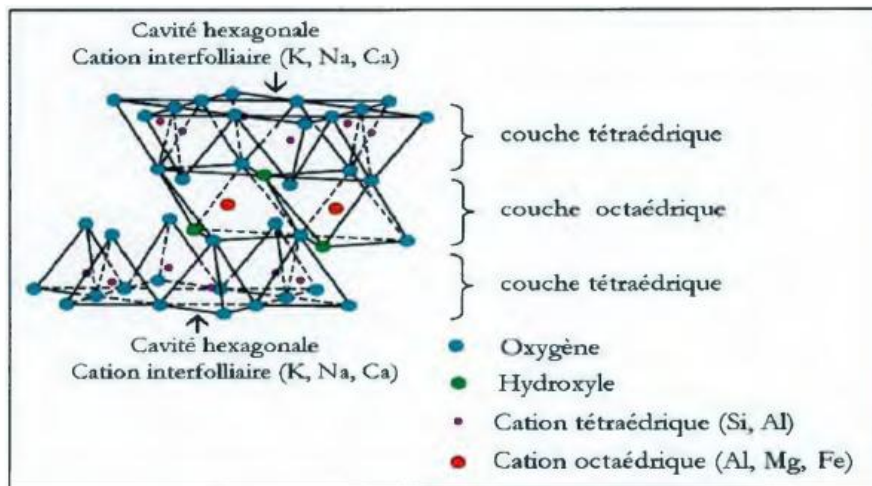


Figure I-2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2:1 [8]

Lorsque deux des trois cavités de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est appelée dioctaèdre (Figure I-3b), lorsque toutes les cavités

octaédriques sont occupées par des ions métalliques divalents, cette structure s'appelle un trioctaèdre (Figure I-3a). De plus, il peut y avoir des substitutions iso-structurales dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et/ou octaédriques ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^{+}$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge, qui est compensé par des cations compensateurs [4].

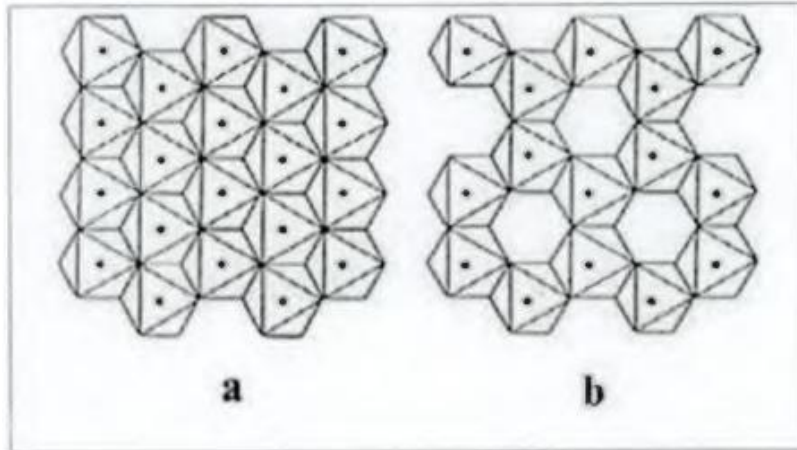


Figure I-3 : Représentation polyédrale d'un feuillet tri octaédrique (a) et di octaédrique (b) [9].

III. CLASSIFICATION DES ARGILES :

III.1. Classification selon la structure chimique :

La classification des argiles fut réalisée par caillière et al (Figure I-4). Les argiles font parties des silicates hydratés. Ceux-ci sont soit amorphes, soit cristallisés (cas des argiles).

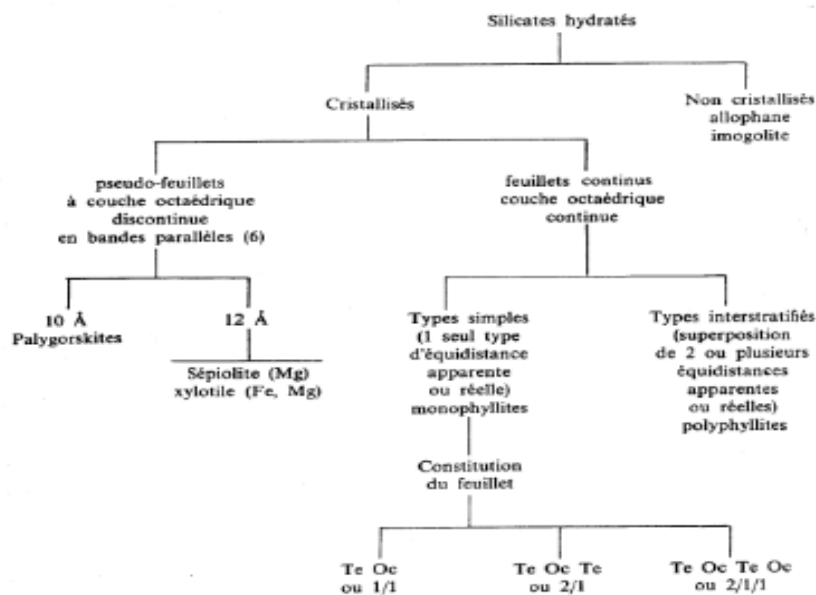


Figure I-4 : Classification générale des argiles (caillière et al. 1982).

❖ Minéraux à 7Å ou de type 1:1 (TO) :

Les couches fondamentales de ces silicates stratifiés consistent en une combinaison de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) d'une épaisseur d'environ 7 Å. La kaolinite, qui correspond à ce type, est l'un des minéraux argileux les plus courants. Les argiles riches en ce minéral sont souvent valorisées en céramique, notamment dans la fabrication de la porcelaine.

Les feuilles de kaolinite sont généralement des doubles octaèdres neutres et de l'aluminium avec une composition de $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$. En raison de l'établissement de liaisons hydrogène entre les hydrogènes des groupes hydroxyles de la couche octaédrique et l'oxygène des couches tétraédriques, la distance entre les feuillet est faible à l'exception des liaisons de van der Waals, ce qui rend difficile la séparation des feuillet [10].

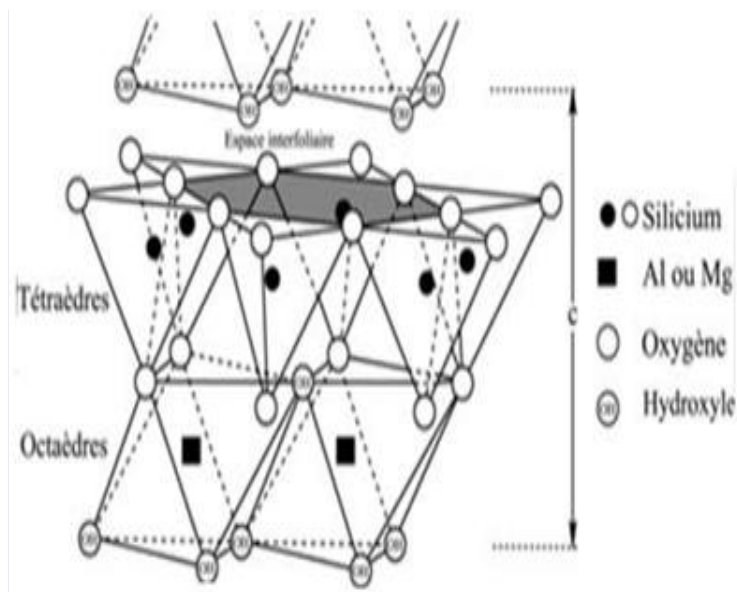


Figure I-5 : Représentation schématique de la structure de la kaolinite [10]

❖ Minéraux à 10 Å ou de type 2:1 (TOT) :

Ce type de minéral est constitué d'une couche octaédrique située entre deux couches tétraèdre. L'épaisseur de base de la feuille est de 10 Å. L'épaisseur est généralement différente, cela dépend de la nature du cation intercalaire et de son domaine d'hydratation. Nous distinguons deux grandes familles de ces minéraux, à savoir l'illite et les smectites [10].

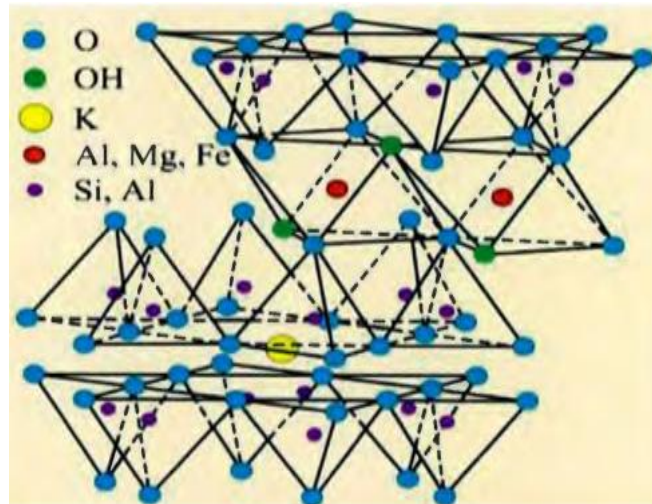


Figure I-6 : Structure d'un minéral de type 2:1 cas de l'illite [11].

❖ **Minéraux à 14 Å ou de type 2:1:1 (TOTO) :**

Le feuillet de type 2:1:1 est constitué de l'alternance de feuillet T-O-T et d'une couche octaédrique interfoliaire. L'équidistance caractéristique est d'environ 14 Å. A ce type de minéraux appartient la famille du chlorite [10].

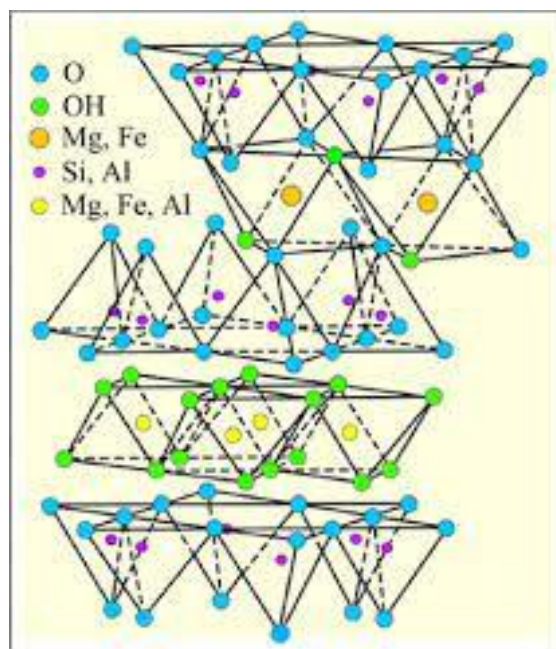


Figure I-7 : Représentation schématique de la structure d'une argile de type TOTO [10].

❖ **Chlorite :**

La chlorite se sépare en deux couches : la couche d'hydroxyde, qui forme les feuilles octaédriques $[(Mg, Fe)(OH)_6]$ et TOT. Le déficit de charges du feuillet TOT est compensé par des cations intégrés dans des cavités hexagonales sous le feuillet. L'hydroxyde provoque la

pénétration des molécules d'eau entre ces deux types tranches, augmentant ainsi l'isométrie de base [10].

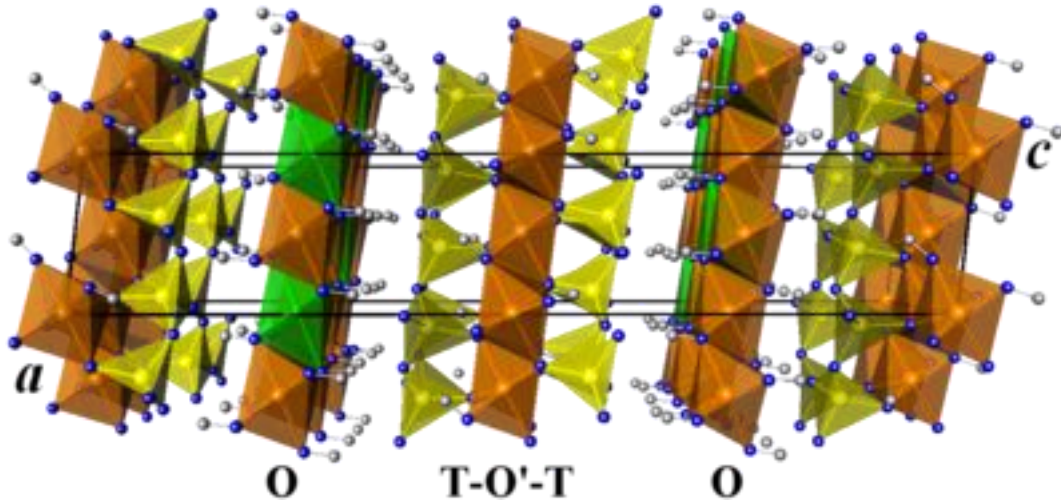


Figure I-8 : Structure cristalline des chlorites [12].

❖ Minéraux interstratifiés :

Il existe bien entendu des minéraux interstratifiés, formés d'un empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents. Lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement peut s'avérer gonflant. C'est le cas de la kaolinite-montmorillonite, la saponite-chlorite, montmorillonite-micas, l'illite-montmorillonite [13].

❖ Kaolin :

Cette roche argileuse tire son nom de Kao-ling, le site chinois où elle a été découverte. Son nom vient du chinois « Gaoling » qui se traduit par « haute montagne ». Cette roche est appelée kaolin, la kaolinite minérale argileuse. Cette argile blanche, tendre, cassante, réfractaire, contient autant d'aluminium que de silice. Riche en silice et peu riche en sels minéraux, elle est utilisée dans la fabrication de porcelaine et de céramique. C'est l'une des rares argiles chimiquement inertes. Cette propriété en fait un composant idéal pour le papier, comme liant pour les peintures, les plastiques et les produits pharmaceutiques.

❖ Smectites :

Cette famille d'argile comprend la montmorillonite, la bentonite, la saponite, nontronites, beidellites,....etc. Elle est connue pour sa capacité à piéger les molécules d'eau. Sous l'action de l'eau, leur volume peut augmenter jusqu'à 30 % en piégeant l'eau, ils fixent également les cations qui sont échangés par adsorption. Ils ont une texture gélatineuse et sont capables de

transporter des ions ou molécules actives, cette propriété est à la base de la technologie « trimming » tube digestif.

❖ Attapulgite ou Bentonite :

Le nom attapulgite provient de sites d'attapulgite en Géorgie, aux États-Unis, bien qu'on le trouve également dans le Vaucluse, en France, et à Momoilon, en Floride. Sa forme commerciale est appelée palygorskite. L'attapulgite ou bentonite, qui tire son nom de Fort Benton aux États-Unis, est très absorbante. Présent dans la composition des pansements gastriques pour le traitement des ulcères gastriques, constipation, diarrhée, reflux gastrique... Egalement pour la décoloration de l'huile et la purification de l'eau [4].

❖ Montmorillonite :

Argile le plus souvent récoltée, généralement vendue en vert, mais d'autres couleurs peuvent être trouvées : gris, blanc, bleu. Son nom vient de sa ville d'origine, Montmorillon est situé à Vienne. Il contient une forte concentration de silice, Dans les minéraux, y compris les oxydes de sels de potassium, de magnésium, de fer et de manganèse, Aluminium, Soude,...La montmorillonite est considérée comme l'argile la plus courante à vendre en raison de sa rareté, de ses qualités et de ses impuretés qui surpassent toute autre argile verte.

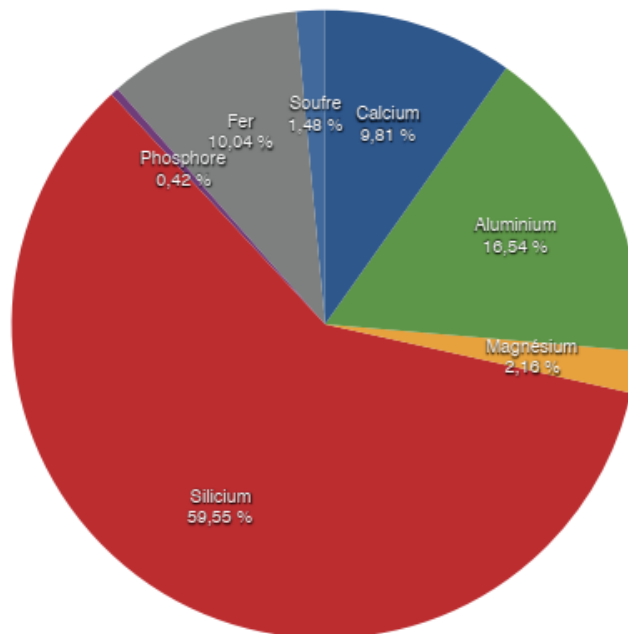


Figure I-9 : Analyse chimique d'argile verte type Montmorillonite.

❖ Illites :

Son nom fait référence à l'état de l'Illinois où il est étudié aux États-Unis. Sa composition est riche en calcium (14%), en fer (9%) et pauvre en magnésium. Cette argile a été trouvée dans le nord de la France pour ces propriétés. Malgré ses ingrédients, il est encore de qualité inférieure Montmorillonite. Cependant, il a été démontré qu'il a une capacité d'absorption importante.

❖ Vermiculites :

La vermiculite est une argile volcanique riche en magnésium, formée par l'hydratation de minéraux basaltiques. Lorsqu'il est chauffé, il se dilate, ce qui le rend particulièrement adapté à une utilisation comme matériau d'isolation des bâtiments, qui est léger, incombustible, non périssable et immuable.

III.2. Classification selon la couleur :

L'argile n'est pas identifiée par sa couleur. La couleur peut être spécifiée. Pour plusieurs types d'argile, par exemple le vert est présent dans le cas de la montmorillonite, l'illite et même le chlorite, le changement de couleur observé dépend de la concentration en oxyde de fer [10].

❖ Argile Verte :

Les argiles vertes sont généralement Montmorillonite, illite et smectite, elles sont pauvres en fer.

❖ Argile Blanche :

Ces argiles ne contiennent aucune substance colorée. Leur formation n'est donc pas perturbée, elle est uniforme. La plus courante est la kaolinite, mais il existe aussi des smectites.

❖ Argile Rouge :

Généralement illites, ces argiles sont riches en oxyde de fer. Très reminéralisant, idéal en application topique sur les peaux irritées, fatiguées ou ternes pour adoucir et purifier.

❖ Argile Rose :

Ces roches argileuses ne se trouvent pas naturellement, ce sont un mélange d'argiles rouges et blanches qui ont pour but d'augmenter la concentration d'oligo-éléments dans l'argile blanche tout en diminuant la concentration de fer dans l'argile rouge

❖ Argile Jaune :

Ces illites sont riches en oxyde de fer et en oxyde de magnésium vont apaiser de nombreuses douleurs (articulaires, musculaires) et conditionnera la peau. Appliqué en masque, la peau et les cheveux normaux sont particulièrement appréciés.

IV. LES PROPRIETES DES ARGILES :

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont [10] :

- ✓ La surface spécifique.
- ✓ La capacité d'échange cationique.
- ✓ La capacité d'adsorption d'eau et de gonflement.

IV.1. La surface spécifique :

Malgré leur petite taille, les argiles ont une grande surface spécifique, qui dépend de propriétés des minéraux argileux. La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion. Caractéristiques des minéraux de montmorillonite par rapport à d'autres types d'argile, à une très grande surface spécifique en raison de leurs propriétés gonflantes. Particules jusqu'à 800 m²/g entièrement hydraté. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées pour déterminer la surface spécifique, nous citons la méthode du volume d'adsorption d'azote utilisée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [9].

IV.2. Capacité d'échange cationique :

Pour établir la neutralité électrique à l'interface solide-liquide, la surface sera compensée par des ions de charge opposée provenant de la solution, généralement les cations de l'argile. La capacité d'échange cationique CEC est définie comme la concentration totale des sites de surface disponibles pour les cations. Ce paramètre est exprimé en charge par unité de masse (m_{eq}/100g). L'évaluation de la CEC consiste à mesurer la quantité totale liée du cation indiqué. Cette mesure est généralement effectuée à pH fixe, car la CEC dépend également du pH en raison de la présence de groupements silanols et les alcools d'aluminium sur les côtés qui peuvent être protonés ou déprotonés [10].

IV.3. La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau :

De manière générale, toutes les argiles ont une capacité de rétention des molécules d'eau plus ou moins importante. Mais seuls quelques-uns sont capables d'incorporer un grand nombre de molécules d'eau dans leurs espaces intercalaires. La montmorillonite, la vermiculite et les minéraux intercalaires sont des argiles caractérisées par une forte teneur en eau. La capacité d'adsorption entre ses couches structurales, ce qui conduit à des changements dans leur volume, qui à leur tour entraînent leur gonflement. Il convient de noter que, l'expansion de l'argile dépend aussi de sa composition, car ces matériaux se composent de minéraux argileux et d'autres minéraux associés. La texture de l'argile joue également un rôle clé dans ce processus de gonflement. Pour les argiles naturelles, cette propriété est également pertinente, ce qui donne une spécificité pour chaque type d'argile en fonction de ses propriétés [10].

V. BENTONITE :

L'altération et la transformation hydrothermale des cendres de tuf volcanique riche en verre conduisent à la nouvelle formation de minéraux argileux. Après le gisement près de Fort Benton (Wyoming, USA), la roche argileuse résultante est appelée « *bentonite* ». Contient plus de 75% de montmorillonite, cette dernière a été découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon dans le département de la Vienne (France). En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement sont situés dans l'Ouest algérien. On note en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara), dont la réserve est estimée à 1 million de tonnes, et la carrière de Mostaganem (M'zila), dont la réserve est de 2 millions de tonnes. La "*bentonite*" est bien utilisée dans plusieurs secteurs industriels et comme ingrédient dans les cosmétiques et les produits pharmaceutiques. Cette argile se présente sous forme de pâte ou de poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [5].

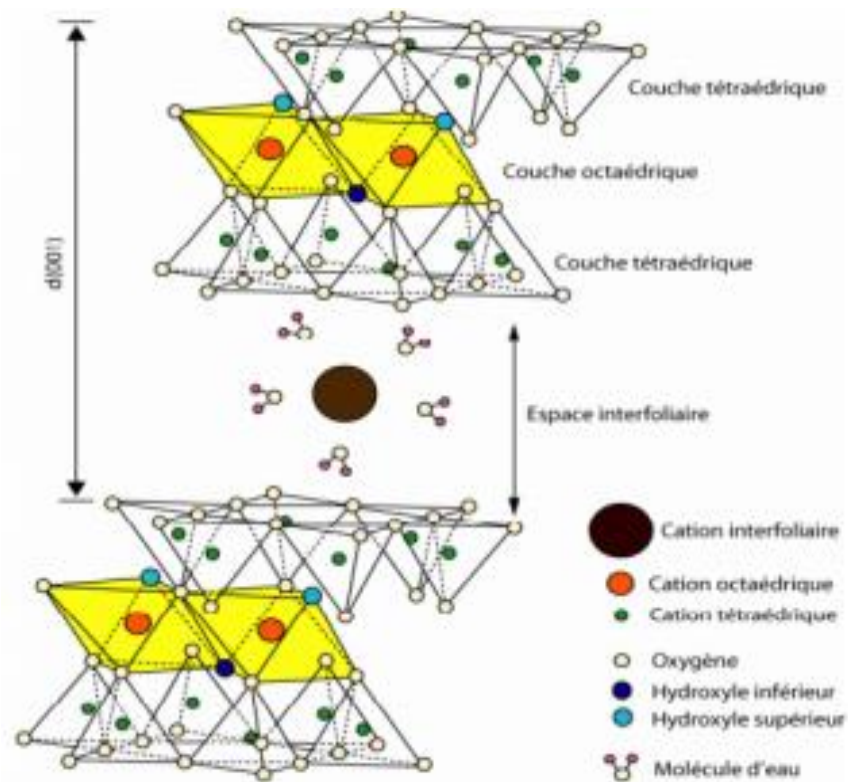


Figure I-10 : La structure d'une montmorillonite.

La bentonite se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange d'ions et de gonflement, un ensemble de particules fines fixées à 2 μm de taille et des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Il s'avère que leur structure est organisée en plans ioniques continus, ce qui leur donne l'apparence de fines plaquettes et un développement extensif dans les deux sens de l'espace. La bentonite utilisée dans la création de barrières étanches pour les déchets industriels, domestiques (géomembranes de bentonite) et radioactifs (barrières ouvragées, poudres compactées)...etc.

Sous forme liquide, la bentonite est souvent utilisée dans les puits de pétrole boues de forage en tant qu'ingrédient « épaisissant »[4], La majeure partie de la bentonite extraite dans le monde est utilisée comme liant pour mouler le sable. Pour de nombreuses applications techniques, la bentonite brute doit être préparée (activée) adaptée aux exigences de son utilisation. Ainsi, lors de l'activation alcaline, la bentonite calcique (la plus courante) est transformée en bentonite sodique par traitement à la soude, qui se caractérise par une capacité de gonflement plus élevée. Il peut aussi contenir des matériaux ne créant pas de plasticité (par exemple du quartz) et/ou des organiques : ce sont les phases concernées. Nous nous appuierons dans notre travail sur l'utilisation de ce type d'argile.

Chapitre II : Les particules magnétiques

I. GENERALITES :

Les nanotechnologies ouvrent aujourd'hui de nouvelles perspectives dans de nombreux domaines, de la médecine (analyse médicale, administration de médicaments, prothèses) à l'environnement (épuration de l'eau, pots catalytiques, capteurs), en passant par l'optique (éclairage, imagerie) et l'électronique (stockage d'informations).

Ces suspensions colloïdales (Ferrofluide magnétique) sont constituées de nanoparticules magnétiques dispersées dans des solvants non magnétiques, aqueux ou organiques.

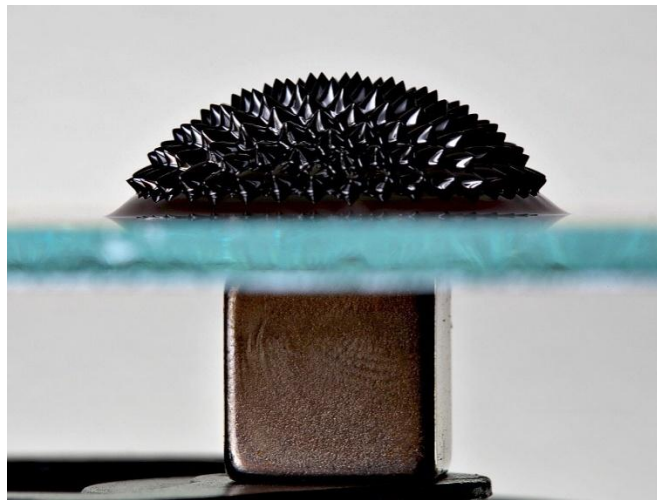


Figure I-11 : Ferrofluide magnétique.

II. DEFINITIONS :

Les nanoparticules magnétiques considérées sont généralement des oxydes mixtes de fer(III) et d'un autre métal de transition divalent M (Fe,Co,Ni,Mn,Zn), généralement sous la forme Fe_2MO_4 [14].

L'oxyde de fer à l'état naturel cristallise selon quatre structures différentes :

- L'hématite $\alpha-Fe_2O_3$, cristallisée selon une structure triangulaire et le groupe d'espace $R\bar{3}ch$. Dans ce composé, le fer est à l'état d'oxydation (III).
- wüstite $Fe_{1-x}O$ à structure cubique selon le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Ce composé est relativement rare et existe presque exclusivement dans des environnements réducteurs. Parmi eux, le fer est principalement à l'état d'oxydation (II).

- La magnétite cubique Fe_3O_4 cristallise selon le groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Dans cette structure cristalline appelée spinelle, le fer existe dans les états d'oxydation (II) et (III).
- La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a une structure cubique.

La magnétite et la maghémite, ce sont deux oxydes intéressants, ils présentent les propriétés magnétiques que nous recherchons et les données structurales et magnétiques relatives sont toutes les deux de structure spinelle, et ils présentent les notions fondamentales nécessaires à la compréhension des propriétés magnétiques de la matière.

II.1. STRUCTURE CRISTALLINE DE LA MAGNÉTITE :

La magnétite, un minéral naturel de formule chimique Fe_3O_4 , est l'un des plus anciens matériaux magnétiques connus. La structure spinelle à laquelle il appartient a d'abord été déterminée par diffraction des rayons X par W. H. Bragg et S. Nishikawa. Ces conclusions ont été largement confirmées par des études de diffraction neutronique : Shull et al ont montré que Fe_3O_4 s'agit d'un spinelle inverse [15].

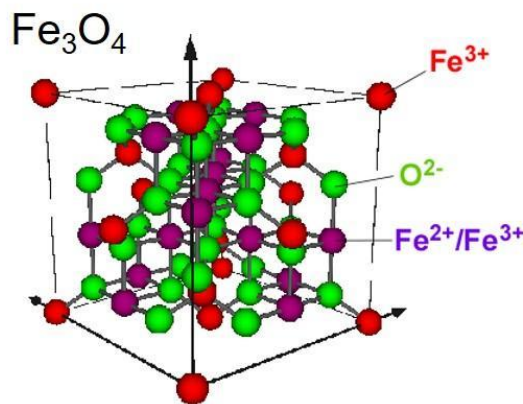


Figure I-12 : Structure cristalline de la Magnétite.

La magnétite a une structure spinelle. Les cations Fe^{2+} occupent la moitié des sites Octaèdre. Les cations Fe^{3+} occupent l'autre moitié de ces sites et les sites tétraédriques. Les deux types de cations sont organisés selon le même réseau cubique à faces centrées formé d'oxyanions, de sorte qu'ils peuvent facilement passer d'un endroit à un autre. Par conséquent, la structure générale ne change pas en raison des changements de l'état d'oxydation du cation, ce qui explique la grande sensibilité de la magnétite à l'oxydation et la transition facile de la magnétite à la maghémite. De plus, la magnétite a un moment magnétique permanent et les spins des cations trivalents Fe^{3+} s'annulent grâce aux ions Fe^{2+} . Ce magnétisme lui donne son nom.

Selon la répartition des cations A et B au niveau des sites interstitiels, plusieurs types de structures spinelles peuvent être décrites : structures spinelles « directes », « inverses », ou structures intermédiaires. La magnétite adopte une structure spinelle dite "inverse". Considérant la magnétite, la cellule unitaire est constituée de 32 anions O^{2-} , formant un réseau cubique à faces centrées. Un huitième des 64 sites tétraédriques (notés A) produits par cet arrangement d'anions sont occupés par des cations trivalents Fe^{3+} , tandis que la moitié des 32 sites octaédriques (notés B) sont occupés par des cations divalents Fe^{2+} et trivalents Fe^{3+} . (Fig. I-12) Par conséquent, la formule moléculaire de la magnétite peut être écrite sous la forme $(Fe^{3+})_{tetra}[Fe^{2+}Fe^{3+}]_{octa}(O^{2-})_4$, on l'appelait alors " magnétite sous Stœchiométrie », avec la formule $Fe_{3-\delta}O_4$, où δ est l'écart par rapport à la stœchiométrie magnétite.

II.2. STRUCTURE CRYSTALLINE DE LA MAGHEMITE :

La magnétite entièrement oxydée est appelée Maghémite de formule γFe_2O_3 . Trois distributions de lacunes cationiques ont été identifiées pour ce composé en fonction des conditions d'élaboration (Figure I.13).

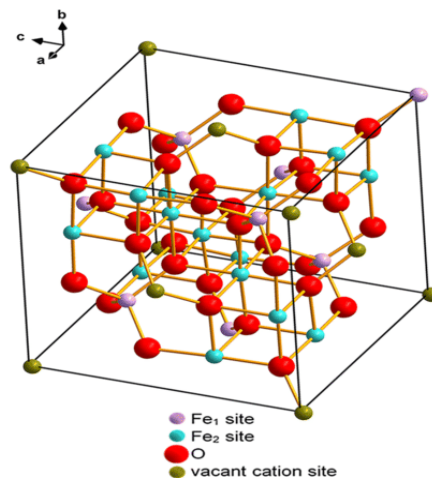


Figure I-13 : Structure cristalline de la Maghémite.

La distribution aléatoire des lacunes dans les positions octaédriques du réseau sans déformation, les lacunes existent avec la même probabilité et le taux d'occupation est de 5/6. Dans ce cas, la structure cristalline de la maghémite reste cubique et décrit l'espace de groupe $Fd\bar{3}m$. Par rapport à la magnétite, son paramètre de maille de 0,8354 nm à température ambiante est légèrement diminué ($\Delta = -0,0039$ nm), et cette diminution traduit un léger retrait de la structure dû à l'apparition des lacunes. Les paramètres de réseau de cette structure sont $a = b = 0,83396$ nm et $c = 0,83221$ nm à température ambiante.

III. SYNTHÈSE DES PARTICULES MAGNÉTIQUES :

Depuis les premières synthèses de nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques dans les années 80, un grand nombre de méthodes de synthèses ont été développées pour contrôler leurs tailles et leurs morphologies. Le contrôle de ces paramètres physico-chimiques dépendra de la voie de synthèse utilisée. La maîtrise de la séparation des étapes de t de croissance des nanoparticules via le contrôle du pH dans le cas de l'aco-précipitation (qui sera décrite dans cette étude) ou le contrôle de la température dans le cas de synthèses hydrothermales, par décomposition thermique ou par le procédé polyols permettront ainsi la modulation de la taille et de la morphologie des nanoparticules. Dans le cas des synthèses par microémulsion ou encore par voie sol-gel, le contrôle de la taille des nanoparticules est assuré par la limitation de l'espace laissé à la croissance de celles-ci.

Note : la précipitation des sels en milieu aqueux donne de la magnétite, qui est ensuite oxydée en maghémite.

IV. FERROFLUIDE MAGNÉTIQUE :

Un ferrofluide ou liquide magnétique est une suspension de particules ferromagnétiques de taille nanométrique dans un liquide porteur. Ils n'existent pas à l'état naturel, il a donc fallu les synthétiser. La première approche a été réalisée par Wilson en 1779 qui a préparé un fluide constitué de fines particules de fer dans de l'eau. Cependant, on ne peut parler d'une réelle synthèse de ferrofluide qu'à partir de 1973 où Stephen Papell (chimiste de la NASA), réalisa un mélange de poudre de magnétite Fe_3O_4 du kérosène (liquide porteur) en présence d'acide oléique (tensioactif). Afin de comprendre ce qu'est un ferrofluide, il est indispensable de préciser la définition des 3 grandes familles de composés magnétiques.

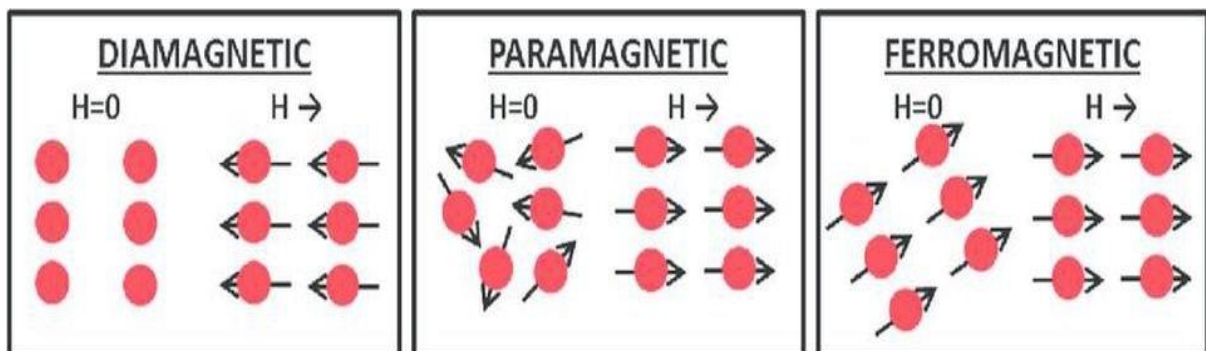


Figure I-14 : Différents grandes familles magnétiques.

Tout d'abord, le **diamagnétisme** est une propriété générale de la matière atomique, qui provoque l'apparition d'un champ magnétique opposé à un champ magnétique appliqué.

Le **paramagnétisme** désigne le comportement d'un milieu matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que ce champ d'excitation. L'aimantation qui en résulte demeure cependant très faible car l'effet de l'agitation thermique qui oriente aléatoirement les moments magnétiques reste prépondérant (exemple : ions fer(III) Fe^{3+} , dioxygène O_2).

Enfin, contrairement aux deux types de magnétisme définis, le **ferromagnétisme** est caractérisé par une aimantation spontanée (plus ou moins intense) et une réponse très intense à une excitation magnétique.

Cependant, au-delà d'une certaine température propre à chaque matériau est appelée température de Curie, il existe une transition ferromagnétique -- paramagnétique.

V. UTILISATION DES PARTICULES MAGNETIQUES :

Les nanoparticules sont très intéressantes dans de nombreuses applications. En médecine, les scientifiques espèrent donc les utiliser pour délivrer des médicaments anticancéreux ou des atomes de radionucléides précisément dans la zone nécessitant un traitement. Ils espèrent également l'utiliser pour améliorer le contraste de l'imagerie par résonance médicale. Séparation magnétique (IRM) [19].

De plus, au cours des dernières décennies, les gens ont parlé spécifiquement de la séparation magnétique dans le domaine de la décontamination, telles que la rétention des polluants organiques et minéraux présents dans les eaux usées par le biais de particules magnétiques [16].

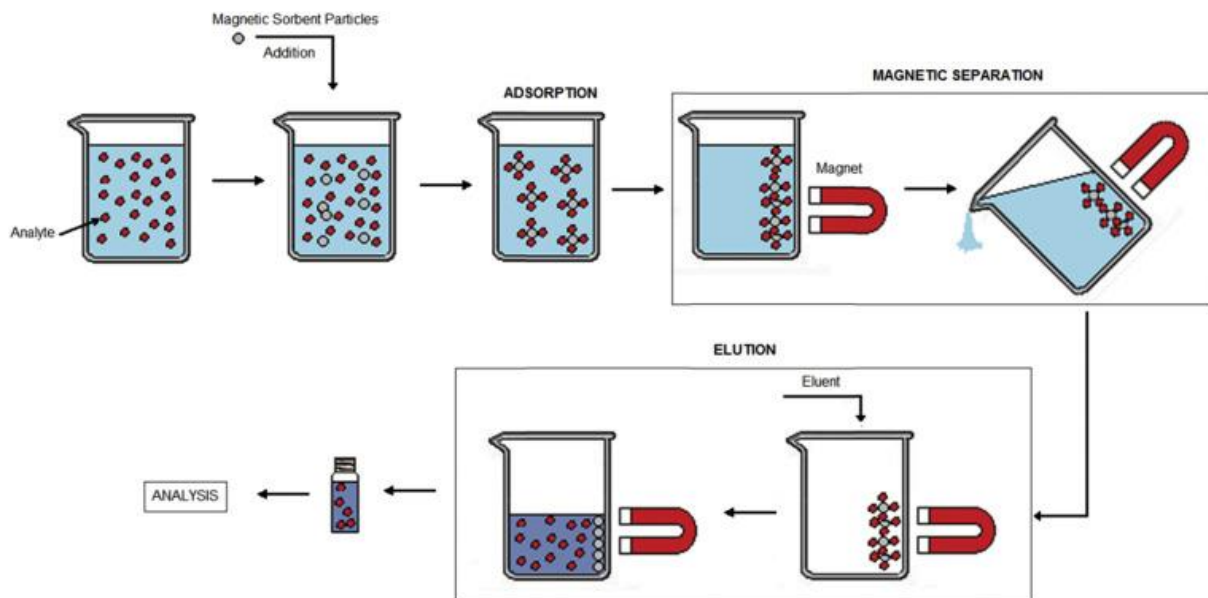
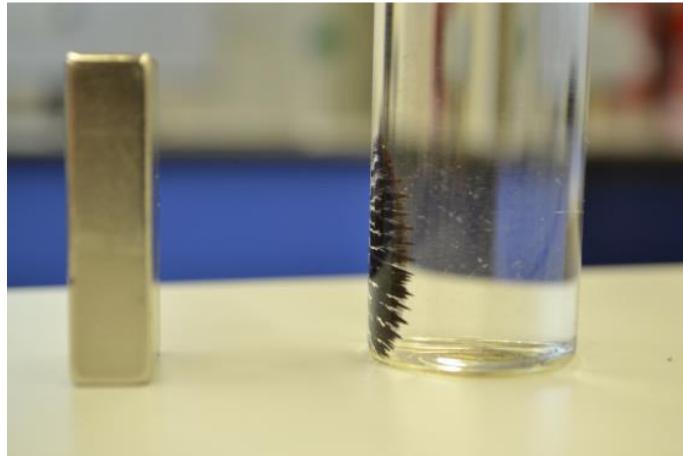


Figure I-15 : Exemples d'utilisation de la séparation magnétique.

Chapitre III : ADSORPTION

I. DEFINITION :

L'adsorption est le processus par lequel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur une surface solide appelée adsorbant. Le site où la molécule adsorbée se fixe est appelé le site actif. L'adsorption est connue sous le nom d'adsorption chimique ou physique, selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant. La surface solide fait référence aux surfaces externes et internes créées par le réseau de pores et de cavités à l'intérieur de l'adsorbant. Le terme adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le terme absorption, qui indique qu'un fluide a pénétré dans une substance solide. En d'autres termes, la force agissant sur une surface solide, qu'elle soit catalytique ou non, provient d'un mécanisme. Lorsqu'un solide est en contact avec un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est beaucoup plus élevée que dans la phase gazeuse, une telle concentration élevée de molécules de ce gaz est appelée adsorption.

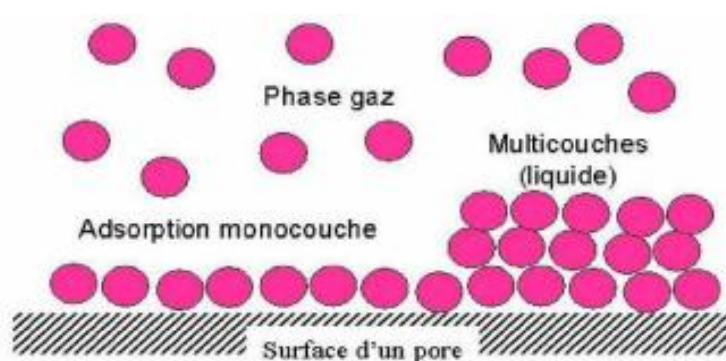


Figure I-16 : Phénomène d'adsorption.

II. DIFFERENTS TYPES D'ADSORPTION :

Selon la force de cette adsorption et la nature des liants qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

- ✓ Adsorption chimique (Chimisorption).
- ✓ Adsorption physique (Physisorption).

II.1. Adsorption physique (Physisorption) :

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en abaissant la pression ou en augmentant la température). L'adsorption est causée par l'attraction entre les molécules d'adsorbant qui composent la surface solide des molécules d'adsorbant et les molécules d'un soluté en phase liquide, l'attraction est de nature physique, y compris Les forces dites de van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. Elle est Réversible et non spécifique.

Les molécules sont adsorbées sur la multicouche avec une énergie d'adsorption généralement inférieure à 40Kcal/mol, ce qui est considéré comme faible. L'adsorption physique est rapide, généralement limitée par des phénomènes de diffusion, et n'entraîne aucune modification des molécules adsorbées.

II.2. Adsorption chimique (Chimisorption) :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui implique une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbé et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible et entraîne une modification de la molécule adsorbée. Ce dernier ne peut pas être accumulé sur plusieurs monocouches. Avec ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide avec une énergie d'adsorption relativement élevée entre 40 et 200 Kcal/mol.

III.3. Comparaison entre les deux types d'adsorption :

L'adsorption des substances est régie par de multiples interactions, et selon la composition de l'adsorbant et la nature des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont: Liaison de London, van der Waals, liaison ionique, liaison hydrogène, liaison covalente et liaison par transfert de charge.

Critère	Chimisorption	Physisorption
Type de liaison	liaison chimique	liaison de van der-waals
Type de formation	formation en monocouches	formation en monocouches et en multicouches
Cinétique	Très lente	Rapide
Désorption	Difficile	Facile
Température de processus	plus élevé que la température d'ébullition de l'adsorbat	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'absorbat
Energie mise en jeu	Elevée	Faible
Individualité des molécules	L'individualité des molécules n'est pas conservée	L'individualité des molécules est conservée

Tableau I-2: Différent critères pour la physisorption et la chimisorption.

IV. ISOTHERME D'ADSORPTION :

Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour la détermination de la capacité maximale de fixation de polluant et utilisée pour identifier le type d'adsorption. D'après les résultats du traitement du modèle mathématique de Langmuir, Freundlich et Temkin nous permet de calculer la capacité d'adsorption maximale et les paramètres d'adsorption.

Un isotherme d'adsorption est une représentation de la quantité de soluté adsorbé par unité de masse (Q_e) à une température constante en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté en solution. La quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (Q_e) est calculée par l'équation suivant:

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

Où :

Q_e : Quantité du colorant adsorbé sur l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

V : volume de la solution (L).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/L).

C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

m : La quantité de soluté adsorbée (mg /g).

Le taux d'élimination est calculé comme suit : $R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$ (éq. I-2)

V. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION :

Selon la classification de Giles en quatre type principales allures des isothermes nommées : S (Sigmoïde), L(Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

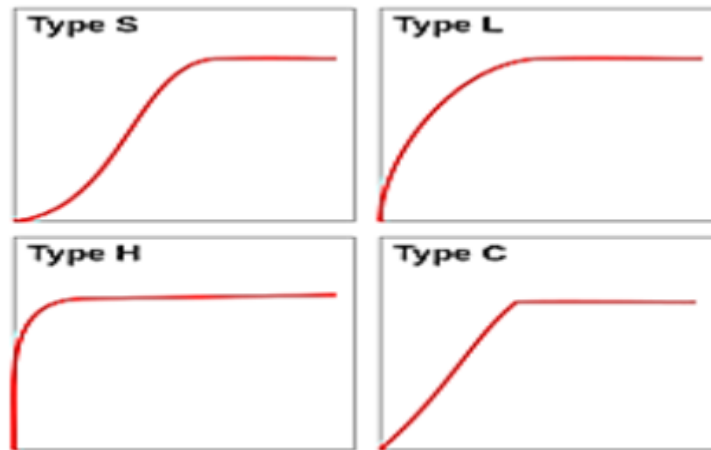


Figure I-17 : Différentes type d'isotherme selon la classification de Giles

Les isothermes les plus connues sont de type L et H, elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

❖ *Classe S*

A faible concentration, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (co-adsorption). Cela est dû au fait que les molécules s'attirent par la force de van der Waals, et se sont réunis sur les îles qu'ils se sont installés les uns sur les autres. L'orientation verticale est la même que pour une molécule à un seul groupe fonctionnel.

❖ *Classe L*

Les molécules sont adsorbées verticalement et la compétition d'adsorption entre les solvants et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules séparées est suffisamment forte.

❖ *Classe H*

Lorsque l'interaction entre la surface et les molécules solides adsorbées est très forte. Les isothermes de classe H apparaissent lors de l'adsorption de micelles ou de polymères se compose de molécules de soluté.

❖ *Classe C*

Ces isothermes sont caractérisées par un plateau de partage constant entre substrat et solution. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant pendant le processus d'adsorption.

VI. LES FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION :

L'adsorption est influencée par différents paramètres :

- **pH** : le pH est un paramètre important qu'il faut prendre en compte lors de l'adsorption car il peut affecter la structure des adsorbants et des adsorbés ainsi que le mécanisme d'adsorption.
- **Effet du temps** : Il est important de prendre en compte le temps nécessaire pour équilibrer le sorbant/la solution.
- **Densité des particules** : la densité des particules a un certain effet sur l'adsorption, qu'elle soit proche ou très différente de la densité de la solution à traiter.
- **Taille des particules** : La taille des particules adsorbantes joue également un rôle à cet égard, car les petites particules réduiront la diffusion interne et transféreront la masse du matériau adsorbé au matériau adsorbant.
- **Surface spécifique** : la surface spécifique d'un adsorbant est la surface par unité de masse. En général, un excellent adsorbant doit avoir une grande surface spécifique exprimée en m^2/g .

De nombreux autres paramètres sont à prendre en compte, tels que la température, la polarité, la porosité, la granulométrie, la concentration du substrat et la qualité de l'adsorbant, la dureté et la résistance des particules.

VII. MODELISATION DE L'ADSORPTION : Isothermes d'adsorption :

Le phénomène d'échange qui se produit à l'interface adsorbé-adsorbant peut être mis en évidence basée par la détermination des isothermes d'adsorption. Le but de la modélisation est d'ajuster les données expérimentales en modèle théorique. Cela permet également de comprendre les paramètres caractéristiques des mécanismes mis en jeu.

VII.1. Model de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des solutés en solution aqueuse. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que les adsorbés sont présents dans un site bien défini de l'adsorbant (adsorption locale) et il suppose que chaque site est capable de stabiliser les espèces adsorbées, et l'énergie d'adsorption est la même sur tous les sites et ne dépend pas de la présence des espèces adsorbées dans les sites voisins [17].

Il est difficile d'utiliser les isothermes de Langmuir pour les systèmes naturels car l'adsorption en une seule couche est rarement rencontrée sur un seul type de site. Les isothermes sont représentées par l'équation suivante :

$$q_e = \left[\frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right] \quad (\text{éq. I-3})$$

L'équation linéaire devient :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \times \frac{1}{C_e} \quad (\text{éq. I-4})$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbat (mg/g)

q_m : quantité d'adsorbat nécessaire pour couvrir la 1^{ère} couche de l'adsorbant (mg/g)

K_L : constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbat, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l/mg)

C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

En traçant $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{q_m \cdot k_L}$ et d'ordonnée à l'origine

$\frac{1}{q_m}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_m et K_L .

VII.2. Model de Freundlich :

L'équation de Freundlich est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [18].

Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles, elle se présente sous la forme :

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

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g) .

C_e : concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L) .

K_F et n : constantes de Freundlich, déterminées expérimentalement, avec n généralement supérieur à 1.

La linéarisation du modèle de Freundlich donne :

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + (1/n) \text{ log } C_e \quad (\text{éq. I-6})$$

En traçant $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_F et n .

VII.3. Modèle de temkin :

Ce modèle suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, à partir de la dérivation de l'équation suivante [40] :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_t}\right) \times \ln(A_t C_e) \quad (\text{éq. I-7})$$

avec

b_t et A_t sont les constantes d'isotherme de Temkin,

R : constante de gaz l'universel ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

C_e : la concentration à l'équilibre des ions métalliques (mg/L)

T : la température absolue.

VIII. CINETIQUE D'ADSORPTION :

Le temps de contact, une des caractéristiques les plus importantes qui définit une efficacité Adsorption. La vitesse à laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant. La cinétique d'adsorption est généralement du pseudo-ordre du premier ou du second ordre.

VIII.1. Modèle pseudo-premier ordre :

Le modèle cinétique connu du premier ordre de l'équation de Lagergren [20]. On suppose que la rétention du soluté dans le temps est la même que la différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre et la capacité d'adsorption à l'instant t est :

$$dq_t/dt = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{éq. I-8})$$

Avec :

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

t : le temps de contact (min).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation donne:

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = \frac{K_1}{2.303} \times t \quad (\text{éq. I-9})$$

VIII.2. Modèle pseudo-second ordre :

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay [21] peut être exprimé par l'équation :

$$dq/dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{éq. I-10})$$

Où k_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

L'intégration de l'équation conduit à :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{éq. I-11})$$

VIII. THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION :

Le phénomène d'adsorption s'accompagne toujours d'un processus thermique, qui peut être exothermique ou endothermique, sa chaleur d'adsorption, ΔH , est mesurée comme parmi les principaux critères de distinction entre la chimisorption et l'adsorption physique.

Les calculs de différentes chaleurs d'adsorption (ΔH , ΔS et ΔG) sont calculés à partir de la relation de Van T'hoff [22].

$$\log K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{éq. I-12})$$

Avec :

$$K_c = C_e / (C_0 - C_e) \quad (\text{éq. I-13})$$

K_c : Constante d'équilibre

ΔH : Enthalpie (cal/mole)

ΔS : variation de l'Entropie (cal/mole K^{-1})

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbât

T : température absolue (K)

Chapitre IV : Pollution Radioactive – Uranyle

I. GENERALITES :

Parmi les différents types de pollution de l'environnement, la pollution radioactive est sans doute la moins connue, quelle que soit sa source, c'est une pollution nocive pour l'homme. Elle est causée par la présence de substances radioactives dans les déchets ou les eaux usées rejetées dans l'environnement, qui peuvent être dangereuses pour l'homme à de très faibles teneurs, et généralement bien inférieures à d'autres substances toxiques.

Les éléments radioactifs ont la propriété de diffuser des rayonnements, qui agissent sur des substances ou des tissus vivants amenant directement ou indirectement à l'ionisation. Ce phénomène d'ionisation a des conséquences biologiques dont les plus graves sont des effets somatiques et génétiques à long terme [23].

II. LES SOURCES DE LA POLLUTION RADIOACTIVE :

Deux sources sont à l'origine de la pollution radioactive :

II.1. Les sources naturelles :

Outre l'irradiation directe des rayons cosmiques et le rayonnement des substances radioactives contenues dans les roches, l'homme est soumis à une certaine irradiation interne due aux radioéléments d'origine naturelle comprises dans l'air, l'eau et les aliments, pouvant se déposer dans l'organisme ingéré ou inhalé, la majeure partie de la radioactivité naturelle de l'organisme est due à des éléments des séries de l'uranium et du thorium, au potassium⁴⁰ et au carbone¹⁴.

II.2. Les sources artificielles :

Dans les conditions actuelles, il existe deux principales sources de contamination radioactive de l'environnement, l'une est l'explosion d'armes nucléaires et l'autre les déchets radioactifs générés lorsque les usines atomiques produisent de l'énergie et des éléments radioactifs. Bien que ceux-ci soient utilisés à des fins médicales ou de recherche scientifique.

III. URANIUM :

III.1. Introduction sur l'Uranium :

Parmi les différents métaux, l'uranium est l'un des plus dangereux pour l'homme en raison de sa toxicité et de sa radioactivité chimique [24]. Elle pénètre dans les sources d'eau par les procédés d'extraction dans les mines, l'application d'engrais phosphatés aux sols et le

développement des industries nucléaires [25]. L'uranium apparaît dans les états d'oxydation de +2, +3, +4, +5 et +6 dans la nature, mais les états d'oxydation les plus communs et stables pour ce métal lourd sont les états tétravalents et hexavalents qui existent dans les solutions aqueuses acides comme l'ion uranyle linéaire UO_2^{2+} . L'uranium (IV) n'est pas soluble dans l'eau et précipite habituellement, tandis que l'uranium (VI) forme des ions solubles, de sorte qu'il peut être ingéré et causer de graves risques pour les êtres humains.

Un actinide précoce est souvent associé à la radioactivité et au combustible nucléaire, l'uranium est un élément naturel à réactivité unique [26]. Parmi les actinides, l'Uranium est le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre après le Thorium.

L'uranium est extrait principalement en tant que partie d'un minerai, avec une abondance moyenne de la croûte de ~2 ppm mais jusqu'à ~4 ppm dans les minerais de granites, où la plupart de l'uranium est trouvé sous forme d'oxyde ou dans le cadre d'une phase minérale. On le trouve également dans l'eau de mer à une concentration d'environ 0,003 ppm, ce qui, bien que faible, représente une réserve importante, qui pourrait un jour être récupérable économiquement. L'uranium extrait de la terre se compose de trois isotopes : ^{238}U , ^{235}U et ^{234}U , le ^{238}U étant le plus abondant avec un pourcentage de poids de 99,27 % et une demi-vie d'environ 4,5 milliards d'années [27].

III.2. Propriétés physico-chimiques et nucléaires :

L'Uranium naturel ($^{\text{nat}}\text{U}$) est un métal lourd et radioactif qui appartient à la famille des actinides et qui a une couleur blanc-gris. Il est malléable et ductile, avec une densité de 19,1 et un point de fusion de 1130°C. C'est l'élément naturel le plus lourd sur terre. Les 23 isotopes de l'uranium qui ont été identifiés sont radioactifs et ont des propriétés chimiques identiques, mais seulement trois isotopes entrent dans la composition de l'uranium naturel : ^{238}U , ^{235}U et ^{234}U .

Les isotopes ^{238}U et ^{235}U sont les plus abondants, représentant respectivement 99,27% et 0,72% de l'Uranium total sur terre, et sont primordiaux. Le troisième isotope, ^{234}U , est produit par la désintégration alpha de l'isotope ^{238}U , mais ne représente qu'une petite fraction de la masse totale. D'autre part, il est le plus radioactif et contribue pour moitié à la radioactivité de l'uranium naturel. Les formes dites « enrichies », « appauvries » ou « de retraitement » ne sont que des mélanges de ces différents isotopes dans des proportions variables. [28]

Propriétés physico-chimiques	Quantité
Numéro atomique Z	92
Masse atomique	238.02891 u
Structure électronique	[Rn] 7s2 5f3 6d1
Isotopes	16 isotopes tous radioactif dont l' 235U (0.71%) l'238U (99.28%) et l'234U (0.0058%)

Tableau I-3 : Propriétés physico-chimiques de l'Uranium

III.3. Toxicité chimique :

L'Uranium affiche une toxicité comparable aux autres métaux lourds, du même ordre que celle du plomb. Le rein est l'organe le plus affecté par la toxicité de l'Uranium, des études à long termes des chercheurs exposés à l'Uranium ont signalé un certain dysfonctionnement rénal selon l'intensité de l'exposition cependant il ressort de certaines données que ces maladies peuvent être transitoire et que la fonction rénale revient à la normale après élimination de la source de surexposition [29]. Une pénétration de l'Uranium à la circulation sanguine va créer un complexe aux ligands plasma que sont les acides organiques, les carbonates, ou les protéines comme la transferrine. L'uranium disparaît du compartiment sanguin quand sa filtration au niveau des glomérules rénaux et de sa fixation osseuse, il remplace le calcium dans les cristaux d'hydroxyapatite [30].

IV. ION URANYLE :

IV.1. Généralités :

La formule de l'ion uranyle est UO_2^{+2} .

L'ion uranyle est un produit résultant de l'oxydation de l'uranium U(VI).

L'uranyle sous forme solide a des différentes couleurs : vert, jaune, orange, rouge.

Les sels d'uranyle sont peu toxiques.

IV.2. Structure :

L'ion uranyle possède une liaison U-O courte (1,7 à 1,9 Å) des deux atomes d'oxygène autour de l'atome d'Uranium qui empêche la formation d'une autre liaison U-O de même type.



Figure I-18 : Forme chimique de l'ion Uranyle.

VI.3. Complexes D'Uranyle :

La grande majorité des composés d'Uranium(VI) contiennent le groupe UO_2 et sont appelés composés d'Uranyle ; les exceptions sont quelques composés moléculaires, tels que les halogénures UOF_4 , UF_6 et UCl_6 , et certains alcoxydes tels que $\text{U}(\text{OMe})_6$.

Les complexes d'Uranyle peuvent être considérés comme des dérivés de l'ion UO_2^{2+} . Il en existe un très large éventail; ils peuvent être cationiques, tels que les ions $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^{2+}$, neutre, par ex. $[\text{UO}_2(\text{OPPh}_3)_2\text{Cl}_2]$; ou anioniques, tels que $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]_2$, mais tous présentent un groupement trans- UO_2 avec les liaisons courtes caractéristiques U-O (1,7-1,9 Å°).

La présence du groupement Uranyle peut être facilement détectée dans le spectre IR d'un composé d'Uranium grâce à la présence d'une forte bande dans la région de 920 à 980 cm^{-1} provoquée par une vibration d'élongation de la molécule asymétrique O-U-O ; une bande correspondante autour de 860 cm^{-1} provoquée par la vibration d'élongation symétrique du O-U-O est observée dans le spectre Raman.

VI.4. Dangerosité :

L'ingestion des sels d'uranyle à forte concentration peut provoquer de sévères problèmes de santé à cause de sa toxicité et sa faculté à être un composé oxydant, comme une insuffisance rénale sévère accompagné d'une nécrose des tubules dans le néphron, et se comporte comme mitogène des lymphocytes.

Les organes ciblés par l'Uranyle sont essentiellement : les reins, le foie, les poumons et le cerveau. L'ion Uranyle s'assemble dans les tissus, y compris dans les gonocytes, incitant des maladies congénitales ainsi que des désordres du système immunitaire en attaquant les leucocytes [31]. De plus les composés d'uranyle sont des neurotoxines.

Chapitre V : Analyse UV/VISIBLE

I. INTRODUCTION :

L'analyse des métaux peut s'effectuer chimiquement (méthode volumétriques et gravimétriques) et/ou instrumentalement (spectroscopie, etc.). La lumière visible ne constitue qu'une petite partie du spectre électromagnétique mais peut être détectée par l'œil humain, ce qui en fait l'une des premières méthodes pour caractériser les composés chimique.

La spectroscopie est une technique analytique qui permet une compréhension plus rapide de la composition chimique des substances que l'analyse conventionnelle (dosages classique). Elle permet l'analyse simultanée de divers composants sur une petite quantité d'échantillons à une vitesse extrêmement élevée, récupérable si nécessaire et sont relativement peu coûteux.

II. Principe :

L'énergie interne d'une molécule est constituée de la somme de l'énergie des électrons responsables de la liaison entre les atomes et de l'énergie vibrationnelle et rotationnelle provoquée par le mouvement interne de la molécule.

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_{rot} + \Delta E_{\text{éle}} + \Delta E_{vib} \quad (\text{éq. I-14})$$

Lorsqu'une molécule accepte un rayonnement ultraviolet ou visible et peut l'absorber, son énergie interne augmente sous forme d'énergie électronique. Cette énergie est en fait bien supérieure aux énergies vibrationnelles ou rotationnels qui se situe dans le domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de passer de l'état fondamental à un état excité les électrons σ ou π , sécurisant des liaisons intramoléculaires [32].

III. Spectroscopie UV/Visible (Fondements théoriques et application) :

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière, entre 180 et 800 nanomètres (Figure I-19).

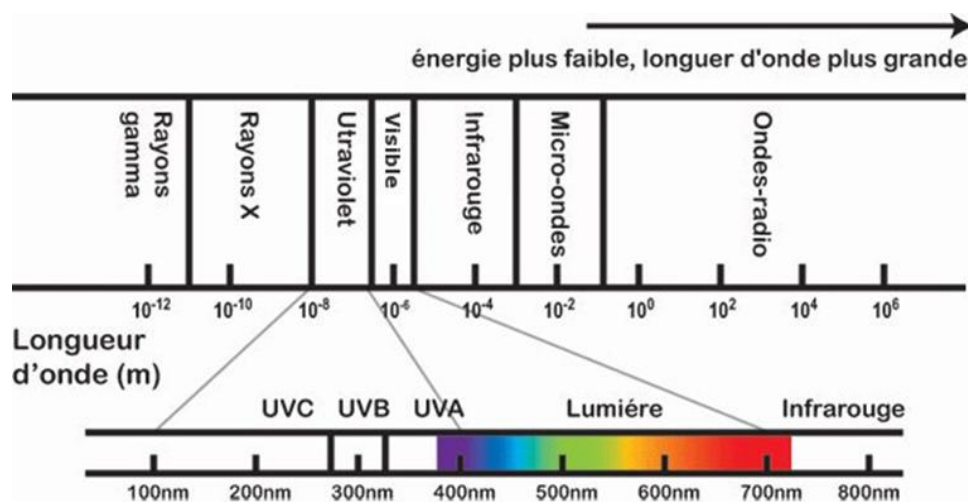


Figure I-19: Domaine de spectre électromagnétique UV/Visible.

Cette partie du spectre est moins instructive en termes de structure moléculaire des composés. D'autre part, l'absorbance des composés dans le proche ultraviolet et le visible est utilisée dans l'analyse quantitative en appliquant la loi de Beer-Lambert.

La méthode est applicable non seulement aux composés qui présentent une absorption, mais aussi aux composés dans lesquels des dérivés obtenus par des réactions chimiques présentent une telle absorption.

La gamme spectrale évoquée est subdivisée en deux gammes (185 – 400nm et 400 – 800nm). La plupart des spectrophotomètres commerciaux couvrent une gamme de 190 à 850 nm.

IV. AVANTAGES D'UTILISATION UV/VISIBLE :

- Un étendue domaine d'application (chimie organique, minérale biochimie...), 90 % des analyses médicaux sont basées sur la spectroscopie UV-Visible.
- Haute sensibilité : les limites de détection atteignent typiquement 10^{-4} à 10^{-5} M et après quelques modifications jusqu'à 10^{-6} M.
- Sélectivité largement adaptable : il y a généralement une longueur d'onde que seul le corps à doser absorbe, ce qui élimine le besoin de séparer chimiquement des composants,
- Haute précision : l'erreur ne dépasse pas 5%, qui peut être réduite à sous certaines précautions à quelques dixièmes de pour cent,
- Rapidité et Simplicité d'utilisation.

V. LOI DE BEER-LAMBERT :

La spectroscopie UV-Visible donne la transmittance ou l'absorbance d'un échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement (λ) ou parfois du nombre d'onde ($1/\lambda$).

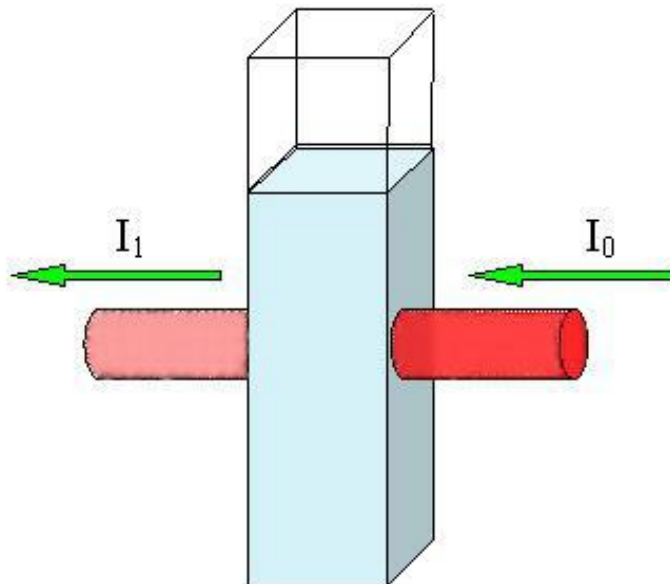


Figure I-20 : Schéma représentatif du trajet optique du rayonnement.

La transmission en fonction de T est donnée par :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{éq. I-15})$$

L'absorbance est définie comme suit:

$$A = -\log T \quad (\text{éq. I-16})$$

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

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (\text{éq. I-17})$$

Avec :

C : Concentration molaire de l'analyte (mol.L^{-1}).

A : Absorbance.

I₀ : intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté).

I : intensité lumineuse transmise (après interaction avec le soluté).

l : Epaisseur de la cuve à échantillon.

E : Coefficient d'absorbance molaire ou d'extinction ($\text{L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

VI. APPAREILLAGE :

Dans le cas d'un spectrophotomètre à double-faisceau, il n'est pas impératif de faire des blancs ou des lignes de base. Ce type de spectrophotomètre est le plus fréquent. Un premier faisceau parcourt la chambre d'échantillon, le second faisceau traverse le compartiment de référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement.

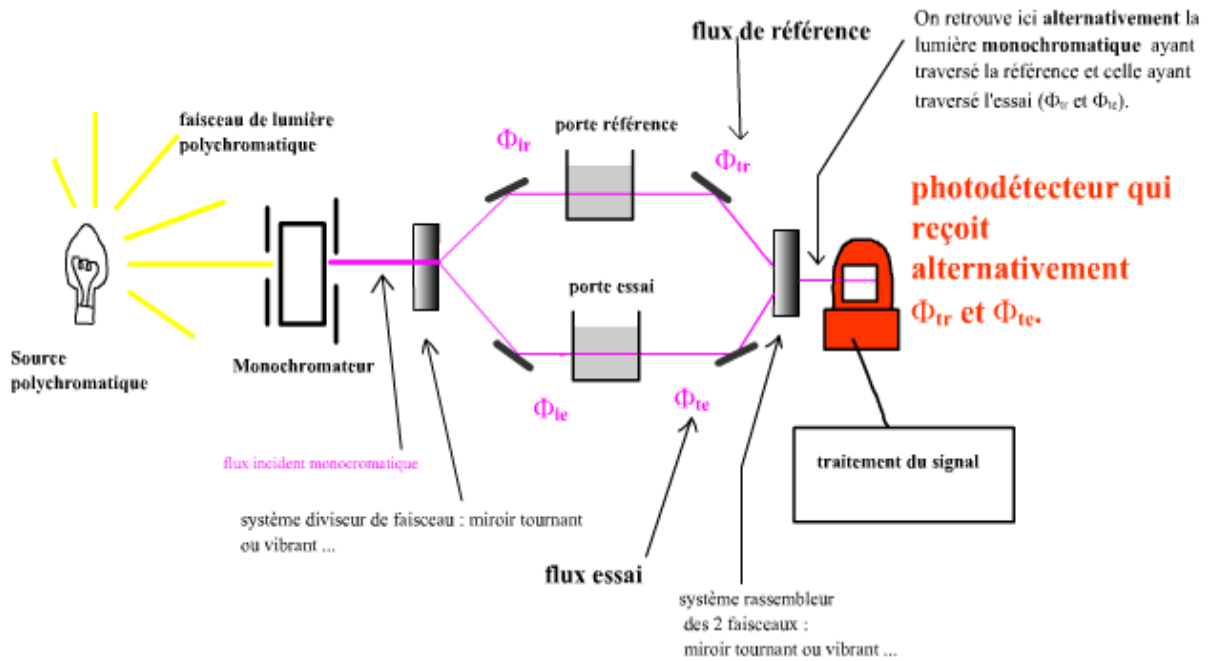


Figure I-21 : Spectrophotomètre à double faisceau.

Partie expérimentale

I. INTRODUCTION :

Le chapitre suivant est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées, ainsi que les matériels et les produits utilisés. Dans ce travail on s'intéresse à l'étude de la sorption de l'ion Uranyle présent en solution aqueuse par la bentonite magnétique.

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

- ✓ *Effet de masse.*
- ✓ *Effet du temps d'agitation.*
- ✓ *Effet du pH de la phase aqueuse.*
- ✓ *Effet de la concentration initiale de l'uranyle.*
- ✓ *Effet de la température.*

II. PRODUITS CHIMIQUES :

Les réactifs et les solvants utilisés dans de l'étude sont :

- Acétate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CARLO ERBA) .
- Acide chlorhydrique HCl, 37%, (SIGMA-ALDRICH).
- Hydroxyde de sodium NaOH (SIGMA-ALDRICH).
- Acide acétique CH_3COOH , 100%, (CARLO ERBA).
- Acétate de sodium $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ (RIEDEL DE HAEN AG SEELZE HANNOVER).
- Arsénazo (III) (CARLO ERBA).
- L'eau distillée.

III. APPAREILS ET INSTRUMENTS UTILISES :

III.1. Verreries et Instruments :

- Bêchers (25mL ; 50mL ; 100mL).
- Fioles (20mL ; 50mL ; 100mL).
- Pipettes (2mL ; 5mL ; 10mL).
- Erlenmeyers (25mL ; 50mL).
- Tubes à essais.
- Micropipette 10-100 μL (Accumax pro).
- Spatule.
- Aimant.
- Pro-pipettes (ISOLAB).
- Thermomètre ;

III.2. Appareils :

- Balance analytique (OHAUS)
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (Specord 210 plus)
- Vortex (IKA*VORTEX-Genius 3)
- pH mètre (Adwa)
- Banc vibrant multi poste (Haier platform shaker)
- Plaque chauffante et agitatrice (VELP SCIENTIFICA)



Figure II.1 : Spectrophotomètre UV-VISIBLE (specord 210 plus)

IV. PREPARATION DES SOLUTIONS :**IV.1. Préparation d'une solution d'Uranyle à 10^{-2} mol.L⁻¹ :**

Dans une fiole jaugée de 100mL, on introduit une masse de 0,3901 g d'acétate d'Uranyle di hydraté ($390.1316 \text{ g.mol}^{-1}$), puis on ajoute un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

IV.2. Préparation d'une solution tampon à $\text{pH} \approx 2,1$:

Dans un bécher on introduit 2,05 g Acétate de sodium $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, on le dissout avec de l'eau distillée. On ajoute l'acide acétique jusqu'à un $\text{pH} \approx 2.10$ le tout on le verse dans une fiole de 500mL puis on complète, avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

IV.3. Préparation de la solution d'Arsénazo (III) 10^{-3} mol.L⁻¹ :

Pour préparer 50 mL d'Arsénazo (III) ($M = 776,36 \text{ g.mol}^{-1}$) à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, une masse de 0.038g est introduite dans une fiole jaugée de 50 mL et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

V. PREPARATION DE L'EXTRACTANT :

V.1. Purification de la bentonite :

La bentonite naturelle utilisée provient de Maghnia plus précisément elle est extraite des gisements de Hammam Boughrara nécessitant un traitement préliminaire, qui consiste à éliminer toute matière organique et les phases cristallines telles le quartz et calcite.

Le procédé de purification va suivre le protocole suivant :

- On dépose 10g de bentonite dans 125mL d'eau distillé, et on la laisse dans un agitateur pendant 30 min.
- On ajoute après une solution tampon à un pH de 8,1.
- Le mélange est chauffé sous agitation mécanique à une température de 75°C pendant 20min.
- On rajoute ensuite lentement 1,25g de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).
- Après 15mn d'agitation, la même masse de 1,25g de thiosulfate de sodium est ajoutée à nouveau.
- Le mélange est refroidi puis centrifugé à 4000 tours\min pendant 20min.
- La bentonite est ensuite lavée par 125 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl 1M) pendant 4 heures sous agitation mécanique puis la bentonite est lavée.
- A la fin de ces divers traitements, notre bentonite est purifiée.

V.2. Synthèse de la bentonite magnétique :

Pour préparer la bentonite magnétique on suit la méthode suivante :

- On dissout FeCl_3 (7,8 g, 28 mmol) et FeSO_4 (3,9 g, 14 mmol) dans 500 mL de solution aqueuse à 75° C.
- Puis on ajoute 3,3 g de bentonite à cette suspension.
- On introduit goutte à goutte une solution de NaOH (100 mL, 7 mol/L) jusqu'à précipitation des oxydes de fer.
- On lave les matières solides obtenues avec l'eau distillée et on les sèche dans un four à 90° C pendant 120 min.
- Après la préparation, un simple test avec un aimant peut être réalisé montrant que toute la matière est complètement attirée par l'aimant.



Figure II.2. : Bentonite magnétique

VI. PROCEDE D'EXTRACTION :

VI.1. Mode opératoire :

Dans des petits erlenmeyers de 25mL, l'extraction liquide-solide de la solution est réalisée, dans lequel un volume de 5 ml de la solution contenant l'Uranium (VI) est mis en contact avec une quantité de 0,01g de la bentonite magnétique, durant un temps pour avoir le maximum d'extraction sous des conditions opératoires fixes durant tout le procédé (à température ambiante et sous une agitation mécanique de 250 tpm).

Après séparation des deux phases on prend la phase aqueuse pour une analyse UV-Visible.

VI.2. Etude paramétrique :

Dans le but de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction de l'Uranyle par la bentonite magnétique, différents paramètres ont été étudiés :

❖ Effet de masse :

Différentes masses de bentonite magnétique ont été pesées, puis mises dans des erlenmeyers ensuite il y a l'ajout de 5mL des solutions U (VI) de même concentration ($C=5.10^{-4}M$) à chaque erlenmeyer. Ils ont été mis sous agitation, des prélèvements ont été effectués dans les tubes à essai après extraction. Enfin, les analyses à l'UV visible ont été faites.

❖ Effet du temps d'agitation :

L'étude cinétique correspond à la détermination du temps suffisant et nécessaire pour atteindre l'équilibre ou le maximum d'extraction. L'étude est faite pour une concentration de $C=5.10^{-4}$ mol.L⁻¹ de solution d'Uranyle. Pour cela, on prend 8 erlenmeyers dans lesquels on introduit la même quantité de bentonite magnétique (0,01g) puis on ajoute 5 mL de la solution d'uranyle. Ensuite on met les erlenmeyers sous agitation sur un Banc vibrant multiposte (Haier platform shaker) (250 tpm) pendant une durée de temps bien déterminée et différente (allant de 2 à 40 minutes) pour chaque mélange. Une fois les deux phases séparées, la phase aqueuse est analysée par UV-Visible.

❖ Effet de concentration initial de la solution d'uranyle :

Des solutions d'uranyle à différentes concentrations ont été introduites dans des erlenmeyers de 25 mL auxquelles on a ajoutée à chacun une masse de la bentonite magnétique $m = 0,01\text{g}$ ensuite on dépose chaque erlenmeyer dans un Banc vibrant multiposte (Haier platform shaker) (250 tpm) durant 10 minutes. Après que le temps soit écoulé et les phases sont séparées, on fait des prélèvements de $100\mu\text{L}$ de la phase aqueuse pour effectués une analyse sur UV-Visible.

❖ Effet du pH :

L'extraction de l'uranium est réalisée à partir de plusieurs solutions ayant les mêmes concentrations ($5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) mais à des pH initiaux différents allant de 1 jusqu'à 6. L'ajustement du pH se fait par l'ajout de l'acide chlorhydrique HCl ou l'hydroxyde de sodium NaOH. Le temps d'agitation est maintenu constant (10 minutes) et la vitesse d'agitation est fixée à 250 tpm avec les mêmes volumes (5mL), et la même masse de la bentonite magnétique $m = 0,01\text{g}$, mais à des pH initiaux différents.

❖ Effet de Température :

Pour pouvoir étudier ce paramètre, dans des petits erlenmeyers de 25ml, des quantités de 0,01g de la bentonite magnétique sont misent en contact avec un volume de 5ml de solution d'uranyle de concentration ($C = 5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) sous une agitation mécanique à 250 tpm pendant 10 minutes et sous différentes températures à l'aide d'une plaque chauffante agitatrice avec un thermomètre. La phase aqueuse est ensuite analysée par l'UV-Visible.

VII. Propriétés physico-chimique de l'arsénazo(III) :

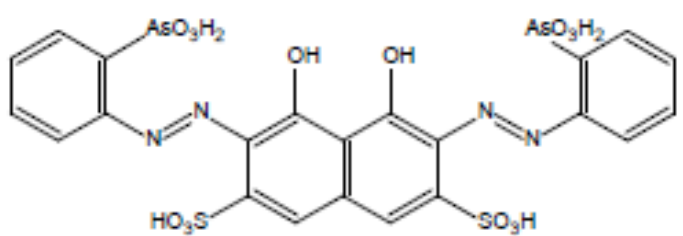
Structure chimique	
Nom	-Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6- disulphonique acide-2,7-bis (azo-2) phenylarzonique
Forme	- Sel cristallin disodique.
Couleur	- Rouge foncée
Solubilité	- Soluble dans l'eau et les acides faibles et insolubles dans les acides concentrés
Avantages	-Grande stabilité de ses complexes. - Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. -Les agents d'oxydation (H ₂ O 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 sont à dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

Tableau I-4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'Arsénazo (III).

Résultats et Discussion

I. INTRODUCTION :

Notre travail effectué concerne l'extraction de l'ion Uranyle à partir d'une solution aqueuse d'acétate « $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ » en utilisant un adsorbant solide (bentonite magnétique).

Différents paramètres ont été étudiés comme :

- *La masse de l'adsorbant*
- *Le temps de contact*
- *Le pH initial*
- *La Concentration du l'ion Uranyle*
- *La température.*

Pour analyser l'ion Uranyle nous avons opté pour la technique spectrophotométrie UV- visible.

II. ANALYSE DE L'ION URANYLE PAR UV-VISIBLE :

Dans cette partie, nous sommes intéressés à l'adsorption de l'ion uranyle par la bentonite magnétique ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$). Avant de commencer l'étude des différents effets de l'adsorption du métal sur la bentonite magnétique, on va d'abord déterminer (λ_{max}) puis on vérifie la conformité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

II.1. Détermination de λ_{max} :

A partir d'une solution mère d'Uranyle de concentration 10^{-2} mol/L nous avons préparés des solutions diluées. Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de (220–800 nm) nous a permis de déduire λ_{max} du métal.

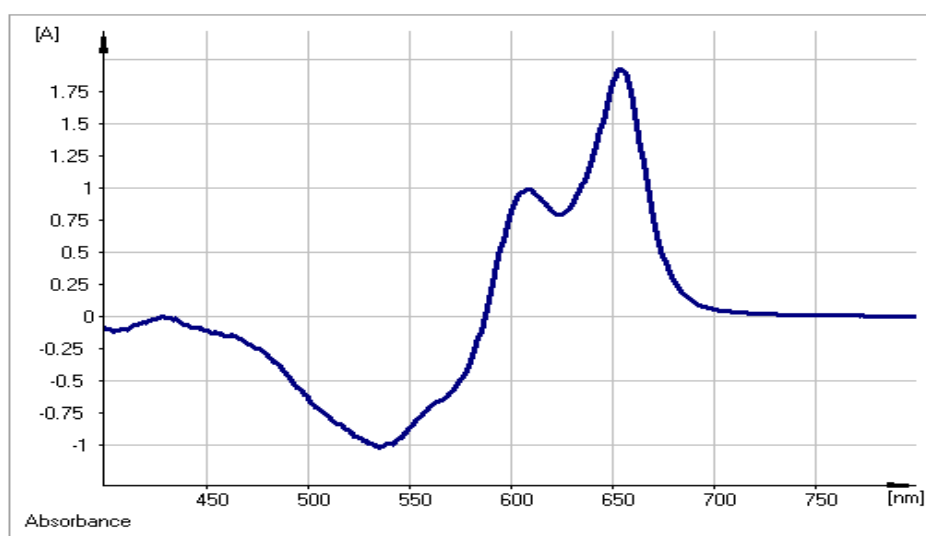


Figure III.1 : Détermination de λ_{max} .

Le résultat de l'analyse spectrophotométrique affiche une valeur de λ_{\max} égale à 652 nm. Sur la base de ce résultat, on va établir la courbe d'étalonnage pour l'uranyle afin de déterminer le domaine des concentrations pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée.

II.2. Courbe d'étalonnage :

En solution aqueuse, l'Arsénazo (III) réagit avec l'ion Uranyle rapidement pour former un complexe de couleur bleu, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 652$ nm). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions d'Uranyle à différentes concentrations et sous les conditions opératoires suivantes :

- 100 μ L d'Arsénazo (III) 10^{-3} M.
- 100 μ L d' U(VI) à des différentes concentrations.
- Volume de la solution tampon à ajouter 2 mL de pH = 2,1.
- $\lambda_{\max} = 652$ nm.

Les résultats trouvés sont regroupés dans le (tableau.III.1) et représentés sur la figure III.2 :

C (mol/L)	0,0001	0,0005	0,0008	0,001	0,0031	0,0047
Abs	0,157	0,267	0,356	0,42	1,004	1,381

Tableau III.1 : Evolution de l'absorbance des solutions d'Uranyle en fonction de leurs concentrations initiales à $\lambda_{\max} = 652$ nm.

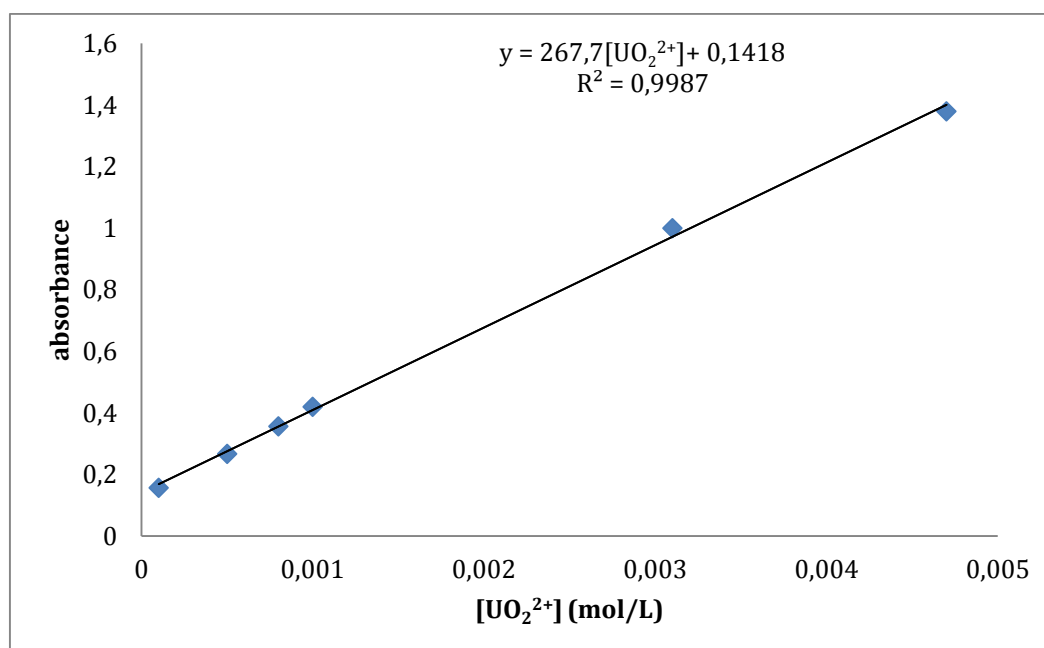


Figure III.2 : Evolution de l'absorbance de l'uranyle à différentes concentrations à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 652$ nm.

La courbe ci-dessus (figure III.2) est une droite sur le domaine de concentration choisi, donc la linéarité de Beer – Lambert est vérifiée.

La droite a pour équation :

$$\text{Absorbance (\%)} = 267,7 [\text{UO}_2^{2+}] + 0,1418$$

Avec son coefficient de corrélation R^2 est de : $R^2 = 0,9987$

De l'équation de la droite on obtient une relation qui nous donne une concentration d'Uranyle située dans l'intervalle $[10^{-3}-10^{-6}\text{M}]$ pour n'importe quelle absorbance, la relation est la suivante :

$$[\text{UO}_2^{2+}] = \frac{\text{ABSORBANCE}(\%) - 0,1418}{267,7} \text{ mol/L}$$

III. ADSORPTION DE L'ION URANYLE PAR LA BENTONITE :

III.1. Etude de l'effet de masse :

L'extraction de U (VI) a été étudiée en variant la masse de la bentonite magnétique entre (0.001 et 0.05 g) ; $m=0,001\text{g}$, $m=0,005\text{g}$, $m=0,01\text{g}$, $m=0,02$ et $m=0,05\text{g}$.

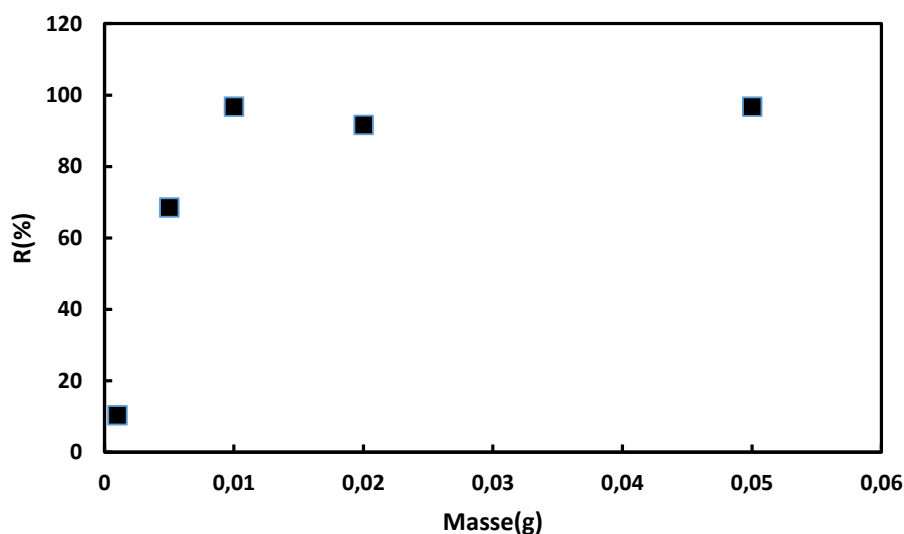


Figure III.3 : Rendement de l'extraction de U(VI) de la bentonite magnétique à des différentes masses.

La figure (III.3) montre le rendement d'extraction de l'ion Uranyle en fonction de la masse de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$. L'extraction de l'U (VI) augmente avec l'augmentation de la quantité de masse de la bentonite magnétique, un rendement maximal d'extraction de 96,76% a été obtenu sur une masse de 0,01g, pour des valeurs supérieures le rendement ne change pas beaucoup.

III.2. Détermination du temps d'équilibre :

Le temps d'équilibre est le temps à partir duquel la quantité d'adsorption reste constante après saturation. Le temps d'équilibre considéré comme l'un des critères les plus importants pour l'extraction et il est déterminé expérimentalement. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 2 jusqu'à 40 minutes pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption d'uranyle de concentration $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ avec une masse de 0.01 g de bentonite magnétique. Les résultats obtenus sont représentés sur la (figure III.4).

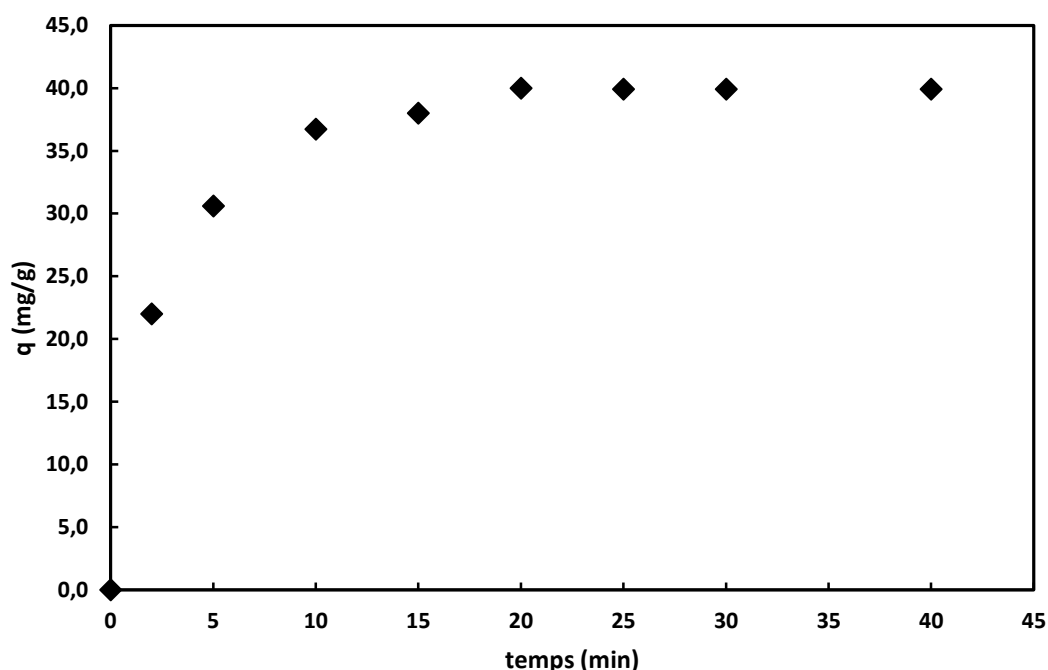


Figure III.4 : Evolution de quantité adsorbée d'Uranyle par la bentonite magnétique en fonction du temps de contact.
 ($[UO_2^{2+}] = 5.10^{-4} \text{ mol/L}$, $m=0,01\text{g}$, $V=5\text{ml}$, $\Phi = 250 \text{ } \mu\text{m}$, $\text{pH}=4,3$).

La cinétique d'adsorption d'Uranyle par la bentonite magnétique présente une allure caractérisée par une forte adsorption des ions d'uranyle et rapide dès les premières minutes de contact, ce qui peut être expliqué par la disponibilité des sites actifs sur la surface de l'adsorbant et que phase aqueuse est plus riche en ion uranyle. Ensuite elles deviennent un peu lente jusqu'à atteindre l'équilibre après l'occupation de la majorité des sites par l'Uranyle.

Le temps nécessaire pour adsorber de quantité estimée de 40 mg/g d'Uranyle est de 20 minutes. Ce court temps de contact est très intéressant dans l'extraction liquide-solide, parce que dans la littérature on trouve des études effectuées par d'autres composites magnétiques avec un temps d'équilibre de 80 min [33].

III.3. Etude de l'effet de temps :

❖ **Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre) :**

Un modèle cinétique de premier ordre est le mieux adapté pour la plus faible concentration de soluté, dans lequel on suppose que le taux d'adsorption au temps t est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée (q_e) et la quantité adsorbée (q_t) à l'équilibre, et que l'adsorption est réversible [34].

Ce modèle est défini par la relation linéaire suivant :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (\text{éq. III-1})$$

La courbe de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps, à concentrations d'uranyle, sont représentées dans la (figure III.5).

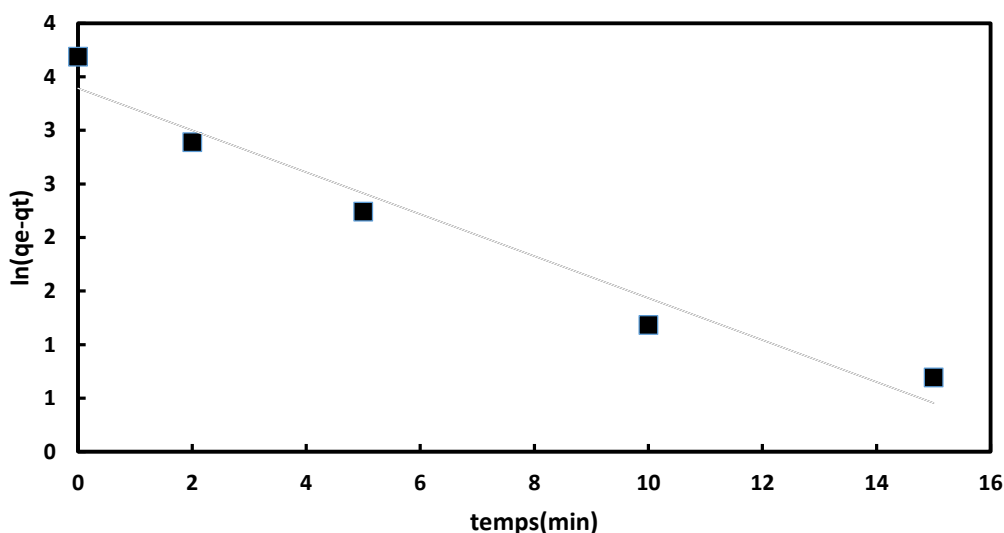


Figure III.5 : Courbe du pseudo premier ordre pour l'adsorption de l'Uranyle par la bentonite magnétique
($[UO_2^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $\Phi = 250 \text{ rpm}$, $\text{pH} = 4,3$)

❖ **Modèle de Blanchard (pseudo second ordre) :**

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [34]. La vitesse de réaction de pseudo-deuxième ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre, ce modèle est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{R^2 K_2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (\text{éq. III-2})$$

La courbe de t/q_t en fonction de t est représentée dans la (Figure III.6).

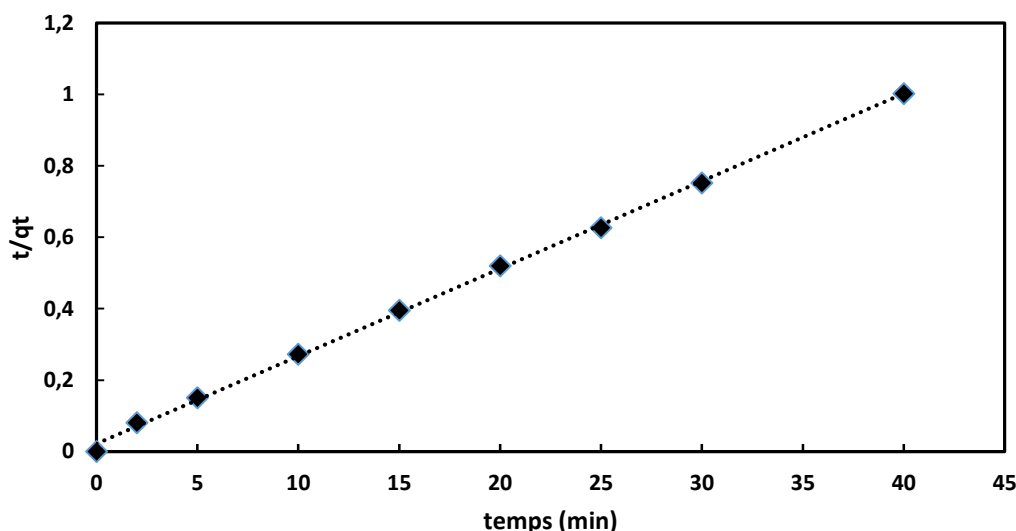


Figure III.6 : Courbe du pseudo second ordre pour l'adsorption de l'ion Uranyle par la bentonite magnétique ($[UO_2^{2+}] = 5.10^{-4} mol/L$, $m=0,01g$, $V=5ml$, $\emptyset = 250\ tpm$, $pH=4,3$)

Les paramètres de l'équation de pseudo premier ordre et pseudo-second ordre sont rapportés dans le (tableau III.2) (La valeur théorique de la capacité de rétention à l'équilibre (q_e), la constante de vitesse, le coefficient de corrélation (R^2)).

Modèle	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
$K (min^{-1})$	0,196	0,0279
R^2	0,9583	0,9991
$q_e(Calc) (mg/g)$	29,773	40,816

Tableau.III.2 : Paramètres cinétiques de sorption d'uranyle par la bentonite magnétique.

Les deux courbes obtenues sont presque des droites. Le coefficient de corrélation du second ordre est supérieur à celle du 1^{er} ordre, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique d'adsorption de l'ion Uranyle par la bentonite magnétique, on remarque aussi que la valeur de la capacité de sorption q_e trouvée dans la modèle pseudo second ordre de vitesse est très proche à celle trouvée expérimentalement.

❖ **Modèle de Morris–Weber :**

L'équation de Weber et Morris [35] permet la détermination de la vitesse de diffusion dans les pores, Ces travaux montrent que la quantité adsorbée (q_t) est une fonction linéaire de la racine

carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (k). En utilisant l'équation suivante :

$$q = k_d \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{éq. III-3})$$

q : quantité sorbée au temps t (mg/g).

t : temps (min).

K_d : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g min^{1/2}).

C_a : ordonnée à l'origine (mg/g).

Si $q = f(t^{1/2})$ est une droite, la pente de cette droite sera égale à K_d

La courbe q_t en fonction de $t^{1/2}$ de la réaction illustrés sur les figures III.7 permettent d'évaluer si l'étape de diffusion intra particulaire est déterminante pour l'ensemble de la réaction de chaque couple étudiés adsorbant/adsorbat

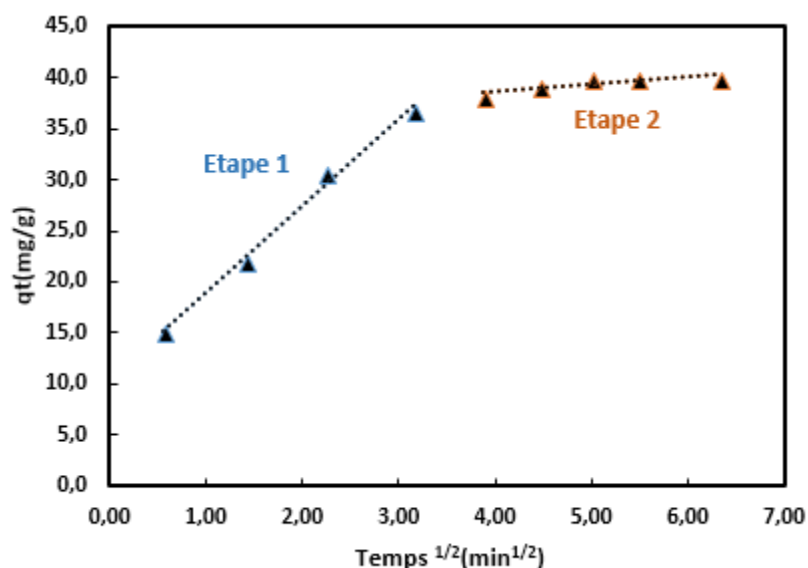


Figure III.7 : Application de modèle de Morris-weber à la sorption des ions d'uranyle par la bentonite magnétique.

	Etape 1	Etape 2
R^2	0,9931	0,7241
K_d (mg/gmin ^{1/2})	8,534	0,765
C_d (mg/g)	10,355	35,491

Tableau III.3 : Paramètres du modèle de Weber et Morris.

Weber et Morris ont rapporté que si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de sorption, en portant la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps, nous devons obtenir une droite. Cette étape est l'étape limitante si la droite passe par l'origine [36].

La (figure.III.7) montre que la courbe de la régression linéaire est de bon coefficient de corrélation mais ne passe pas par l'origine ($C_d \neq 0$) et on remarque qu'il en résulte que la diffusion intra-particulaire se produit en 2 étapes.

La première étape est attribuée à une diffusion des ions d'Uranyle au sein des macro-pores de bentonite magnétique, alors que la 2^{ème} étape représente la diffusion des ions dans les micropores de la bentonite. Ce qui signifie que la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le mécanisme d'élimination et n'est pas l'étape limitante dans le processus de sorption des ions d'Uranyle par la bentonite magnétique.

❖ Modèles de diffusion :

Dans le but de déterminer l'étape déterminante dans le processus d'extraction d'Uranyle par la bentonite magnétique, et en se basant sur les résultats obtenus dans l'étude cinétique, nous dépendons de l'application des trois modèles de diffusion :

- ✓ Transfert de soluté à partir du volume de la phase aqueuse vers la surface externe par l'intermédiaire d'une diffusion à travers le film liquide.
- ✓ Transfert de soluté des macropores du sorbant vers les micropores par l'intermédiaire d'une diffusion à travers les particules.
- ✓ Réaliser des réactions chimiques par interaction des sites actifs de l'intérieure de l'adsorbant avec l'adsorbat.

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

$$-\ln(1 - F) = kt \quad (\text{éq. III-4})$$

K : la constante de vitesse avec : $K = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2}$ (éq. III-5)

Où **Dr** est le coefficient de diffusion dans l'adsorbant et **r₀** le rayon moyen des billes de la résine ($r_0 \approx 0,5$ mm)

t : le temps

F : le nombre unidimensionnel avec : $F = q_t / q_e$ (éq. III-6)

Si la diffusion des ions uranyle dans la bentonite contrôle la vitesse d'adsorption, la relation suivante est appliquée :

$$-\ln(1 - F^2) = k t \quad (\text{éq. III-7})$$

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

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

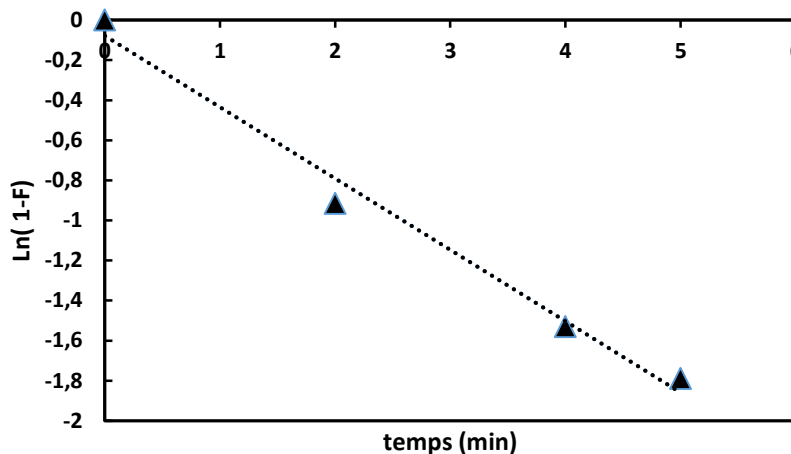


Figure III.8 : Evolution de $\{-\ln(1-F)\}$ en fonction du temps ($[UO_2^{2+}] = 5.10^{-4} \text{ mol/L}$, $m=0,01 \text{ g}$, $V=5 \text{ ml}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$, $\text{pH}=4,3$)

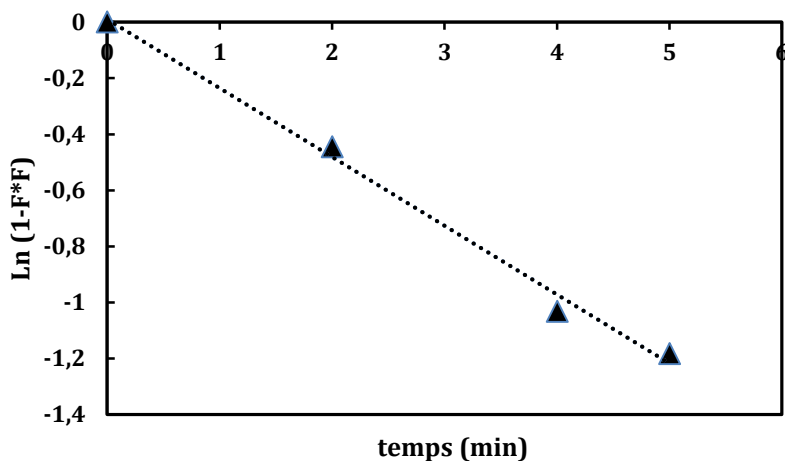


Figure III.9 : Evolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps ($[UO_2^{2+}] = 5.10^{-4} \text{ mol/L}$, $m=0,01 \text{ g}$, $V=5 \text{ ml}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$, $\text{pH}=4,3$)

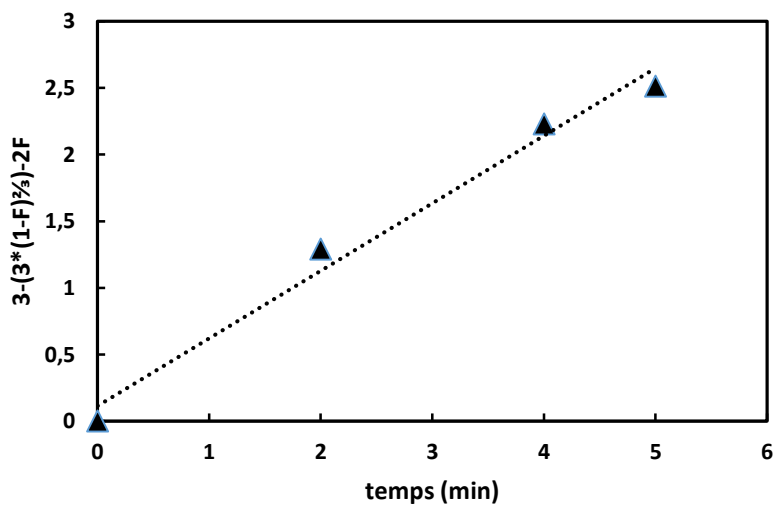


Figure III.10 : Evolution de $\{3 - 3(1-F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps ($[UO_2^{2+}] = 5.10^{-4} \text{ mol/L}$, $m=0,01 \text{ g}$, $V=5 \text{ ml}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$, $\text{pH}=4,3$)

Les droites des figures (III. 8, 9 et 10) nous permettent de déduire les résultats inscrits dans le tableau suivant :

	$-\ln(1-F) = kt$	$-\ln(1-F^2) = kt$	$3-3(1-F)^{2/3}-2F = kt$
R²	0,9857	0,9931	0,9831
K (min⁻¹)	-0,3561	-0,2453	-0,5069

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques de la diffusion pour l'adsorption de l'ion UO_2^{2+} .

D'après les coefficients de corrélation (Tableau III.4), la modélisation selon le processus chimique montre que les résultats s'éloignent du tracé linéaire, on peut dire que le régime chimique est rapide et le coefficient de corrélation obtenu est acceptable, ce qui implique que les trois modèles de diffusion s'appliquent correctement dans notre cas, donc la vitesse d'adsorption est contrôlée par les trois étapes de diffusion.

En comparant les coefficients de corrélation des trois modèles, on voit que la vitesse d'adsorption est contrôlée mieux par la diffusion intraparticule assistée par la diffusion à travers le film liquide.

III.4. Etude de l'effet du pH :

L'étude de l'effet du pH initial sur l'extraction de l'Uranium (VI) a été réalisée en variant le pH entre 1 et 6 et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (III.5) et représentés sur les figures (III.11) :

pH initiale	1	2	3	4	5	6
Rendements%	21,41	35,84	59,96	69,02	60,45	54,17

Tableau. III.5 : Variation du pH de la phase aqueuse avant et après extraction.

La (figure.III.11) montre que le rendement de l'extraction de l'ion UO_2^{2+} par la bentonite magnétique augmente dans l'intervalle de pH initial [1 - 4], jusqu'à ce qu'il arrive à son maximum à pH=4 avec un rendement égal à 69,00%, puis il diminue dans l'intervalle de pH; [4 - 6] le rendement passe de 69,00% à 54,17%

On conclut depuis les résultats obtenu que le milieu acide fort défavorise l'adsorption de l'ion Uranyle.

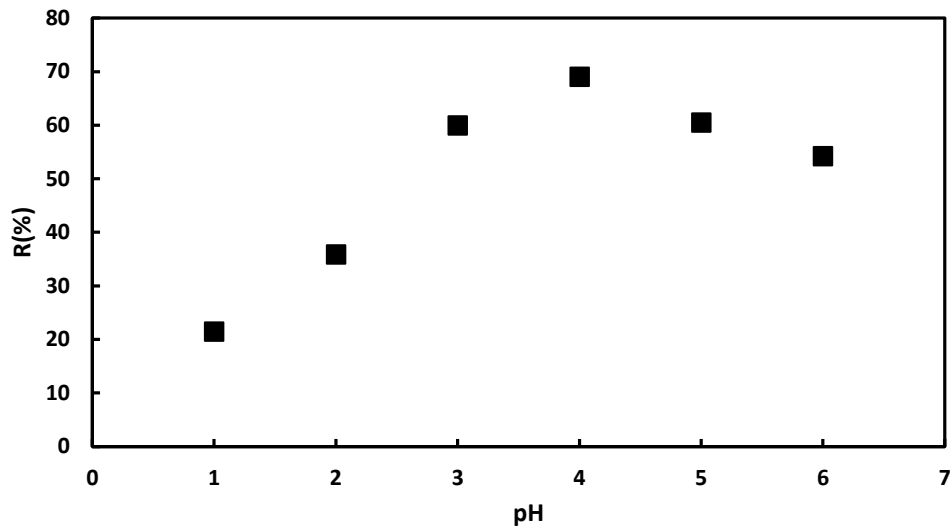


Figure III.11 : Evolution du rendement d'extraction en fonction de la variation du pH. ($[UO_2^{2+}] = 5.10^{-4} mol/L$, $m=0,01g$, $V=5ml$, $\Phi = 250\ tpm$, $pH=4,3$)

❖ Détermination de la charge nulle :

La valeur de PZC a été déterminée par la figure suivante :

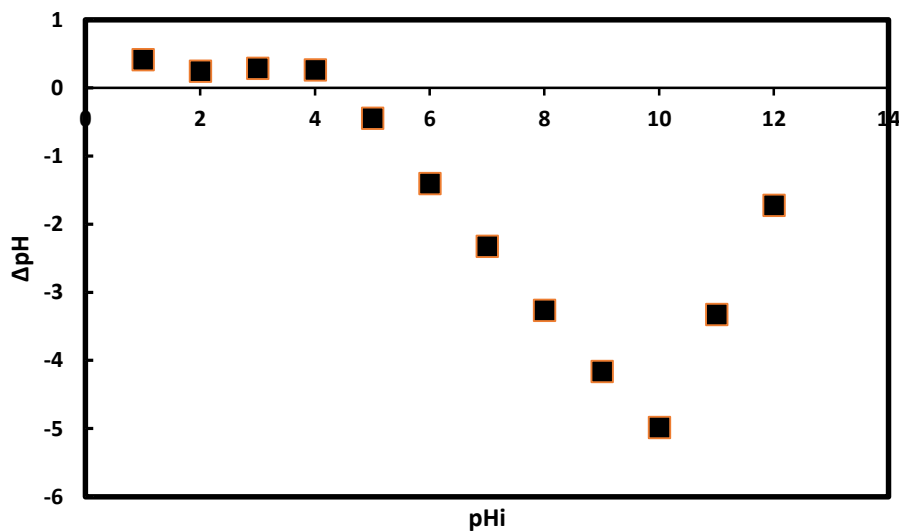


Figure III.12 : Détermination du point de charge nulle de la Fe_3O_4-Bt

La valeur PZC révèle que l'adsorption des cations est favorisée à $pH > pH_{PZC}$, tandis que l'adsorption des anions est favorisée à $pH < pH_{PZC}$.

Un effet d'attraction électrostatique s'installe entre les sites du Fe_3O_4-Bt et les ions métallique UO_2^{2+} , ce qui entraîne une augmentation de l'adsorption du métal, de plus à $pH = 4,5$ la surface

de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ est chargé négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$) ce qui favorise la rétention des ions métallique.

❖ Courbe de Prédominance :

La courbe de prédominances de l'ion Uranyle en fonction de pH est représentée dans la figure suivante :

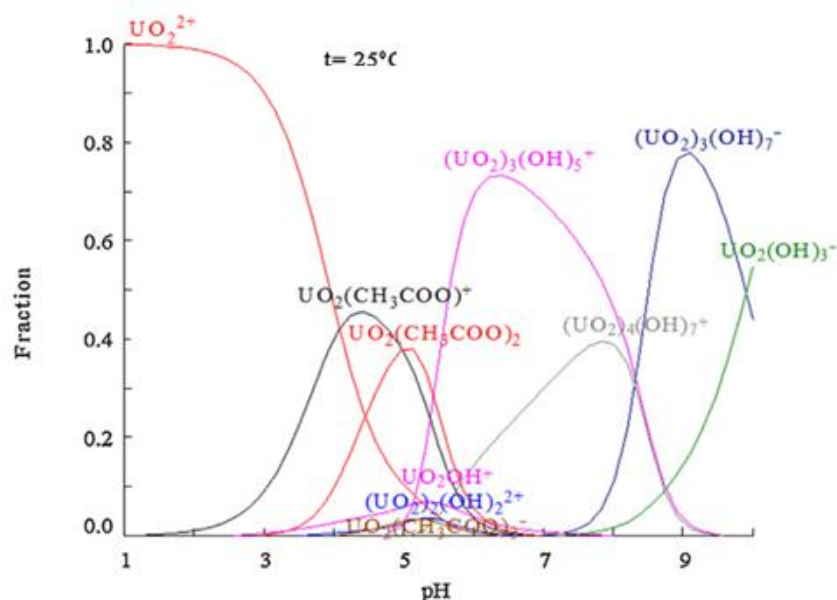


Figure III.13 : Prédominance des espèces de l'ion uranyle en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu.

- A un pH faible ($\text{pH} \leq 1.5$), le milieu aqueux est très riche en ion H_3O^+ et les groupements fonctionnels actifs (OH) sont bloqués par protonation et ne peuvent échanger leur proton (O-H) contre le cation UO_2^{2+} de la phase aqueuse. On assiste à une compétition entre les ions à se fixer sur surface cationique de la bentonite, et vu que la concentration des ions H^+ est plus élevée, c'est ces derniers qui vont être mieux retenues. Le diagramme de prédominance (figure.III.13) indique pour cette zone de pH, la présence seule de l'espèce UO_2^{2+} libre. Cette espèce peut être sorbée par échange cationique, mais vu la protonation des sites actifs, ceci est défavorisée, ou par adsorption mais vu que l'adsorption des ions H_3O^+ est plus facile ceci rendra l'approche des ions UO_2^{2+} impossibles à cause de la répulsion électrostatique.
- Au pH moins acide ($\text{pH} \geq 1.5$), le rendement de sorption augmente car le phénomène est inversé et c'est les ions uranyle qui sont plus abondants d'où le meilleur rendement. Les sites actifs sont moins bloqués par les protons est l'adsorption des ions UO_2^{2+} est plus probables que les ions H_3O^+ .

- A un pH dans l'intervalle [2,5 – 5,0], on a l'apparition des nouvelles espèces chargées $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)(\text{OH})^+$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ avec des abondances maximales 0,4 ; 0,05 et 0,025 respectivement en fraction. L'apparition de ces deux espèces n'a qu'une faible influence négative sur l'extraction. La cause peut être attribuée à la nature de la charge des espèces qui reste positive, donc la possibilité d'un échange cationique et/ou d'une adsorption n'est pas à écarter.
- A un pH ≥ 5 , on a l'apparition du différents complexe $[(\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O})]$ avec une abondance qui atteint fraction de 0,75 a pH = 5,5. Des espèces neutre et chargé négativement ce qui rendra l'extraction une simple adsorption ou l'apparition de répulsion électrostatique. Cette limitation fait diminuer le rendement d'extraction.

III.5. Etude de l'effet de la concentration :

La figure (III.14) montre que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de moles des ions Uranyle ce qui pousse l'équilibre d'extraction vers la formation de plus de complexes d'Uranyle dans la phase solide (principe de Le Chatelier), on remarque que la capacités de sorption maximale pour l'ion métallique est atteinte à une concentration de 10^{-3} M, ce qui correspond à $39,90 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

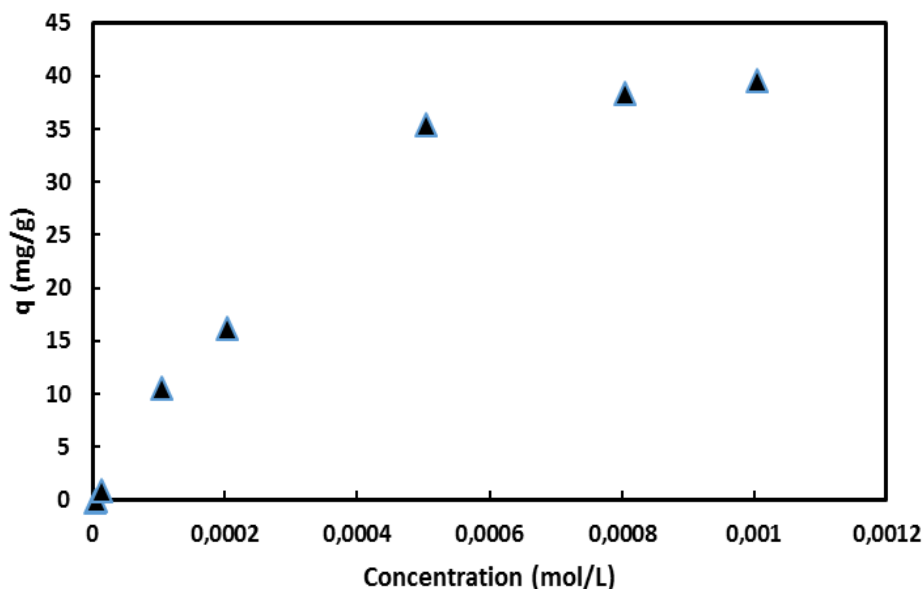


Figure III.14 : Effet des concentrations de l'uranyle sur la capacité de sorption ($m=0,01\text{g}$, $V=5\text{mL}$, $\varnothing = 250 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{pH}=4,3$)

III.5.1. Isothermes d'adsorption :

Dans ce travail on va étudier trois modèle d'adsorption pour conclure bien les données de l'effet de la concentration les modèle sont : l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich et l'isotherme de Temkin.

❖ Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir suggère que tous les sites d'adsorption sont identiques avec la même énergie et qu'il n'y a pas d'interactions entre les substances adsorbées, Il indique également qu'il y a une monocouche de métal adsorbé sur une surface homogène d'adsorbant [37]. L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m.K_L} \quad (\text{éq. III-9})$$

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

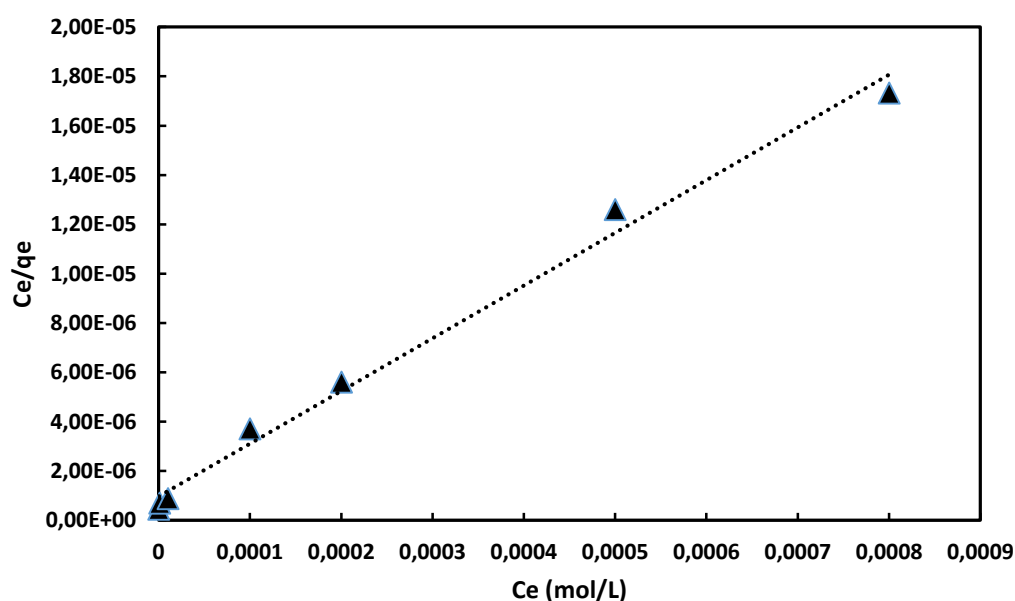


Figure III.15 : Variation de C_e/q_e en fonction de C_e .

❖ Isotherme de Freundlich :

Le modèle de Freundlich s'applique dans le cas de l'adsorption en multicouche sur une surface hétérogène, cette modèle suppose que les sites actifs de grande affinité sont les premiers à être occupés. Le modèle de Freundlich indique que tous les sites n'ont pas la même énergie et considère qu'il y a des interactions entre les molécules adsorbées [37].

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

$$\ln(q_e) = \ln K_F + n \ln C_e \quad (\text{éq. III-10})$$

Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure (III.16).

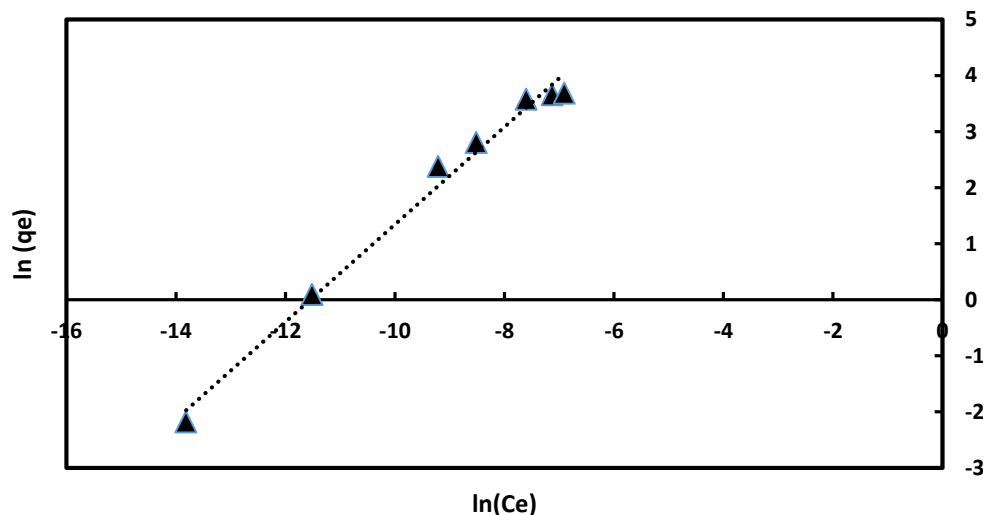


Figure III.16 : Variation de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$.

❖ Isotherme de Temkin :

Le modèle du Temkin suppose que la chaleur d'adsorption devrait diminuer avec le degré de recouvrement, en prenant compte la présence des interactions entre les adsorbats, ce qui fait diminuer les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce modèle suggère qu'il existe une distribution uniforme des énergies d'adsorption [37]. L'expression linéaire de l'équation de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = a + b \ln C_e \quad (\text{éq. III-11})$$

Avec a et b sont des constantes reliées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure (III.17).

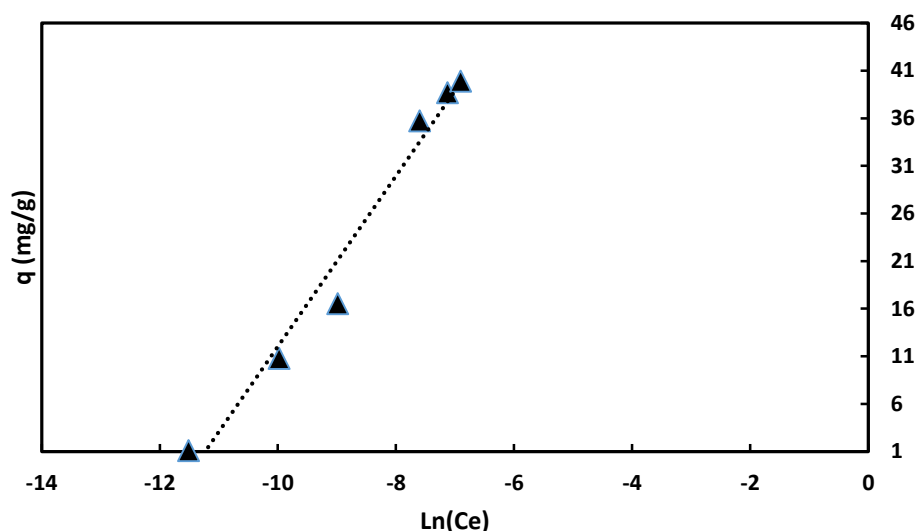


Figure III.17 : Variation de q_e en fonction de $\ln(C_e)$.

Les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich et Temkin sont regroupés dans le tableau (III.6).

Isotherme de Langmuir	Isotherme de Freundlich	Isotherme de Temkin
$R^2=0,9909$	$R^2=0,9876$	$R^2=0,9739$
$q_m=46,73$	$n=0,8688$	$a=101,58$
$K_L=21399,53$	$K_F=22742,7$	$b=8,9563$

Tableau.III.6 : Paramètres calculés de Langmuir et Freundlich et Temkin.

D'après les figures et le tableau on peut dire que les résultats des coefficients de corrélation, pour les trois modèles étudiés semblent satisfaisants, mais le modèle de Langmuir paraît le plus convenable pour la description des isothermes de cette sorption.

La quantité adsorbée maximale obtenue par le modèle de Langmuir est de 46,73 mg/g.

III.5.2. Détermination de la qualité de l'adsorption :

Pour déterminer la qualité de l'adsorption, autrement dit, l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant en calculant le rapport R_L on utilise l'équation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (\text{éq. III-12})$$

R_L est une grandeur sans unité indiquant que l'adsorption est d'autant plus favorable si R_L tend vers zéro et plus défavorable si R_L tend vers 1 [38].

K_L : constante de Langmuir à l'équilibre,

C_0 : concentration initiale de la solution.

Du tableau (III.7), nous remarquons que la valeur du rapport R_L décroît avec l'augmentation de la concentration de l'Uranyle et tend vers zéro. Ce résultat nous permet de conclure que la bentonite magnétique utilisée présente une bonne capacité d'adsorption aux conditions opératoires optimales et adsorption est favorable pour l'Uranyle.

$[UO_2^{2+}](M)$	0	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	2×10^{-4}	5×10^{-4}	8×10^{-4}	10^{-3}
R_L	1	0.979	0.824	0.318	0.189	0.085	0.055	0.044

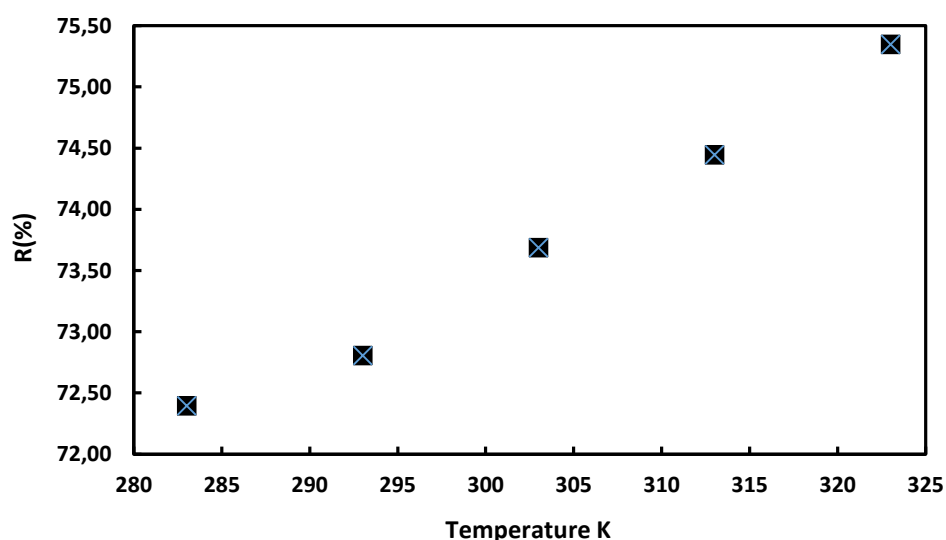
Tableau III.7 : Valeur de R_L en fonction de la concentration.

III.6. Etude de l'effet de Température :

L'effet de la température sur l'extraction de l'uranyle a été réalisé à cinq températures choisies: 10, 20, 30, 40 et 50 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (III.8) et dans la figure (III.18).

T(K)	283	293	303	313	323
Rendement (%)	72,39	72,8	73,69	74,44	75,35

Tableau III.8 : Evolution du rendement d'extraction de l'uranyle en fonction de la température



*Figure III.18 : Evolution du rendement d'extraction de l'uranyle en fonction de la température
 ($[UO_2^{2+}] = 5.10^{-4} mol/L$, $m=0,01g$, $V=5ml$, $\emptyset = 250\ tpm$, $pH=4,3$)*

La courbe de la figure III.18, montre qu'une augmentation de la température dans l'intervalle de température [10 – 50 °C] est suivie d'une petite augmentation dans le rendement d'extraction. Le rendement passe de 72,39% à T=10°C à un rendement de 75,35% à T=50°C. Ces résultats indiquent que l'adsorption de l'ion Uranyle atteint son maximum à la température de 50°C. Cette augmentation peut être expliquée par le gonflement de la bentonite magnétique sous l'action de la chaleur où on peut avoir une augmentation de la surface et élargissement des pores de la bentonite magnétique, ce qui nous donne une adsorption idéal. On peut aussi expliquer cette augmentation par la vitesse de diffusion de l'Uranyle vers les sites actifs de la bentonite sous l'effet de l'augmentation de température.

De là on conclut que l'augmentation de la température favorise l'extraction de l'Uranyle.

III.7. Etude thermodynamique :

L'application des relations thermodynamique, permet de calculer les grandeurs telles que l'enthalpie (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'enthalpie libre (variation dans la fonction de Gibbs) (ΔG). Pour un équilibre chimique, l'équation de l'enthalpie libre à une température T est donnée par les deux expressions suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{éq. III-13})$$

$$\Delta G = -RT \ln (K_d) \quad (\text{éq. III-14})$$

De ces deux équations on tire l'expression suivante :

$$\ln (K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{éq. III-15})$$

Où **R**: constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),

K_d est le coefficient de distribution de l'ion UO_2^{2+} entre les deux phases, aqueuse et solide.

Le **K_d** est défini par la relation suivante :

$$K_d = \frac{\overline{U(VI)}}{U(VI)_{aq}} \quad (\text{éq. III-16})$$

Les résultats sont obtenus, de l'étude de l'influence de la température sur le processus de sorption, sont présentés dans la figure III.19 sous forme de $\ln (K_d)$ en fonction de $(1/T)$.

Les résultats obtenus sont présentés dans le (tableau III.9) et la (figure III.19)

T (°C)	10	20	30	40	50
1/T (K⁻¹)	0,0035	0,0034	0,0033	0,0032	0,0031
Ln K_d	1,3111	1,3385	1,4009	1,4562	1,5286

Tableau. III.9 : Evolution de Ln K_d en fonction de (1/T)

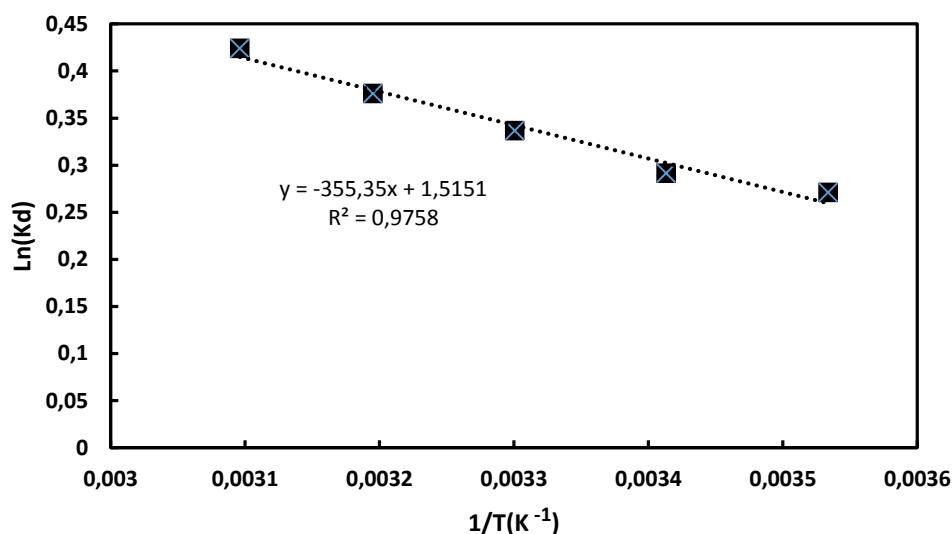


Figure.III.19 : Evolution de $\text{Ln } K_d$ en fonction de la température, ($[\text{UO}_2^{2+}] = 5.10^{-4} \text{ mol/l}$, $m = 0,01 \text{ g}$, $V = 5 \text{ ml}$, $\emptyset = 250 \text{ tpm}$, $\text{pH} = 4,3$)

La courbe ci-dessus est une droite son coefficient de corrélation est de $R = 0,9758$

$$\text{Ln } K_d = 1,5151 - \frac{355,35}{T} \quad (\text{éq. III-17})$$

Par conséquent la relation entre les deux équations (III-15) et (III-17) donne :

$$1,5151 = \Delta S/R \quad \Rightarrow \quad \Delta S = 1,5151 \times 8,314 = 12,59 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Et

$$-355,35 = -\Delta H/R \quad \Rightarrow \quad \Delta H = 355,35 \times 8,314 = 2,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Les valeurs calculées de ΔH , ΔS et ΔG sont résumées dans le (tableau III.10) :

T (k)	ΔG (Kj.mol ⁻¹)	ΔH (Kj.mol ⁻¹)	ΔS (j.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	R ²
283	-0,61297			
293	-0,73887			
303	-0,86477	2,95	12,59	0,9758
313	-0,99067			
323	-1,11657			

Tableau.III.10 : Evolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la température.

D'après le tableau on peut tirer les conclusions suivantes :

- $\Delta H > 0$: l'adsorption de l'Uranyle sur la bentonite magnétique est endothermique
- $\Delta S > 0$: La valeur positive de ΔS indique l'augmentation du désordre entre la phase solide et la solution aqueuse pendant l'extraction.
- Si on suppose que le ΔH et le ΔS soient constants dans l'intervalle de température [383–323 K], on note que les valeurs de ΔG de la sorption de l'ion Uranyle par la bentonite magnétique sont négatives (tableau III.10), ce qui indique que le processus d'extraction est spontané [35].

*C*onclusion générale

Le travail présenté dans cette mémoire a eu pour but à contribuer à l'étude expérimentale du potentiel d'adsorption de l'ion Uranyle par le nanocomposite magnétique Fe_3O_4 -Bentonite. Où nous sommes arrivés à la conclusion des points suivants.

- D'après l'étude cinétique de l'extraction de l'ion Uranyle par la bentonite magnétique on peut conclure qu'un temps d'agitation égale à 20 minutes est suffisant pour atteindre l'équilibre cinétique.
- le modèle du pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption de l'ion uranyle par cette bentonite. Comme nous le notons que les capacités de sorption des ions UO_2^{2+} déduites de ce modèle sont très proches à celles trouvées expérimentalement.
- L'étude diffusionnelle montre que c'est le modèle de la diffusion des espèces d'Uranyle à travers les micropores de la bentonite magnétique qui contrôle bien la vitesse d'adsorption.
- La capacité de sorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en uranyle. D'autre part, l'étude des modèles des isothermes d'adsorption montre que l'adsorption de l'ion d'Uranyle dans les conditions opératoires utilisées lors de ce travail suit le modèle de Langmuir. La capacité maximale de sorption est égale à 39,90 mg/g
- Pour une meilleure extraction, les valeurs de $\text{pH}_{\text{initial}}$ de la phase aqueuse doivent être comprises entre 3,5 et 5,5. Le rendement d'extraction de l'ion UO_2^{2+} de la bentonite magnétique atteint sa valeur maximale de 70% à $\text{pH}=4$.
- L'augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [10 – 50 °C] fait augmenter le rendement d'extraction. La valeur positive de ΔS indique l'augmentation du désordre entre la phase solide (adsorbant) et la solution aqueuse pendant l'extraction et l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse. La valeur positive de ΔH montre le caractère endothermique de l'extraction. Les valeurs négatives de ΔG indiquent que le processus d'extraction est spontané.

Parce que les effets de la contamination de l'eau par les métaux sont importants, ces expériences réalisées ouvrent la porte à de grands domaines importants qui nécessitent beaucoup de temps et de recherche. De plus, la valorisation de l'argile comme matériau naturel pour réduire la pollution qui nuit à l'environnement est essentielle et prometteuse.

CONCLUSION GÉNÉRALE

On peut même réaliser des essais d'adsorption sur des rejets réels en étudiant d'autres paramètres indicateurs de pollution à savoir : la DCO, la DBO et la turbidité...

References Bibliographies

- [1]. G. Dönmez., Z. Aksu., 1999. The effect of copper (II) ions on the growth and bioaccumulation properties of some yeasts. *Process Biochemistry.*, vol. 35, pp. 135–142.
- [2]. R.S. Blackburn, Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment, *Environmental Science & Technology* 38 (2004) 4905–4909.
- [3]. Hernot François, (2016), « L'argile, son utilisation à l'officine » thèse de doctorat en pharmacie, université Angers.
- [4]. Nevilajozja, « Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne ». *Minéralogie*. Université d'Orléans, 2003.
- [5]. KONAN K. LEON, Maître de conférences, à l'Université FHB d'Abidjan « Matériaux et Procédés d'élaboration » Support de cours de Master 2 Chimie.
- [6]. Zakariae Boussaboun;(2016), « Synthèse et caractérisation de nanocomposites » d'argile et de graphène formés à partir de précurseurs organiques »; mémoire présenté à l'école de technologie supérieure comme exigence partielle à l'obtention de la maîtrise avec mémoire en génie de la construction, Montréal.
- [7]. Gouttal Khadidja, (2019) « Conception de nouveaux coagulants à base d'argiles modifiées par des polymères de Fe-Al-Mn. Utilisation dans le traitement organique des eaux usées »; thèse de doctorat, université Djillali Liabes sidi bel abbes.
- [8]. Caillere S., Henin S., Rautureau M. « *Minéralogie des argiles*» Edition Masson ; tome 1 et 2, P .184 ; 1982a.
- [9]. Ahmed Ait Aghzzaf « Argiles en tant que réservoir d'inhibiteurs de corrosion.
- [10]. Bentahar Yassine, (2016), « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse »;thèse de doctorat Faculté des Sciences de Tétouan.
- [11]. Bouegois Laurie « Les minéraux argileux» ST3-Polytech' Paris UPMC; 55p; 2015.
- [12]. GRIME «Applied Clay Mineralogy» McGraw-Hill, New York; 422 p: 1962.
- [13]. Anzan Koffi Abinan Arsene, « caractérisation physico-chimique ».
- [14]. D.Caroline;(2009) : Spectroscopie Raman et Microfluidique: Application à la diffusion Raman exaltée de surface ; thèse de doctorat, Université de Bordeaux I.
- [15]. Sophie Meillon, (1996). « Etude des nouvelles propriétés de la magnetite et de l'hématite après transformation par irradiation et par mécanosynthèse », CEA/SACLAY 91191 GI F -SUR-Y VETTE CEDEX France.
- [16]. L.C. A. Oliveira, R.V.R.A Rios, J.D. Fabris, V. Garg, K. Sapag, R.M. Lago,(2002) Activated carbon iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water; *Carbon* 40, 2177– 2183,.
- [17]. Dehbi, m. (2018). *propriétés adsorbants des argiles pontées organophiles synthèse et caractérisation* (doctoral dissertation).
- [18]. Kayoed O.A., Unuabonah E.I., Olu-Owolabi B.I. (2008), Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay. *Chemical Eng. Journal* 136, 99–107.

- [19]. Z.M. Saiyed, S.D. Telang, C.N. Ramchand; (2003) Review: Application of magnetic techniques in the field of drug discovery and biomedicine; Bio Magnetic Research and Technology.
- [20]. Y.S. Ho; G. McKay. (1998), « Kinetic model for lead (II) sorption onto peat Adsorp ». Sci. Technol., 16, 1-39.
- [21]. Y.S. Ho. (2006), « —Second order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and nonlinear methods». Water. Res.40, 119-125.
- [22]. H. Moulessehou. (2015), «fonctionnalisation de la bentonite ... traitement et application des colorants et colorants pour mordants », Thèse de magister, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [23]. Lacourly.G, Les pollutions radioactives, Que faut-il en penser ? Université Oxford.
- [24]. Z. Li, F. Chen, L. Yuan, Y. Liu, Y. Zhao, Z. Chai, W. Shi, (2012). Uranium (VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions, Chem. Eng. J. 210 539-546.
- [25]. N. Yamaguchi, A. Kawasaki, I. Iiyama,(2009), Distribution of uranium in soil components of agricultural fields after long-term application of phosphate fertilizers, Sci. Total Environ. 407 1383-1390.
- [26]. L.L. Quill, Chem. Rev. 23 (1938) 87-155.
- [27]. D.R. Lide, Ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics: 86th Edition, Taylor & Francis, 86th edn, 2005.
- [28]. Bonin, B. et P.-L. Blanc. 2001, « L'uranium dans le milieu naturel, des origines jusqu'à la mine », dans *L'uranium de l'environnement à l'homme*, édité par H. Metivier, chap. 1, EDP Sciences – IPSN Collection, Les Ulis (France), p. 7–41.
- [29]. Thun, M. J., Baker, D. B., Steenland, K., Smith, A. B., Halperin, W., & Berl, T. (1985). Renal toxicity in uranium mill workers. *Scandinavian journal of work, environment & health*, 83-90.
- [30]. M.H.Hengé-Napoli., L'azou B., Bérard P., Cambar J. (2001) "Toxicité de l'uranium" In: *L'uranium, de l'environnement à l'Homme*, Chapter 8, Metivier H., IPSN, Eds. EDP Science. pp 239-260.
- [31]. Schröder H, Heimers A, Frentzel-Beyme R, Schott A, Hoffman W,(2003) « Chromosome Aberration Analysis in Peripheral Lymphocytes of Gulf War and Balkans War Veterans [archive] », *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 103,219-211 p. .
- [32]. Jacek Namiesnik, PiotrSzefer, (2010). *Analytical Measurements in Aquatic Environments*.Edition Taylor &Francis Group, New York p 263.
- [33]. X. He, R. Che, Y. Wang, Y. Li, L. Wan, X. Xiang,(2015), Core–nanoshell magnetic composite material for adsorption of Pb(II) in wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1720–1724.
- [34]. N.Gherbi, (2008), étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels,thèse de doctorat. Constantine.
- [35]. Weber J. Jr. Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Wiley interscience, N Y, Chap. 5, 199-259, 1972.
- [36]. djelloul chawki (2014), experimentation, modelisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, thèse de doctorat, université mohamed khider de biskra.
- [37]. BELYOUCI Ousama,(2017), Le charbon actif magnétique et la bentonite magnétique dans la rétention du Praseodymium et du cadmium. Optimisation des procédés,thèse de doctorat , universite abou-bekr belkaid – tlemcen.
- [38]. F. AL Mardini.,(2008) «Étude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles», Thèse de l'université de Poitiers France.
- [39]. L. Xiaoli et al: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for the removal of Cadmium (II) from aqueous solution by PS-EDTA resin; *Desalination*; DES-D 10-00845..
- [40]. W. Jiang, M. Pelaez, D. Dionysiou, M.H. Entezari, D. Tsoutsou, K. O'Shea; Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles, *Chemical Engineering Journal* 222, 527–533, 20

Résumé :

Dans ce travail une extraction liquide-solide de l'ion uranyle a été réalisée par la bentonite Magnétique

L'étude de l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur le rendement de l'extraction a permis de conclure sur la performance de l'argile (bentonite magnétique) vis-à-vis du métal U(VI) en milieu aqueux et de déterminer les conditions optimales de cette technique d'extraction.

Mots clés : *Extraction liquide-solide, adsorption, bentonite magnétique, uranyle*

Abstract:

In this work a liquid-solid extraction of the uranyl ion was carried out by the Magnetic bentonite

The study of the influence of the various physico-chemical parameters on the extraction efficiency has made it possible to conclude on the performance of the clay (magnetic bentonite) toward the metal U (VI) to determine the optimum conditions for this extraction technique.

Keywords: *Liquid-solid extraction, adsorption, magnetic bentonite, uranyl*

ملخص :

في هذا العمل، تم إجراء استخراج سائل صلب لأيون اليورانيل بواسطة البنتونيت المغناطيسي. وقد مكنت دراسة تأثير مختلف العوامل الفيزيائية - الكيميائية على كفاءة الاستخراج من استخلاص أداء الطين (البنتونيت المغناطيسي) لتحديد الظروف المثلى لتقنية الاستخراج هذه.

الكلمات المفتاحية: *استخراج سائل صلب، امتصاص، بنتونيت مغناطيسي، أورانييل*