



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique & Environnement

Par :

**Melle
CHERIGUENE SIHAM**

Sur le thème

Synthèse, Caractérisation et Application de la Benzidine Fonctionnalisée par un Groupement Phosphonique dans la Sorption de l'Ion Uranylé

Soutenu publiquement le 08 octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr DIDI Mohamed Amine	Professeur à l'université de Tlemcen	Président
Mr BELKHOUCHE Nasr-Eddine	Professeur à l'université de Tlemcen	Examineur
Mr OUKEBDANE Khalil	Professeur à l'université de Tlemcen	Examineur
Mr ABDERRAHIM Omar	Professeur à l'université de Tlemcen	Rapporteur

Année Universitaire : 2020 ~ 2021



DEDICACE

*Je remercie en premier lieu Allah le tout
puissant de m'avoir donné, la force et le
courage d'achever ce travail*

Avec ma profonde gratitude et grand amour, je dédie ce modeste travail :

*A mes très chers parents " Miloud et Nadjat " que j'aime énormément,
pour leur soutien, leur effort et leur sacrifice pour ma réussite et mon
bonheur. Que dieu les garde et les protège :*

A mes chères sœurs Wahiba, Ammara, Ahlam, Nourhan, Chaimae :

A mes grands-parents :

A mes oncles et à mes tantes :

A mes cousines et cousins;

A tous mes amis (es) :

A Tous ceux qui me sont chers

CHERIGUENE Siham





REMERCIEMENTS



Ce travail a été réalisé dans un premier temps au Laboratoire des Technologies de Séparation et Purification « LTSP » de l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen sous la direction de Monsieur ABDERRAHIM Omar (Professeur à l'Université de Tlemcen). Je lui adresse un grand merci pour la qualité de son encadrement, ces compétences et ces conseils et pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail de mémoire dans les meilleures conditions. Merci également pour le temps qu'il m'a consacré ainsi que pour avoir su recadrer mon travail lorsque cela s'avérait nécessaire et pour toute les idées ingénieuses qui resteront des exemples à suivre pour moi.

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

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

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

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

Evidemment, je remercie ma famille, mes parents Miloud et Nadjjet, pour leurs soutiens et pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ce travail représente peu comparé aux lourds sacrifices que vous avez consentis pour moi. Je remercie mes chères sœurs. Je remercie mon fiancé et sa famille. Je tiens également à remercier vivement mes collègues de la chimie analytique pour leur compréhension, leur gentillesse et leur esprit d'équipe. Je ne saurais oublier de remercier mes amies : Chaimae, Fatiha, Ibtissame, Soraya et rachida.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire pour la bonne ambiance partagée durant cette période.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, mes sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui de près ou loin, ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réalisation de ce mémoire.



LISTE DES ABRÉVIATIONS

- ε : Le coefficient d'extinction molaire.
 λ : La longueur d'onde d'absorption.
 θ : Taux de recouvrement
A : Absorbance de lumière.
ABPDTMTP : Acide BiPhényle 4, 4'-DiAmino TétraMéthylène TétraPhosphonique.
ADN : Acide désoxyribonucléique.
 $[B]_L$: Concentration du soluté B dans la phase liquide.
 $[B]_S$: la concentration du soluté B dans la phase solide.
 C_0 : Concentration initiale en soluté dans la phase aqueuse, (mg/L ou mmol/L).
 C_e : Concentration à l'équilibre en adsorbat dans la phase aqueuse, (mg/L ou mmol/L).
D : Le coefficient de partage (ou de distribution).
EPS : Extraction en phase solide.
ELS : Extraction Liquide-Solide.
ELL : Extraction Liquide-Liquide.
 I_0 : Intensité initiale en lumière.
I : Intensité de lumière transmise.
IR : Infrarouge.
K: Constante de vitesse.
 K_{ads} : Constante de la vitesse d'adsorption.
 $K_{dés}$: Constante de la vitesse de désorption.
 K_d : Constante de la vitesse de l'adsorption/désorption.
 K_1 : Constante de la vitesse d'adsorption pour une cinétique du premier ordre (min^{-1}).
 K_2 : Constante de la vitesse d'adsorption pour le second ordre (g/mg.min).
 K_3 : Constante de la vitesse d'adsorption pour le modèle de diffusion.
L : Le trajet optique (épaisseur de la cuve) exprimé en cm.
m : La masse du solide sorbant (mg).
 q_e : La quantité de métal fixée à l'équilibre (mg/g d'absorbant sec).
 q_m : Capacité d'adsorption théorique maximale exprimée en mg/g.
 q_t : La quantité d'ion métallique fixée à tout instant t (mg/g d'absorbant sec).
R : Coefficient de corrélation.
T : Température en Kelvin (K).
T : Temps.
UV : Le domaine ultraviolet de la lumière.
V : Volume de la solution aqueuse (L)

Sommaire

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

Chapitre I. Partie Théorique

TECHNIQUES D'EXTRACTION

I. Introduction	3
II. Les différentes techniques d'extraction	3
II.1. Les différentes techniques anciennes	3
II.2. Les différentes techniques récentes	4
III. Extraction liquide – solide	5
III.1. Historique	5
III.2. Définition	5
III.3. Principe	6
III.4. Paramètres de l'extraction liquide – solide	6
III.5. Facteur influençant l'extraction liquide – solide	6
III.6. Choix de la phase solide	7
III.7. Processus d'extraction	7
III.8. Avantages de l'extraction liquide – solide	8
III.9. Les domaines d'applications de l'extraction liquide – solide	9
III.10. Mécanismes de l'extraction liquide – solide	9
IV. Adsorption	10
IV.1. Définition	10
IV.1.1. L'adsorption physique (physisorption)	11
IV.1.2. L'adsorption chimique (chimisorption)	11
IV.2. Etapes d'adsorption	12
IV.3. Description du mécanisme d'adsorption	12
IV.4. Facteurs influençant l'adsorption	13
IV.5. Processus global de sorption	14
IV.6. Modèle cinétique de l'adsorption	14
IV.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre	14
IV.6.2. Modèle du pseudo-second ordre	15
IV.7. Modèles de diffusion	16
IV.7.1. Diffusion à travers le film liquide (externe)	16
IV.7.2. Diffusion intra-particulaire	16
IV.7.3. Diffusion par réaction chimique	17

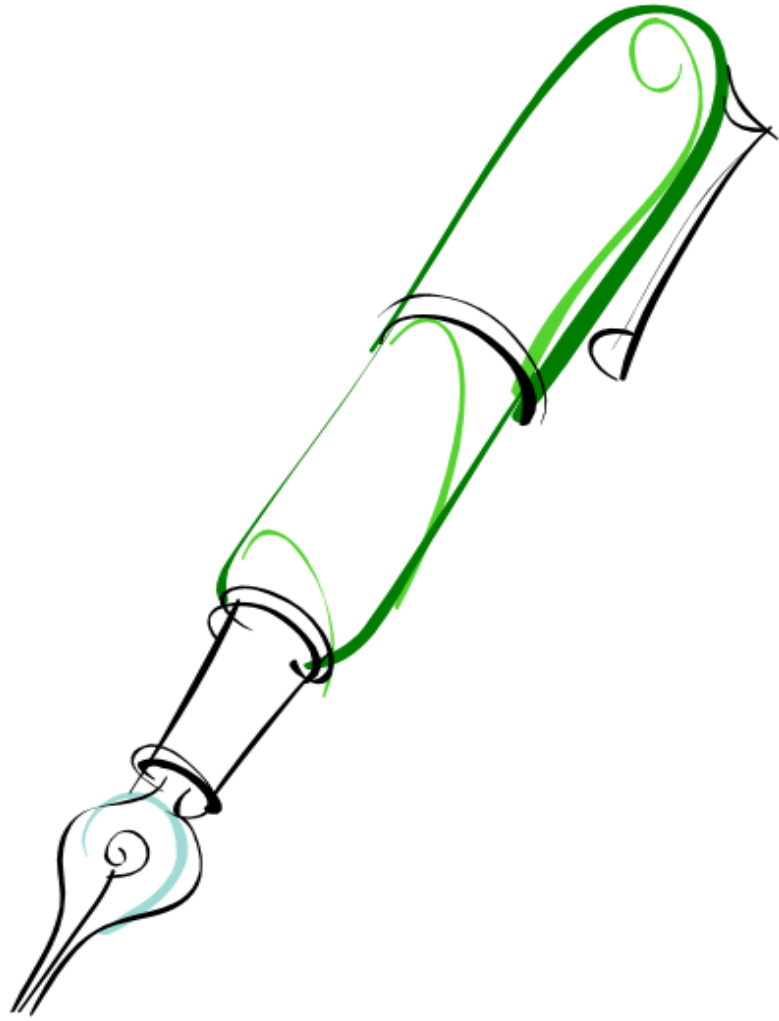
GÉNÉRALITÉS SUR L'URANIUM

I. Métal uranium	18
I.1. Introduction	18
I.2. Historique	18
I.3. Caractéristiques de l'uranium	19
I.4. Origine	20
I.5. Utilisation	20
I.6. Propriétés physico-chimiques de l'uranium	20
I.7. Impact environnemental d'une mine d'uranium	22
II. Ion Uranyle	22
II.1. Introduction	22
II.2. Définition	22
II.3. Données structurales des espèces uranyles aqueuses	22
II.4. Toxicité	23
III. Acétate d'uranyle	24

TECHNIQUES D'ANALYSES

I. Introduction	25
II. Spectrophotométrie UV/Visible	25
II.1. Définition	25

II.2.Principe	26
II.3.Loi de Beer-Lambert	26
II.4. Condition de non validité de la loi de Beer-Lambert	28
II.5. Appareillage.....	28
II.6. Application	29
II.7. Avantages	29
III. Dosage de l'ion uranyle	30
III.1. La réaction de complexation	30
III.2. Réactions de complexation de l'ion uranyle avec l'ArsénazoIII	32
III.3. Effet du pH sur la complexation	32
<i>Chapitre II. Partie Expérimentale</i>	
I. Introduction	33
II. Réactifs utilisés	33
III. Appareils et instruments utilisés	33
IV. Synthèse de l'acide bi-phényle 4,4-diamino tétraméthylènetétraphosphonique.....	34
IV.1. Protocole de synthèse	35
IV.2. Préparation du sel de l'acide biphenyle 4, 4-diamino tétraméthylènetétraphosphonique ..	36
V. Extraction de l'ion uranyle par l'acide phosphonique et par son sel	37
VI. Dosage de la solution aqueuse d'uranyle	38
VII. Préparation des solutions	39
VII.1. Préparation d'une solution hydroxyde de sodium (NaOH)	39
VII.2. Préparation d'une solution d'acide phosphorique (H ₃ PO ₄)	40
VII.3. Préparation d'une solution tampon à pH $\approx 2,1$	40
VII.4. Préparation d'une solution d'uranyle à 10 ⁻² mol/L	40
VII.5. Préparation des solutions diluées d'acétate d'uranyle	40
<i>Chapitre III. Résultats et discussion</i>	
I. Introduction	42
II- Synthèse de l'extractant acide phosphonique	42
II.1. Introduction	42
II.2 Détermination des propriétés physiques du produit synthétisé	42
II.3. Mécanisme réactionnel	43
III- Synthèse de l'extractant sel phosphonique	47
IV. Application des deux extractants dans la sorption de l'ion uranyle	48
IV.1. Protocole de sorption	48
IV.2. Protocole du dosage de la solution aqueuse d'uranyle	49
IV.3. Elaboration de la courbe d'étalonnage pour le dosage de l'ion d'uranyle	49
IV.4. Comparaison des deux extractants dans la sorption de l'ion uranyle	50
IV.5. Etude cinétique de la sorption de l'ion uranyle	51
IV.5.1. Détermination du temps d'équilibre d'agitation	51
IV.6. Etude des modèles cinétiques	53
IV.6.1. Modèle du premier ordre	54
IV.6.2. Modèle du pseudo-second ordre	55
III.6.3. Modèle de Boyd (Morris-Weber)	56
IV.7. Etude de la diffusion des ions uranyle	58
IV.7.1. Diffusion à travers le film liquide	58
IV.7.2. Diffusion intra-particulaire	59
IV.7.3. Diffusion par réaction chimique	59
<i>Conclusion générale</i>	62
<i>Références bibliographiques</i>	63



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'uranium, (U), est un métal lourd naturellement radioactif (émetteur de rayonnement α), est principalement utilisé dans les installations nucléaires avec sa forme hautement enrichie, tandis que l'uranium faiblement enrichi est utilisé dans une large gamme d'applications militaire, industrielles et scientifique.

De nos jours, l'industrie nucléaire se développe fortement et les besoins en uranium augmentent également partout dans le monde, augmentant ainsi la recherche de nouvelles ressources en uranium. Cependant, les effluents contenant de l'uranium sans traitement adéquat préalable porteront atteinte à l'environnement écologique, à la santé humaine et aux animaux [1-4], qui provoquent des risques cancérogènes.

L'uranium le plus courant en phase aqueuse est l'uranium hexavalent (UO_2^{2+}), qui possède une propriété radioactive. Il s'accumule dans des organes tels que les os, le foie et les reins et c'est la principale cause de décès par cancer et d'insuffisance organique. De plus, la récupération de métaux précieux rares à partir de déchets est économiquement importante. Par exemple, la concentration d'uranium dans l'eau de mer a été mesurée à environ $3,3 \mu g.L^{-1}$, et compte tenu de cette quantité, les études de récupération deviennent plus importantes [5]. A présent, la dépollution de l'environnement est en tête de liste.

Avec ces propriétés, la récupération de l'uranium de l'environnement par divers méthodes est devenue l'un des domaines les plus étudiés. L'extraction liquide - solide est l'une des méthodes les plus efficaces pour la récupération, l'élimination et la séparation des espèces, qui se trouvent comme polluants et elle est très répandue à l'échelle industrielle, elle permet d'extraire des espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique même à l'échelle de microtraces. La méthode d'extraction liquide-solide est actuellement considérée comme la plus prometteuse en raison de son faible coût, de sa flexibilité, de son applicabilité et le pouvoir de le recycler facilement l'extractant par rapport aux autres techniques telles que l'extraction liquide-liquide, précipitation, nano-filtration..... Etc [5].

Le choix de l'extractant est un élément clé du procédé d'extraction : il doit extraire bien, rapidement et sélectivement. Les extractants les plus utilisés pour l'élimination et la séparation de l'ion uranyle sont des dérivés organophosphorés, qui sont les plus sélectives et possèdent une forte capacité extractive vers les ions uranyle. Ils sont utilisés avec efficacité comme agents de complexation ou de chélation qui se lient fortement aux ions métalliques (surtout les cations alcalino-terreux et terres rares) [3]. Ces extractants, en général des résines, devraient

avoir une stabilité thermique et chimique élevée ainsi que la possibilité d'être régénérées à plusieurs cycles.

D'un autre côté, Les acides organiques de faible poids moléculaire contenant des groupes fonctionnels tels que $-C(O)OH$ et $-P(O)(OH)_2$ en tant que ligands organiques complexent les métaux et forment des complexes organométalliques solubles dans les phase aqueuse et libèrent les cations H^+ , ce qui augmente l'acidité du milieu, accélérant ainsi la dissolution des cations métalliques comme le cas de notre extractant qui contient quatre groupes fonctionnels $-P(O)(OH)_2$ par molécule.

L'objet de ce travail consiste en une étude d'extraction liquide-solide de l'ion uranyle à partir d'une solution aqueuse d'acétate d'uranyle. Pour cela, nous avons utilisé comme phase solide (extractant) un organophosphorée, qui est l'acide biphenyle 4, 4-diamino tétraméthylène tétraphosphonique sous sa forme sodique qui a montré une capacité plus importante de rétention de l'ion uranyle par rapport à sa forme acide. L'étude cherche à déterminer la cinétique d'extraction du cation uranyle. Nous nous sommes intéressés à recherche du temps d'équilibre, le modèle cinétique le plus adéquat et la nature de la diffusion qui contrôle le processus du transfert de l'ion uranyle de la phase liquide vers la phase solide.

Ce travail s'articule autour de trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique sur :
 - Les techniques de séparation et plus spécifiquement l'extraction liquide-solide,
 - Une description sur le métal uranium et spécifiquement de l'ion uranyle,
 - La méthode spectrométrie UV/Visible adoptée, dans ce travail, pour le dosage d'ion uranyle (UO_2^{2+}) en phase aqueuse,
- ✓ Le deuxième chapitre (partie expérimentale) comporte la description :
 - des protocoles de préparations des différentes solutions utilisées,
 - du matériel utilisé,
 - des différents produits,
 - la technique d'analyse adoptée,
 - l'ensemble des expériences réalisées pour mener à bien ce travail.
- ✓ Dans le troisième chapitre sont présentés les résultats obtenus accompagnés des commentaires, des interprétations et de la discussion qui s'imposaient.

Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale, dans laquelle est présenté l'essentiel des résultats obtenus ainsi que les perspectives.



CHAPITRE I: PARTIE THEORIQUE

TECHNIQUES D'EXTRACTION

I- Introduction

L'extraction est un moyen utilisé pour éliminer, récupérer ou concentrer un ou plusieurs espèces chimiques présentes dans un mélange vers une autre phase. Ce moyen consiste à utiliser une phase d'extraction, qui doit être pas ou peu miscible avec les composants principaux du mélange initial, tandis que le composé cible de l'extraction doit avoir plus d'affinités avec le moyen d'extraction qu'avec les constituants du mélange initiale. Ce dernier permet de séparer sélectivement un composé d'un mélange, sur la base de ces propriétés chimiques et/ou physiques.

Le processus d'une extraction se déroule en deux phases [6] : La première phase basée sur le transfert du composé à extraire (retirer) du mélange initial vers le moyen d'extraction. Lorsqu'on agite d'une manière plus forte, ce transfert est plus rapide. La deuxième phase consiste à séparer les deux phases du mélange par décantation, précipitation, filtration, centrifugation ou autres moyens.

Si le facteur d'extraction (phase) est un milieu liquide, on parle d'extraction liquide-liquide (ELL).

Si le facteur d'extraction est un solide, on parle d'extraction liquide-solide (EPS). Dans ce cas l'extraction est le résultat d'une adsorption, échange d'ions, complexation ou chélation [7,8].

Suivant la manière et le milieu utilisé, on a plusieurs techniques de mise en œuvre plus ou moins facile. Certaines méthodes ont été développées par des artisans parfumeurs bien avant le développement de la chimie moderne, telle que :

II- Les différentes techniques d'extraction

II.1-Les techniques anciennes

L'homme a utilisé des colorants, des arômes, des parfums et plusieurs extraits de produits naturels (végétaux), on se basant sur des techniques différentes [8] :

❖ **La filtration** : Par exemple l'utilisation d'un lit de sable ou de mousse pour purifier une eau boueuse.

❖ **Le pressage** : On peut citer deux exemples : Ecraser des fleurs pour extraire des arômes comme le faisaient les égyptiens de l'antiquité. Exercer une pression sur une orange pour obtenir le jus.

❖ **La décoction** : Par exemple : le chauffage d'écorce ou la racine d'une plante avec de l'eau jusqu'à ébullition. Les constituants de la plante se dissolvent dans l'eau.

❖ **L'enfleurage** : Par exemple l'enfleurage, à froid, des fleurs fragiles tel que le jasmin, qu'on pose sur des supports enduits de graisse animale très pure et inodore et qui absorbe le parfum des fleurs au contact. Après séchage, la graisse est imprégnée de substances odorantes que l'on extrait par un alcool.

❖ **L'infusion** : On verse de l'eau bouillante sur des feuilles (finement coupées) et on les laisse tremper pour dissoudre les principes actifs, par exemple l'infusion de thé ou de tisane.

❖ **La macération** : Une substance séjourne à froid dans un fluide pour en extraire les constituants solubles dans ce fluide, par exemple: macération des fruits dans l'alcool

❖ **Entraînement à la vapeur (hydro distillation)** : Permet de récupérer des composés odorants ou des huiles essentielles à partir des plantes ou des fleurs.

II.2- Les différentes techniques récentes

Récemment d'autres techniques d'extraction sont développées telles que :

❖ **Extraction par solvant** : L'extraction par solvant consiste à transférer un analyte présent dans un solvant vers un autre solvant non miscible et on sépare les deux phases (début 19^{ième} siècle) [8].

❖ **Extraction liquide - liquide** : L'extraction liquide - liquide est une méthode de séparation, d'un ou de plusieurs analytes, entre deux phases non miscibles d'un mélange. Une phase comporte l'analyte, l'autre comporte un ou plusieurs composés actifs vis-à-vis de l'analyte recherché. Généralement, ce procédé est utilisé dans les cas suivants [6, 8] :

- ✱ Séparation des constituants avec des points d'ébullition voisins,
- ✱ Séparation des composés instables ou thermosensibles,
- ✱ Séparation azéotropique,
- ✱ Séparation des produits ayant une faible concentration en solution aqueuse et un haut point d'ébullition,
- ✱ Extraction des métaux ou des sels.

❖ Extraction liquide - solide

L'extraction liquide - solide est une technique similaire à la précédente, sauf que le solvant et l'agent extractant dissout dedans sont remplacés par un composé solide insoluble [9].

L'extraction liquide - solide est une opération d'échange de matière (ou de transfert) à partir d'une phase liquide vers une phase solide insoluble [8].

III- Extraction liquide - solide

III.1- Historique

Grâce à sa mise en œuvre décrite ci-dessus, il est clair que l'extraction en phase solide est bien basée sur le processus chromatographique c'est-à-dire présence d'un support solide, l'extractant, qui est la phase stationnaire et le solvant dans lequel se trouve l'échantillon, qui joue le rôle de phase mobile.

Depuis 1974, trois chercheurs pionniers dans ce domaine, Reginald Adams, Thomas Good et Michael Telepchak, ont fait évoluer l'extraction en phase solide (EPS) [10]. En 1978 apparaisse la première publication dans ce domaine, qui concernait les colonnes SepPak [11]. En 1980, des colonnes échangeuses d'ions étaient appliquées en extraction et la première colonne mise sur le marché a été de marque Telesphore [12].

III.2- Définition

L'extraction liquide-solide est une méthode de séparation dont le principe est similaire à celui de l'extraction liquide - liquide sauf que dans ce procédé les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou imprégnées sur une phase solide organique ou minérale (généralement solide macroporeuse). Ce procédé est reconnu comme étant une technique efficace pour séparer et récupérer sélectivement les ions métalliques des solutions aqueuses [13].

Le besoin en nouveaux matériaux solides, a poussé les chercheurs à développer des matériaux organique et inorganique comme les zéolites, les résines, les silices et les argiles. La capacité d'extraction de ces solides est renforcée par l'introduction de groupements actifs organique sur les matrices solides.

L'extraction liquide - solide est une technique puissante et nécessaire pour élaborer des méthodes d'analyse pour les polluants organique traces dans l'eau (très faibles concentrations). Depuis son introduction dans les protocoles de prétraitement des

échantillons, cette méthode a subi plusieurs modifications et adaptations selon la nature de l'analyte à extraire et en fonction des objectifs de l'analyse [14].

III.3- Principe

L'extraction liquide - solide est le processus de déplacement de la matière (une espèce ou plus) d'une phase liquide (l'échantillon) vers une phase solide (extractant). Ce principe repose sur la distribution des composés à extraire qui est gouvernée par des mécanismes de rétention à cause des différences des interactions moléculaires entre l'analyte, le support solide, le site actif du support solide et la phase liquide [15].

En fait, un site actif d'un support solide peut être efficace pour retenir certaines espèces dans une matrice donnée. Plusieurs paramètres physico-chimiques contrôlent l'évolution d'une procédure d'extraction en phase solide tels que la nature du site actif, la porosité de la matrice, l'hydrophilie ou l'hydrophobie du solide et la surface spécifique, etc [16].

III.4- Paramètres de l'extraction liquide – solide

Dans l'extraction liquide – solide, les définitions suivantes sont utilisées pour décrire l'avancement, la sélectivité et l'efficacité d'un solide extractant quelconque.

- **Coefficient de partage (D) :** le partage du soluté B entre la phase liquide et la phase solide, à l'équilibre, est et exprimé en L/g suivant l'équation (1) ci-dessous :

$$D = \frac{[B]_s}{[B]_L} \quad (1)$$

- ✓ $[B]_L$: représente la concentration du soluté B dans la phase liquide (mg/L),
- ✓ $[B]_s$: représente la concentration du soluté B dans la phase solide (mg/g).
- **Capacité de sorption :** Elle mesure, à l'équilibre, la quantité maximale de métal sorbée par unité de masse du solide. Elle est exprimée en mmol (mg) analyte/g extractant sec.
- **Cinétique d'extraction ou d'échange (ou le temps de mise en solution) :** c'est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre de partage de l'analyte entre la phase liquide et la phase solide.

III.5- Facteur influençant l'extraction liquide - solide

L'extraction liquide - solide dépend de plusieurs facteurs tels que :

- ✓ Le pH de la phase aqueuse,
- ✓ La nature de l'extractant,
- ✓ La nature du support solide,
- ✓ La concentration de l'extractant dans le matériau solide,
- ✓ La force ionique de la phase aqueuse,
- ✓ La nature des ions dans la phase aqueuse,
- ✓ Le temps d'agitation,
- ✓ La vitesse d'agitation,

III.6- Choix de la phase solide

Choisir une phase solide est de la plus haute importance et elle est régit par les critères suivants [17, 8] :

- L'extractant (La phase solide) ne doit pas être soluble dans l'eau,
- La possibilité pour la phase solide d'être imprégnée par des extractants liquides, solides ou gazeux,
- Une grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire,
- La phase solide doit être facile à recycler le maximum de fois,
- La phase solide doit être le plus hydrophile possible.

III.7- Processus d'extraction

Généralement, Le procédé d'extraction en phase solide, avec la phase solide fixe (stationnaire), se déroule en quatre étapes distinctes qu'on peut schématisés comme suit [17] :

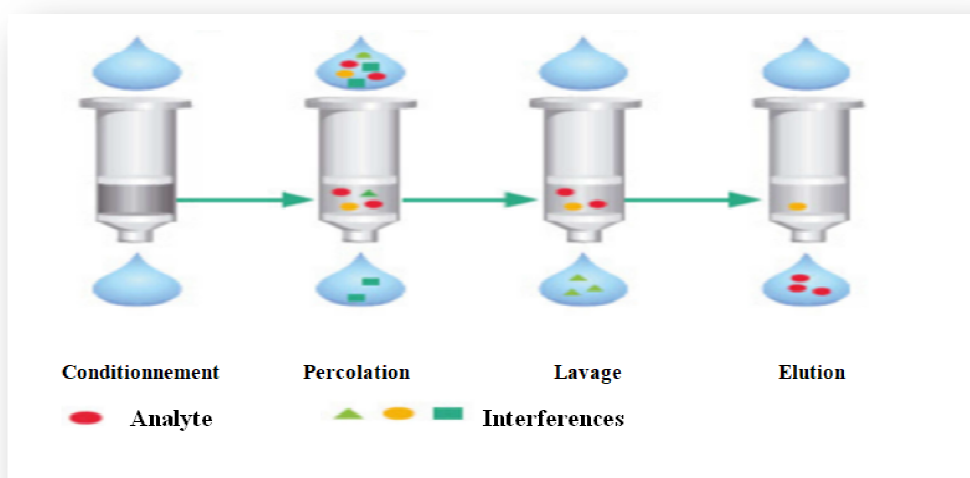


Figure 1 : Les étapes importantes dans une extraction liquide - solide

- La première étape : Le conditionnement de la phase solide, il permet de préparer, par des lavages préliminaires, la phase solide afin d'éliminer les contaminants telle que les produits résiduels de synthèse et les impuretés qui sont piégés dans les pores. Il permet aussi d'activer les sites de rétention et la solvation des groupements fonctionnels pour favoriser les interactions avec le soluté,
- La deuxième étape : La rétention c'est-à-dire la fixation (percolation) du soluté sur la phase solide. Le but est de provoquer une rétention quantitative des solutés d'intérêt sur le solide, afin de maximiser l'efficacité, le contact doit être optimal entre la phase solide et l'échantillon,
- La troisième étape : Améliorer le rendement d'extraction de l'analyte par le lavage/rinçage de la phase solide afin d'éliminer les interférents faiblement retenus. Les solvants de faibles forces éluantes comme les solutions méthanol/eau sont choisis pour n'éluer que les interférents et de conserver la structure et la morphologie de la phase solide. Il est recommandé à la fin de cette étape d'assécher le support pour évaporer les traces de solvant de lavage/rinçage.
- La quatrième étape : l'élution, les solvants utilisés de préférences sont ceux ayant une force éluante suffisante et nécessaire pour détacher l'analyte, facile à être évaporés, n'altèrent pas la morphologie et la composition de la matrice solide et d'un impact minime sur l'environnement.

III.8- Avantages de l'extraction liquide - solide

L'extraction liquide - solide présente, par rapport à l'extraction liquide – liquide, des avantages notables tels que [18]:

- Technique moins polluante : elle limite les pertes en polluants et en solvants.
- L'opération d'extraction est souvent rapide,
- La sélectivité est augmentée grâce aux différents mécanismes de rétention et à la multitude des phases solides disponibles,
- L'amélioration de l'extraction par la possibilité de faire varier ou modifier la phase solide,
 - plus économique que la majorité des autres techniques,
 - La phase solide chargée est régénérée avec un simple et rapide lavage adéquat,
- Possibilité d'automatiser le processus d'extraction,

- Haute uniformité dans le traitement des échantillons.

III.9- Les domaines d'applications de l'extraction liquide - solide

L'extraction liquide - solide est une méthode très utile pour la préparation des échantillons pour la chimie analytique soit par :

- l'enrichissement de l'analyte afin de dépasser les limites de détections de la technique d'analyse. Dans ce cas, il est nécessaire de passer par une étape de pré-concentration,
- l'élimination de l'excès des contaminants (l'élimination des espèces indésirables) qui peuvent interférer et perturber l'analyse analytique [17].

III.10. Mécanismes de l'extraction liquide - solide

La figure 2 suivante, montre les principales interactions entre l'analyte et la phase solide qui déterminent les performances d'une extraction en phase solide (EPS) [16].

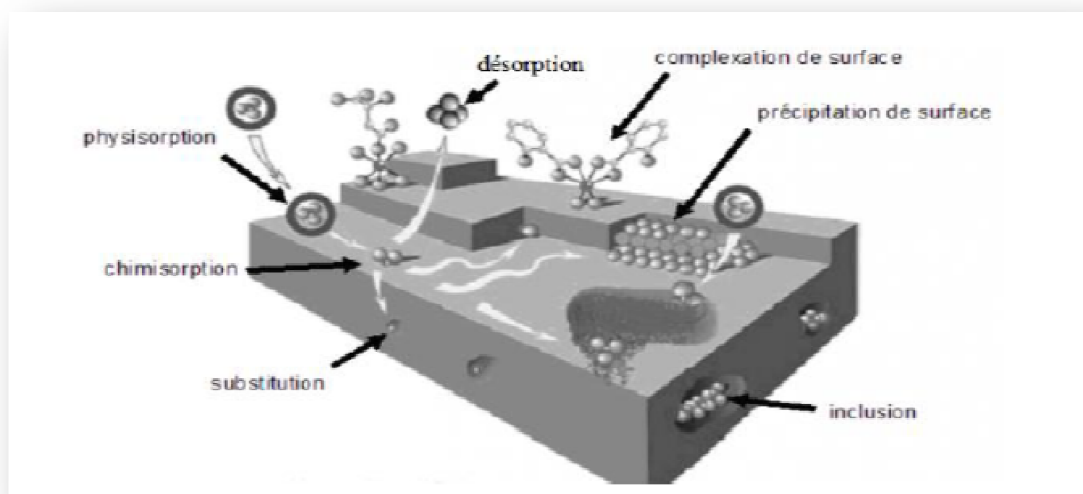


Figure 2 : Principales interactions entre un analyte et un support solide

Les processus physico-chimiques, intervenant dans l'interface liquide/solide, sont à l'origine de la rétention des ions métalliques. Pour l'extraction liquide - solide, la rétention des analytes peut se faire suivant plusieurs mécanismes individuels tels que :

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

Ou la combinaison de deux mécanismes ou plus.

Dans le cas où on a une extraction par plusieurs mécanismes on parle de sorption.

- Le tableau 1, suivant, donne les énergies mises en jeu pour chaque type d'interaction entre l'extractant et l'analyte [19].

Tableau 1 : Les énergies des diverses formes d'interactions

Type d'interaction	Energie (Kcal/mol)
Covalente	100-300
Ionique	50-200
Métal-ligand	10-20
Liaison hydrogène	5-10
Dipôle-dipôle	3-10
Dipôle-dipôle induit	2-6
Dispersion (adsorption)	1-5

IV. Adsorption

IV.1. Définition

L'adsorption est le phénomène de fixation des molécules sur une surface solide selon différents processus (phénomène de surface) contrairement à l'absorption. Certains minéraux (par exemple les argiles) sont d'excellents adsorbants grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques [14]. Le préfixe « ad » signifie que les molécules se disposent sur le matériau considéré [20]. Par conséquence, il existe cinq types d'interfaces qui peuvent se former selon les trois phases usuelles (solide, liquide et vapeur)[21] :

- ❖ interfaces Gaz/liquide,
- ❖ interfaces gaz/solide,
- ❖ interfaces liquide/liquide,
- ❖ interfaces liquide/solide,
- ❖ interfaces solide/solide.

Une fois l'analyte adsorbé, les forces des interactions sont neutralisées [22].

L'adsorption est un phénomène, toujours, exothermique qui se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système [23]. Aussi elle est définie comme le passage d'espèces chimique d'une phase liquide ou gaze (appelé adsorbat) vers une surface solide qui est le siège de cette adsorption (appelé adsorbant). D'un autre côté, lorsque le rapport d'un constituant à la surface de l'adsorbant est supérieure à celui en solution, on dit que le constituant est adsorbé positivement alors que les autres constituants sont adsorbés négativement. Le schéma suivant représente l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant [24].

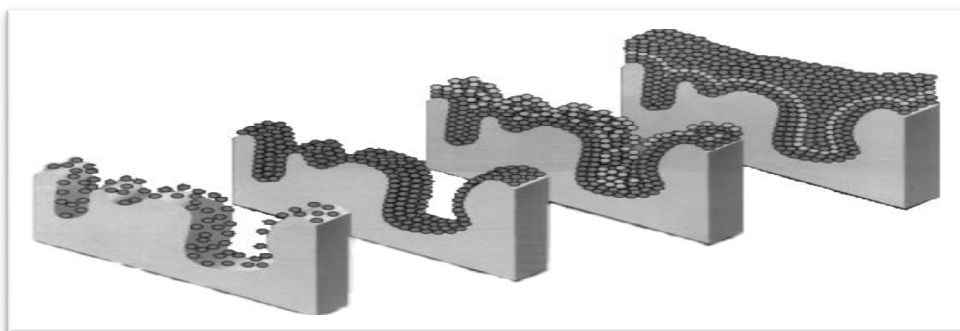


Figure 3 : Représentation de l'adsorption de l'analyte à la surface d'un adsorbant

Le mécanisme de l'adsorption peut être physique ou chimique selon la grandeur de la force qui maintient les adsorbats sur la surface solide, la nature des interactions adsorbat-adsorbant et les mécanismes mis en jeu [25].

IV.1.1.L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant sont de type Van der Waals (relativement faible). L'équilibre d'adsorption s'établit rapidement. Aussi, les espèces adsorbées conservent les molécules d'eau qui leur sont associées et plusieurs couches d'atomes (ou de molécules) peuvent être déposées sur l'adsorbant. L'adsorption physique est facilement réversible et manque de spécificité [24].

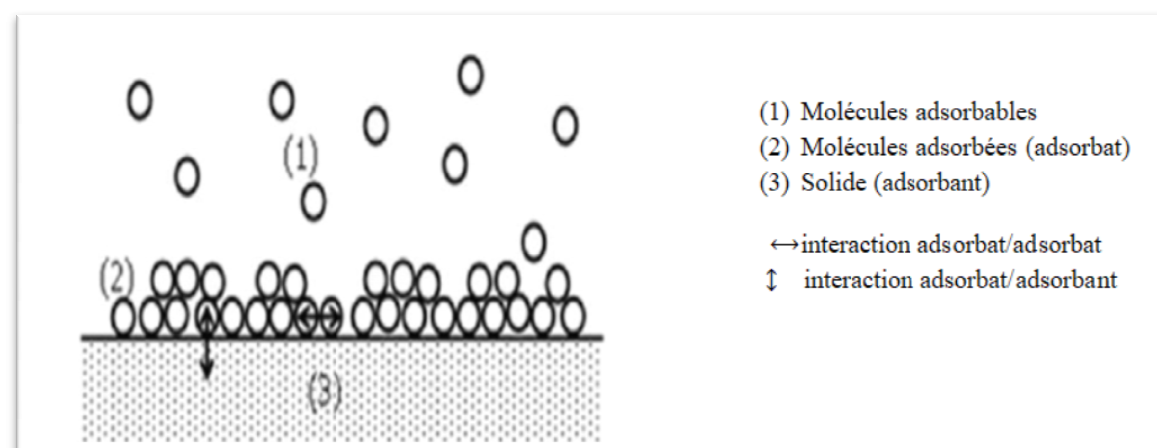


Figure 4: Schéma de l'adsorption physique

IV.1.2.L'adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, la substance se fixe à la surface par des liaisons chimiques ioniques ou covalentes sur des sites spécifiques. L'énergie mise en jeu est nettement plus supérieure aux forces de Van der Waals. L'adsorption chimique est souvent difficilement réversible (irréversible) et engendre une couche monomoléculaire c'est-à-dire monocouche [24, 26].

Le tableau suivant donne une comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [27].

Tableau 2 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible et proche de la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

* Remarque : lorsque les conditions s'y prêtent, la chimisorption peut assez souvent se superposer à la physisorption.

IV.2. Etapes d'adsorption

En général, l'adsorption peut être décomposée en quatre étapes. La première dont le transfert des particules est très rapide. Lors de la seconde étape, on a le déplacement rapide des molécules d'eau liées à l'adsorbat jusqu'à être en contact avec le solide. Une troisième étape permet la diffusion lente, des particules, à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration. Enfin, durant la quatrième étape, on a une adsorption très rapide dans les micropores du solide. La figure 5, suivante, représente les principales étapes décrivant le phénomène d'adsorption [25].

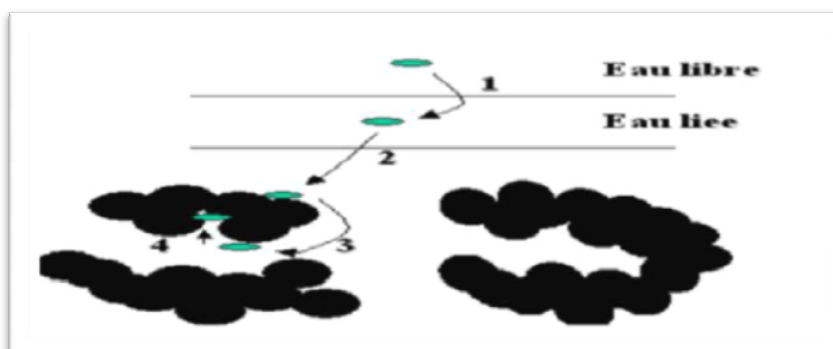


Figure 5 : les principales étapes décrivant le phénomène d'adsorption

IV.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit lorsque le soluté passe par les quatre étapes suivantes :

- 1- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe (solvant) vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant,
- 2- Diffusion extra-granulaire de la matière c'est-à-dire transfert du soluté vers la surface des grains,
- 3- Transfert intra-granulaire de la matière c'est-à-dire transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs,
- 4- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Le schéma suivant représente un adsorbat passant par les quatre étapes précitées [25].

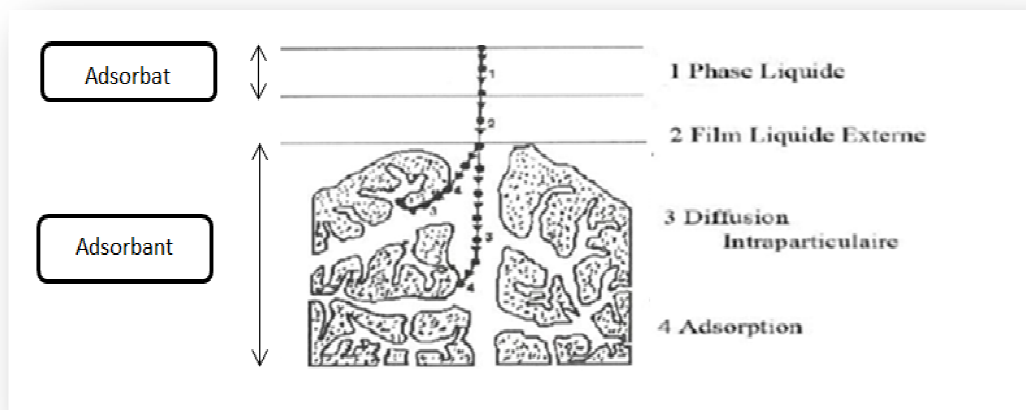


Figure 6 :Déplacement d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

IV.4. Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés à la nature de l'adsorbant [25] :

- ✚ La nature du groupement fonctionnel présent sur l'adsorbant,
- ✚ La surface spécifique de l'adsorbant,
- ✚ La distribution et le diamètre des pores de l'adsorbant,
- ✚ La masse de l'adsorbant,

et différents facteurs liés à l'adsorbat :

- ✚ Sa solubilité dans la phase dispersée,
- ✚ Sa polarité et sa masse molaire,
- ✚ La taille des ces particules.

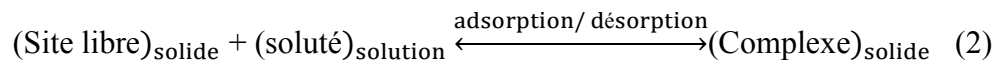
Alors que l'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat est influencé par de nombreux paramètres :

- ✱ Le pH de la phase aqueuse,

- * La température du milieu,
- * La vitesse d'agitation du mélange,
- * La compétition entre la fixation des espèces présentes dans le milieu,
- * Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant,
- * La force ionique du milieu.

IV.5. Processus global de sorption

Le processus de sorption d'un adsorbat (soluté) en solution sur un adsorbant (solide) est une réaction superficielle, qui conduit à la formation de complexes entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce processus peut être schématisé par la réaction d'adsorption (directe) ou de désorption (indirecte) suivante :



En général, l'expression cinétique de cette réaction de sorption (réaction d'adsorption ou de désorption) doit s'appuyer, comme pour tout équilibre chimique, sur la combinaison de deux réaction l'une, la réaction spontanée directe, ayant comme constante de vitesse K_{ads} et l'autre, la réaction inverse (de désorption), de constante de vitesse $K_{dés}$. Les deux constantes de vitesse étant reliées par la constante d'équilibre K_d selon l'équation suivante [28]:

$$K_d = \frac{K_{ads}}{K_{dés}} \quad (3)$$

IV.6. Modèle cinétique de l'adsorption

L'évolution du processus d'adsorption, d'un soluté dissout dans un solvant sur un support solide, en fonction du temps peut être décrite par plusieurs modèles cinétiques théoriques. Dans ce qui suit, on va décrire les plus utilisés.

IV.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre

L'expression mathématique utilisée pour décrire le modèle du pseudo-premier ordre (Lagergren 1898) peut être déduite comme suit [14] :

La loi de vitesse s'écrit comme suit :

$$+ \frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

- q_t est la quantité d'ion métallique fixée en surface à tout instant t (mg adsorbat par g d'adsorbant sec),

- q_e est la quantité fixée à l'équilibre (mg adsorbat par g d'adsorbant sec),
- K_1 est la constante de vitesse d'adsorption pour le modèle du premier ordre (min^{-1})
- t : le temps de contact (min).

Aux conditions limites : quand $t = 0$, $q_t = 0$ et après l'intégration de l'équation (4) devient comme suite :

$$\text{Log} \frac{q_e - q_t}{q_e} = K_1 \times t \quad (5)$$

Aussi, cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = -K_1 \times t \quad (6)$$

Les constantes cinétiques du modèle Lagergren peuvent être déterminées en traçant la droite $\text{Ln}(q_e - q_t)$ en fonction du temps t , qui donne une droite avec une pente égale à $-K_1$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\text{Ln}(q_e)$.

De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de solutés organiques ou inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes.

IV.6.2. Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre permet de développer la cinétique d'adsorption de fixation de nombreux ions métalliques sur des sites actifs (support solide). En faisant l'hypothèse que l'énergie d'adsorption de chaque ion métallique est constante et indépendante du taux de recouvrement des sites et qu'il n'existe pas d'interaction entre les ions fixés. La cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation suivante [29] :

$$+ \frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

- K_2 est la constante de vitesse d'adsorption pour le modèle du second ordre (g/mg.min).

Aux conditions limites : quand $t = 0$, $q_t = 0$ et après intégration l'équation (8) devient :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (8)$$

Aussi, cette équation peut être linéarisée comme suit :

$$\left(\frac{t}{q_e}\right) = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} \quad (9)$$

Les constantes de cette équation peuvent être déterminées en traçant la courbe t/q_e en fonction du temps t , qui donne une droite avec une pente égale à l'inverse de la capacité de sorption à l'équilibre ($\frac{1}{q_e}$) et l'ordonnée à l'origine égale à $[\frac{1}{K_2 \cdot q_e^2}]$.

IV.7. Modèles de diffusion

L'adsorption des ions métalliques sur des supports solides, à partir de solutions aqueuse, doit être considérée comme une réaction à l'interphase liquide-solide et qui comprend plusieurs étapes [6].

- ❖ La diffusion des ions de la solution aqueuse vers surface de l'adsorbant, appelée diffusion externe,
- ❖ La diffusion des ions dans l'adsorbant solide, dite diffusion intra-particulaire,
- ❖ La réaction chimique entre les ions et les groupes fonctionnels de l'adsorbant proprement dite «réaction de surface».

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

IV.7.1. Diffusion à travers le film liquide (externe)

Si la diffusion à travers le film liquide (surface et macrospore) contrôle le processus d'adsorption, la relation suivante est utilisée:

$$-\ln(1 - F) = K_3 t \quad (10)$$

$$\text{avec } F = \frac{q_t}{q_e} \quad (11)$$

F est un nombre unidimensionnel.

IV.7.2. Diffusion intra-particulaire

Si la diffusion des ions dans le solide contrôle le processus, l'équation utilisée est :

$$-\ln(1 - F^2) = K_3 t \quad (12)$$

Dans les deux équations (10) et (12), k_3 est le coefficient cinétique (constante de vitesse). K est donné par l'expression 13 suivante :

$$K_3 = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (13)$$

où :

D_r est le coefficient de diffusion dans la phase solide (résine),

r_0 est le rayon moyen des particules de solide (résine) supposée sphérique ($\approx 0,5$ mm).

IV.7.3. Diffusion par réaction chimique

Lorsque l'adsorption des ions métalliques implique un transfert de masse accompagné par une réaction chimique, le processus peut être expliqué par le modèle de liaison mobile. Dans ce cas, l'équation de vitesse est donnée par la relation 14 suivante :

$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = K_3 t \quad (14)$$

GÉNÉRALITÉS SUR L'URANIUM

I. Métal uranium

I.1. Introduction

En chimie, un métal est une matière bonne conductrice d'électricité et de chaleur, en général malléable, ductile et réfléchit la lumière c'est-à-dire ayant un éclat métallique. Les atomes d'un métal sont unis par des liaisons métalliques. L'atome d'un métal peut libérer des électrons pour former des cations et par la suite entrer dans des liaisons ioniques comme dans le cas des métaux alcalins. Les métaux sont distingués par la nature de leurs liaisons chimiques. Ils constituent l'un des trois groupes d'éléments du tableau périodique; les deux autres sont les métalloïdes (propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux comme le bore, le silicium, ...) et les non-métaux (les atomes sont unis par des liaisons covalentes ou des liaisons intermoléculaires, et non par des liaisons métalliques). On distingue les métaux alcalins (sont les six éléments chimiques de la 1^{ère} colonne du tableau périodique, et les alcalino-terreux (sont les six éléments chimiques de la 2^{ème} colonne du tableau périodique, les métaux de transition (éléments dont la couche d est partiellement remplie comme le zinc, le cadmium, ...), les lanthanides ou terres rares (dont la couche 4f est partiellement remplie) et les actinides (dont la couche 5f est partiellement remplie).

L'uranium qui est un élément radioactif, fait partie des contaminants capables d'induire des risques pour le fonctionnement des écosystèmes et sur la santé humaine.

La croissance rapide de l'énergie est en partie due au développement de la technologie nucléaire. L'uranium est un combustible nucléaire important qui est inévitablement rejeté dans l'environnement au cours de son exploitation et de son utilisation [30]. Les ions uranyles en solution aqueuse ont une radioactivité, une mobilité et une bio-toxicité élevées, qui causent des dommages très graves aux êtres humains et à l'environnement [31].

I.2 Historique

En 1789, l'uranium a été découvert par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth en chauffant la pechblende (UO_2), un minéral d'uranium. Klaproth a donné le nom «uranite» ou «urane» au composé qui l'a séparé, en s'inspirant du nom de la planète Uranus identifiée par William Herschel huit ans au par avant(1781). L'uranium possède à la fois une toxicité chimique du fait de ses propriétés comme métal lourd et une toxicité radiologique due à sa radioactivité naturel [32].

I.3 Caractéristiques de l'uranium

L'uranium est un radioélément présent dans l'environnement surtout dans les roches, les eaux, les sols, dans les végétaux et les êtres vivants. Il y a en moyenne 0,4 µg/L dans les eaux de boisson et en moyenne 1 à 2 mg d'uranium par Kg de sol dans les eaux de surface [33]. Cependant, dans les zones où des puits ont été forés dans des roches d'uranium, la concentration d'U peut être plus élevée, comme en Finlande, où quelques puits contiennent en moyenne 28 µg/L d'uranium [34, 35] alors qu'au Canada, certains puits contiennent jusqu'à 700 µg/L d'uranium combiné [33]. Le corps humain contient une vingtaine de mg d'uranium naturel. Vu que l'uranium a plusieurs descendants radioactifs il émet des particules alpha α mais également un rayonnement bêta β et/ou de rayonnements (γ , R_X) [36].

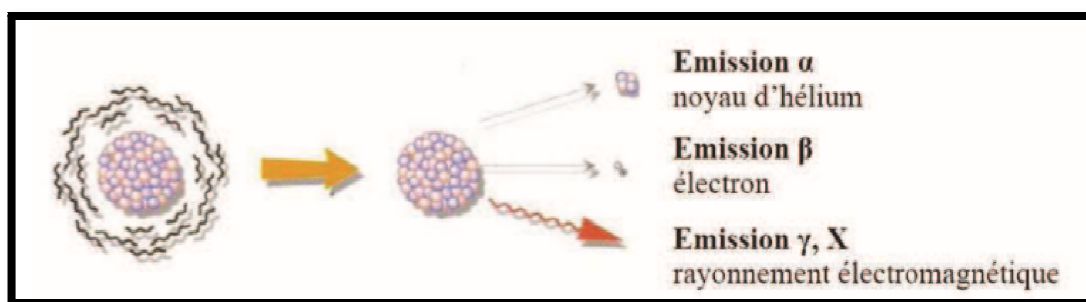


Figure 7: Désintégration d'un noyau instable s'accompagnant de l'émission de rayonnements et/ou de particules

L'uranium « A_ZU », le dernier élément naturel du tableau périodique de Mendeleïev, est un métal lourd. Il possède le numéro atomique $Z = 92$ et le nombre de masse $A =$ entre 235 et 248. L'uranium a 23 isotopes, tous radioactifs, dont trois principaux : ${}^{238}U$ (99,28 %), ${}^{235}U$ (0,71 %) et ${}^{234}U$ (0,01 %) (Tableau 1). Ces trois isotopes forment ce que l'on appelle l'uranium naturel. On trouve dans une tonne d'uranium naturel pur 992,8 kg d'uranium 238, 7,1 kg d'uranium 235 et 0,054 kg d'uranium 234 [32].

Tableau 3 : Caractéristiques des principaux isotopes de l'uranium naturel

ISOTOPE	${}^{234}U$	${}^{235}U$	${}^{238}U$
Période radioactive (ans)	$2,5 \times 10^5$	$7,1 \times 10^8$	$4,5 \times 10^9$
Masse atomique (g)	234,04	235,04	238,05
Pourcentage en masse (g)	0,006	0,714	99,28
Pourcentage radioactivité	48,9	2,25	48,9
Type de rayonnement	Alpha	Alpha/Gamma	Alpha
Energie émise	4,8 Mev	4,4 Mev	4,2 Mev
Activité spécifique (Bq/g)	$2,30 \times 10^8$	$7,11 \times 10^4$	$1,24 \times 10^4$

I.4 Origine

L'origine de cet élément est exclusivement naturelle avec des redistributions liées aux activités humaines [37]. Les sols, les sédiments et les eaux sont enrichis par les activités industrielles principales suivantes :

- L'extraction de l'uranium et le traitement des déchets nucléaires,
- La production de l'électricité par combustion nucléaire. En général, le combustible nucléaire est soit un alliage d'uranium, soit le dioxyde d'uranium, soit un mélange d'oxyde d'uranium et de plutonium, ou carbure d'uranium,
- L'utilisation militaire de l'uranium, le métal est déposé à proximité des lieux d'explosion,
- L'utilisation de charbon,
- L'utilisation, en agriculture, d'engrais phosphatés riches en uranium 238 [8].

I.5 Utilisation

Avant la découverte de sa radioactivité, l'uranium était utilisé comme colorant dans la verrerie, la céramique et la faïence, sous forme de diuranate de sodium et d'ammonium [38]. Jusque dans les années 1980, il était aussi utilisé pour colorer des céramiques dentaires à très faibles concentrations [38]. Dans le verre, l'uranium est utilisé à des concentrations de 0,1 à 2% en masse pour produire de l'ouraline, solide d'un jaune fluorescent ou légèrement vert facile à identifier. Il a été aussi employé comme catalyseur dans certaines réactions chimiques spécifiques et dans des films photographiques [38]. Les sels d'uranium sont utilisés pour la pigmentation en microscopie électronique et pour les échantillons d'étude d'ADN électromagnétique [39].

I.6. Propriétés physico-chimiques de l'uranium

A l'état pur, l'uranium est un métal gris à blanc, qui rappelle la couleur du nickel. C'est l'élément le plus lourd présent naturellement, dur avec un point de fusion de 1130 °C et de forte densité (masse volumique de 19,1 g/cm³). Il a tendance à perdre des électrons (c'est-à-dire fortement électropositif), présent sous forme de fines particules, il est très réactif à l'oxygène, de plus à température ambiante l'uranium est capable de s'enflammer spontanément, il est dit pyrophorique [38]. Les formes dominantes dans l'environnement sont celles qu'il se caractérise par le degré d'oxydation (+IV) et (+VI). L'état d'oxydation de l'uranium dans une solution aqueuse dépendra également des conditions d'oxydation dans l'environnement et du pH.

Afin de compléter sa valence, l'uranium accueille dans le plan équatorial de l'ion uranyle quatre, cinq ou six atomes d'oxygènes pour former différents polyèdres [40] :

- ❖ bipyramide à base rectangulaire $(\text{UO}_2)\text{O}_4$ pour $x = 4$,
- ❖ bipyramide à base pentagonale $(\text{UO}_2)\text{O}_5$ pour $x = 5$
- ❖ bipyramide à base hexagonale $(\text{UO}_2)\text{O}_6$ pour $x = 6$.

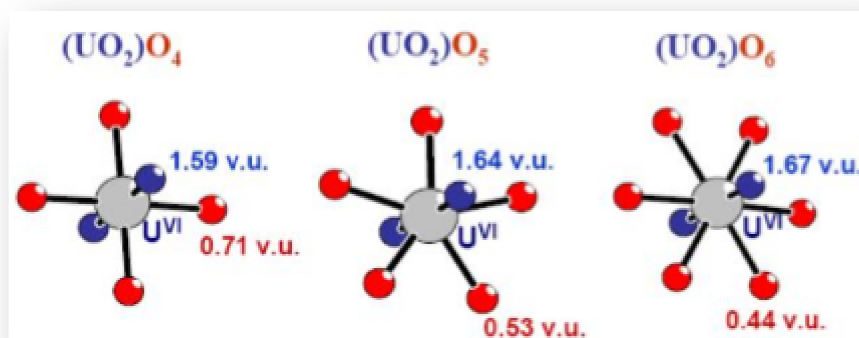


Figure 8 : Structure bipyramidale à base rectangulaire, pentagonale et hexagonale de l'uranium (VI), avec les valences de liaison pour les atomes d'oxygène des ions uranyle (bleu) et les atomes d'oxygène équatoriaux (rouge)

A l'état naturel l'atome uranium se combine avec d'autres atomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre et le carbone sous forme de nitrates $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)$, de carbonates (UO_2CO_3) , d'oxydes $((\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ou encore $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2$ en solution aqueuse) ou de sulfates (UO_2SO_4) . Enfin, la plupart des acides dans les quels l' UO_2 se dissout très bien sont : l'acide nitrique et l'acide fluorhydrique en donnant des sels d'uranyle comme le nitrate d'uranyle [32].

Tableau 4 : résumé des propriétés les plus importantes de l'uranium

Information générales	Symbole « U »
Numéro atomique	92
période, bloc	7, f
Série	Actinide
Configuration électronique	[Rn] 5f3 6d1 7s2
Densité	19,1
Couleur	Gris métallique argenté
Masse atomique	238,03 g.mol ⁻¹
Rayon atomique (Van der Waals)	0,121 nm
Rayon ionique	0,103 nm (+3) et 0,093 nm (+4)
Electronégativité de Pauling	1,7
Etat d'oxydation	+3, +4, +5, +6
Système cristallin	Orthorhombique
Température de Fusion	1132 °C
Température d'ébullition	3818 °C
Isotopes les plus stables	²³⁸ U : T = 4,4688 milliards d'années (99,2742 %) ²³⁵ U : T = 703,8 millions d'années (0,7202 %)

I.7. Impact environnemental d'une mine d'uranium

L'uranium est un élément faiblement radioactif, qui ne présente pas de danger pour l'environnement s'il reste dans son état naturel. Cependant, après le démantèlement d'une mine d'uranium, il restera plus de 80% de radio-isotopes dans les déblais et le vent diffusera ces particules radioactives dans toutes les directions. L'eau ruisselante est contaminée et s'infiltre dans les nappes phréatiques ou les ruisseaux.

La mine d'uranium en activité produit beaucoup de déchets tels que les rejets atmosphériques (le radon et les poussières radioactives), les rejets liquides (l'eau d'exhaure créée par les forages), les déchets solides (les boues), des stériles (les roches extraites qui ne contiennent que très peu d'uranium) et des minerais pauvres (les minerais dont la teneur en uranium se situe entre 0,03 et 0,8 % environ) [32].

II. Ion Uranyle

II.1. Introduction

L'uranium VI n'existe pas en solution sous la forme U^{6+} mais sous forme d'oxocation uranyle UO_2^{2+} quel que soit le pH. Le degré d'oxydation VI est le plus étudié et le mieux connue car il est le plus stable.

II.2. Définition

L'ion uranyle de formule chimique $(UO_2)^{2+}$ est connu depuis longtemps définie par l'oxydation de l'uranium dans l'état d'oxydation +6. La notoriété de cet ion uranium VI atteint l'apogée avec le $K_2UO_2(SO_4)_2$ qui a permis le développement de la radioactivité en raison de ses propriétés physiques (fluorescence) et de son utilisation comme colorant (Jaune et vert) dans des verres et des céramiques. Le développement de leur chimie en solution aqueuse est étroitement lié au développement de l'industrie nucléaire. L'interaction des ligands avec le métal sur un plan perpendiculaire au groupement linéaire composée de trois atomes dit triatomique $\{O=U=O\}$ est à la base de la persistance et de l'inertie des liaisons uranium et oxygène. Comme tous les composés d'uranium, les sels d'uranyle sont toxiques.

II.3. Données structurales sur les espèces uranyles aqueuses

Plusieurs études ont été consacrées à la caractérisation des espèces de l'uranyle aqueux. Il est montré que l'ion uranyle est entouré de cinq molécules d'eau et se présente sous la forme $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$. Différentes espèces d'hydrolyse de l'ion uranyle (acide de Lewis faible) apparaissent suite à des dissociations successives des molécules d'eau tels que les complexes

$[(\text{UO}_2)_2 (\text{OH})_2]^{2+}$ (I) et $[(\text{UO}_2)_3 (\text{OH})_5]^+$ (II). Ces espèces possèdent des environnements de coordination différents autour du cation UO_2^{2+} [41].

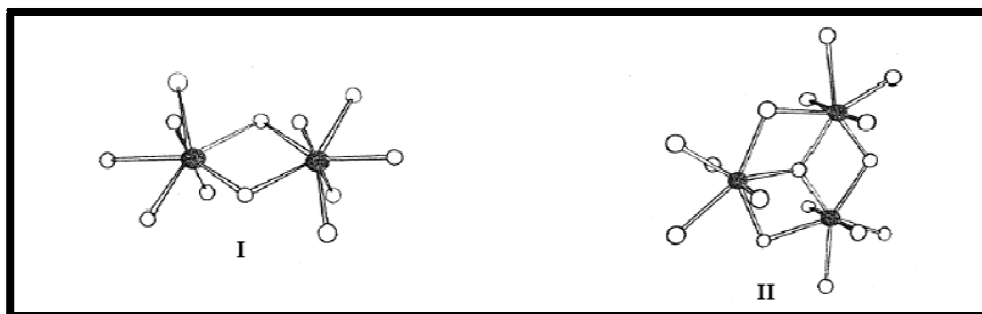


Figure 9 : Représentation des structures des espèces uranyle hydrolysées $[(\text{UO}_2)_2 (\text{OH})_2]^{2+}$ (I) et $[(\text{UO}_2)_3 (\text{OH})_5]^+$ (II).

L'ion uranyle UO_2^{2+} est l'espèce dominante dans les eaux de surfaces en milieu oxydant (jusqu'à $\text{pH} = 6$). Au-delà, apparaissent les formes hydroxylées ($\text{UO}_2(\text{OH})_2$), puis les formes carbonatées ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ pour des pH supérieurs à 8.(figure 10) [41].

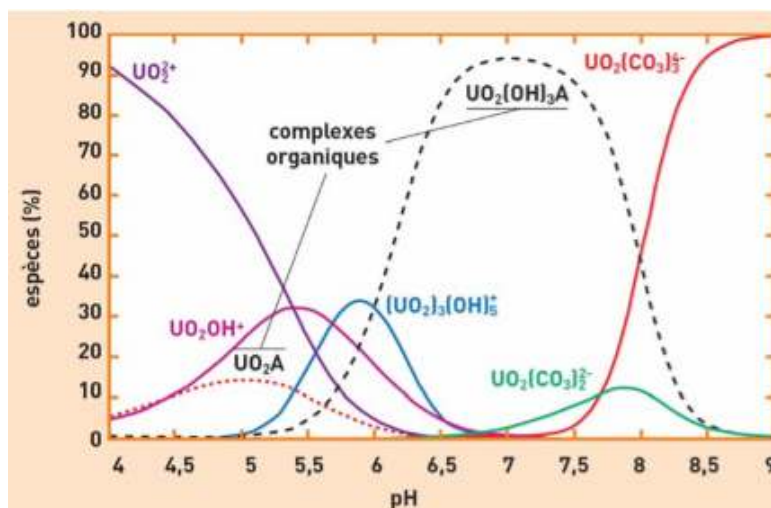


Figure 10 : Exemple de la spéciation de l'uranium (VI) en présence de matières organiques naturelles

II.4. Toxicité

Les composés d'uranyle sont des neurotoxines, s'accumulent dans les tissus, y compris dans les cellules cancéreuses, provoquent des troubles du système immunitaire et des maladies congénitales en attaquant les leucocytes. Le nitrate d'uranyle s'il est ingéré provoque une insuffisance rénale sévère accompagnée d'une nécrose des tubules dans le néphron et se comporte comme un mitogène des lymphocytes [8].

III. Acétate d'uranyle

Il existe une très large gamme de complexes à base d'uranyle. Ainsi le dérivé uranyle utilisé, l'acétate d'uranyle, est un composé chimique de formule $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sous forme anhydre, mais qu'on trouve le plus souvent comme dihydrates $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Il se présente généralement sous la forme d'une poudre cristalline jaune dégageant une faible odeur acétique. Il est soluble dans l'eau. Il constitue plus de 61% de l'uranium appauvri. La circulation et la détention de ce composé sont réglementées. C'est un cristal possédant la structure chimique mentionnée dans la figure 11 suivante :

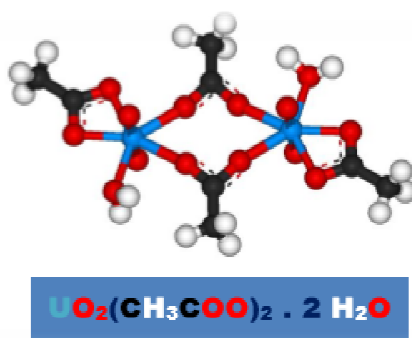


Figure 11 : Structure Chimique de l'acétate d'uranyle bi-hydraté.

TECHNIQUES D'ANALYSES

I. Introduction

L'analyse des cations uranyle (UO_2^{2+}), se fait par divers technique tel que : Titrages oxydoréducteurs, colorimétrie, spectrométrie de masse, spectrométrie d'absorption, spectrofluorimétrie, spectrométrie des rayons X, analyse multi-élémentaires, méthodes nucléaires et spectrométrie des rayonnements. Dans notre étude, la technique d'analyse de l'uranyle utilisée est la spectrométrie d'absorption en ultraviolet-visible. Cette technique est facile à mettre en œuvre, en s'appuyant sur la structure électronique. Elle a beaucoup d'applications en analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert [42].

II. Spectrophotométrie UV/Visible

II.1. Définition

On parle de spectroscopie UV-visible, lorsque les interactions du rayonnement électromagnétique et la matière sont observées dans le domaine UV-visible soit entre 180 et 1100 nm c'est-à-dire dans le domaine s'étendant du proche UV (entre 185 et 400 nm) ou très proche infrarouge IR (entre 700-1100). Voir la figure 12 présentée ci-dessous. Elle repose sur les interactions entre le rayonnement électromagnétique et les électrons des orbitales moléculaires qui sont souvent des électrons des liaisons π et/ou des paires d'électron libres (n). On parle alors de chromophores (groupe insaturé) qui est responsable du phénomène d'absorption de lumière [42].

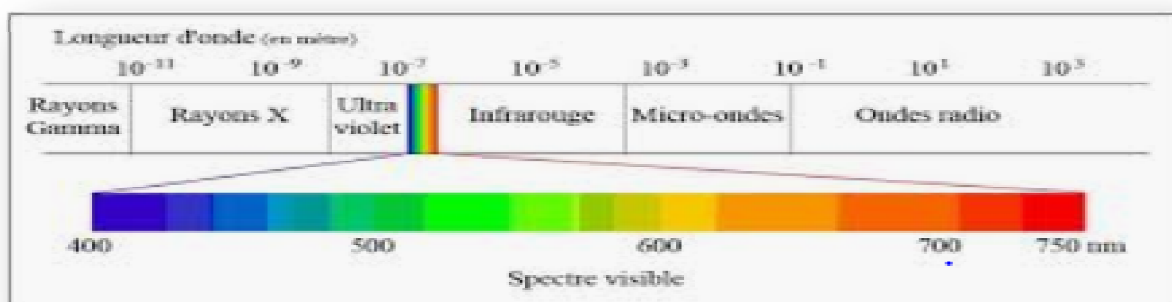


Figure 12 : Rayonnement électromagnétique

Les techniques de spectroscopies UV-visible sont des méthodes d'analyses quantitatives. Elle permet d'analyser des échantillons de manière simple et rapide et avec un coût abordable en mesurant seulement l'absorbance optique d'une solution à une longueur d'onde spécifique [43].

II.2.Principe

L'absorption de la lumière résulte de l'interaction des photons de la source lumineuse avec des ions ou des molécules d'échantillon. Par conséquent, lorsqu'une molécule isolée absorbe un photon de rayons ultraviolets/visibles, l'énergie correspondante est capturée par un ou plusieurs des électrons superficiels. Son énergie électronique est alors modifiée ($E_{\text{élec}}$) qui est responsable des liaisons entre atomes, l'une des trois composantes avec l'énergie de rotation (E_{rot}) et l'énergie de vibration (E_{vib}) de l'énergie mécanique totale de la molécule (relation 15). Sachant que la modification de l'énergie électronique entraîne des perturbations sur l'énergie de rotation et sur l'énergie de vibration [42].

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{élec}} \quad (15)$$

$$\text{Avec } \Delta E_{\text{élec}} > \Delta E_{\text{vib}} > \Delta E_{\text{rot}}$$

Quand la molécule reçoit un rayonnement UV ou visible et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Après avoir absorbé de l'énergie, des électrons σ ou π (liantes ou anti-liantes) assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule peuvent passer d'un niveau d'énergie plus faible à un niveau d'énergie plus élevé alors ces électrons sont excités et ceci correspond à une transition électronique (Voir figure 13) [44]. Pour qu'un rayonnement soit absorbé il faut que :

$$\Delta E = h\nu \quad (16)$$

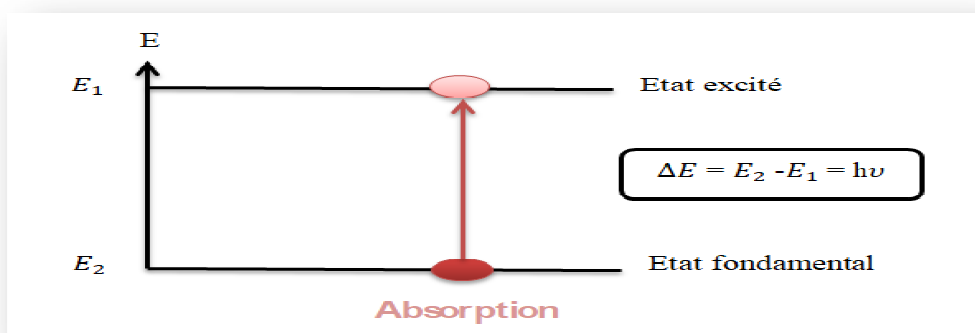


Figure 13: Absorption d'un électron

II.3.Loi de Beer-Lambert

L'analyse par spectroscopie UV visible est basée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique qui est donnée sous forme d'un spectre UV visible, qui représentent en général l'absorbance (A) de la solution homogène en fonction de la longueur d'onde (λ) donnée ou sur un domaine spectral donné [42].

La transmittance (T) est basée sur la comparaison entre l'intensité lumineuse transmise (I) et l'intensité incidente (I_0). Lorsque l'intensité I est inférieure à celle de l'intensité I_0 alors il y a eu absorption de certaines radiations. T est exprimée par :

Un nombre fractionnaire :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (17)$$

Ou, sous forme de pourcentage :

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (18)$$

L'absorbance est une grandeur très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. C'est une grandeur sans unité qui s'exprime comme suit:

$$A = -\log T = \epsilon c l \quad (19)$$

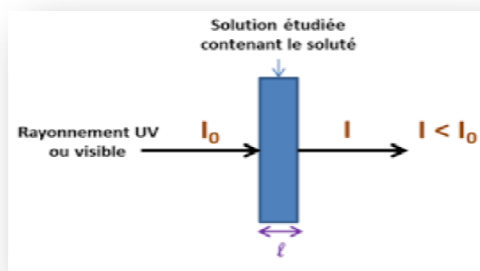


Figure 14: Représente Principe de la spectrophotométrie d'absorption du visible

ou :

- A : Absorbance,
- I_0 : l'intensité incidente sans unité,
- I : l'intensité transmise sans unité,
- ϵ : Le coefficient d'extinction molaire à une longueur d'onde donnée exprimée en L/mol.cm.
- L : Le trajet optique (épaisseur de la cuve) exprimé en cm,
- C : La concentration de la solution étudiée exprimée en mol/L.

D'après la figure suivante, on remarque que la relation entre la concentration et la transmittance n'est pas linéaire et différent à celle de la relation entre la concentration et l'absorbance, qui est linéaire [44].

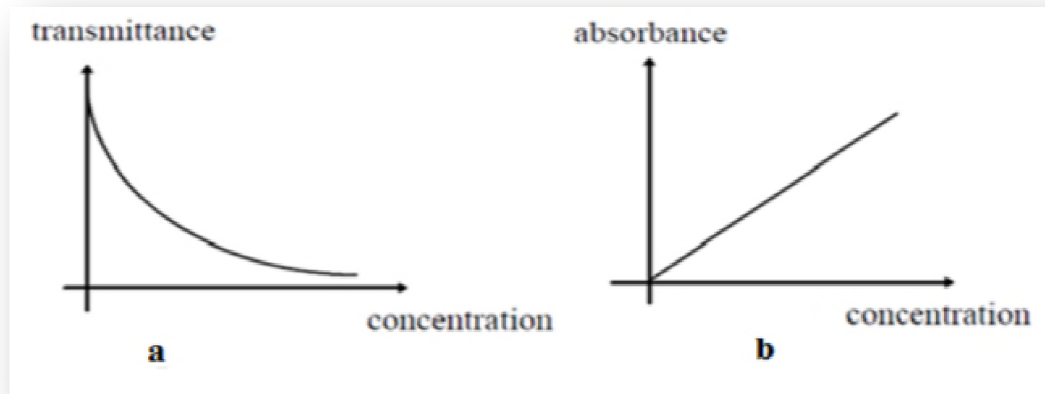


Figure 15: relation entre concentration, transmittance et absorbance.

II.4. Condition de non validité de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert n'est pas valide quand [45] :

- La lumière utilisée n'est pas monochromatique,
- La concentration est trop élevée,
- La solution est fluorescente : il y a de réémission de lumière dans toutes les directions,
- La solution est trop concentrée en sels incolores,
- La dilution entraîne un déplacement de l'équilibre chimique,
- Présence de précipités ou de troubles qui entraîneraient une diffusion de la lumière.

II.5. Appareillage

Sur le plan optique, le spectromètre utilisé dans les domaines ultraviolet ou visible, comporte une source lumineuse, un porte échantillon, un sélectionneur de longueur d'onde ou monochromateur, un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur, un appareil de lecture. Voir la figure 16 suivante :

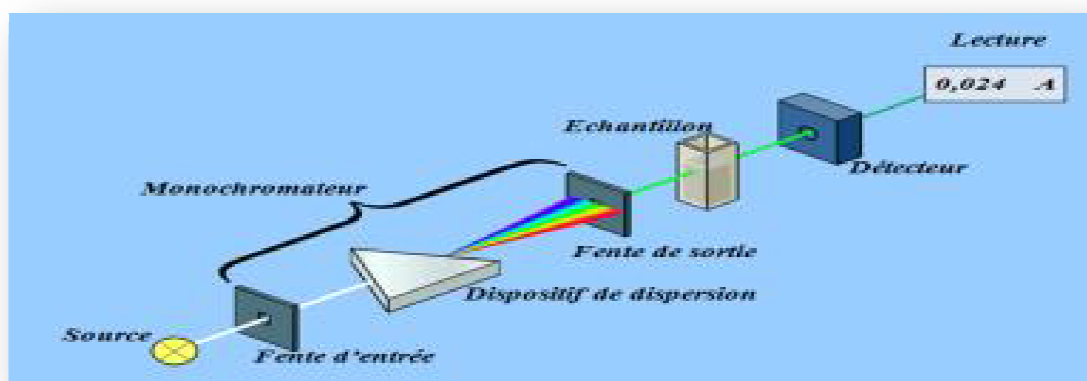


Figure 16: les éléments d'un spectrophotomètre UV-Visible

Actuellement, la majorité des spectrophotomètres UV-visible sont à doubles faisceaux, un destiné pour traverser l'échantillon et l'autre passe à travers la référence. Le schéma général est donné dans la figure 17 suivante :

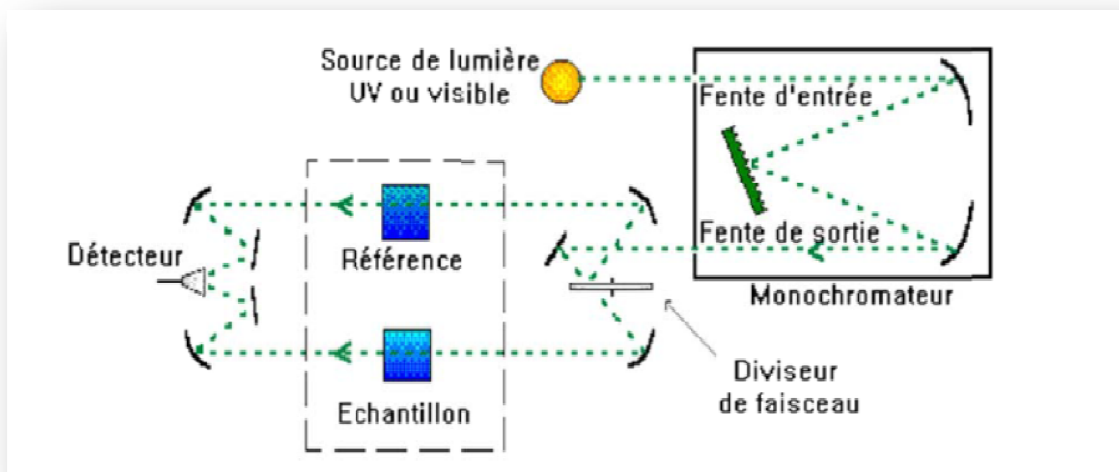


Figure 17 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

II.6. Application

La spectrométrie UV-visible est principalement utilisée dans deux domaines :

- ✓ l'un au niveau des laboratoires afin de tirer des spectres d'absorption ou de réfractance en fonction de la longueur d'onde (λ)
- ✓ l'autre dans le domaine industrielle pour déterminer la composition d'un échantillon ou pour mesurer des paramètres physiques tels que la couleur, la turbidité, ...etc [46].

II.7. Avantages

Les avantages de la spectroscopie UV-visible sont nombreux :

- Un large domaine d'application en chimie analytique, chimie organique, biochimie, domaines médicales (plus de 90% des analyses reposent sur de la spectrométrie UV-visible),
- Une grande sensibilité : les limites de détection atteignent couramment des concentrations allant de 10^{-4} à 10^{-6} M (dans certain cas voire 10^{-7} ou plus),
- la simplicité et la rapidité de la manipulation,
- Une grande précision: les erreurs ne dépassent pas 5%,
- On peut éliminer l'influence des ions gênants soit par le choix de réactif, par oxydoréduction, par fixation du pH, par formation des complexes, ou par utilisation de solvants organiques.

III. Dosage de l'ion uranyle

La détermination de l'uranium par UV-visible se fait par l'utilisation du complexant arsénazoIII. L'arsénazo est le complexant bis-diazo basé sur l'acide chromotropique et l'acide 3 o-aminophenylarsonique, de formule chimique : 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid-2,7-bis[(azo-2) phenylarsonic] [46]. Les plus grands avantages de ce complexant résident dans la grande stabilité de ses complexes et sa possibilité de détecter plusieurs éléments par spectrophotométrie UV-Visible en agissant sur le pH de la solution [46]. La détermination spectrophotométrique de l'uranium par l'ArsénazoIII est simple et sélective et a été largement étudiée [47]. Sa bonne réactivité réside dans la complexation des métaux à des pH spécifiques, d'où son utilisation sélective. Il est soluble dans l'eau et les acides minéraux dilués [46].

La couleur des solutions aqueuses d'ArsénazoIII dépend du pH (de milieu), elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration en milieu acide chlorhydrique 4 à 10 N, c'est-à-dire dans les conditions habituelles pour la détermination de la plupart des éléments. De pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette. En milieu acide sulfurique concentré la couleur est verte.

III.1. La réaction de complexation

La réaction de l'arsénazoIII avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau 5) [48]. En fonction de la stabilité des complexes formés en fonction du pH, on peut doser, par UV-visible, divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par ces anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1 µg/mL de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5 µg/mL ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. De plus la sensibilité est grande pour la détermination du thorium (Th), zirconium (Zr), uranium (U) et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb (Pb), le bismuth (Bi), le fer (Fe), le cuivre (Cu), le calcium (Ca) et le baryum (Ba).

Tableau 5: Coloration des divers complexes formés avec l'ArsénazoIII

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

* En présence de l'acide oxalique pour masquer le zirconium,

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

Le spectre d'absorption du complexe de l'ion uranyle en présence d'un excès d'arsénazoIII est caractérisé par deux absorptions (Figure 18). La première absorption revient à l'arsénazoIII seule et la deuxième absorption caractérise son complexe avec UO₂²⁺ et il est possible d'atteindre un maximum de sensibilité en optimisant l'absorption à ces deux longueur d'ondes. L'excès d'arsénazoIII n'affecte pas le spectre d'absorption du complexe.

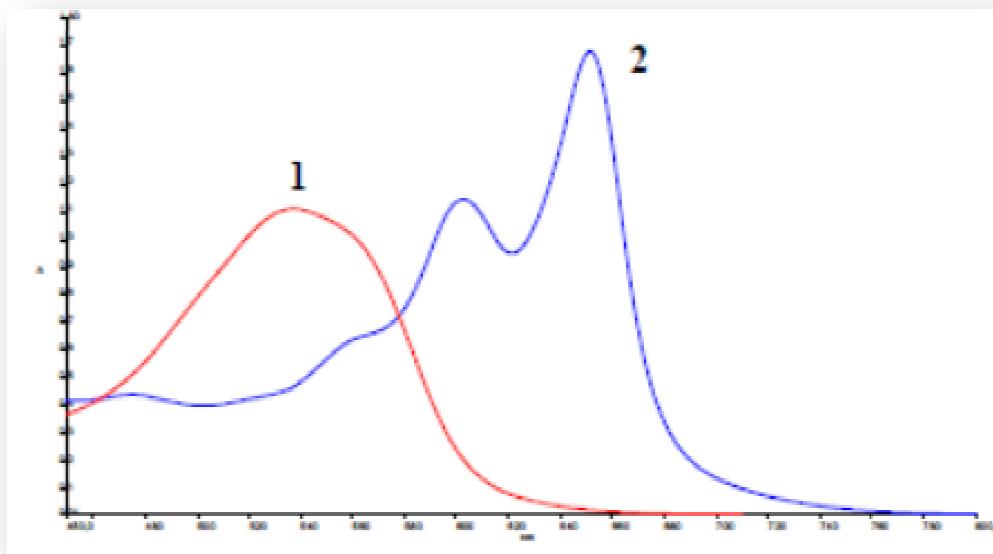


Figure 18 : Spectres d'absorptions de l'ArsénazoIII (1) et de son complexe avec UO₂²⁺ (2)

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

Effet du pH sur la complexation

Avant d'étudier la complexation de l'ArsénazoIII par l'ion uranyle, il faut connaître l'état de protonation du chromophore libre. Les pKa de ce composé ont été déterminés à une force ionique constante ($I = 0,1 \text{ mol/L}$) en présence de NaClO_4 dans l'eau [49] :

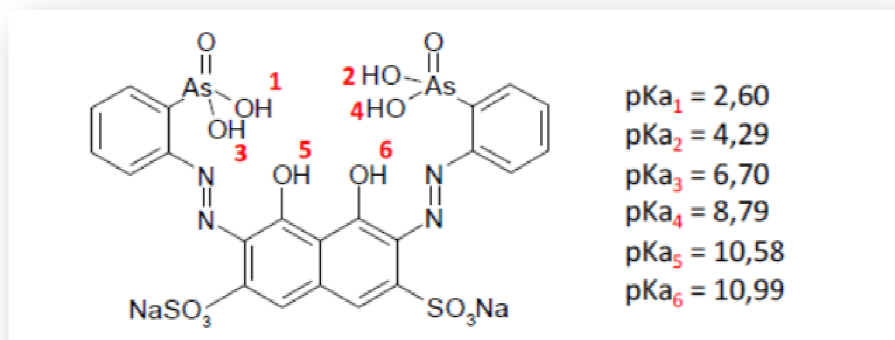


Figure 19: Les différentes acidités de l'arsénazo III (Na_2ArzH_6)

L'ArsénazoIII contient 6 fonctions acido-basiques. Lors de la complexation de l'ion UO_2^{2+} , deux fonctions hydroxydes sont déprotonées comme représenté sur la figure 20.

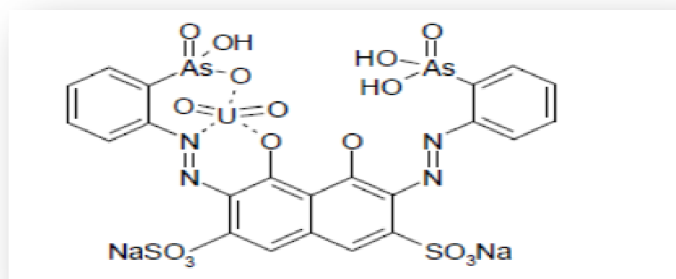
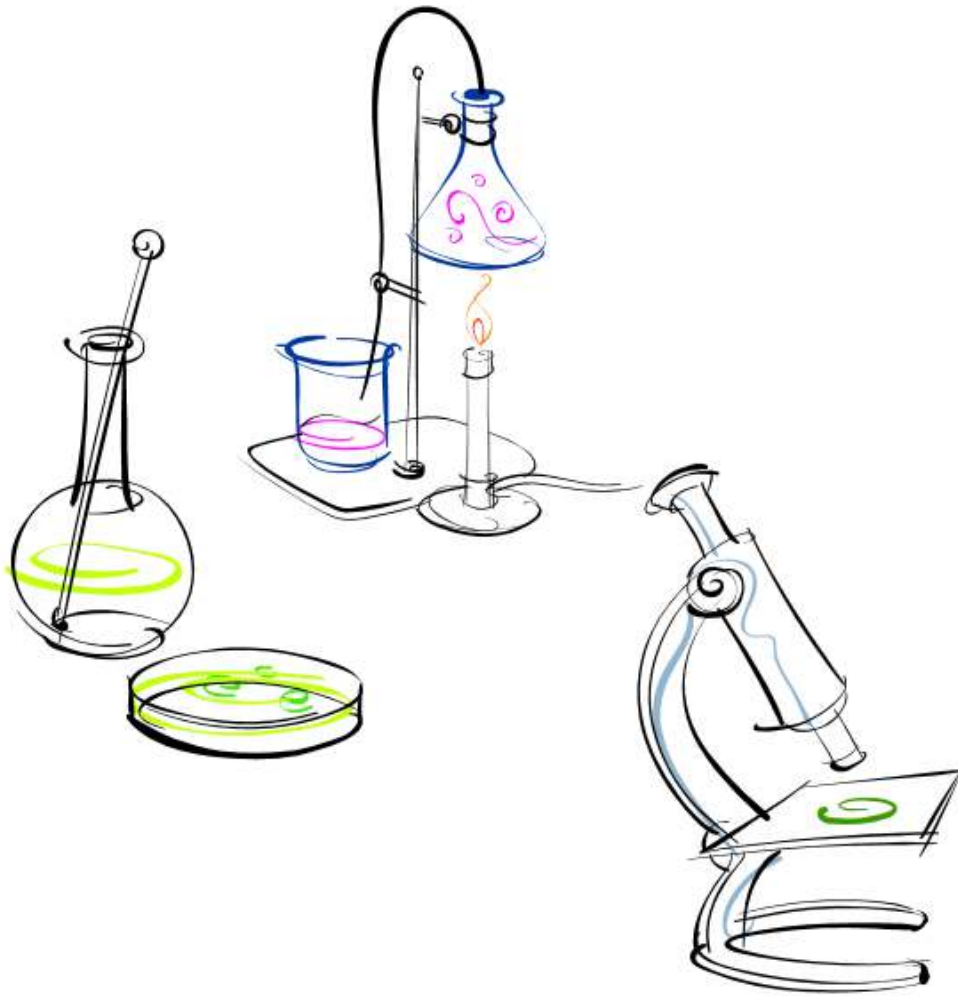


Figure 20 : Complexe (1 :1) de Na_2ArzH_6 avec UO_2^{2+}

Plusieurs complexes peuvent être formés entre l'ArsénazoIII et l'ion uranyle selon le pH du milieu. A $\text{pH} = 0,5$, le spectre de l'arsénazoIII seule et le spectre du mélange arsénazoIII/ UO_2^{2+} (1 :1) sont identiques ce qui montre que la complexation ne se produit pas dans ces conditions.

Par l'augmentation du pH, on a l'augmentation de la quantité complexée d'uranyle par l'arsénazoIII car on observe l'augmentation de l'intensité de sa bande jusqu'à atteindre son maximum à pH compris entre 2,0 et 2,4. Le spectre se comporte alors de deux pics l'un à 603 nm et d'autre à 651 nm (possède l'intensité plus grande). A $\text{pH} > 2,4$, on observe que l'intensité de ces deux pics décroît conduisant ainsi à une large bande à 625 nm. Pour le dosage de l'ion uranyle, on fixe le pH à 2,1.



CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction

Le chapitre partie expérimentale est consacré à la description des protocoles expérimentaux adoptés pour la réalisation de notre travail et la présentation du matériels et produits chimiques utilisés. Il concerne :

- ✓ La préparation de l'extractant phosphonique à partir de la benzidine.
- ✓ La caractérisation de cet extractant phosphonique par les méthodes d'analyses disponibles.
- ✓ L'étude cinétique du procédé d'extraction, en phase solide du cation métallique (UO_2^{2+}), par l'extractant phosphonique synthétisé.
- ✓ Le dosage des solutions aqueuses avant et après extraction est effectué par spectrophotomètres UV-vis.

II. Réactifs utilisés

Toutes les solutions ont été préparées à partir de produits chimiques de qualité analytique et d'eau déminéralisée de marque Pomaria (Tlemcen). Les réactifs utilisés sont :

- Benzidine ($C_{12}H_{12}N_2$),
- Acide chlorhydrique 37% (HCl),
- Acide phosphoreux (H_3PO_3),
- Formaldéhyde 27% (HCHO),
- Hydroxyde de sodium (NaOH),
- Solution tampon de pH = 2,1 préparée par le mélange d'une solution NaOH et d'une solution d'acide H_3PO_4 ,
- ArsénazoIII,
- Acétate d'uranium di-hydraté ($UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$).
- Eau déminéralisée (Pomaria-Tlemcen).

III. Appareils et instruments utilisés

- ✓ Le montage expérimental, utilisé dans la synthèse de l'extractant, est constituée des éléments suivants :
 - Plaque chauffante avec agitation magnétique,
 - Cristalliseur,

- Un réfrigérant,
- Un ballon bicols de 125 mL,
- ✓ Le montage expérimental utilisé dans la filtration sous vide, est constituée des éléments suivants :
 - Buchner,
 - Joint conique en plastique,
 - Fiole à vide,
 - Papier filtre.
- ✓ Les pesées sont faites sur une balance analytique ($\pm 0,1$ mg) de marque KERN ABS
- ✓ Les mesures de pH sont effectuées sur un pH mètre (Adwa) muni d'une électrode combinée en verre,
- ✓ Des micropipettes de volumes variables (5 - 50, 20 – 200 et 100 - 1000 μL)
- ✓ Un spectrophotomètre d'absorption UV/Visible type (SPECORD 210/plus) est utilisé pour le dosage du cation uranyle,
- ✓ Agitateur magnétique multiposte (Kika Werke),
- ✓ Verreries ordinaires (béchers, erlenmeyers, entonnoir...) et de mesure (pipettes, éprouvettes, fioles jaugées...).

IV. Procédures de la synthèse de l'acide bi phényle 4, 4-diaminotétraméthylènetétraphosphonique

La synthèse de l'acide biphenyle 4, 4-diaminotétraméthylènetétraphosphonique est réalisée suivant la réaction de Moedritzer et Irani variante de la réaction de Mannich. Sous un reflux par chauffage thermique, les deux amines primaires de la benzidine réagissent avec le formaldéhyde (HCHO) et l'acide phosphoreux (H_3PO_3) dans un milieu fortement acide (HCl). La réaction est comme suit :

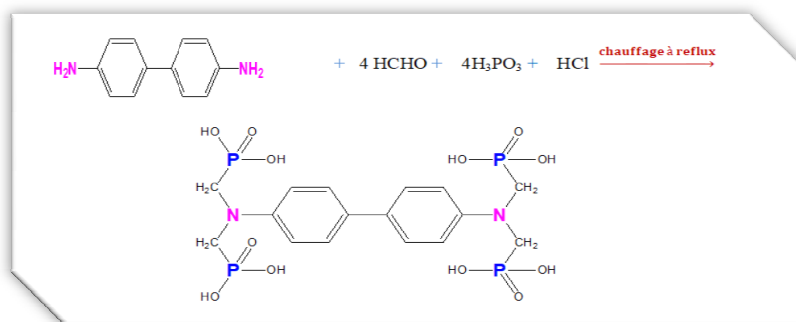


Figure 21: Schéma de la synthèse de l'acide biphenyle 4, 4-diaminotétraméthylènetétraphosphonique

IV.1. Protocole de synthèse

Dans un ballon bicol en pyrex, on introduit le mélange constitué de : 5,0000 g (0,0271 mol) de benzidine $C_{12}H_{12}N_2$, 9,0000 g d'acide phosphoreux (H_3PO_3) et 66,0 mL d'une solution d'acide chlorhydrique-eau (1:1). Porter le mélange à reflux pendant 3 heures, puis ajouter rapidement 20,0000 g de formaldéhyde et rétablir le reflux pendant 24 heures supplémentaire.

Le montage de synthèse est présenté dans la figure 22 suivante :

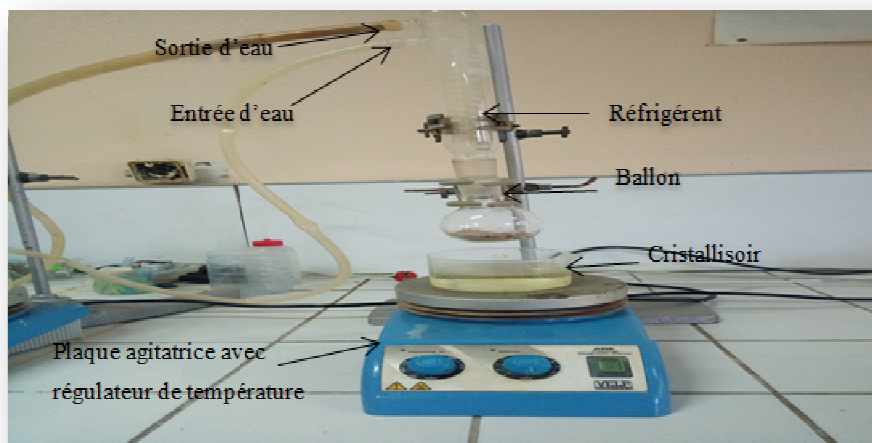


Figure 22: Le montage de synthèse de l'acide phosphonique

A la fin de la réaction le précipité marron (benzidine initialement) change de couleur et devient vert. Le produit obtenu est lavé, sur un buchner sous vide, plusieurs fois par l'eau déminéralisée afin d'éliminer l'excès des réactifs (formaldéhyde, acide phosphoreux et l'acide chlorhydrique). L'excès de benzidine est éliminé par un lavage dans l'éthanol. Le montage de filtration sous vide est présenté dans la figure 23 suivante :

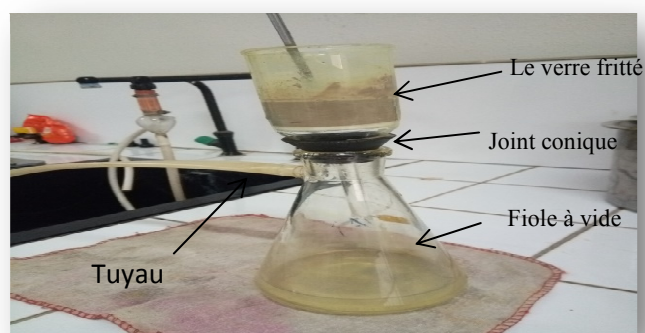


Figure 23: Montage de filtration sous vide de produit obtenue

Le précipité à filtrer est constitué de particules trop fines, donc il faut bien choisir la porosité adéquate du verre fritté (N° 5). Avant de sécher le précipité, le lavé avec l'acétone (solvant plus volatile que l'eau) pour éliminer l'eau et rendre le séchage plus rapide. Après séchage, le précipité est broyé à l'aide d'un pilon et d'un mortier (figure 24). En fin le précipité (l'acide bi phényle 4, 4-diaminotétraméthylènetétraphosphonique) est conservé dans un flacon fermé avec un bouchon.



Figure 24 : Couleur et aspect du produit obtenu

IV.2. Préparation du sel de l'acide bi phényle 4, 4-diaminotétraméthylènetétraphosphonique

Dans un erlenmeyer de 250 ml, introduire une masse de l'acide phosphonique et ajouter 100 mL d'une solution de NaOH 1,0 M. Laisser sous agitation magnétique pendant 3 heures. Après filtration, refaire cette opération une deuxième fois.

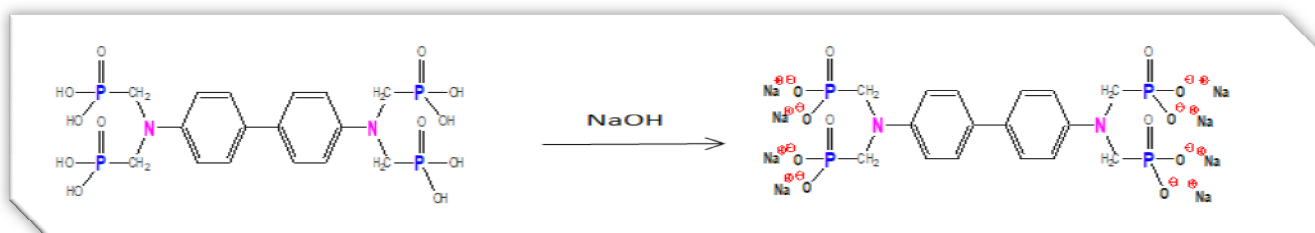


Figure 25 : Préparation du sel de l'acide bi phényle 4, 4-diaminotétraméthylènetétraphosphonique

Laver le sel obtenu plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée et rincer, à la fin, avec un peu d'acétone. Sécher à l'air libre et conserver le sel dans un flacon avec bouchon.



Figure 26 : La couleur et l'aspect du sel de l'acide phosphonique obtenu

V. Extraction de l'ion uranyle par l'acide phosphonique et par son sel

L'étude de la sorption des ions uranyl (UO_2^{2+}) par notre extractant (acide phosphonique et son sel sodique) est examinée en extraction liquide solide. Dans un erlenmeyer de 25 mL, une masse d'environ 0,0600 g de l'extractant, pesé sur une balance analytique, est mise en contact avec un volume exact (5,0 mL) de la solution contenant l'élément à extraire (solution d'uranyle) de concentration connue (10^{-3} M). Le mélange est soumis à une forte agitation sur un agitateur magnétique multiposte (Kika-Werte) pendant un temps bien déterminée. Après le temps fixé d'agitation, les deux phases liquide et solide sont séparées par une filtration à l'aide d'un entonnoir et un papier filtre.

Les étapes de l'extraction d'ion uranyle par l'extractant sont résumées dans le schéma suivant :

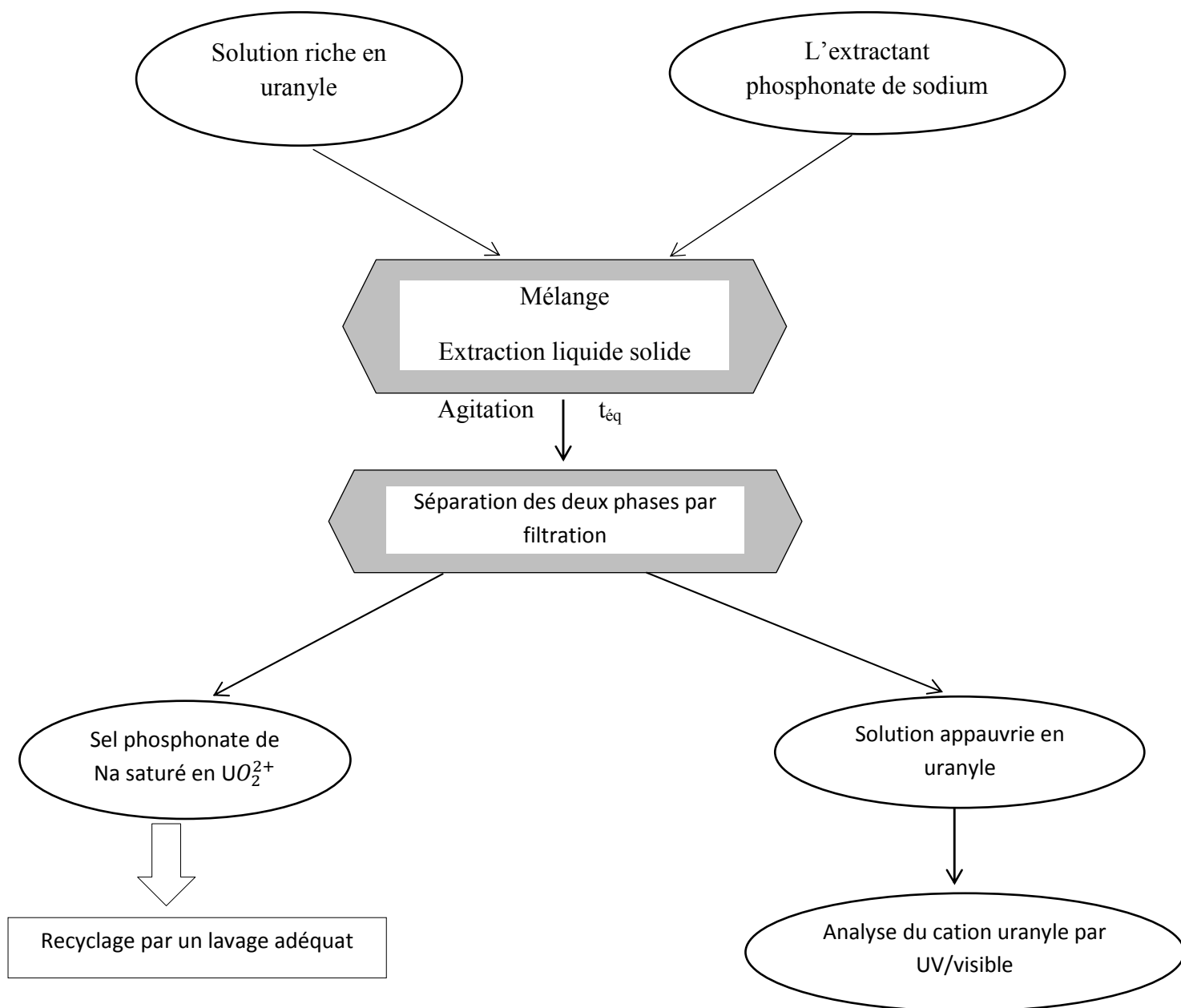


Figure 27 : Procédé d'extraction de l'uranyle par l'extractant organophosphoré

VI. Dosage de la solution aqueuse d'uranyle

Le dosage de l'ion uranyle, avant et après extraction, est effectué par spectrophotométrie UV/Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe métal-arsénazoIII (654 nm). Pour cela, on prépare dans un tube à essai muni d'un bouchon un mélange de :

- ✓ 2 mL de la solution tampon préparée,
- ✓ 1 mL de la solution d'uranyle à différentes concentrations,
- ✓ 100 μ L de la solution d'arsénazoIII (10^{-3} M),

Après homogénéisation, on introduit le mélange dans une cuve en quartz et on mesure l'absorbance.

Dans la cuve de référence on met la solution tampon seule.

VII. Préparation des solutions

VII.1. Préparation d'une solution hydroxyde de sodium (NaOH)

Le NaOH disponible commercialement est un solide sous forme de pastille très hygroscopique et il est de pureté proche de 80% en poids. Le reste c'est de l'eau. Pour préparer une solution à une concentration précise, il faut passer par trois étapes :

- ❖ Etape 1 : Préparer une solution légèrement riche en NaOH,
- ❖ Etape 2 : Doser cette solution avec un acide de concentration précise pour déterminer la concentration exacte de la solution NaOH préparée,
- ❖ Etape 3 : Faire la dilution adéquate de cette solution riche en NaOH pour arriver à la solution de concentration demandée.

✱ A 2,0 mol/L

- Solution à plus 2,0 mol/L (solution riche en NaOH)

Peser approximation 25 g de NaOH commercial ($\approx 80\%$) g dans un bécher. Solubiliser dans d'eau déminéralisée. Transvaser dans une fiole jaugée de 200 mL à l'aide d'un entonnoir et récupérer les eaux de rinçage du bécher. Compléter avec l'eau déminéralisée jusqu'au trait de jauge. Agiter pour bien homogénéiser la solution.

- Dosage acide base de la solution riche en NaOH

Par titration acide-base, on détermine la concentration exacte (> 2 mol/L) de la solution de NaOH préparée en utilisant l'acide oxalique de concentration précise et en présence d'un indicateur coloré.

- Préparation d'une solution de soude de concentration exactement égale à 2,0 M

Par l'utilisation de la relation de dilution $C_1V_1 = C_2V_2$, on prépare, à partir de la solution titrée, la solution de NaOH à concentration égale exactement 2,0 mol/L.

✱ A 1,0 mol/L

Par l'utilisation de la relation de dilution $C_1V_1 = C_2V_2$, on prépare, à partir de la solution titrée, la solution de NaOH à concentration égale exactement 1,0 mol/L.

* A 0,2 mol/L

Par l'utilisation de la relation de dilution $C_1V_1 = C_2V_2$, on prépare, à partir de la solution titrée, la solution de NaOH à concentration égale exactement 0,2 mol/L.

VII.2. Préparation d'une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4)

* A 0,4 mol/L

Prélever précisément un volume de H_3PO_4 égale à $V = 18,6$ g dans une fiole jaugée de 200 mL. Compléter avec l'eau déminéralisée jusqu'au trait de jauge. Agiter pour bien homogénéiser la solution.

VII.3. Préparation d'une solution tampon à $pH \approx 2,1$

Dans une fiole jaugée de 500 mL, mélanger 200 mL de la solution NaOH 0,2 mol/L avec 200 mL de la solution 0,4 mol/L d'acide phosphorique. Le mélange obtenu, après homogénéisation, affiche un pH égale à 2,1.

VII.4. Préparation d'une solution d'uranyle à 10^{-2} mol/L

Peser précisément une masse égale à $m = 0,2138$ g d'acétate d'uranyle di-hydraté ($UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), de masse molaire égale à 424,03 g/mol, sur une balance analytique et dans un bécher. Solubiliser le solide dans le minimum d'eau déminéralisée et transvaser la solution dans une fiole jaugée de 50 mL. Récupérer les eaux de rinçage du bécher et les mettre dans la fiole à jaugée. Compléter, avec l'eau déminéralisée, jusqu'au trait de jauge et bien agiter.

VII.5. Préparation des solutions diluées d'acétate d'uranyle

Quatre solutions d'acétate d'uranyle, à des concentrations inférieures à $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L ($1,0 \cdot 10^{-3}$, $8,5 \cdot 10^{-4}$, $3,3 \cdot 10^{-4}$, $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol/L), sont préparées par la dilution de volumes calculés de la solution mère ou d'une solution déjà diluée de la solution mère.

Au cours d'une dilution, la quantité de la matière de soluté est conservée (nombre de moles). Le nombre de moles de soluté prélevée de la solution mère (notée n_0) est égal au nombre de moles de soluté qu'on trouve dans la solution fille (diluée), notée n_1 .

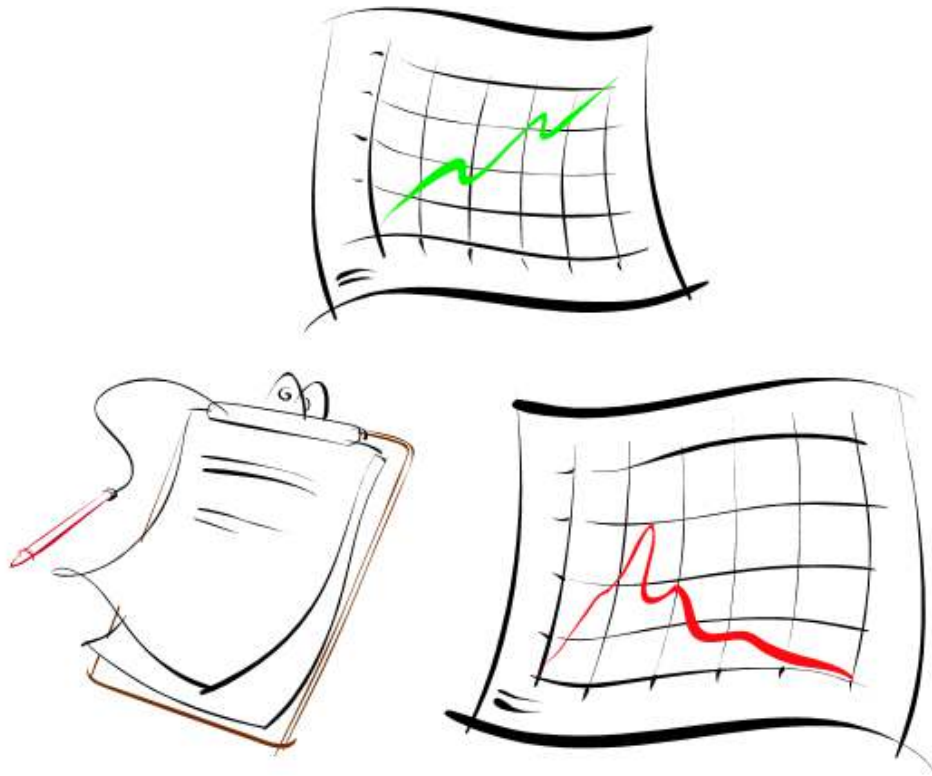
$$\text{Soit :} \quad n_0 = n_1 \quad (20)$$

$$\text{Et donc :} \quad C_0V_0 = C_1V_1 \quad (21)$$

Pour préparer un volume V_1 de la solution de concentration C_1 on détermine le volume V_0 de la solution de concentration C_0 à prélever :

$$V_0 = \frac{C_1 \times V_1}{C_0} \quad (22)$$

Le volume à prélever V_0 est introduit dans la fiole jaugée de volume V_1 et on complète au trait de jauge avec l'eau déminéralisée pour avoir un volume V_1 d'une solution de concentration C_1 . Puis, on bouche la fiole jaugée et on agite pour homogénéisation.



CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Introduction

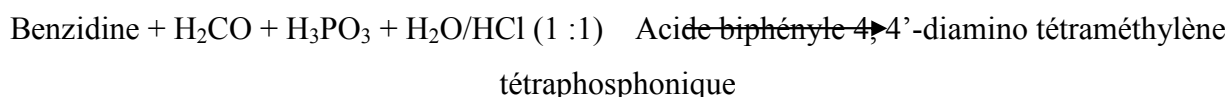
Notre travail porte sur deux axes :

- ❖ Synthèse d'un nouveau composé acide organophosphoré via la réaction de Moedritzer et Irani en partant de la diamine benzidine,
- ❖ Synthèse d'un 2^{ème} extractant par la transformation de l'acide phosphonique en sel phosphonate,
- ❖ Application du composé synthétisé le plus performant dans l'extraction de l'ion uranyle à partir d'une solution aqueuse du sel $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

II- Synthèse de l'extractant acide phosphonique

II.1. Introduction

La voie principale d'accès direct aux acides α -aminophosphoniques est une réaction one-pot de trois composants dont deux réactifs sont de caractère nucléophile et le troisième est de caractère électrophile, cette réaction est connue sous le nom de réaction d'Irani & Moedritzer. Elle met en jeu un composé carbonylé, une amine et un acide phosphoreux dans un milieu acide, selon la séquence suivante :



NB. Pour éviter de répéter le nom de l'extractant, nous lui avons donné l'abréviation suivante : **ABPDTMTP** (Acide **Bi**Phényle 4, 4'-**Di**Amino**Tétra**Méthylène**Tétra**Phosphonique).

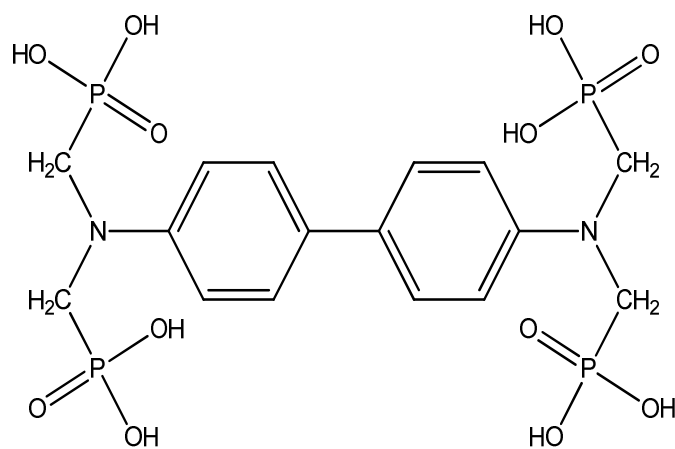


Figure 28: Structure développée de d'ABPDTMTP

II.2 Détermination des propriétés physiques du produit synthétisé

Le rendement de la réaction de synthèse est calculé par l'équation suivante :

$$R (\%) = \frac{\text{Masse pesée expérimentalement}}{\text{Masse espérée théoriquement}} \times 100 \quad (23)$$

- L'ABPDTMTP possède la formule brute proposée : $C_{16}H_{24}N_2O_{12}P_4$ de masse moléculaire égale à 560,2 g/mol. Le rendement de la synthèse est égal à 55,5%. Le produit obtenu est un solide de couleur verte.
- Le sel de l'ABPDTMTP possède la formule brute proposée suivante : $C_{16}H_{16}N_2Na_8O_{12}P_4$ de masse moléculaire égale à 736,1 g/mol. Ce sel est synthétisé avec un rendement de 79,1%. Le produit obtenu est un solide de couleur vert-jaunâtre.

II.3. Mécanisme réactionnel

Pour les réactions de type Mannich, le mécanisme réactionnel proposés pour la formation de L'ABPDTMTP est comme suit :

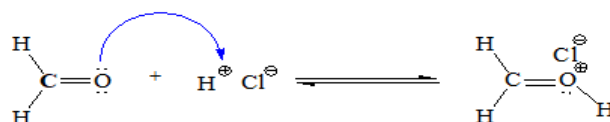
Dans une première étape, la benzidine (réactif le plus nucléophile) attaque le carbone de la fonction carbonyle de l'aldéhyde (réactif électrophile). Le résultat est un zwitterion, qui réagit par réarrangement d'un atome d'hydrogène et l'élimination ultérieure d'une molécule d'eau ce qui conduit à la formation d'une hydroxylamine. Dans l'étape suivante, l'acide phosphoreux est ajouté à l'hydroxylamine. Ce qui conduit en fin de compte à la formation de l'acide α -aminophosphonique.

Pour notre réaction de type Mannich, Moedritzer et Irani ont proposé un mécanisme étalé quatre fois sur trois étapes [50] :

A- Substitution du 1^{er} H sur un atome d'azote

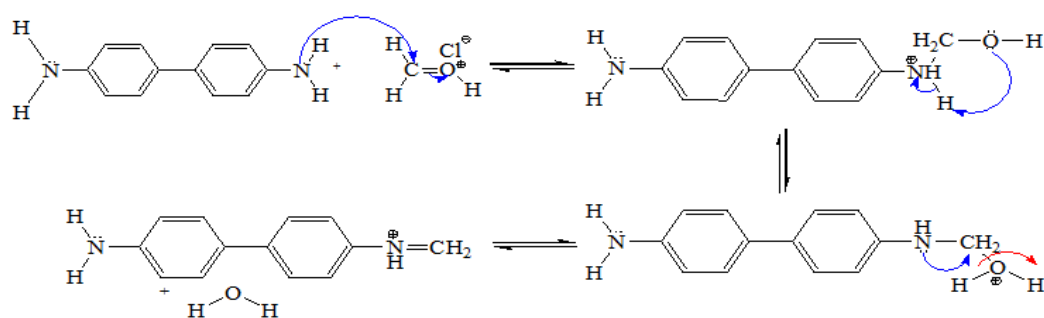
1^{ère} étape

Protonation du formaldéhyde (milieu fortement acide) :



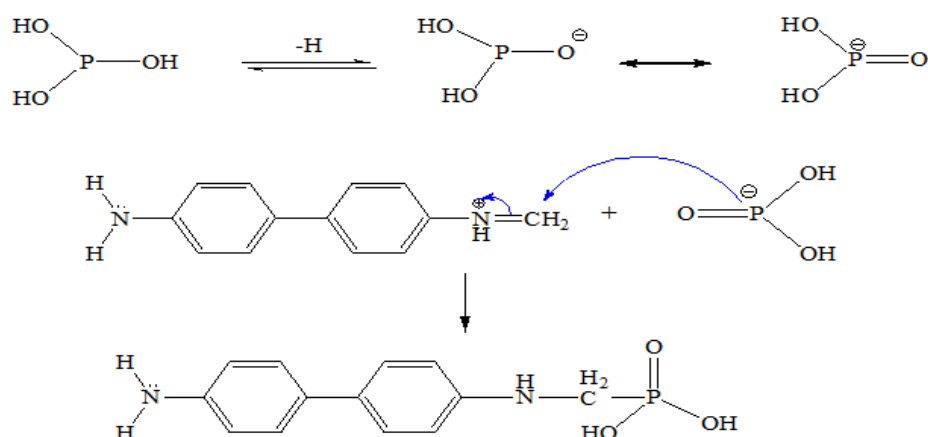
2^{ème} étape

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



3^{ème} étape

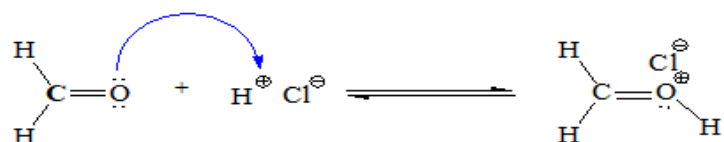
Attaque nucléophile de l'acide phosphoreux sur l'iminium :



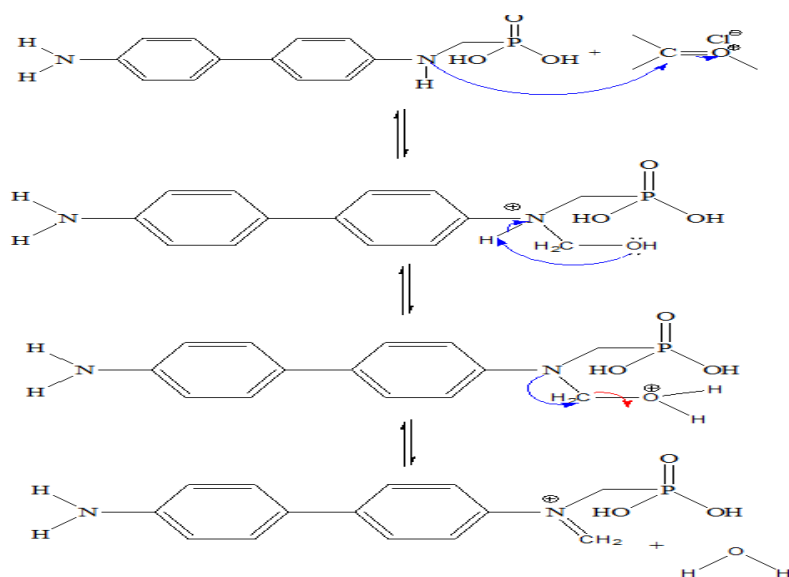
Le même mécanisme peut être refait pour substituer les trois autres H sur les deux atomes d'azote comme suit :

B- Substitution du 2^{ème} H sur le même atome d'azote

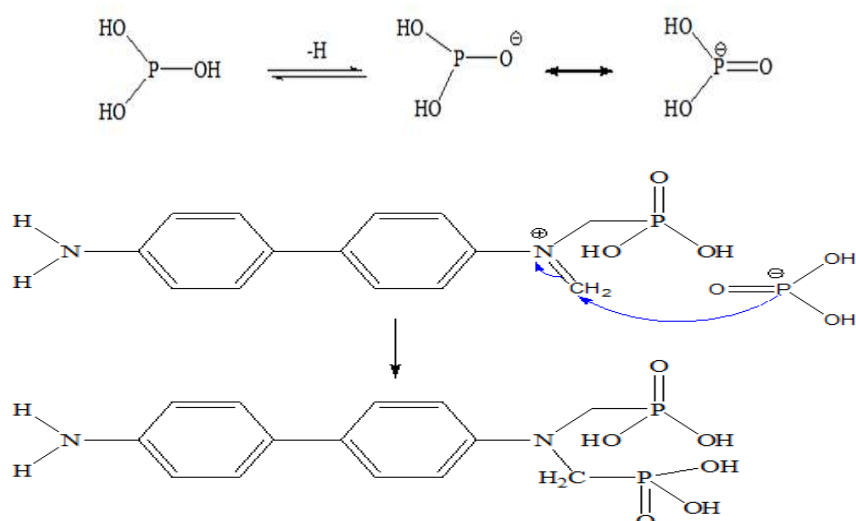
Protonation du formaldéhyde (milieu fortement acide) :



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

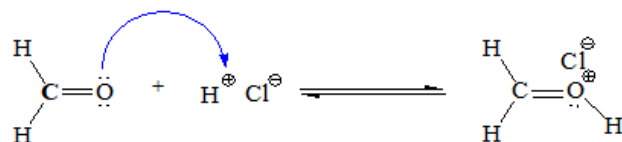


Attaque nucléophile de l'acide phosphoreux sur l'iminium :

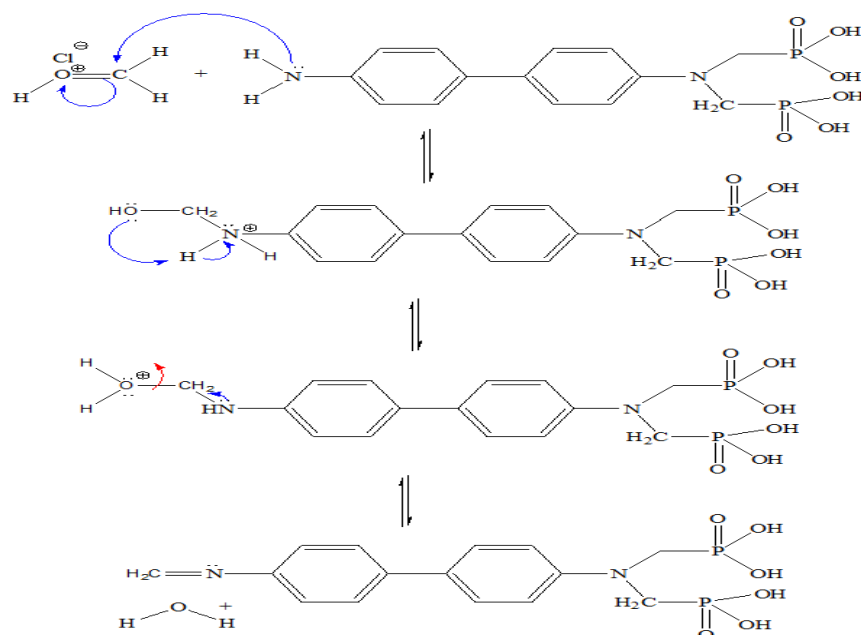


C- Substitution du 1^{er} H sur le 2^{ème} atome d'azote

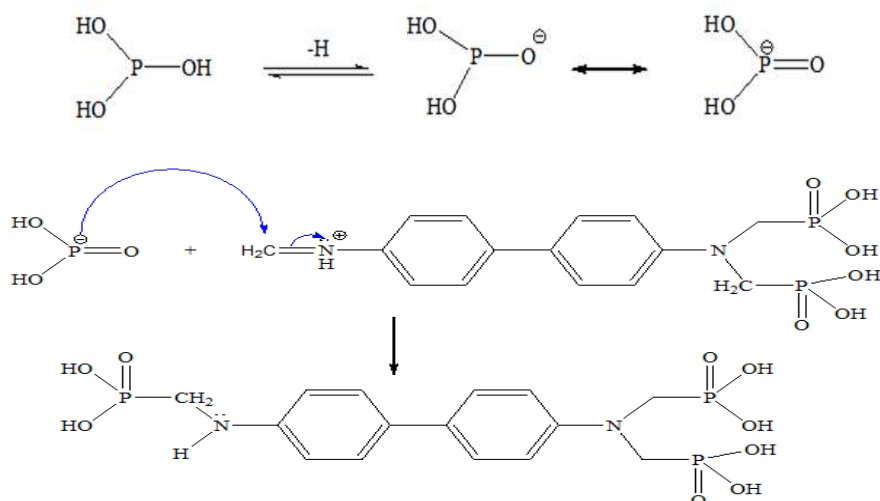
Protonation du formaldéhyde (milieu fortement acide) :



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

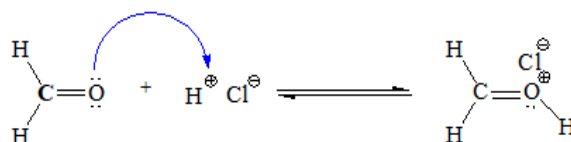


Attaque nucléophile de l'acide phosphoreux sur l'iminium :

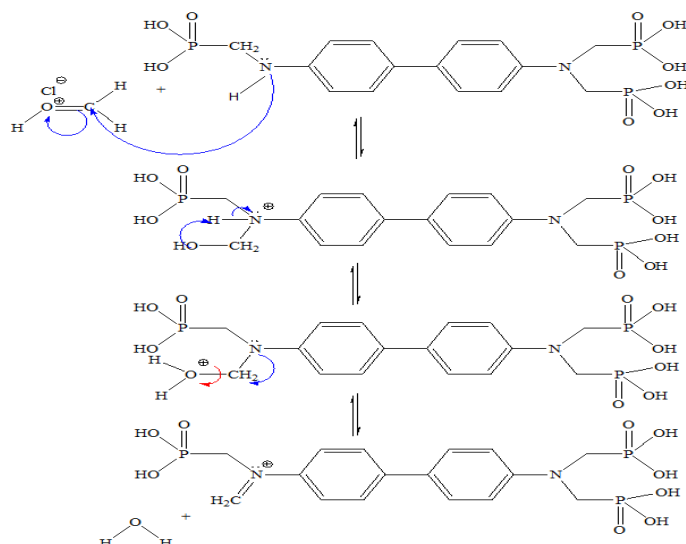


D- Substitution du 2^{ème} H sur le même 2^{ème} atome d'azote

Protonation du formaldéhyde (milieu fortement acide) :



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



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

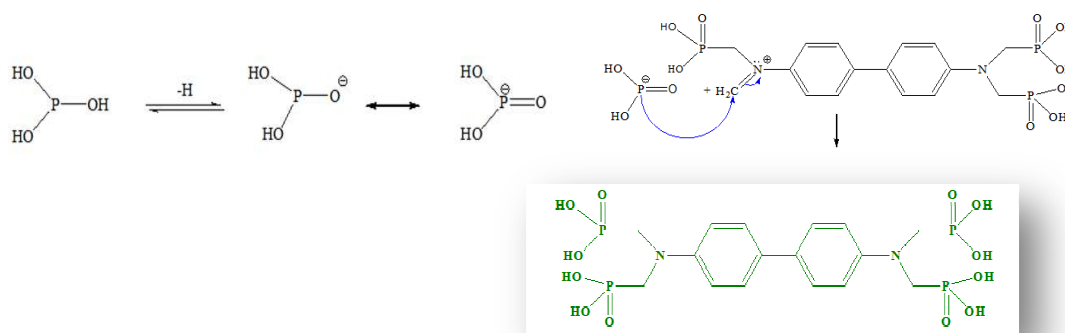


Figure 29 : Synthèse de composé l'acide bi phényle 4, 4'- diamino tétraméthylène tétraphosphonique

Le composé final est un solide de couleur verte insoluble dans l'eau et dans la majorité des solvants usuels tels que le méthanol, l'éthanol, le chloroforme et le dichlorométhane. Les particules de ce composé sont trop fine ce qui rend difficile la filtration et formation d'une suspension stable.

III- Synthèse de l'extractant sel phosphonate

La préparation du sel de notre acide phosphonique se fait par une simple neutralisation en utilisant une solution aqueuse de la base forte NaOH suivant la réaction :

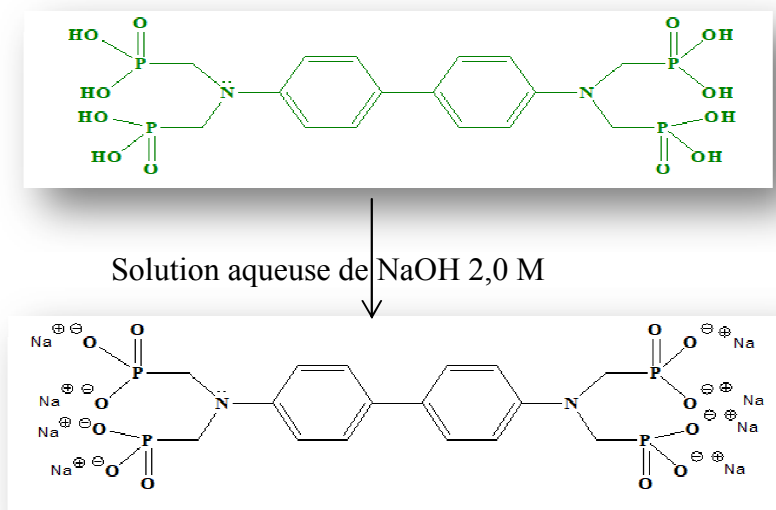


Figure 30 : Synthèse du sel bi phényle 4, 4' diamino tétraméthylène tetraphosphonate de sodium

Le composé final est un solide de couleur vert jaunâtre insoluble dans l'eau et dans la majorité des solvants usuels tels que le méthanol, l'éthanol, le chloroforme et le dichlorométhane.

IV. Application des deux extractants dans la sorption de l'ion uranyle

IV.1. Protocole de sorption

L'Application des deux extractants dans la sorption de l'ion uranyle se fait suivant le mode opératoire décrit ci-dessous :

Dans des erlenmeyers de 25 mL, sont mélangés 5 mL de la solution d'acétate d'uranyle de concentration bien définie avec une masse proche de 0,0600 g de l'extractant (pesée exactement sur une balance analytique). Le mélange est soumis à une forte agitation magnétique sur un agitateur multipostes pendant des durées de temps bien déterminées. Après la fin du temps d'agitation imposé, le mélange hétérogène est séparé par filtration sur papier filtre de porosité très fine. On récupère la phase aqueuse et on dose la quantité restante d'uranyle, en phase aqueuse, par spectrophotométrie UV-visible.

La quantité d'uranyle sorbée (en grammes ou en moles), sur l'extractant, est obtenue par le calcul de la différence entre la quantité d'uranyle qui se trouvait dans les 5 mL de la solution avant sorption et la quantité d'uranyle qui restera dans les 5 mL de la solution après sorption. La quantité sorbée peut être exprimée soit en rendement de sorption (%) ou en capacité de sorption (mg/g) suivant, respectivement, les deux équations mathématiques suivantes :

$$\text{Rendement de sorption (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% \quad (24)$$

$$q_t(\text{mg/g}) = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \times M \quad (25)$$

Où

C_i , et C_f sont, respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t en ions métalliques (mg/L) dans la phase aqueuse,

V est le volume de la solution d'uranyle à traiter (5 mL),

m est la masse de l'extractant utilisée ($\approx 0,0600$ g),

M est la masse molaire de (UO_2^{2+} , 270,03 g/mol).

IV.2. Protocole du dosage de la solution aqueuse d'uranyle

Le dosage de l'ion uranyle, avant et après extraction, est effectué par spectrophotométrie UV/Visible à une longueur d'onde spécifique au complexe uranyle-arsénazoIII (654 nm). Pour cela, on prépare dans un tube à essai muni d'un bouchon un mélange de :

- ✓ 1 mL de la solution tampon préparée de pH = 2,1,
- ✓ 1 mL de la solution d'uranyle à doser,
- ✓ 100 μL de la solution d'arsénazoIII $10^{-3}M$.

Après homogénéisation, on introduit le mélange dans une cuve en quartz et on mesure l'absorbance par rapport à une référence constitué de la solution tampon seule.

IV.3. Elaboration de la courbe d'étalonnage pour le dosage de l'ion d'uranyle

La mesure de l'absorbance, suivant le protocole décrit ci-dessus, de plusieurs solutions aqueuses d'uranyle à différentes concentrations connues avec grandes précisions ($1,0 \cdot 10^{-3}$, $8,5 \cdot 10^{-4}$, $3,3 \cdot 10^{-4}$, $1,1 \cdot 10^{-4}$), nous donne pour chaque concentration en uranyle une absorbance spécifique, voir tableau 6 suivant :

Tableau 6 : Valeurs des absorbances des solutions d'uranyle de concentrations connues

N° de solution	$[\text{UO}_2^{2+}]$, mol/L	Absorbance
1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,8251
2	$8,5 \cdot 10^{-4}$	0,7780
3	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,5280
4	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,4031

Le tableau ci-dessus, nous a permis de tracer une courbe où les concentrations sont portées sur l'axe $\vec{OX}$ et les absorbances correspondantes sont portées sur l'axe $\vec{OY}$. La courbe construite est donnée dans la figure 31 suivants :

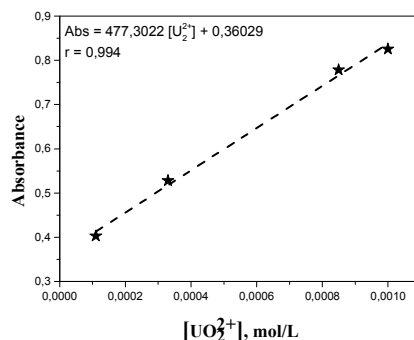


Figure 31 : Absorbance du complexe ArzénazoIII - uranyle en fonction de la concentration en uranyle et dans une solution aqueuse avec un excès d'arzénazoIII, pH = 2,1

La courbe obtenue, sur l'intervalle de concentration de l'ion uranyle de $1,1 \cdot 10^{-4}$ à $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, est une droite de coefficient de corrélation égale à 0,994 (proche de 1), ce qui veut dire que dans cet intervalle, la loi de Beer-Lambert est vérifiée, ce qui permet une grande précision dans la détermination individuelle de la concentration de l'ion uranyle. De cette courbe, on tire la relation qui donne la concentration en fonction de l'absorbance, et qui sera utilisée dans la suite de notre travail pour déterminer la concentration en UO_2^{2+} soit directement soit après dilution.

$$\text{Absorbance} = 477,3022 [\text{UO}_2^{2+}] + 0,36029 \quad (26)$$

Avec un coefficient de corrélation $R = 0,994$

De l'équation 26, on tire l'expression (relation 27) qui donne la concentration de n'importe quelle solution après la mesure de son absorbance et à condition que cette absorbance ne dépasse pas celle enregistrée pour la solution la plus concentrée, $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

$$[\text{UO}_2^{2+}] = \frac{\text{Abs} - 0,36029}{477,3022}, \text{ mol/L} \quad (27)$$

IV.5. Comparaison des deux extractants dans la sorption de l'ion uranyle

Après le traitement de deux volumes équivalents de la même solution d'uranyle par les mêmes masses des deux extractants (l'acide phosphonique et son sel sodique) et après dosage des solutions résultantes, on a obtenu les deux spectres UV/Visible suivants :

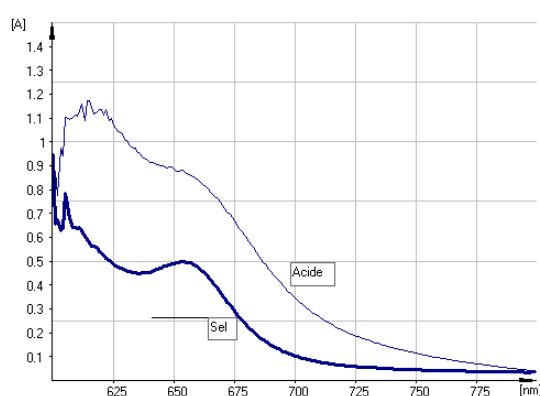


Figure 32 : Spectre UV/Visible de l'ion uranyle après extraction par la forme acide et la forme sel

L'interprétation des deux spectres présentés dans la Figure 32 montre que l'absorbance de la solution traitée par l'acide phosphonique est plus importante (1,0670 à $\lambda_{\max} = 654$ nm) que celle enregistrée pour la solution traitée par le sel (en gras) (0,4975 à $\lambda_{\max} = 653$ nm). Cette constatation montre que la quantité d'uranyle dans la première solution est plus grande par rapport à celle traitée par le sel, ce qui montre que le sel retient plus d'uranyle que son acide. Cette étude a montré que le sel tetraphosphonate est plus efficace dans la sorption de l'ion uranyle par comparaison avec son acide.

Ce résultat peut être attribué au faible caractère acide de l'extractant (les H^+ sont difficile à arracher) ce qui donnera un échangeur de cations faible.

Pour l'étude cinétique de la sorption de l'ion uranyle, nous avons choisi l'extractant le plus efficace, en occurrence le sel tetraphosponate de sodium.

I IV.6. Etude cinétique de la sorption de l'ion uranyle

IV.6.1. Détermination du temps d'équilibre d'agitation

La recherche du temps au bout duquel l'équilibre de sorption est atteint est nécessaire. Pour déterminer ce temps nous avons appliqué le même protocole de sorption plusieurs fois et en ne changeant que le temps d'agitation qu'on a fait varier de 2 à 180 minutes. Les résultats obtenus sont résumés dans les deux tableaux 7 et 8 suivants :

Tableau 7 : Variation du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation

t, min	C_{final} , mol/L	C_{initial} , mol/L	Rdt, %
5	$0,667 \cdot 10^{-3}$	$0,974 \cdot 10^{-3}$	31,4
10	$0,615 \cdot 10^{-3}$		36,8
20	$0,371 \cdot 10^{-3}$		61,9
120	$0,299 \cdot 10^{-3}$		69,3
180	$0,215 \cdot 10^{-3}$		77,9

Tableau 8 : Variation de la capacité de sorption en fonction du temps d'agitation

t, min	C _{final} , mol/L	C _{initial} , mol/L	m, g	qt, mg/g
5	0,667 10 ⁻³	0,974 10 ⁻³	0,0608	6,80
10	0,615 10 ⁻³		0,0601	8,06
20	0,371 10 ⁻³		0,0605	13,45
120	0,299 10 ⁻³		0,0605	15,07
180	0,215 10 ⁻³		0,0607	16,87

L'utilisation des données des deux tableaux 7 et 8, nous a permis de tracer les courbes suivantes :

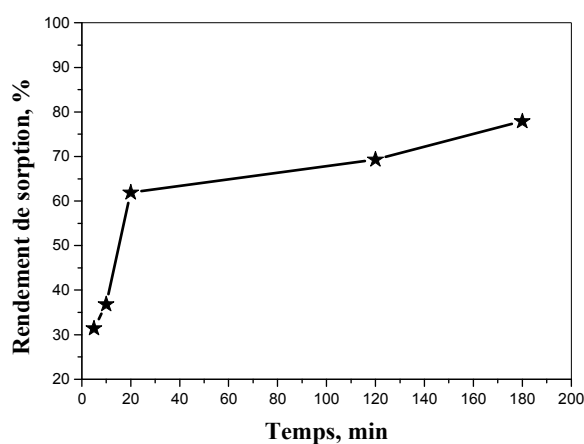


Figure 33 : Rendement de sorption de l'ion uranyle par le sel phosphonate en fonction du temps d'agitation, $[\text{UO}_2^{2+}]_i \approx 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $V = 5,0 \text{ mL}$, $m \approx 0,0600 \text{ g}$ et $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

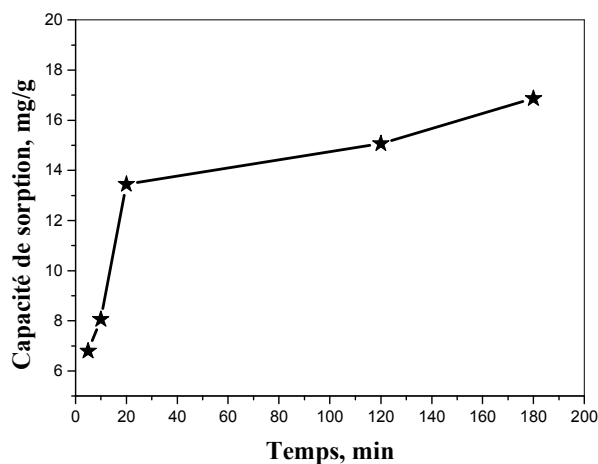


Figure 34 : Capacité de sorption du sel phosphonate (mg/g) envers l'ion uranyle en fonction du temps d'agitation, $[\text{UO}_2^{2+}]_i \approx 10^{-3} \text{ mol/L}$, $V = 5,0 \text{ mL}$, $m \approx 0,0600 \text{ g}$ et $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les deux figures 33 et 34 montrent l'évolution du rendement d'extraction et de la capacité de sorption en fonction du temps d'agitation. Un premier aperçu de l'évolution du processus d'extraction montre que le rendement d'extraction et la capacité de sorption augmentent avec l'augmentation du temps d'agitation pour atteindre des valeurs maximales (rendement

d'extraction et capacité de sorption maximale) égales à 77,9% et 16,87 mg/g respectivement, après un temps d'agitation proche de 180 minutes, pour une concentration initiale en cations uranyle égale presque à 10^{-3} mol/L. La figure 34 montre que le processus d'adsorption de L'ion uranyle peut être divisé en deux paliers. La vitesse de sorption est rapide durant le premier (entre $t = 0$ et 20 mn), ceci est expliqué par la disponibilité de:

- ✚ Un grand nombre de sites actifs, sur l'extractant, pour la rétention des ions UO_2^{2+} libre dans la solution,
- ✚ Une phase aqueuse plus riche en ion uranyle.

Au cours du deuxième palier, dans l'intervalle de temps] 20 – 180 min], la vitesse d'extraction diminue très lentement. Dans cette partie, les sites actifs sont moins disponibles et il y a moins d'ions uranyle en phase aqueuse. En plus, on remarque que le véritable temps d'équilibre n'est pas encore atteint (supérieure légèrement à 180 min).

La comparaison de notre extractant avec d'autres matériaux, dans la sorption de l'ion uranyle, cités dans la littérature montre que le temps d'équilibre de notre extractant est :

- Plus court (meilleur) que :
 - ❖ Le charbon actif (240 min) [51],
 - ❖ l'acide polyéthylène imine phosphonique (250 min) [52].
- Comparable à celui de :
 - ❖ L'acide éthylènediamino tris (méthylènegosphonique) greffé sur une résine à base de polystyrène (180 min) [32].
- Supérieure à celui de :
 - ❖ Le mélange $\text{FeS} @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ est (150 min) [53].
 - ❖ Des microsphères réticulées de poly (cyclotriphosphazène-co-4,4'-diaminodiphényl-éther) (50 min) [54].

IV.7. Etude des modèles cinétiques

Pour déterminer le mécanisme d'adsorption et évaluer l'efficacité de l'adsorbant en terme de pouvoir de rétention et pour connaître quel est le modèle cinétique le plus adéquat pour d'écrire nos résultats expérimentaux, on a appliqué trois modèles cinétiques : le modèle du pseudo-premier ordre (eq. 28), le modèle du pseudo-second ordre (eq. 30) et le modèle de Morris-Weber (eq. 32). Les constantes de vitesse d'adsorption de l'uranyle sur le solide organophosphoré sont déterminées graphiquement et illustrées dans les tableaux 11 et 13.

IV.7.1. Modèle du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre a pour équation mathématique la relation linéaire (28) suivante :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (28)$$

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

L'exploitation des résultats de l'étude cinétique a donné le tableau 9 suivant :

Tableau 9 : Variation du modèle de pseudo première ordre en fonction de temps

t, min	qt, mg/g	qe, mg/g	Ln (qe - qt)
5	6,80	16,87	2,31
10	8,06		2,17
20	13,45		1,23
120	15,07		0,59
180	16,87		-

La courbe de $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation, à une concentration initiale en uranyle (proche de 10^{-3} mol/L), est représentée dans la figure 35 suivante:

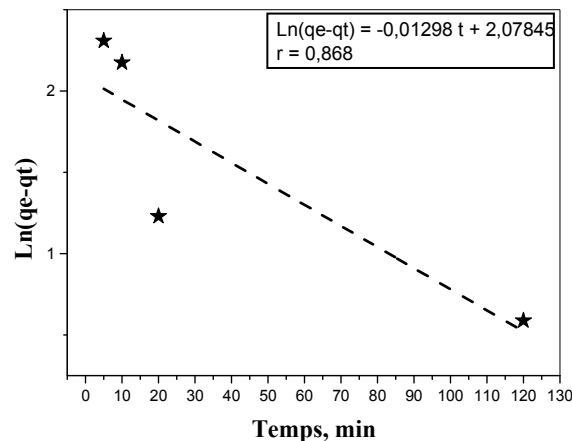


Figure 35: Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de l'uranyle par le sel phosphonate, $[UO_2^{2+}]_i \approx 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 5$ ml, $m \approx 0.0600$ g.

En assimilant la courbe à une droite. La droite a comme l'expression 29.

$$\ln (q_e - q_t) = 2,07845 + 0,01298 t \quad (29)$$

De la comparaison des deux équations 28 et 29, on tire :

- La constante k_1 (constante de la vitesse du processus d'extraction) à partir de la pente,
- q_e (capacité de rétention théorique) à partir de l'ordonnée,

- r (le coefficient de corrélation) représentées dans le tableau 11.

IV.7.2. Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre a pour équation mathématique la relation linéaire 30 suivante:

$$t/q_t = 1/(K_2 \cdot q_e^2) + (1/q_e) t \quad (30)$$

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

L'exploitation des résultats de l'étude cinétique donne le tableau 10 suivant :

Tableau 10 : Variation du modèle de pseudo second ordre en fonction de temps

t, min	qt, mg/g	t/qt
5	6,80	0,73
10	8,06	1,24
20	13,45	1,49
120	15,07	7,96
180	16,87	10,67

La courbe de t/q_t en fonction de t à une concentration initiale en uranyle proche de 10^{-3} mol/L est représentée dans la figure 36 suivante :

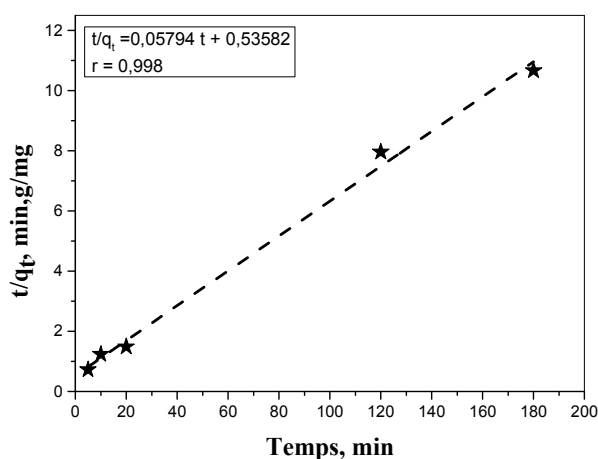


Figure 36: Courbe du pseudo second ordre pour l'extraction de l'uranyle par le sel phosphonate, $[UO_2^{2+}]_i \approx 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 5$ ml, $m \approx 0.0600$ g.

De la même manière qu'avec le modèle précédent, en assimilant la courbe à une droite, son équation a pour expression l'équation 31 suivante :

$$\frac{t}{q_t} = 0,53694 + 0,05794 t \quad (31)$$

La comparaison de l'équation (31) de la droite obtenue et de l'équation (30), on tire :

- La constante k_2 (constante de la vitesse du processus d'extraction) à partir de l'ordonnée à l'origine,
- q_e (capacité de rétention théorique) à partir de la pente,
- r (le coefficient de corrélation) données dans le tableau 11.

Tableau 11: Paramètres cinétiques d'adsorption de l'ion uranyle l'uranyle par le sel phophonate.

Modèle	Pseudo premier ordre	Pseudo second ordre
Variables		
K	0,01298 min ⁻¹	0,00625 g/mg.min
Coefficients de régressions (r)	0,868	0,998
q _e (théorique), (mg/g)	7,99	17,26
q _e (expérimentale), (mg/g)	16,87	

D'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau 11, on remarque que le modèle cinétique du pseudo-second ordre décrit mieux nos résultats expérimentaux. Le coefficient de régression est plus important dans le cas du pseudo second ordre (0,998). De plus, la valeur de la capacité d'adsorption expérimentale ($q_{\text{exp}} = 16.87$ mg/g) et la capacité d'adsorption théorique (modèle) ($q_{\text{théo}} = 17,26$ mg/g) sont trop proches. Alors que dans le cas de la cinétique du pseudo-premier ordre, ces deux valeurs sont totalement différentes ($q_{\text{exp}} = 16.87$ et $q_{\text{théo}} = 7,99$ mg/g).

III.7.3. Modèle de Boyd (Morris-Weber)

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du métal sur le sel phophonate, nous avons appliqué le modèle cinétique de diffusion intra-particule Morris-Weber [55]. Ce modèle prouve l'existence ou non d'une limitation diffusionnelle intra-particulaire c'est-à-dire :

- ✚ La diffusion intra-particulaire est une étape limitante de la vitesse de sorption lorsque la courbe linéaire de q_t en fonction de $t^{1/2}$ passe par l'origine,
- ✚ La diffusion intra-particulaire n'est pas une étape limitante lorsque la courbe ne passe pas par l'origine.

L'équation linéaire de Morris-Weber donne la relation de la capacité d'adsorption, de l'ion uranyle, en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) selon l'équation 32 suivante :

$$q_t = K_3 \sqrt{t} + s \quad (32)$$

Où K_3 : est la constante de diffusion intra-particulaire,

S : est une constante qui explique l'effet de couche limite.

L'exploitation des résultats de l'étude cinétique donne le tableau 12 suivant :

Tableau 12 : Application du modèle de Morris-Weber

t, min	qt, mg/g	$\sqrt{t}$, (min) ^{1/2}
5	6,80	2,237
10	8,06	3,162
20	13,45	4,472
120	15,07	10,954
180	16,87	13,416

Le résultat de la modélisation est illustré par la figure 37 suivante :

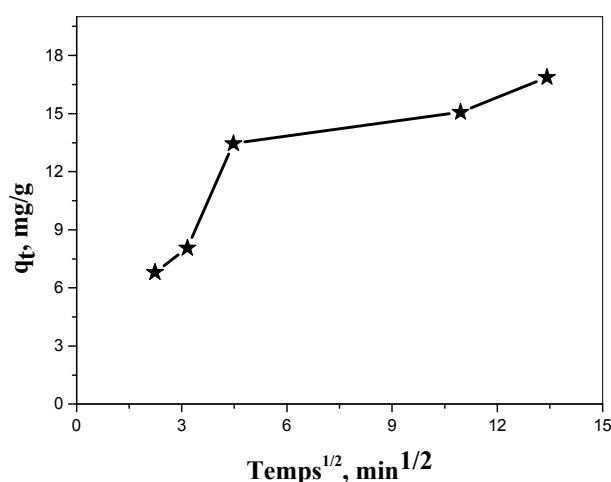


Figure 37 : Application du modèle de Boyd à la sorption de l'ion uranyle par le sel phosphonate.

Le graphe $q_t = f(t^{1/2})$ représenté par la figure 37 ne passe pas par l'origine ce qui indique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'étape déterminante dans le processus d'adsorption de l'ion uranyle sur le sel phosphonate. Aussi, de la courbe 37, on constate que la diffusion intra-particulaire de l'ion uranyle au sein du sel phosphonate suit deux étapes, la première étape est attribuée à la diffusion de l'ion uranyle au sein des macrospores (représente le transfert des ions externe à travers le film liquide), alors que la deuxième étape représente la diffusion des ions dans les pores du sel phosphonate[55].

Tableau 13: Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intra-particules

Les paramètres cinétiques du modèle de Morris-Weber			
Etape 1		Etape 2	
K_3 , (mg.g ⁻¹ .min ^{0,5})	r	K_3 , (mg.g ⁻¹ .min ^{0,5})	r
3,04948	0,970	0,35518	0,960

IV.8. Etude de la diffusion des ions uranyle

La nature du mécanisme diffusionnel a fait l'objet d'une étude. Le processus de diffusion des ions UO_2^{2+} pour être sorbée par le sel phosphonate peut se faire en trois étapes distinctes [52] :

IV.8.a- Diffusion à travers le film liquide

Le transfert du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface externe ou vers les macropores du sorbant par l'intermédiaire d'une diffusion à travers le film liquide est l'étape limitante (la plus lente) du processus de l'extraction si nos résultats expérimentaux coïncident bien avec ceux prédit par ce modèle d'équation :

$$-\ln(1-F) = K_1 t \quad (33)$$

avec $F = q_t/q_e$

F est un nombre unidimensionnel.

L'exploitation des résultats de l'étude cinétique donne le tableau 14 suivant :

Tableau 14 : Evolution de $\{-\ln(1-F)\}$ en fonction du temps d'agitation

t, min	F	$-\ln(1-F) = K_1 t$
5	0,403	0,516
10	0,478	0,650
20	0,797	1,597
120	0,893	2,237
180	1	-

Les résultats du tableau 14 sont exploités pour donner la figure 38 suivante :

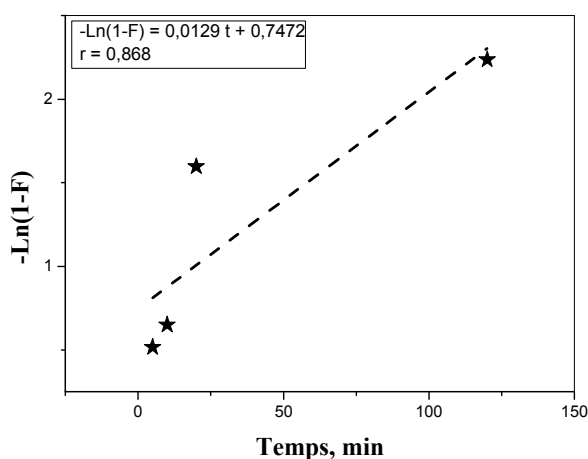


Figure 38: Evolution de $\{-\ln(1-F)\}$ en fonction du temps, $[\text{UO}_2^{2+}]_i \approx 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $V = 5 \text{ mL}$, $m \approx 0.0600 \text{ g}$.

IV.8.b- Diffusion intra-particulaire

C'est le transfert de soluté de la surface externe ou des macropores du sorbant vers les micropores ou les régions intérieures du sorbant par l'intermédiaire d'une diffusion à travers la particule. Si le processus d'adsorption est contrôlé par cette diffusion, les données cinétiques tirées de la droite supposée de la figure 41, équation (35), seront adéquates avec l'équation de ce modèle (eq. 34) (figure 39):

$$-\ln(1-F^2) = K_2 t \quad (34)$$

L'exploitation des résultats de l'étude cinétique donne le tableau 9 suivant :

Tableau 15 : Evolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps

t, min	F	$-\ln(1-F^2) = K_2 t$
5	0,403	0,177
10	0,478	0,259
20	0,797	1,010
120	0,893	1,599
180	1,000	-

Les résultats du tableau 15 sont exploités pour donner la figure 39 suivante :

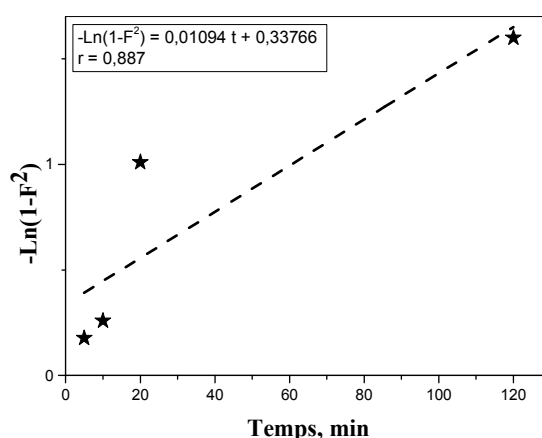


Figure 39 : Evolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps, $[UO_2^{2+}]_i \approx 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $V = 5 \text{ mL}$, $m \approx 0.0600 \text{ g}$.

Si on suppose que la courbe de la figure 39 est une droite, cette droite a comme expression la relation 35 suivante :

$$-\ln(1-F^2) = 0,01094 t + 0,33766 \quad (35)$$

IV.8.c- Diffusion par réaction chimique

Si l'adsorption de l'ion uranyle est assurée par des réactions avec les sites actifs de l'adsorbant, le processus d'adsorption est contrôlé par une réaction chimique et les données cinétiques expérimentales et théoriques (ceux prédit par ce modèle, équation 36) doivent être très proches.

$$3-3(1-F)^{2/3}-2F=K_3t \quad (36)$$

L'exploitation des résultats de l'étude cinétique donne le tableau 16 suivant :

Tableau 16 : Evolution de $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps

t, min	F = q _t /q _e	$3-3(1-F)^{2/3}-2F$
5	0,403	0,067
10	0,478	0,099
20	0,797	0,370
120	0,893	0,538
180	1,000	1,000

Les résultats du tableau 16 sont exploités pour donner la figure 40 suivante :

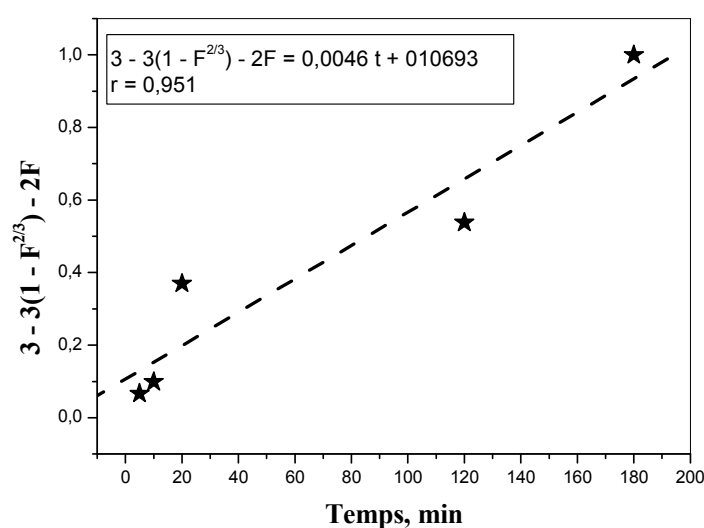


Figure 40 : Evolution de $\{3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F\}$ en fonction du temps, $[UO_2^{2+}]_i \approx 10^{-3}$ mol/L, V = 5 mL, m $\approx$ 0.0600 g.

Si on suppose que la courbe de la figure 40 est une droité, cette droite a comme expression la relation 37 suivante :

$$3 - 3(1 - F^{2/3}) - 2F = 0,0046 t + 0,10693 \quad (37)$$

Les paramètres cinétiques et les coefficients de régression de l'adsorption de l'ion uranyle sont reportés dans le tableau 17. En comparant les coefficients de corrélation des trois modèles pour le cation uranyle, on constate que la vitesse d'adsorption est contrôlée par la diffusion vers les sites c'est-à-dire par la réaction chimique

Tableau 17 : Paramètres de diffusion des ions uranyle

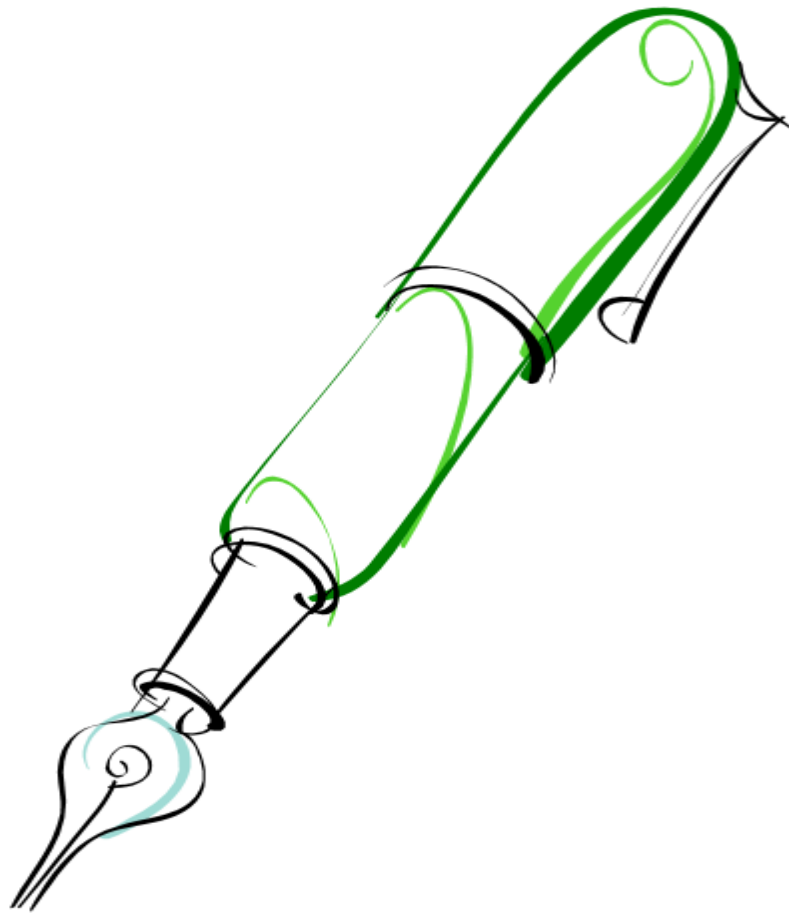
Modèle	K, min ⁻¹	r
Diffusion à travers le film liquide	0,01298	0,868
Diffusion intra-particule	0,01094	0,887
Diffusion vers les sites actifs	0,00460	0,951

L'équation 38 suivante, nous permet de calculer la valeur du coefficient de diffusion (D_r) qui est donné dans le tableau suivant :

$$K = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (38)$$

Tableau 18 : Le coefficient de diffusion de l'ion uranyle

Paramètres	Valeur
K (min^{-1})	0,0046
Dr ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$)	$1,165 \times 10^{-6}$



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La synthèse d'un nouveau acide α -aminophosphonique à base de benzidine était notre objectif principal vu l'intérêt chimique, biologique et pharmaceutique de ce dérivé.

Le nouveau acide α -aminophosphonique a été synthétisé par la réaction d'Irani & Moedritzer à partir de la benzidine (4, 4'-diaminebiphényle). Le produit est obtenu avec un rendement de 55,5%. Le composé est un solide de couleur verte et insoluble dans la majorité des solvants usuels (eau, méthanol, éthanol...etc).

La déprotonation de l'acide α -aminophosphonique (**ABPDTMTP**) est assurée par une solution aqueuse de la base forte NaOH (sel bi phényle 4, 4' diamino tétraméthylène tétraphosphonate de sodium). Le produit est obtenu avec un rendement de 79,1%. Le composé est un solide jaune-verdâtre et insoluble dans la majorité des solvants usuels (eau, méthanol, éthanol...etc).

Une étude préliminaire a montré que le sel bi phényle 4, 4' diamino tétraméthylène tétraphosphonate de sodium est plus efficace dans la rétention de l'ion uranyle par rapport à la forme acide

Notre étude cinétique de la sorption de l'ion uranyle, basée sur la technique d'extraction liquide solide, nous a permis de déterminer le temps nécessaire pour avoir un bon rendement de sorption, le modèle cinétique le plus adéquat pour décrire le processus de sorption et la nature de la diffusion de l'ion uranyle vers l'adsorbant.

Sur la base des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être dégagées :

- ✓ La sorption du cation uranyle (UO_2^{2+}) augmente avec l'augmentation du temps de contact.
- ✓ Le rendement d'extraction et la capacité de sorption maximale sont égaux à 77,9 % et 16,87 mg/g respectivement.
- ✓ Les résultats expérimentaux montrent que la cinétique d'adsorption s'accorde mieux avec le modèle cinétique du pseudo second ordre, le coefficient de corrélation (r) est de 0,998.
- ✓ L'étude diffusionnelle a montré que c'est le modèle de la diffusion des espèces UO_2^{2+} vers l'adsorbant se fait par réaction chimique.

Comme perspectives restent :

- ✚ L'étude des autres paramètres physicochimiques qui peuvent influencer le processus de sorption tels que le pH, la force ionique, la température, la teneur en uranyle, Etc.
- ✚ L'étude de la régénération de l'extractant,
- ✚ Faire l'extraction sur colonne.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Yu S., Wang J., Song S., Sun K., Li J., Wang X., Chen Z., Wang X., (2017), One-pot synthesis of graphene oxide and Ni–Al layered double hydroxides nanocomposites for the efficient removal of U(VI) from wastewater., *Sci China Chem* 60(3), 415–422.
- [2] Sun Y., Wu Z-Y., Wang X., Ding C., Cheng W., Yu S-H., Wang X., (2016), Macroscopic and microscopic investigation of U(VI) and Eu(III) adsorption on carbonaceous nanofibers, *Environ Sci Technol* 50(8), 4459–4467.
- [3] Zou Y., Li. Y., Wang X., Sheng G., Wang S., Ai Y, Ji Y., Liu Y., HayatT., WangX., (2017), Glycerol-modified binary layered double hydroxide nanocomposites for uranium immobilization via extended X-ray absorption fine structure technique and density functional theory calculation, *ACS Sustain Chem Eng* 5(4), 3583–3595.
- [4] Duster TA., Szymanowski JES., Fein JB., (2017), Experimental measurements and surface complexation modeling of U(VI) adsorption onto multilayered graphene oxide: the importance of adsorbate adsorbent ratios, *Environ Sci Technol* 51(15), 8510–8518.
- [5] Abney CW., Mayes RT., Saito T., Dai S., (2017), Materials for the recovery of uranium from seawater, *Chem. Rev.* 117, 13935–14013.
- [6] Ferrah N., Abderrahim O., Didi MA., VilleminD., (2011), Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: Polyethyleneiminemethylenephosphonic acid, *Desalination* 269, 17–24.
- [7] Brisset JL. et al., *Chimie analytique en solution principes et applications* (2011). 2 éd, Editions TECH& DOC, Lavoisier.
- [8] Merad SN., Extraction liquide- solide de l'ion uranyle par l'acide polyéthylèneimineméthylène phosphonique, Mémoire de master, (2012), Université de Tlemcen-Algérie.
- [9] Dev K., Pathak R., Rao G.N., (1999), Sorption behaviour of lanthanum(III), neodymium(III), terbium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on Amberlite XAD-4 resin functionalized with bicine ligands, *Talanta* 48, 579-584.
- [10] Wu D., Zhang L., Wang L., Zhu B., Fan L., (2011), Adsorption of lanthanum by magnetic alginate-chitosan gel beads, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86(3), 345-352.
- [11] Kul AR., Koyuncu H., (2010), Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Journal of Hazardous Materials* 197, 332-339.
- [12] Abderrahim O., Didi MA., Villemin D., (2009), A new sorbent for uranium extraction: Polyethyleniminephenylphosphonamidic acid, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 279-1, 237–244.

- [13] Abderrahim O., Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D₂EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylèneimineméthylènegphosphonique. Etude comparative, Thèse de doctorat, (2006), Université de Tlemcen-Algérie.
- [14] Benaissa A., Optimisation des conditions opératoires de l'extraction de La(III), Cd(II) et Pb(II) par les résines Lewatit TP207, 214 et 260, Thèse de doctorat, (2018), Université de Tlemcen-Algérie.
- [15] Bagheriyan S., (2011), Facile and efficient method for the adsorption and separation of lanthanum rare earth metal oxide using iron(II) sulfide nanoparticles coated on magnetite, J. Chem. Chem. Eng. 9, 824-827.
- [16] Wu D., Zhao J., Zhang L., Wu Q., Yang Y., (2010), Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate beads, Hydrometallurgy 101, 76-83.
- [17] El-SofanyEA., (2008), Removal of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated onto Amberlite XAD-4. Journal of Hazardous Materials 153, 948-954.
- [18] Christian GD., Analytical chemistry, (1994), Ed John Willey and Sons, chap. 16.
- [19] Jain V.K., Pandya RA., Pillari S.G., Solid-phase extractive preconcentration and separation of Lanthane(III) and Cesium(III) using polymer-supported chelatingCalix[4]areneresin, Journal of Analytical Chemistry, 62T, 104-112.
- [20] Gode F., Pehlivan E., (2003), A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials B100, 231-243.
- [21] Mouton-Chazel V., Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation, Thèse de doctorat, (1994), Montpellier 2 France.
- [22] Robert L., (1989), Opérations unitaires: Adsorption, Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés, n°J2730 a, 1-14.
- [23] Wuithier P., Raffinage et génie chimique, (1972), Édition Technip. Paris-France.
- [24] SediraN., Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Thèse de doctorat,(2013), Universitéde Souk Ahras-Algérie.
- [25] Chitour CE., Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, (1992), Édition O.P.U. Alger-Algérie.
- [26] Koller E., Aide-mémoire Génie chimique, (2005), 2ème Edition DUNOD. 364-366.
- [27] Adamson IYR., Bowden DH., (1978), The type II cells as progenitor of alveolarepithelial regeneration :Acytodynamic study in mice after exposure to oxygen. Lad. Invest., 30, 35-42.
- [28]Ardini F., Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur le charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de Doctorat, (2008), Université de Poitiers-France,

- [29] HoY.S., McKay G., (1999), Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- [30] Feng ML., SarmaD., Qi X., Du KZ., Huang XY., KanatzidisMG.,(2016),Efficient removal and recovery of uranium by a layeredorganic-inorganic hybrid thiostannate. *J Am ChemSoc* 138(38),12578–12585.
- [31] Tavengwa NT., Cukrowska E., ChimukaL., (2015), Sequestration of U(VI) from aqueous solutions using precipitate ion imprinted polymers endowed with oleic acid functionalized magnetite. *J RadioanalNuclChem*304 (2), 933–943.
- [32] Kadous A., Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide-Liquide & membrane liquide supportée, Thèse de doctorat, (2011), Université de Tlemcen-Algérie.
- [33] WHO, (2004), Guidelines for drinking water quality, third edition. Chap. 9 radiologique quality of drinking water. In *Guidelines for drinking water quality*, world Health Organization,197-209
- [34] Kurttio P., Auvinen A., Salonen L., Saha H., Pekkanen J., Makelainen I., Vaisanen S.B., Penttila I.M., Komulainen H., (2002), Renal effects of uranium in drinking water. *Environ Health Perspect* 110, 337-342.
- [35] Kurttio P., Komulainen H., Leino A., Salonen L., Auvinen A., Saha H., (2005), Bone as a possible target of chemical toxicity of natural uranium in drinking water. *Environ Health Perspect* 113, 68-72.
- [36] Delacroix D., Guerre J.P., Leblanc P., (2006), Guide pratique Radioprotection. EDP Sciences et Commissariat à l'Energie Atomique.
- [37] Paulin R, Radionucléides naturels : Toxiques nucléaires, (1997), 2^{ème} édition, Masson, pp. 3-22.
- [38] World Health Organization, (2001), Depleted uranium: Sources, exposure and health effects. WHO/SDE/PHE/01.1, Geneva, Switzerland, World Health Organization.
- [39] Mer A., Composés à base de lanthanides: Nouveaux uranyl-vanadates et oxalates, Thèse de doctorat en molécules et matières condensées,(2010), Université des Sciences et de Technologie, Lille-France.
- [40] Dent AJ., Ramsay JD., Swanton SW., (1992),Une étude EXAFS de l'ion uranyle en solution et sorbé sur des colloïdes de silice et d'argile montmorillonite, *Journal of colloid and interface science*150(1), 45-60.
- [41] Rouessac F., Rouessac A., Cruché D., Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, (2004), 6ème édition, Dunod, Paris-France.
- [42] Yona R., Etude des interactions des dérivés de la Thioflavine T avec les agrégats amyloïdes, thèse de doctorat, (2009), Université de Toulouse-France.

- [43] Namiesnik J., Szefer P., (2010), Analytical Measurements in Aquatic Environments, Edition Taylor & Francis Group, New York.
- [44] Wood G. E, Copper. Ministère de l'Énergie, des Mines et des Ressources, (1976), édition Canadian minerals year book, Ottawa.
- [45] Meyer R., Denier C., (1996), Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet - Bull. Un. Phys, 784, 895-908.
- [46] Snell. F.D., (1978), Photometric and Fluorometric Methods of Analysis, John Wiley & Sons, New York
- [47] Rohwer H., Rheeder N., Hosten. E., (1997), Anal. Chim. Acta. 341-263.
- [48] Savvin. S. B., (1961), Talanta Pergmon Press Ltd, 8-673.
- [49] Nemcova I., Metal B., Podlaha J., (1986), Dissociation-Constants of Arsenazo-III, Talanta 33 (10), 841-842.
- [50] Moedritzer K., Irani R., (1966), The Direct Synthesis of α -Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reactions with Orthophosphorous Acid, Journal of organic chemistry 31(5), 1603-1607.
- [51] Mellah A., Chegrouche S., Barkat M., (2006), The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon : kinetic and thermodynamic investigations, Journal of colloid and interface science, 296(2), 434-441.
- [52] Bendiaf H., Fonctionnalisation d'une résine par un groupement phosphonique et application dans la rétention et la séparation des métaux Cd(II), La(III), Pr(III) et U(VI), Thèse de doctorat, (2019), Université de Tlemcen-Algérie.
- [53] Liu Y., Yang P., Li Q., Liu Y., & Yin J., (2019), Preparation of FeS@Fe₃O₄ core-shell magnetic nanoparticles and their application in uranyl ions removal from aqueous solution, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 321(2), 499-510.
- [54] Ma, Z., Wang, Y., Liu, M., Luo, Y., Xie, X., et Xiong, Z. (2019). Élimination très efficace de l'uranium (VI) d'une solution aqueuse à l'aide de microsphères réticulées de poly (cyclotriphosphazène-co-4, 4'-diaminodiphényléther). Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry , 321 (3), 1093-1107.
- [55] Makhoukhi B., Djab M., Didi M.A., (2015), Adsorption of Telon dyes onto bisimidazolium modified bentonite in aqueous solutions, Journal of Environmental Chemical Engineering 3, 1384-1392.

ملخص

يهدف هذا البحث إلى تحضير حمض ألفا أمينوفوسفونيك جديد ، يعتمد على البنزيدين عبر تفاعل Irani & Moedritzer، أظهرت الدراسة أن ملح حامض الفوسفونيك هو الأكثر فعالية في فصل شاردة الإيرانيل. أظهرت الدراسة الحركية أن هذا المستخلص يستغرق حوالي 180 دقيقة للتشبع في محلول 10^{-3} مولاري من الإيرانيل. اتبعت حركية الامتزاز نموذج الترتيب الشبه ثنائي في حين أن انتشار أيونات الإيرانيل يتم عن طريق التفاعل الكيميائي. تبلغ سعة الامتصاص القصوى لمستخلصنا 16.87 ملغ معدن لكل غرام مستخلص إنطلاق من تركيز ابتدائي للمعدن يساوي 10^{-3} مولاري.

الكلمات المفتاحية

تفاعل إيراني-مودريدتر، الاستخلاص سائل - صلب، شاردة الإيرانيل ، النموذج الحركي ، نموذج الانتشار

Résumé

Ce travail de recherche avait pour objectif la synthèse d'un nouveau acide α -aminophosphonique, à base de benzidine via la réaction de Moedritzer & Irani, l'étude a montré que c'est le sel de l'acide phosphonique qui est plus efficace dans la sorption. L'étude cinétique a montré que cet extractant prend environ 180 min pour se saturer dans une solution d'uranyle 10^{-3} M. La cinétique d'adsorption suit le modèle du second pseudo ordre alors que la diffusion des ions uranyle se fait par réaction chimique. La capacité de sorption maximale de notre extractant est égale à 16,87 mg/g pour une concentration initiale en uranyle égale à 10^{-3} M.

Mots clés

Réaction d'Irani & Moedritzer, extraction liquide-solide, cation uranyle, modèles cinétique, modèles de diffusion.

Summary

This research work aimed to synthesis a new α -aminophosphonic acid, based on benzidine via the reaction of Moedritzer & Irani, the study showed that it is the salt of phosphonic acid which is more effective in the sorption. The kinetic study showed that this extractant takes about 180 min to saturate in a 10^{-3} M solution of uranyl. The adsorption kinetics followed the second pseudo-order model whereas the diffusion of uranyl ions is by chemical reaction. The maximum sorption capacity of our extractant is equal to 16.87 mg/g from an initial uranyl concentration equal to 10^{-3} M.

Keywords

Irani & Moedritzer reaction, liquid-solid extraction, uranyl, Kinetic models, diffusion models.