



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

Par :

Melle

BOUCHENAK KHELLADI MANEL

Sur le thème

**Synthèse, Caractérisation et Application de la Naphtyle-Amine
Fonctionnalisée par un Groupement Phosphonique dans la Sorption de
l'Ion Uranyle**

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

Mr. DIDI Mohamed Amine	Professeur à l'université de Tlemcen	Président
Mme BENYAHIA Nacéra	Maitre Assistante au C.U. de Maghnia -Tlemcen	Examineur
Mr. OUKEBDANE Khalil	Professeur à l'université de Tlemcen	Examineur
Mr. ABDERRAHIM Omar	Professeur à l'université de Tlemcen	Rapporteur

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

-  *Mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi, je ne saurais exprimer convenablement ma reconnaissance, pour tous vos sacrifices et vos encouragements que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Que dieu tout puissant, vous accorder santé, bonheur et longue vie.*
-  *Mon cher fiancé Mohammed, mon soutien morale et ma source de courage.*
-  *Mes chers frères et sœur Omar, Amine et Wafaa qui m'ont énormément soutenu durant toutes ces longues années d'études.*
-  *Mes adorables amies : En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs que nous avons partagé ensemble, je vous remercie beaucoup de votre soutien et je vous souhaite tout ce qu'il y'a de meilleur.*



*...Bouchenak
Khelladi Manel*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Technologies de Séparation et Purification "LTSP" de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen.

Mes remerciements vont d'abord au grand Créateur de l'univers qui nous a doté d'intelligence, et nous a maintenu en santé pour mener à bien ce projet de fin d'étude.

Le mérite d'un mémoire appartient certes à l'auteur, mais également à son directeur qui l'encadre, pour cela j'adresse de sincères et chaleureux remerciements à mon directeur de recherche Monsieur ABDERRAHIM Omar (Professeur à l'Université de Tlemcen), pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses conseils judicieux.

Je dédie un merci particulier à monsieur le Professeur DIDI Mohamed Amine (Directeur du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification), pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury.

J'adresse de vifs remerciements à monsieur OUKEBDANE Khalil et à monsieur BELKHOUCHE Nasr-Eddine pour avoir aimablement accepté de juger ce travail.

Je tiens également à exprimer ma gratitude au technicienne du laboratoire pour son aide précieuse qui nous a permis de mener à bien ce travail.

Enfin je ne peux passer outre ma reconnaissance envers mes parents, mon promis, mes frères et ma sœurs, mes amies et tous ceux qui ont participé de loin ou de près à l'élaboration de ce projet.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

UN : L'uranium naturel.

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

$[A]_s$: la quantité du soluté A adsorbée dans la phase solide.

D : Le coefficient de partage.

R^- : radical anionique faisant partie de l'extractant échangeur d'ions.

A^+ : ions fixés sur l'extractant.

B^{n+} : ion en solution (soluté).

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_m : La capacité d'adsorption théorique maximale exprimée en mg/g.

t : Le temps en min.

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}).

K_2 : k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g.mg/min).

k_{int} : est la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg/g min}^{1/2}$).

C_0 : Concentration initiale en soluté dans la phase aqueuse, (mg/L ou mmol/L).

C_e : Concentration à l'équilibre en soluté dans la phase aqueuse, (mg/L ou mmol/L).

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L/g).

x : nombre de gramme de substance adsorbée.

K_F : Une constante.

n : Une constante.

ΔE_{totale} : énergie totale

$\Delta E_{\text{rotation}}$: Energie de rotation

$\Delta E_{\text{électronique}}$: Energie interne électronique

$\Delta E_{\text{vibration}}$: Energie de vibration

UV : Le domaine ultraviolet de la lumière.

A ou Abs : Absorbance.

I_0 : Intensité initiale en lumière.

I : Intensité de lumière transmise.

L : Epaisseur de la cuve à échantillon (cm).

ϵ : Le coefficient d'extinction molaire ou d'absorbance (L/mol.cm).

T : La transmittance.

λ : La longueur d'onde d'adsorption (nm).

ABADMDP: Acide BiPhényle 4-Amino DiMéthylène DiPhosphonique.

m : La masse du solide sorbant (mg).

V : Volume de la solution aqueuse à traiter (mL).

r : Coefficient de corrélation.

T : Température en Kelvin (K).



SOMMAIRE



<u>Introduction</u>	1
----------------------------------	----------

Chapitre I : Partie théorique

L'uranium

1. Définitions	3
2. L'uranium	3
2.1. Propriétés physicochimiques	3
2.2. Application	4
2.3. Toxicité et effet sur la santé	5
2.4. L'extraction de l'uranium	5
2.5. L'uranium enrichi et l'uranium appauvri	6
❖ Enrichissement de l'uranium	6
❖ L'uranium appauvri	6
2.6. L'ion uranyle	7
❖ Acétate d'uranyle	7

Techniques de séparation : Extraction Liquide-Solide

1. Généralités	9
2. L'extraction liquide-solide	9
a. Définitions	9
b. Principe	10
c. Choix de la phase solide	10
3. Mise en œuvre d'une extraction liquide-solide	10
a. L'adsorption	11
b. L'échange ionique	11
c. La séparation par partage	11
d. La séparation par complexation	12
e. La séparation par sorption	12
4. L'adsorption	12
a. Types d'adsorption	12
➤ Adsorption physique ou physisorption	12
➤ Adsorption chimique ou chimisorption	12
b. Modélisation de l'adsorption	13
✓ Cinétique d'adsorption	13
❖ Expression de pseudo-premier ordre	14
❖ Expression du pseudo-second ordre	14
❖ Le modèle de la diffusion intra-particule	15
✓ Les isothermes d'adsorption	15
❖ Modèle de Langmuir	16
❖ Modèle de Freundlich	16
✓ Les facteurs influençant l'adsorption	17
❖ La température	17
❖ Nature de l'adsorbant	17
❖ Nature de l'adsorbat	17
❖ Polarité	18
❖ Cas des mélanges : Notion de compétition	18
✓ La désorption	18
5. Avantages de l'extraction liquide-solide	18
6. Les applications d'une extraction	19

Techniques d'analyses

1. Introduction	20
2. Spectrophotométrie UV/visible	20

a. Principe	20
b. La loi de Beer-Lambert	20
3. Dosage de l'ion uranyle	21
a. Propriétés de l'Arsenazo III	22
b. Réactions de l'Arsenazo III	22

Chapitre II : Partie expérimentale

1. Introduction	24
2. Réactifs Utilisés	24
3. Matériels et verreries utilisées	24
4. Préparation des solutions	24
A. Préparation d'une solution mère d'acétate d'uranyle 10^{-2} M	24
B. Préparation des solutions diluées d'acétate d'uranyle	25
C. Préparation d'une solution d'Arsenazo III 10^{-3} M	25
D. Préparation d'une solution d'Hydroxyde de Sodium 0,2M	25
E. Préparation d'une solution tampon à pH = 2,1	26
5. Procédure de synthèse de l'acide phosphonique	27
6. Transformation de l'acide phosphonique en sel phosphonique	27
7. L'extraction des ions uranyles	28
8. Dosage de l'uranyle	29
9. Détermination du temps d'équilibre	29

Chapitre III : Partie résultats et discussions

1. Introduction	30
2. Synthèse de l'acide phosphonique	30
2.1. Mécanisme réactionnel	31
2.2. Synthèse de l'extractant sel phosphonate	32
2.3 Propriétés physiques proposées pour les produits synthétisés	32
3. Application des deux extractants dans la sorption de l'ion uranyle	33
3.1. Protocole de sorption	33
3.2. Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'ion d'uranyle UO_2^{2+}	34
3.2.1. Mode opératoire	34
3.3. Comparaison des deux extractants dans la sorption de l'ion uranyle.....	35
4. L'extraction de l'uranyle UO_2^{2+} par L'extractant sel sodique	36
4.1. L'étude cinétique	36
4.2. Application des modèles cinétiques	38
4.2 .1. Modèle du pseudo premier ordre	38
4.2.2. Modèle du pseudo second ordre	39
4.2 .3. Modèle de Morris-weber	40
4.2.4. Études diffusionnelles	41
A. Diffusion à travers le film liquide	41
B. Diffusion intra-particule	42
C. Diffusion par réaction chimique	43
5. Comparaison des extractants dans la capacité de rétention des ions UO_2^{2+}	45
Conclusion générale	46
Références bibliographiques	47



Introduction

Générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Il est incontestable que la majorité des études scientifiques actuelles se focalisent sur la dégradation de l'environnement. Cette contamination de l'environnement qui devient la préoccupation majeure de la société moderne est la conséquence d'une urbanisation croissante, une évolution démographique, une production et utilisation des diverses sources d'énergie et essentiellement des activités industrielles et agricoles. Aujourd'hui on associe de plus en plus le mot environnement à celui de pollution, ce dernier mettant en péril notre écosystème (la faune, la flore, la biodiversité, ...) mais particulièrement la santé de l'homme car le lien entre environnement, pollution et santé est désormais noué, et est au centre du débat économique et politique au quotidien.

Selon le type de pollution ou la nature des polluants d'origine industriel, tel que la pétrochimie, la métallurgie, le recyclage, les engrais phosphatés,etc, produisent une charge importante d'effluents qui nécessitent un procédé de traitement spécifique. Les métaux y font partie de ces effluents tel que l'uranium.

L'uranium est un métal lourd naturellement radioactif, son exploitation qui engendre des résidus radioactifs polluants dépend de son taux d'enrichissement ; sous sa forme enrichi il est utilisé dans les centrales nucléaires en tant que combustible. En revanche étant donné que cette substance radioactive est présente en une certaine quantité dans l'air, l'eau et le sol, avec une concentration moyenne de 2 mg/kg qui varie en fonction de la constitution des roches, ses effets sur la santé ont été étudiés et ils ont trouvé qu'il peut développer un cancer lors d'une exposition à de longues périodes [1]. Ainsi la récupération de l'uranium d'un effluent aqueux revêt deux intérêts : le traitement du déchet contenant cet élément suivant le règlement de protection de l'environnement et la valorisation de ce métal dans les installations nucléaires et les industries.

Dans le but de préserver l'environnement menacé et sauvegarder le cadre de notre vie pour assurer la survie des humains et celle des autres espèces beaucoup de recherches ont été consacrées afin d'explorer des techniques de séparation pour dépolluer les déchets contenant les éléments métalliques ou les recycler dans l'intérêt de la valorisation [2]. Parmi les procédés qui ont porté leurs fruits dans la séparation et la purification des effluents aqueux l'extraction Liquide-Solide, qui se manifeste comme étant une technique indispensable à l'échelle industrielle permettant d'extraire des espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique voire même pour des microtraces.

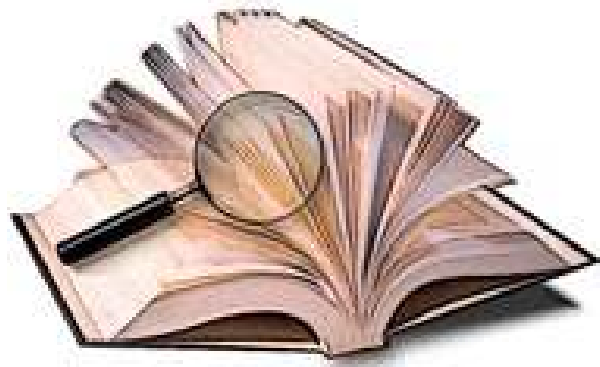
Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'une synthèse de l'acide phosphonique en déterminant les caractéristiques de ce produit qui, à son tour est exploité autant qu'une phase solide dans l'extraction liquide-solide de l'uranyle à partir d'une solution d'acétate d'uranyle. Ce mémoire inclut trois chapitres auxquels s'ajoutent une introduction générale et une conclusion.

Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique sur :

- ❖ Les généralités sur le métal d'Uranium.
- ❖ Les techniques de séparation plus précisément l'extraction liquide solide.
- ❖ Les techniques d'analyses.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des différents produits et matériels utilisés lors de l'expérience et le protocole de la préparation des solutions.

Dans le troisième chapitre sont exposés les résultats obtenus accompagné des interprétations nécessaires



Chapitre I :

Partie Théorique

URANIUM

1. Définitions

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal (par radioactivité), dotée d'un éclat particulier, c'est un bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combine aisément avec d'autres éléments (métaux) pour former des alliages utilisables dans l'industrie.

Un métal présente les propriétés chimiques suivantes :

- ❖ Réagit avec les acides,
- ❖ Forme des oxydes basiques,
- ❖ Forme des cations par perte d'électrons.

La plupart des éléments chimiques du tableau périodique sont des métaux et on trouve :

- ❖ les métaux alcalins : Li, Na, K, Rb, Cs et Fr,
- ❖ les métaux pauvres : exemple : Al, Ga, Sn Etc,
- ❖ les métaux de transition comme le Fe, Pd, Pt, Au etc. Parmi ce groupe de métaux figurent les métaux lourds qui sont présents naturellement à l'état de traces dans l'environnement et sont les plus souvent impliqués dans la pollution on cite : Hg, Pb, Cu, Ni, Zn, Cd. Le groupe des métaux de transition incluent aussi deux autres types de familles : Les lanthanides et les actinides. Les actinides sont définis comme des radioéléments naturels ou artificiels, de numéro atomique compris entre 89 (Actinium) et 103 (lawrencium).

Quatre actinides existent à l'état naturel : actinium « Ac », thorium « Th », protactinium « Pa » et uranium « U ».

* Notre étude portera sur l'extraction du dernier élément cité « L'uranium ».

2. L'uranium

Découvert en 1789 par le chimiste allemand Martin Klaproth, l'uranium est considéré comme l'élément le plus lourd (qui contient le plus de nucléons) présent naturellement dans les roches, les sols et l'eau. Sa propriété radioactive a été mise en évidence par le physicien français Henri Becquerel en 1896.

2.1. Propriétés physicochimiques

En étant le dernier élément naturel du tableau périodique, l'uranium est un métal radioactif de couleur gris argenté. Chaque atome d'uranium constitue 92 protons et entre 135 et 148 neutrons. Il est très dense à l'état pur, possédant quatre valences possibles (+III, +IV, +V, +VI) et il est fortement électropositif donc très réactif avec l'oxygène (sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+}).

L'uranium naturel est composé essentiellement de trois isotopes avec une abondance exprimée en pourcentage massique comme suit : ^{238}U (99,27%), ^{235}U (0,72%) et ^{234}U (0,01%) [3]. Par conséquent une tonne d'uranium naturel pur contient 992,8 kg d'uranium 238, 7,1 kg d'uranium 235 et 0,054 kg d'uranium 234. Cependant il est naturellement présent dans les roches, les sols et l'eau sous forme de traces, effectivement il y'a 3 mg/tonne d'uranium dans l'eau de mer ce qui représente 4.5 milliard de tonne d'uranium dans les océans constituant ainsi le plus grand réservoir en uranium dissous du globe [4]. En contrepartie la concentration moyenne en uranium naturel dans le sol est estimée à environ 3 ppm.

La présence de l'uranium dissous dans les eaux naturelles résulte de la dissolution des minéraux uranifères et par érosion des roches. Ce processus résulte d'un phénomène naturel d'oxydation [5] permettant de mobiliser l'uranium(IV) insoluble des roches et l'oxyder en uranium(VI), qui est plus soluble pour le libérer dans les eaux.

Le tableau 1 suivant donne les caractéristiques les plus importantes de l'élément uranium.

Tableau 1 : Les caractéristiques les plus importantes de l'élément uranium

Symbole de l'Uranium	« U »
Numéro atomique	$Z = 92$
Densité	$19,05 \text{ g/cm}^3$
Masse atomique	$238,03 \text{ g/mol}$
Electronégativité de Pauling	1,7
Température de fusion	$1135 \text{ }^\circ\text{C}$
Température d'ébullition	$413 \text{ }^\circ\text{C}$
Rayon atomique (Van Der Waals)	0.121 nm
Famille	Actinides
Configuration électronique [Rn]	$5f^3 6d^1 7s^2$
Groupe, période, bloc	L/A, 7, f

2.2. Applications

Historiquement, l'exploitation des minerais d'uranium était dans l'objectif de l'utiliser comme pigment dans la céramique, la verrerie ou la faïence. Il produit une coloration jaune à faible concentration, puis crème, orange, brun, vert ou noir, en augmentant la concentration.

Dans les circonstances actuelles l'uranium est devenu un élément de valeur utilisé couramment à des fins civiles, industrielles et militaires, telles que la production d'énergie ou d'armes nucléaires. Par contre l'exploitation de l'uranium liées aux activités minières, à l'enrichissement ou à la production d'énergie conduit à la production de déchets à risque qui peuvent être dans certains cas retraités ou stockés [6].

2.3. Toxicité et effet sur la santé

On définit les différents modes de pénétration de l'uranium dans l'organisme par ingestion, inhalation et la blessure cutanée [7].

L'uranium compose des formes insolubles et des espèces aqueuses, ces deux formes présentent une grande toxicité à la fois chimique et radiologique (émission de rayonnements ionisants) qui selon le mode d'exposition, peut entraîner des dommages de différentes natures au corps humain.

Les chercheurs admettent que les sels d'uranium insolubles sont retenus de manière plus importante au niveau des sites d'entrée, comme les poumons après inhalation, alors que les composés solubles entrent dans le sang et sont très rapidement transférés aux organes cibles. En parallèle Ribera et al. (1996), déterminent les glandes digestives et les gonades des mollusques comme un lieu de stockage où l'activité rénale assure l'excrétion.

Quelle que soient les voies d'intrusion, l'uranium pénètre dans la circulation sanguine et se complexe aux ligands du plasma que sont les carbonates, les acides organiques ou les protéines comme la transferrine [8]. Ce métal lourd qui persiste pendant longtemps dans les organes du corps et peut voyager jusqu'aux os et le cerveau.

La toxicité radiologique de l'uranium se manifeste par la composition isotopique du composé et par son activité. Pour une forte concentration, les rayonnements ionisants émis par l'uranium peuvent provoquer des lésions de l'ADN à l'origine de cancers [9].

Les populations exposées aux risques les plus importants sont celles qui vivent sur des territoires dans lesquels la teneur en uranium naturel est particulièrement importante, On cite comme exemple la Finlande où la plus forte concentration (20 mg/L) a été mesurée dans les eaux souterraines (de 100 à 1000 fois plus élevée que la moyenne mondiale).

2.4. L'extraction de l'uranium

L'uranium est extrait à partir des gisements souterrains ou à ciel ouvert à partir de minerai, contenant de 1 à 200 kg d'uranium par tonne. Il est sur place concassé, finement broyé puis dissout par voie alcaline ou acide. Après diverses opérations chimiques : l'attaque chimique (oxydation, lixiviation); l'extraction du métal (échange d'ions, extraction par solvant) et l'extraction de l'uranium (précipitation puis lavage, séchage et emballage), le concentré d'uranium obtenu paraît comme une pâte jaune, nommée « yellow cake ». Ce concentré contient 99,27% d'uranium 238 et 0,7% d'uranium 235, il est ensuite envoyé vers les usines de raffinage et de conversion [10].

2.5. L'uranium enrichi et l'uranium appauvri

Pendant longtemps l'Uranium naturel (UN) a été utilisé en guise de ses pigments jaune, orange ou vert, survient juste après, la découverte de la radioactivité de cet élément qui a provoqué un tournant dans l'exploitation minière uranifère et l'origine de l'enrichissement de l'uranium.

❖ Enrichissement de l'uranium

Lors des années 1930, une grande révélation fut exposée par l'équipe d'Enrico Fermi qui a mis en évidence qu'un bombardement de l'uranium par des neutrons est à l'origine d'une émission d'énergie considérable. On indique que l' ^{235}U est le seul isotope fissile, c'est-à-dire que par capture de neutrons, il peut se scinder en deux noyaux fils avec une émission d'énergie très importante. Cette découverte représente le phénomène de fission nucléaire dont le processus d'enrichissement de l'uranium découle qui consiste à augmenter la concentration en ^{235}U .

L'uranium enrichi a des applications civiles en tant que combustible dans le cycle électronucléaire lorsqu'il est enrichi en ^{235}U à 3 % en revanche il a des applications militaires, quand il est enrichi en ^{235}U à plus de 90 %, avec notamment la création des premières bombes atomiques par les États-Unis en 1941.

❖ L'uranium appauvri

Il contient environ 0,3 % d' ^{235}U et possède la même toxicité chimique que l'uranium naturel, mais il est 40% moins radioactif. En dépit de sa dureté et de sa forte densité, l'uranium appauvri a de nombreuses applications civiles telles que le bouclier de protection contre les rayonnements ionisants, dans le matériel médical utilisé pour les radiothérapies ou bien le lestage d'ailes d'avion. L'uranium appauvri a également des applications militaires, comme le blindage des chars ou des têtes d'obus.

Tableau 2 : caractéristiques des différents types d'uranium

Type	Masse de ^{235}U (%)	Activité (kBq/g)
Uranium naturel	0,7	27
Uranium enrichi	3,0	42
Uranium appauvri	0,3	14

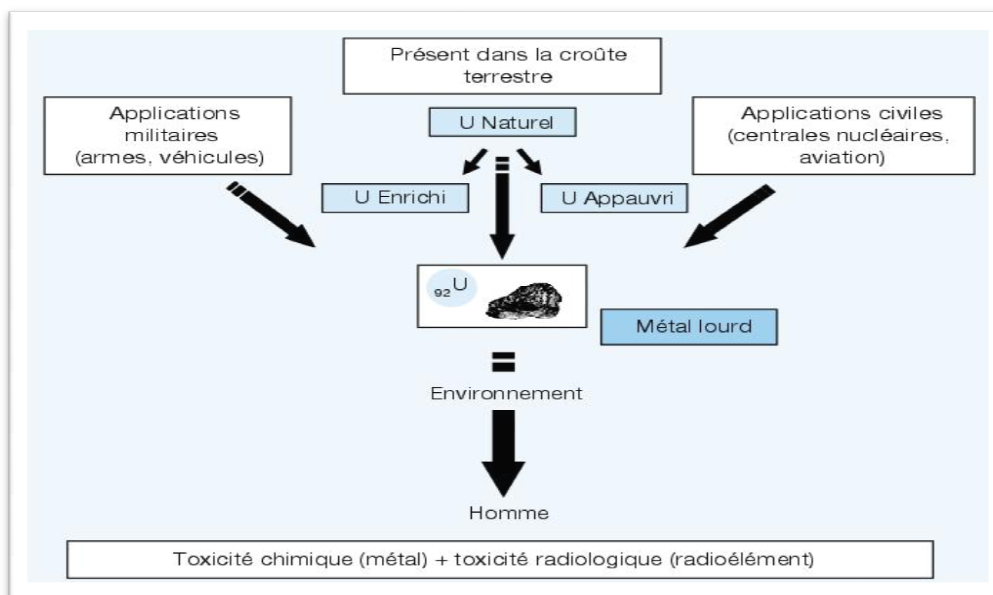


Figure 1 : Sources d'exposition à l'uranium : origine naturelle et activité humaine

2.6. L'ion uranyle

Dans l'air l'uranium s'enflamme spontanément à température élevée, voire à température ambiante lorsqu'il se trouve sous forme de microparticules ceci est en raison de son affinité pour l'oxygène [4]. En milieu aqueux et dans les fluides biologiques, l'uranium se présente sous la forme d'ion uranyle UO_2^{2+} (état d'oxydation VI). Les ions uranium sont considérés comme des acides durs et vont donc réagir préférentiellement avec les bases dures comme l'oxygène et forment ainsi différents complexes par l'intermédiaire de l'ion uranyle UO_2^{2+} , essentiellement avec les phosphates, les carbonates et les carboxylates.

L'ion uranyle, présenté dans la figure suivante, possède une géométrie linéaire avec une liaison chimique U-O de type covalente indiquée par une longueur d'environ 1,77 Å et une longueur totale de l'ion de 3,6 Å [11,12]. La liaison U-O est courte entre l'atome d'uranium et les deux atomes d'oxygène, ceci empêche la formation d'une liaison U-O supplémentaire de même type.

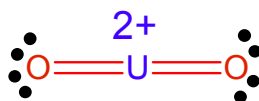


Figure 2 : Structure développée de l'ion uranyle

☞ Acétate d'uranyle

C'est un sel d'uranium qui se présente sous forme de poudre cristalline de couleur jaune dégageant une faible odeur acétique. Sa formule chimique est : $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, généralement dihydraté ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Son risque radioactif est fréquemment sous estimé, par contre il est considéré essentiellement comme un toxique chimique rénal.

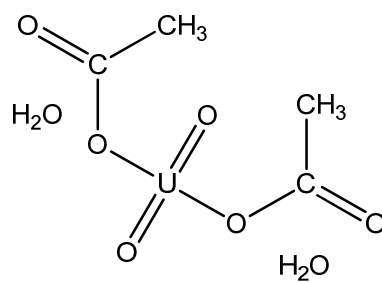


Figure 3 : Structure développée de l'acétate d'uranyle

TECHNIQUES DE SÉPARATION

EXTRACTION LIQUIDE-SOLIDE

1. Généralités

Dès la préhistoire les méthodes d'extraction ont été préalablement adoptées par les hommes qui avaient recours à la filtration de l'eau. Actuellement la récupération des métaux toxiques rejetés dans l'environnement fait recours au développement de la technique d'extraction.

L'extraction est une technique de séparation en génie chimique. Elle repose sur un moyen d'extraction pour séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange sur la base de propriétés chimiques ou physiques. Ce moyen d'extraction ne doit pas être miscible avec les composants principaux du mélange (ou bien très peu miscible) par contre il aura plus d'affinité avec le composé à extraire. L'opération d'extraction se répartie par conséquent en deux phases :

- une première phase d'extraction qui constitue un transfert du composé à extraire entre le mélange d'origine et le moyen d'extraction. Pour améliorer ce transfert, on peut mélanger de manière vigoureuse le moyen d'extraction avec le mélange d'origine.
- Ensuite la seconde phase qui représente la séparation du moyen d'extraction du mélange principal.

Il existe plusieurs techniques de séparation, nous nous intéresserons à l'extraction à l'aide d'une phase solide (un acide phosphonique et/ou son sel sodique), il s'agit bien évidemment de l'extraction Liquide-Solide.

2. Extraction liquide-solide

a. Définitions

Les Drs. Reginald Adams, Thomas Good et Michael Telepchak sont les trois premiers chercheurs à avoir fait évoluer l'extraction en phase solide, pour qu'elle devienne depuis quelques années une technique de préparation d'échantillons de plus en plus utilisée en toxicologie analytique. Son principe de base est conforme à celui de la chromatographie de partage.

L'extraction Liquide-Solide est un processus de transfert de matière d'un ou de plusieurs espèces métalliques à l'état libres ou complexés à partir d'une phase liquide vers une phase solide. Cette technique a le même principe que celui de l'extraction liquide-liquide, sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou imprégnées sur une phase solide qui est généralement un solide macroporeux [13].

b. Principe

L'extraction en phase solide est basée sur le partage des composés entre une phase liquide qui comprend l'échantillon, et une phase solide qui représente l'adsorbant.

Le principe consiste à mettre une solution liquide en contact avec un composé, ce dernier retient le composé sélectivement. L'échantillon retenu par le sorbant est ensuite récupéré par un lavage approprié.

On dispose d'un soluté (A) qui se partage entre deux phases liquide et solide, jusqu'à l'établissement d'équilibre [14].

$$[A]_l \leftrightarrow [A]_s \quad (1)$$

$[A]_l$: La concentration du soluté A dans la phase liquide.

$[A]_s$: La quantité adsorbée du soluté A sur le support solide.

$$D = \frac{[A]_s}{[A]_l} \quad (2)$$

Où D : Le coefficient de partage

c. Choix de la phase solide

Le choix de la phase solide est contrôlé par les critères suivants [15] :

- être insoluble dans l'eau,
- avoir une grande stabilité thermique et chimique,
- être facile à séparer de la phase aqueuse (ne doit pas former des suspensions stables),
- être hydrophile (se mélange parfaitement en phases aqueuses),
- possibilité d'être imprégnée par des extractants organiques ou autres,
- avoir une grande affinité vis-à-vis de l'élément à extraire,
- être simple à manipuler (absence de toxicité, odeur et autres),
- Possibilité de recyclage.

3. Mise en œuvre d'une extraction liquide-solide

Les ions métalliques à récupérer, dans une extraction liquide-solide, s'appuient sur l'un ou la combinaison des mécanismes suivants :

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

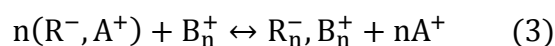
a. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui résulte de la propriété de certains matériaux à retenir, à leur surface, des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Donc, l'adsorption par un solide est un phénomène de fixation de molécules d'une phase liquide ou gazeuse par la surface de ce solide [15].

b. L'échange ionique

L'échange d'ions est un procédé qui dépend de certaines conditions où une substance insoluble attire un ion positif (échange cationique) ou négatif (échange anionique) d'une solution et rejette l'ion de même signe. Pour ce qui est les ions de charge opposée, elles ne sont pas affectées. L'échange d'ions est fortement dépendant du pH aussi les réactions d'échange d'ions sont réversibles et sélectives.

Ce phénomène repose sur l'équilibre générale suivant [16] :



où

R^- : radical anionique faisant partie de l'extractant échangeur d'ions,

A^+ : ions fixés sur l'extractant,

B_n^+ : ion en solution (soluté).

L'application de ce procédé est généralement adopté pour les eaux métallifères qui sont origines des traitements métalliques de surface, tel que la galvanoplastie qui est responsable de la production des eaux chargées en cyanure, en cuivre, en nickel ou en cadmium, ou originaires des industries photographiques et électroniques chargées en or ou en argent. Un grand nombre de procédés chimiques s'appuient sur le mécanisme d'échange d'ions et peuvent être classés en trois catégories principales:

- substitution,
- séparation,
- élimination.

c. La séparation par partage

La séparation par partage est fondée sur le principe d'utilisation des phases greffées qui peuvent être polaires ou apolaires obtenues par synthèse. Sur un noyau généralement inerte vis-à-vis des solutés à séparer tel que les poly-méthanés, le polystyrène, la silice, ou la cellulose, on greffe des groupements actifs donc la séparation ne dépend plus d'une adsorption mais plutôt d'un partage des solutés entre la phase greffée et la phase mobile [17].

Le mécanisme de la séparation par partage est réversible et la rétention des corps organiques est due aux interactions de type Van Der-Waals [17].

d. La séparation par complexation

Les interactions complexantes (métal-ligand) correspondent à la formation de liaisons datives (de coordination) et sont fondées sur les réactions de formation de complexes entre un soluté à séparer (ion métallique) et un ligand fixé dans la phase stationnaire par liaisons ioniques et/ou covalentes [18].

e. La séparation par sorption

Lorsque le mécanisme d'extraction est régi par plus d'un mécanisme, on préfère utiliser le terme sorption. Dans notre extraction, au moins deux modes d'extraction interviennent, l'échange ionique (cationique) et l'adsorption.

4. L'adsorption

L'adsorption est définie précédemment comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse (appelé adsorbat) vers une surface solide (appelé adsorbant) [19]. Les phases adsorbantes sont des supports dont la surface est active par nature (charbon, alumine, silice, polymères poreux,) et par conséquent les solutés y sont retenus essentiellement par adsorption.

L'adsorption est généralement utilisée pour la rétention des polluants minéraux et organiques présents dans l'environnement.

a. Types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption :

➤ Adsorption physique ou physisorption

Ce type d'adsorption est dû à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et d'adsorbat, ces interactions sont assurées par des forces électrostatiques de type dipôles-dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals.

Elle est rapide, réversible et n'entraîne pas la modification des molécules adsorbées [20,21].

Les chaleurs d'adsorption, dans ce type d'adsorption, sont souvent inférieures à 20 Kcal/mole, elle se produit à des basses températures et elle se fait sur plusieurs couches (multicouches).

➤ Adsorption chimique ou chimisorption

Ce type d'adsorption est dû à des forces d'interaction de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals, généralement irréversible avec des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol, les molécules ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche et elle requiert une énergie d'activation importante ce qui ralentit le processus.

b. Modélisation de l'adsorption

Lors d'une adsorption, les phénomènes d'échanges se produisent à l'interface du solide entre l'adsorbat et l'adsorbant et peuvent être caractérisés en se basant sur deux critères :

- La détermination des isothermes d'adsorption qui permettent d'obtenir également la capacité de fixation à l'équilibre,
- La détermination de la cinétique de fixation.

La modélisation a pour but d'apporter un certain ajustement aux données expérimentales par des modèles théoriques. Une adéquation entre les données expérimentales et le modèle théorique indique que le phénomène observé résulte selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé. Ceci permet aussi de connaître les paramètres caractéristiques des mécanismes mis en jeu.

✓ Cinétique d'adsorption

L'ensemble de la littérature sur le sujet envisage que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, catalyseurs, échangeurs d'ions, ...), admet cinétiquement trois étapes importantes (Figure 4) si l'on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est bien agité :

- ☞ La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, dite diffusion externe,
- ☞ La diffusion dans les pores de l'adsorbant, appelée diffusion intra-particulaire,
- ☞ La réaction d'adsorption et de désorption, il s'agit bien d'une réaction chimique de surface.

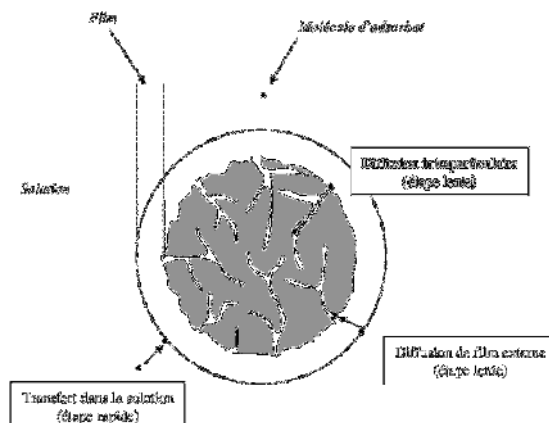


Figure 4 : Différents types de diffusion

La cinétique de sorption consiste à étudier la diminution de la concentration de la substance étudiée dans la phase liquide en fonction du temps .Elle est identifiée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où les résistances au transfert de matière sont localisées. L'équation fondamentale désigne le flux d'adsorption proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée " q_t " à l'instant " t " et la quantité adsorbée à l'équilibre " q_e " [22].

Selon la littérature plusieurs modèles sont proposés pour décrire la cinétique d'adsorption [21] :

❖ Expression du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est établi par Lagregren. Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant « t » est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité adsorbée « q_t » à cet instant et que l'adsorption est réversible [23]. Par ailleurs, plus l'adsorption est rapide, plus le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit ainsi :

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

Après intégration :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (5)$$

où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}),

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

❖ Expression du pseudo-second ordre

Dans le modèle du pseudo deuxième ordre est proposé l'existence d'une chimisorption . Par exemple, l'échange d'électron entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide est représenté par la formule suivante [24]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

L'intégration donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g.mg/min).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

❖ Le modèle de la diffusion intra-particulaire

Le modèle de la diffusion intra-particulaire est proposé par Weber et Morris. Il est exprimé par l'équation suivante [25].

$$q_t = K_{int}t^{1/2} + b \quad (8)$$

où :

k_{int} : est la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min^{1/2}).

b : constante (mg/g).

La courbe de ce modèle indique une multi-linéarité qui explique l'existence de plusieurs étapes. La première courbe est légèrement concave, affectée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée). La deuxième courbe est linéaire, ceci indique que l'adsorption est contrôlée par le phénomène de diffusion intra-particule (adsorption graduelle). La troisième courbe présente un palier qui correspond à l'équilibre.

✓ Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont à l'origine de l'étude du phénomène d'adsorption. Ce sont des courbes expérimentales qui expriment les variations en masse, nombre de mole ou en volume de la substance adsorbé (gaz, liquide ou solide dissout dans un solvant) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre du substrat en phase liquide ou de la pression du substrat en phase gazeuse. Elles sont caractérisées généralement par des équations mathématiques [26].

Une multitude de lois ont été proposées pour ce genre d'étude qui expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée [21].

Ci-dessous les isothermes d'adsorption les plus utilisées :

❖ Modèle de Langmuir

La théorie du modèle de Langmuir (1918) représente la première théorie fondamentale de l'adsorption [20]. Elle s'appuie sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane [24,27] où les molécules ne sont pas accumulées, et sont continuellement « bombardées » sur la surface en présence d'un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules qui se met en place. Ensuite ce modèle s'est progressivement étendu à l'adsorption de petites molécules liquides.

Le modèle de Langmuir est fondé sur les trois hypothèses suivantes [20]:

- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche.
- La surface est uniforme et tous les sites sont équivalents.

- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est analogue et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins.

Parmi les cinq équations de Langmuir citées dans la littérature, deux d'entre elles sont couramment utilisées [26] :

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + C_e \frac{1}{q_m} \quad \text{Langmuir II} \quad (10)$$

q_e : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (nommé capacité d'adsorption (mg/g)).

q_m : quantité maximum de substance adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

C_e : concentration de l'adsorbat en phase aqueuse, à l'équilibre (mg/L).

❖ Modèle de Freundlich

Un autre modèle pour décrire l'adsorption a été suggéré par Freundlich en 1962. Ce modèle est une équation à deux paramètres (K_F et n). Il est utilisé dans le cas de possible formation d'une multicouche avec l'éventualité de présence d'interactions entre les molécules adsorbées [19, 26]. Il s'applique pour décrire l'adsorption des traces de métaux et plus précisément dans le cas de solutions diluées.

L'expression suivante exprime l'équation de Freundlich :

$$q_e = K_F C_e^n \quad (11)$$

Les coefficients K_F et n , sont déterminés expérimentalement à partir de la forme logarithmique de l'équation précédente qui est donnée comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + n \cdot \ln C_e \quad (12)$$

Pour de faibles concentrations, Freundlich a proposé la relation ci-dessous qui donne le nombre de gramme de substance adsorbée par gramme de l'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat dissout dans la phase liquide.

$$\frac{X}{m} = K_F \cdot C_t^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

x : nombre de gramme de substance adsorbée.

m : nombre de gramme de l'adsorbant,

C : concentration de la substance dissoute dans la solution,

K_F et n sont des constantes.

✓ Les facteurs influençant l'adsorption

La mise en contact d'un solide avec une solution met en évidence l'adsorption de chacun des constituant (solvant et soluté) à la surface du solide ce qui crée une compétition à la surface entre deux adsorptions concurrentielles.

Le cas le plus rentable est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant ainsi la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [28] :

❖ La température

Il a bien été démontré qu'en augmentant la température cela peut intensifier la quantité adsorbée ou bien l'atténuer, mais en général elle augmente lorsqu'on augmente la température [29].

Une adsorption physique est estimée à être une réaction exothermique, bien que les résultats sont meilleurs à froid, par contre la chimisorption est endothermique [30].

❖ Nature de l'adsorbant

Plus la taille des particules de l'adsorbant diminuent, plus l'adsorption de la substance à extraire croît, ceci permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de l'adsorbant. En outre si les dimensions des pores sont inférieures aux diamètres de l'un des molécules de la solution l'adsorption de la substance ne se fait pas même si l'adsorbant possède une grande affinité pour ce composé.

❖ Nature de l'adsorbat

Pour étudier la nature de l'adsorbat on se rapporte à définir deux règles importantes. La première il s'agit de la règle de Lundelius qui indique que « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par exemple, les acides gras inférieurs (de 1C à 4C) sont de mieux en mieux adsorbés à partir de leurs solutions aqueuses, et de moins en moins bien à partir de leurs solutions toluéniques. La deuxième règle c'est celle de Traube qui désigne que: « L'adsorption à partir des solutions aqueuses croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues (des acides : formique, acétique, propénoïque, butyrique) ». Ceci est dû au poids du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne et à la dimension des molécules, en précisant que la longueur de chaîne est plus importante que la forme de celle-ci [30]. Autrement dit, pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait tout d'abord une affinité entre le solide et le soluté. L'affinité pour le substrat augmente avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

❖ Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'élément le plus polaire entre le solvant et l'adsorbant. Exemple : L'alumine est un adsorbant polaire, et le graphite un non-polaire [30].

❖ Cas des mélanges : Notion de compétition

C'est l'un des aspects les moins évidents de la théorie de l'adsorption [30]. D'une manière générale, les eaux usées contiennent plus qu'une espèce polluante et sachant que l'adsorption dépend non seulement des constituants du milieu (organique et inorganique), mais également de la nature des espèces impliqués, et de leur compétition vis-à-vis des sites d'adsorption. Par conséquent, quand l'adsorption simultanée de plusieurs espèces impliquées est comparée à leur comportement individuel, on remarque que l'adsorption est plus faible dans les systèmes concurrentiels. Alors plus les adsorbats sont fortement adsorbés moins ils sont affectés par la compétition que les adsorbats faiblement adsorbés.

✓ La désorption

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption. Il correspond à l'extraction des substances fixées sur un adsorbant. L'étude de la désorption nous renseigne sur la réversibilité de l'adsorption et nous fournit des informations sur la nature des interactions adsorbat-adsorbant en revanche elle ne peut être complètement réversible [31].

Ce phénomène est important dans la récupération des adsorbants et échangeurs d'ions. Pour des adsorbants, en phase gazeuse, la désorption s'établit en travaillant dans les conditions contraires (pression et température) à celle de l'adsorption. En phase liquide, il faut opter pour un solvant qui à l'effet inverse que de favoriser l'adsorption.

En ce qui concerne les échangeurs d'ions : les échangeurs cationiques sont lavés avec des acides en générale pour éliminer les cations fixés et les remplacer par H^+ . Alors que pour les échangeurs d'anions, ils sont lavés soit par des solutions salines ou basiques.

5. Avantages de l'extraction liquide-solide

Par rapport à l'extraction liquide-liquide, l'extraction liquide-solide présente plusieurs avantages remarquables qui se résument comme suit :

- La rapidité de l'opération d'extraction (l'agitation n'est pas longue et la séparation des phases s'effectuent par une simple filtration).
- Haute sélectivité par un large choix d'adsorbant, d'échangeurs d'ions ou d'autres.
- Facilité de la régénération de la phase solide (par un lavage adéquat basique ou acide).
- Économique et moins polluante (ne consomme pas de solvants organiques).

6. Les applications d'une extraction

La principale application de l'extraction liquide-solide est dans le domaine analytique tel que la purification des échantillons pour l'analyse quantitative où l'analyte doit être dépourvu de toutes impuretés interférentes dans l'analyse, pour qu'ils deviennent détectables ou quantifiables. Des exemples spécifiques peuvent être cités tels que : la détermination de pesticides et d'herbicides dans des sols, détermination des hydrocarbures polycycliques aromatiques dans l'eau potable, polluants gazeux industriels et urbains et les drogues dans les fluides biologiques.

Toujours dans le domaine analytique, on expose d'autres applications de l'extraction liquide-solide qui fait preuve d'une méthode préliminaire dans la préparation des échantillons selon le besoin :

Elimination des espèces indésirables: En utilisant l'extraction en phase solide, on peut éliminer l'excès de contaminants qui peuvent perturber l'analyse par la présence des espèces interférentes.

Enrichissement de l'analyte: Lorsque les composés ciblés sont en trop faible quantité, ils nécessitent une étape de pré-concentration afin de dépasser les limites de détections des techniques d'analyses.

Conservation des échantillons: la plupart des méthodes de dosage se font en solution qui constitue un environnement chimique perturbé. Cependant l'extraction en phase solide permet de conserver l'analyte en solution, dans son milieu d'origine ou dans un éluant.

TECHNIQUES D'ANALYSE

1. Introduction

Comme toute substance métallique, l'uranyle est facilement quantifiable. Plusieurs techniques d'analyses sont mises en disposition pour doser cet élément métallique. Il s'agit à la fois de détecter et d'identifier des composés extrêmement diversifiés. Dans notre cas on se réfère à la spectrométrie UV-Visible.

2. Spectrophotométrie UV/visible

La spectrométrie d'absorption UV-Visible repose sur l'absorption des radiations lumineuses des deux domaines ultra violet et visible par la matière. Cette technique permet principalement de mesurer la variation des concentrations d'espèces chimiques en solution aqueuse ou autres. Le domaine Ultraviolet (UV) est compris entre 185 et 380 nm environ, et le visible (VIS) est aperçu entre 380 à 800 nm environ.

a. Principe

L'énergie totale d'une molécule est donnée comme suit :

$$\Delta E_{\text{totale}} = \Delta E_{\text{rotation}} + \Delta E_{\text{électronique}} + \Delta E_{\text{vibration}} \quad (14)$$

Lorsque la molécule absorbe un rayonnement ultraviolet ou visible, son énergie interne électronique augmente. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui appartiennent au domaine infrarouge. L'absorption est alors responsable des transitions électroniques c'est-à-dire faire passer des électrons σ ou π de l'état fondamental à un état excité [32].

Le spectre UV-Vis obtenu représente généralement l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

b. La loi de Beer-Lambert

La concentration C d'un composé peut être déterminée lorsqu'un faisceau monochromatique d'intensité initiale i_0 traverse la solution homogène contenant ce composé en cuve de face parallèle sur une longueur i (trajet optique). Pour certaines conditions nous observons que l'absorbance est en fonction de la concentration, du trajet optique et du coefficient d'extinction molaire suivant la loi de Beer-Lambert [33].

Le rapport entre (I) et (I_0) , est la transmittance, notée T souvent exprimée en pourcentage et donnée par:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (15)$$

L'absorbance est alors définie par :

$$A = -\text{Log}T = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon LC \quad (16)$$

Avec :

A: Absorbance, l'extinction ou densité optique.

C: Concentration molaire de l'analyte (mol/L).

ϵ : Coefficient d'absorbance molaire ou d'extinction (L/mol.cm).

Plus la transmittance est faible, plus le composé est absorbant (l'absorbance est élevée).

3. Dosage de l'ion uranyle

Pour la détermination photométrique de divers éléments, les complexes azotés dérivés de l'acide chromotrope sont les plus répandus comme réactifs. Particulièrement une gamme de réactifs est considérée plus utile et universellement applicable, c'est celle des réactifs comportant le groupe arsénieux ($-\text{AsO}_3\text{H}_2$), parmi eux on trouve l'Arsenazo III (figure 5).

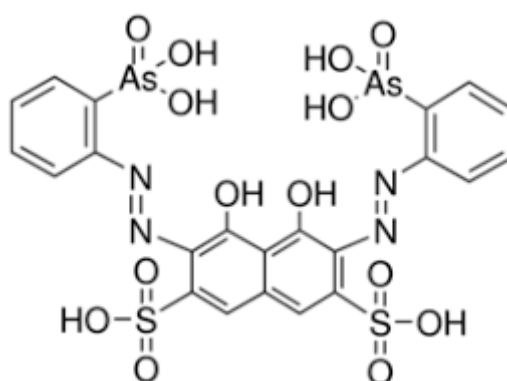


Figure 5 : Structure développée de l'Arsenazo III

L'avantage de l'utilisation de l'Arsenazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes et sa capacité à détecter plusieurs éléments [34]. La détermination spectrophotométrique de l'uranium par l'Arsenazo III est simple et sélective, en plus elle a été largement étudiée [35]. L'Arsenazo III sodique a montré une grande sensibilité par rapport à d'autres analogues tels que le thorane, pour la détermination de l'uranium présent dans divers matériaux [36]. Sa bonne réactivité demeure 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 [36]. Différentes procédures approfondies et complexes ont été rapportés pour la détermination de l'uranium dans les milieux organiques et acides minéraux [37].

a. Propriétés de l'Arsenazo III

L'Arsenazo III est le complexant bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3 o-aminophenylarsonique de nom systématique : Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7-bis[(azo-2)-phenylarsonique] [38]. Il est particulièrement convenable à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV-Visible.

Généralement L'Arsenazo III est obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans l'acétone, l'éther diéthylique les acides concentrés et les solutions saturées de chlorure de sodium. C'est un réactif stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne se détériorent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et de réduction forts (Na, S, O, Ti(III)) attaquent le réactif ; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être préservés d'agents d'oxydation et de réduction. La couleur d'une solution aqueuse d'Arsenazo III dépend du pH, elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique « 4 à 10 N » et qui est la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. Par ailleurs à pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré [38].

b. Réactions de l'Arsenazo III

Le tableau 1 montre diverses colorations obtenues à travers la réaction de l'Arsenazo III avec certains éléments [34].

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

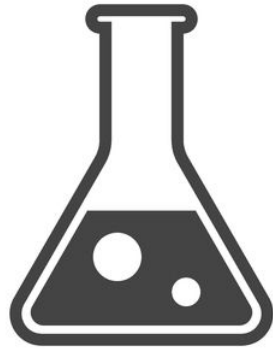
Tableau 3 : Colorations de divers complexes formés avec l'Arsenazo III

Eléments	Condition de détermination	Couleur du complexe	Éléments empêchant la détermination
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 ²⁺
Sc	pH=1 - 4	Violet	Th, Zr, U, Ca, Cu
La et les lanthanides	pH =3 - 4	Vert	Th, Zr, U, Ca, 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

La sélectivité élevée des réactions de couleurs, se manifeste par la transition de la couleur du réactif vers celle des complexes formés très stables et permet d'atteindre des degrés élevés de dilutions sans dissociation du complexe et il est possible d'atteindre un maximum de sensibilité (Tableau 4) sans que l'excès d'Arsenazo III n'affecte le spectre d'absorption du complexe.

Tableau 4 : Sensibilité de détermination des complexes d'Arsenazo III

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



Chapitre II :

Partie Expérimentale

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons successivement les réactifs et le matériel utilisé ainsi que la préparation des solutions.

On s'intéresse plus précisément à la synthèse de l'acide phosphonique. Ce dernier est synthétisé à partir d'une amine aromatique (Naphthyle amine) fonctionnalisée par un groupement phosphorique. Le produit final est employé autant qu'adsorbant sous la forme tétra-sodique pour l'extraction de l'uranyle.

2. Réactifs utilisés

- Naphthyle-amine ($C_{10}H_9N$), Sigma-Aldrich
- L'acide phosphoreux H_3PO_3 , Sigma-Aldrich
- Le formaldéhyde $HCOH$; 30% ; Sigma-Aldrich
- L'acide chlorhydrique HCl ; 36,5-38% ; Sigma-Aldrich
- L'acétone diluée $CO(CH_3)_2$ Prolabo
- L'hydroxyde de sodium $NaOH$ en pastille, Merck
- L'acétate d'uranyle di hydraté $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
- L'acide Phosphorique H_3PO_4 ; 25%, Merck
- L'Arsenazo III ; Sigma-Aldrich
- L'eau déminéralisée ; Pomaria-Tlemcen.

3. Matériels et verreries utilisées

- Spectrophotomètre UV-visible à double faisceaux, Specord 210 Plus.
- Balance analytique, Kern.
- pH mètre muni d'une électrode de pH combinée, Adwa.
- Plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température.
- Micropipettes, de volumes variables : 5-50, 20-200 et 100-1000 μl
- Verreries ordinaires : béchers, erlenmeyers, entonnoir, réfrigérants, cristalliseur, pissette, tube à essai, spatule,..... et verreries de mesure : pipettes, éprouvettes, fioles jaugées.

4. Préparation des solutions

A. Préparation d'une solution mère d'acétate d'uranyle 10^{-2} M

Pour préparer cette solution d'acétate d'uranyle dont la masse molaire est de 424.03 g/mol :

- ❖ On pèse 0,2138g d'acétate d'uranyle $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$.

- ❖ On solubilise cette quantité dans un bécher en utilisant le minimum d'eau déminéralisée.
- ❖ On transvase toute la quantité (avec lavage) dans une fiole jaugée de 50 mL.
- ❖ On ajoute l'eau déminéralisée progressivement, en agitant pour homogénéiser.
- ❖ On complète à l'eau déminéralisée jusqu'au trait de jauge.

B. Préparation des solutions diluées d'acétate d'uranyle

A partir de la solution mère ou de solution diluée de la solution mère, on prépare des solutions d'acétate d'uranyle à des concentrations inférieures ou égales à 10^{-2} M (10^{-3} , $8,5 \cdot 10^{-4}$, $3,3 \cdot 10^{-4}$, $1,1 \cdot 10^{-4}$ M).

Le calcul du volume à prélever d'une solution plus concentrée est établi par l'utilisation de la loi de dilution suivante :

$$C_{(\text{cherchée})} \cdot V_{(\text{à préparer})} = C_{(\text{solution plus concentrée})} \cdot V_{(\text{à prélever})}$$

Ainsi on peut introduire le volume à prélever dans la fiole jaugée ayant le volume déterminé et compléter au trait de jauge avec l'eau déminéralisée tout en agitant.

C. Préparation d'une solution d'Arsenazo III 10^{-3} M

Dans une fiole jaugée de 50 mL, on introduit 0,6400 g d'Arsenazo III. On dissout cette quantité dans un minimum d'eau déminéralisée puis on complète jusqu'au trait de jauge toujours à l'eau déminéralisée.

D. Préparation d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,2 M

La soude se présente souvent sous forme de pastilles : ce produit n'est pas pur en plus il n'est pas toujours possible de peser la masse exacte vu son caractère hygroscopique. C'est pourquoi on prépare une solution de concentration légèrement supérieure (solution plus riche) ; cette solution est alors dosée à l'aide d'une solution étalon puis on ajuste à la concentration voulue suivant le protocole décrit :

• Préparation de la solution plus riche 0.2 M

Dans une fiole jaugée de 200 mL contenant un peu d'eau ajouter une masse de la soude supérieure à celle calculée ($m_{\text{calculée}} = 1,5999\text{g}$) agiter pour dissoudre totalement les pastilles. Après refroidissement, on complète à 200 mL avec de l'eau déminéralisée.

• Dosage de la solution préparée

Ce dosage est effectué à l'aide d'une solution titrée d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ qui se présente sous la forme d'un solide hydraté $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($M = 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

C'est un produit pur qui permet de préparer directement une solution de concentration précise pour étalonner :

- les solutions basiques (telles que la soude) ;
- les solutions oxydantes (telles que le permanganate de potassium).

La réaction entre l'acide oxalique et la soude s'écrit :



Lorsqu'on effectue un dosage, on utilise une prise d'essai de façon que la chute de burette à l'équivalence (c'est à dire au moment du virage de l'indicateur coloré) soit de 10 à 20 mL. Pour qu'il en soit ainsi, il sera nécessaire d'utiliser une solution d'acide oxalique à 0,05 mol/L. Pour cela on dissout $m=1,2600\text{g}$ d'acide dans une fiole de 200 mL contenant de l'eau puis compléter au trait de jauge et homogénéiser.

En ce qui concerne le dosage, on prélève à l'aide d'une pipette jaugée $V_A = 10\text{ mL}$ de la solution d'acide oxalique; verser cette solution dans un erlenmeyer de 100 mL; ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine (4 ou 5 gouttes); remplir la burette avec la solution de soude préparée précédemment, verser lentement la soude jusqu'au virage au rose pâle de l'indicateur coloré. Noter V_{NaOH} le volume de soude versé à l'équivalence.

D'après le schéma de la réaction, quand on est à l'équivalence, on a :

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{2 C_A V_A}{V_{\text{NaOH}}}$$

• Ajustage de la solution de soude

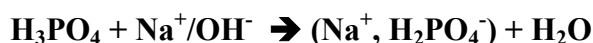
La solution qu'on possède est de concentration légèrement supérieure à 0,2 M. A présent l'on désire une solution d'hydroxyde de sodium ($C_f = 0,2\text{ M}$ et $V_f = 200\text{mL}$). Ajuster la solution c'est la diluer. En appliquant la loi de dilution on obtient le volume à prélever à partir de la solution riche, on le remplit dans une fiole jaugée de 200ml, on complète à l'eau déminéralisée et homogénéiser.

En appliquant le même protocole on prépare une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 2M .

E. Préparation d'une solution tampon à pH = 2,1

Le couple acide faible et sa base conjuguée correspondant à $\text{pH} = 2.1$ est le : $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Pour préparer une solution tampon à ce pH, on dose l'acide faible H_3PO_4 (acide phosphorique) par la base forte NaOH (Hydroxyde de sodium) selon la réaction suivante :



Le but est d'obtenir un mélange équimolaire où $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a1}}$, donc la quantité de base forte à ajouter est le 1/3 de la quantité initiale d'acide faible.

Pour l'acide phosphorique à 0,4 M et dont la masse molaire est 97,994 g/mol, on prélève un volume de 18,6 mL qu'on dilue dans un bécher à l'aide d'une petite quantité d'eau déminéralisée puis on transvase dans une fiole de 200 mL et on remplit au trait de jauge avec l'eau déminéralisée en agitant.

En ce qui concerne le protocole on remplit la burette avec la base forte NaOH 0.2M préparée préalablement et la solution d'acide faible H_3PO_4 0.4M dans un grand bécher dans lequel on introduit l'électrode du pH mètre. Ainsi en ajoutant la base progressivement le pH augmente jusqu'à atteindre la valeur désirée.

5. Procédure de la synthèse de l'acide phosphonique

Dans un erlenmeyer rodé on introduit 5,0235 g (0,03492 mol) de la naphthyle-amine ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$), on ajoute 8,0588 g (0,0698 mol) de formaldéhyde HCOH et 60 mL d'un mélange équimolaire HCl/eau (1 ; 1). On porte ce mélange sous reflux avec une bonne agitation pendant 2 h et 30 minutes. La solution passe d'une couleur violet vers un marron clair, puis on laisse un peu refroidir et on ajoute 6,0079 g d'acide phosphoreux H_3PO_3 (0,0698 mol) à travers le réfrigérant pour ne pas inhaler l'acide chlorhydrique qui s'échappe et on continue le reflux avec agitation pendant 12 h. On remarque que la solution passe d'une couleur marron terre vers un orange foncé.

Pour récupérer le produit on réalise une filtration sous vide, en éliminant l'excès des réactifs (l'acide phosphoreux, l'acide chlorhydrique et le formaldéhyde) par un lavage à froid et plusieurs fois avec l'eau déminéralisée. A la fin on sèche le produit à l'air libre en le couvrant.

6. Transformation de l'acide phosphonique en sel phosphonate

On introduit, dans un erlenmeyer de 500 mL, une quantité d'acide phosphonique ($m = 6,5044$ g) avec un barreau magnétique et on ajoute environ 150 mL de NaOH à 2 M. On lance l'agitation et on laisse agir pendant 2 heures.

Ensuite on applique une filtration simple, cette étape fut très lente alors on laisse filtré pendant toute une nuit. Le jour d'après on ajoute de l'acétone puis on remet le produit dans l'erlenmeyer en ajoutant 150 ml de NaOH 2 M et on lance l'agitation pendant 4heures.

Le produit passe d'une couleur orange foncée vers une couleur brique.

Pour la récupération du sel formé on procède toujours par une filtration simple et un lavage à froid pour éliminer l'excès du NaOH. On ajoute aussi de l'acétone pour que le produit sèche rapidement.

Dans ce cas la filtration procède d'une manière très lente, d'ailleurs le filtrat est d'une couleur orange c'est-à-dire qu'une partie du produit est passée à travers le papier filtre ce qui incite à dire que les particules du produit sous forme phosphonate sont très fines.

7. L'extraction des ions uranyles

L'extraction liquide-solide des ions uranyles UO_2^{2+} est réalisée dans des erlenmeyers où une masse d'environ 0,0500 g d'extractant est mise en contact avec 5 mL d'une solution d'acétate d'uranyle de concentration bien déterminée pendant un temps précis et sous agitation. Le procédé d'extraction est suivi d'une séparation des deux phases solide et liquide par une filtration, la phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-visible.

Les étapes de l'extraction de l'uranyle par l'organophosphoré sont décrites ainsi :

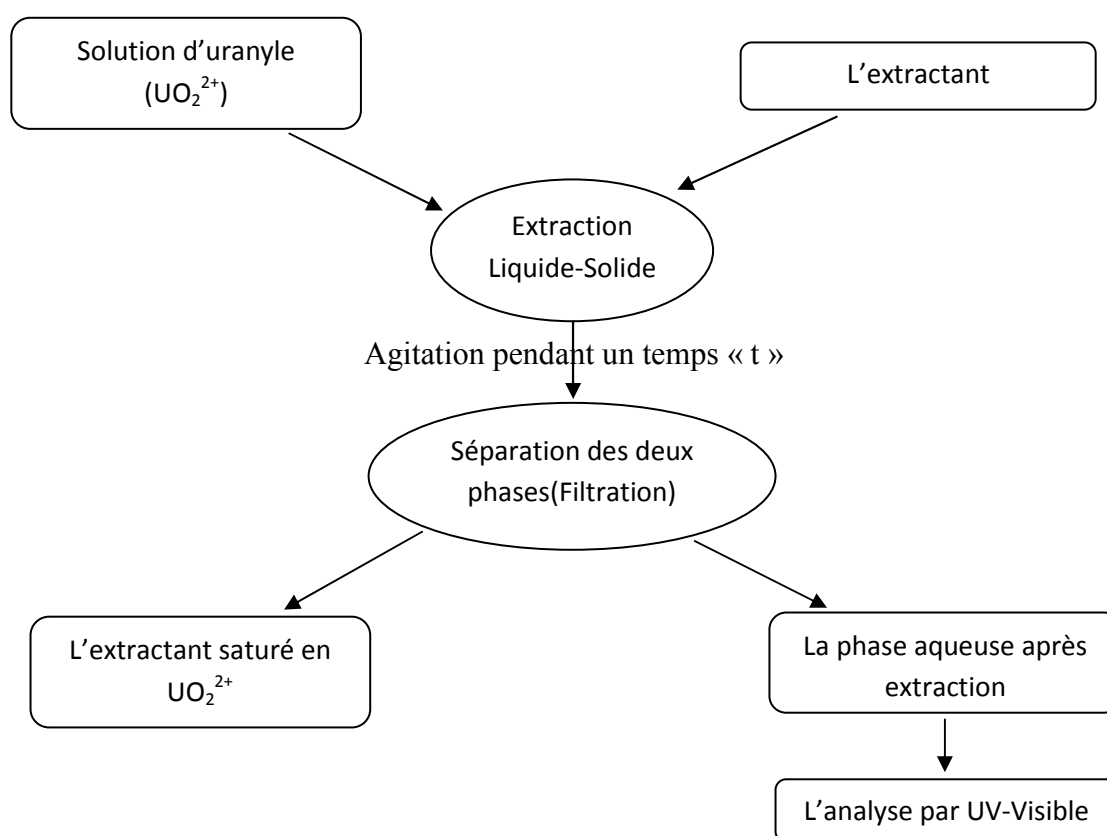


Figure 1 : Procédé d'extraction Liquide solide des ions uranyle par l'extractant organophosphoré

8. Dosage de l'ion uranyle

L'analyse des solutions d'uranyle UO_2^{2+} sont suivie par spectrophotométrie UV-Visible. Pour cela on met dans des tubes à essai 2 mL de la solution tampon préparée (pH = 2,1), puis 1 mL de la solution d'uranyle UO_2^{2+} et enfin on ajoute 100 μL de solution d'Arsenazo(III) 10^{-3} M.

9. Détermination du temps d'équilibre

Le temps d'équilibre, dans ce procédé, correspond au temps nécessaire pour atteindre le maximum d'extraction et cela se traduit par une étude cinétique.

Dans des erlenmeyers de 50 mL on introduit la même quantité de l'extractant phosphonate (environ 0,0500 g). On ajoute dans chaque erlenmeyer, à l'aide d'une pipette, 5 mL de la solution d'uranyle 10^{-3} M, recouvrir avec du para-film et appliquer une agitation d'une même intensité pendant un temps déterminé et différent pour chaque mélange (2, 5, 10, 20, 30, 60, 120 et 180 min).

A la fin de chaque agitation, les deux phases sont directement séparées et la quantité d'uranyle UO_2^{2+} , non extraite et qui reste dans la phase aqueuse, est dosée par spectrophotométrie UV-Visible.



Chapitre III :

Résultats et Discussions

PARTIE RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

1. Introduction

Notre travail de recherche comporte deux axes :

- ✍ La synthèse de deux nouveaux composés organophosphorés.
 - ☞ Le premier est l'acide phosphonique issu de la réaction de Moedritzer et Irani à partir d'une amine aromatique, (Naphtyle-amine).
 - ☞ Le second est le sel sodique (phosphonate) de l'acide phosphonique synthétisé.
- ✍ Étude cinétique de l'extraction de l'ion uranyle (UO_2^{2+}), à partir d'une solution d'acétate d'uranyle, par l'extractant synthétisé le plus efficace.

2. Synthèse de l'acide phosphonique

La synthèse du nouveau composé organophosphoré est réalisée suivant la réaction de Mannich type Moedritzer et Irani (figure 1). La réaction de Mannich se caractérise comme l'une des meilleures méthodes pour introduire la fonction amine dans des molécules organiques, et d'ailleurs elle présente de nombreux avantages, par exemple :

- ✓ Elle permet d'accéder à différents types de fonctions (acides phosphoniques, phosphines, phosphiniques) suivant le type de précurseurs utilisés.
- ✓ Elle utilise comme substrat une amine primaire ou secondaire. La fonction azotée peut intervenir au niveau de la complexation.

Les acides aminophosphoniques et leurs analogues peptidiques sont de plus en plus utilisés dans le domaine médical et connus comme de forts inhibiteurs des métallo-enzymes ce qui présente un intérêt de point de vue thérapeutique [39], mais également ils s'apparentent aux récepteurs biomolécules, en particulier les acides diphosphoniques et les acides aminés qui ont été investigués pour leurs activités d'inhibition pour une variété de rétrovirus tels que VIH, MSV [40].

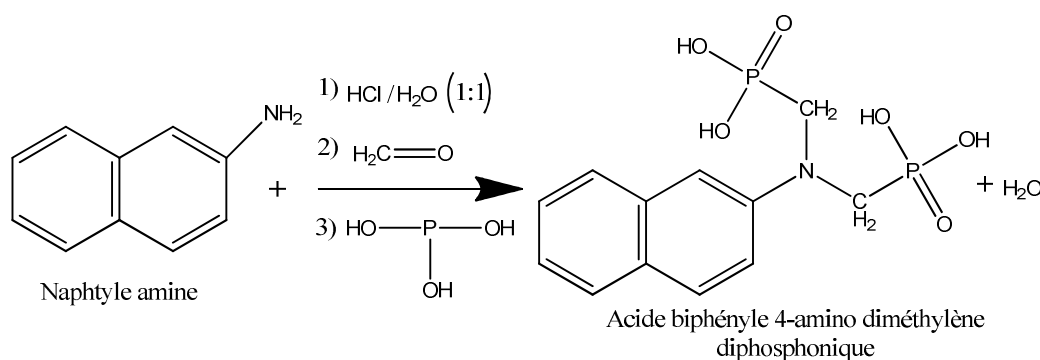


Figure 1 : schéma de la synthèse de l'acide phosphonique

N.B : On attribue au produit obtenu Acide biphenyle 4-amino diméthylène diphosphonique l'abréviation suivante : **ABPADMDP**.

2.1. Mécanisme réactionnel

Le mécanisme suggéré pour la formation de l'ABPADMDP selon les réactions du type Mannich se traduit suivant ces étapes :

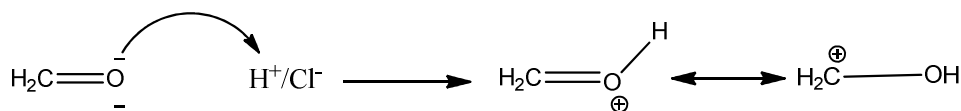
- 1) Le réactif le plus nucléophile (Naphthyle-amine) attaque le carbone de la fonction carbonyle du formaldéhyde (réactif électrophile), On obtient alors un iminium.
- 2) L'iminium réagit par réarrangement d'un atome d'hydrogène.
- 3) L'élimination d'une molécule d'eau.
- 4) L'addition de l'acide phosphoreux à l'hydroxylamine formé.
- 5) La formation de l'acide α -aminophosphonique.

Le mécanisme proposé par Moedritzer et Irani pour la formation de l'ABPADMDP constitue les étapes suivantes :

A. Substitution du 1^{er} H sur l'atome d'azote

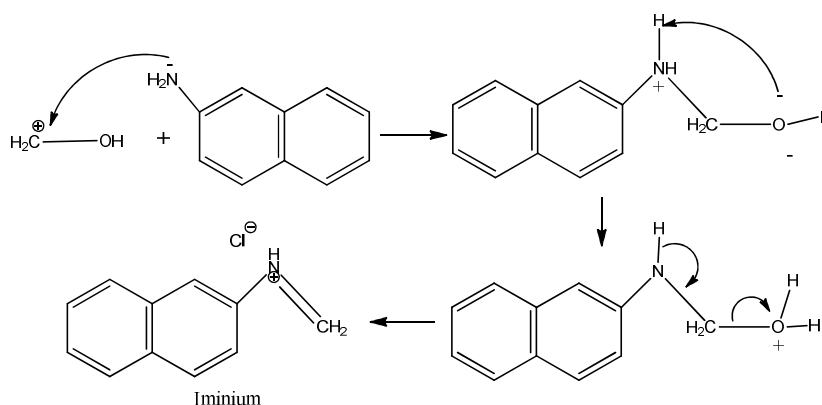
1^{ère} étape

Protonation du formaldéhyde (milieu fortement acide)



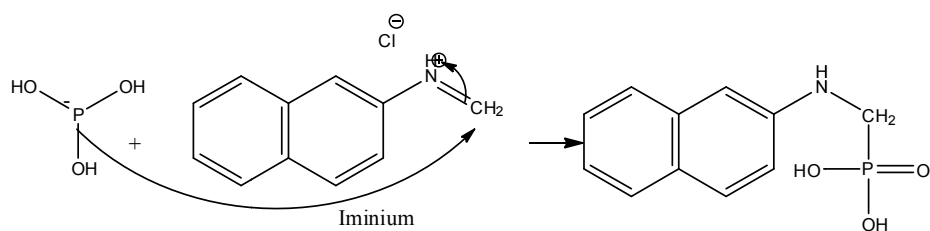
2^{ème} étape

Attaque nucléophile de l'amine sur le carbocation formé

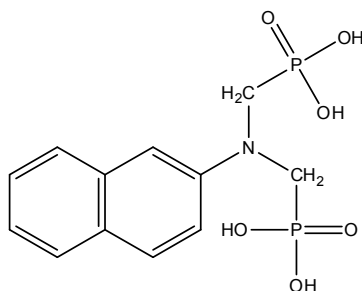


3^{ème} étape

Attaque nucléophile de l'acide phosphoreux sur l'iminium



Le même mécanisme se répète pour l'autre atome H restant sur l'atome d'azote pour donner finalement un acide α amino diphosphonique.



2.2. Synthèse de l'extractant sel phosphonate

Il s'agit tout simplement d'une réaction Acide/Base ou l'acide phosphonique réagit avec la base forte d'hydroxyde de sodium (NaOH) suivant la réaction de neutralisation suivante :

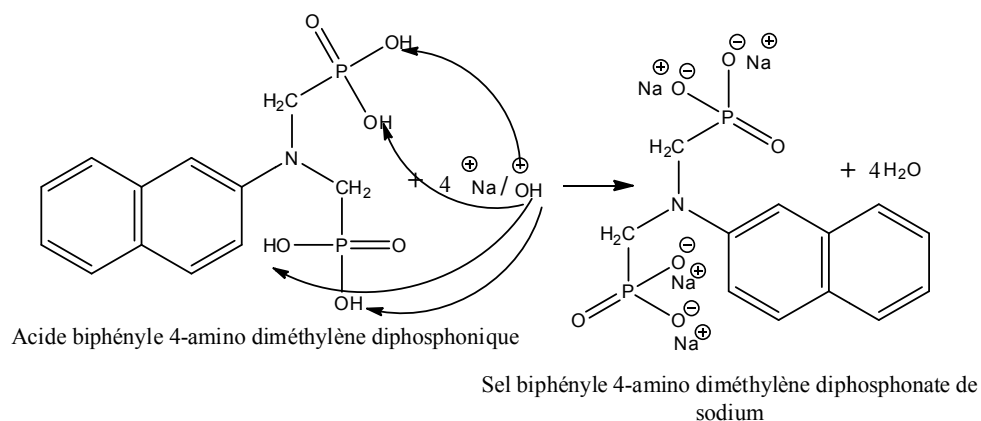


Figure 2 : Synthèse du sel biphenyle 4-amino diméthylène diphosphonate de sodium

2.3 Propriétés physiques proposées pour les produits synthétisés

a-

Nom : Acide biphenyle,4-amino diméthylène diphosphonique.

Formule : $C_{12}H_{18}N_1O_6 P_2$.

Masse molaire : 332 g/mol.

Masse de synthèse théorique : 11,5935 g.

Masse de synthèse expérimentale : 7,5044 g.



Aspect : poudre de couleur orange foncé.

Solubilité : insoluble dans la majorité des solvants usuels (eau, éthanol, acétone, méthanol, dichlorométhane).

Rendement de synthèse : 64%.

b-

Nom : Biphenyle,4-amino diméthylène diphosphonate de sodium.

Formule : $C_{12}H_{14}N_1Na_4O_6P_2$.

Masse molaire : 407,4 g/mol.

Masse théorique : 14,2264 g.

Masse expérimentales : 8,2993 g.

Aspect : poudre de couleur brique.

Solubilité : insoluble dans l'eau et la majorité des solvants usuels.

Rendement de synthèse : 58%.



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

3.1. Protocole de sorption

Afin de comparer l'efficacité des deux extractants dans la sorption de l'ion uranyle, on adopte le protocole suivant:

On introduit dans des erlenmeyers de 25 mL, un volume de 5 mL de la solution d'acétate d'uranyle, on ajoute une masse d'environ 0.0500 g de l'extractant (pesée sur une balance analytique). Le mélange est soumis à une agitation pendant un temps bien déterminé. Tout juste après ce temps écoulé, les deux phases obtenues sont séparées par filtration simple en utilisant un papier filtre de porosité très fine. La phase aqueuse est récupérée pour doser la quantité d'uranyle restante par spectrophotométrie UV-Visible.

La quantité d'uranyle adsorbée est obtenue en calculant la différence entre la quantité d'uranyle qui se trouvait dans la solution (5 mL) avant et après sorption.

Cette quantité adsorbée peut être exprimé en rendement de sorption (R%) ou en capacité de sorption q_e (mg/g) représentées respectivement dans les relations (1) et (2) :

$$\text{Rendement d'extraction (R), \%} = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{Capacité de sorption (} q_e \text{), mg/g} = (C_0 - C_{eq}) \cdot V \cdot \frac{M}{m} \quad (2)$$

Où :

C_0 et C_{eq} : sont les concentrations respectives à l'état initial et à l'équilibre (mol/L).

V : le volume de la solution d'uranyle traitée (5 mL)

M : Masse molaire de l'ion uranyle UO_2^{2+} (270,02891 g/mol)

m : Masse de l'extractant utilisée ($\approx 0,0500$ g).

3.2. Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'ion uranyle

La variation de la concentration de l'uranyle UO_2^{2+} pour un procédé d'extraction est suivie par l'appareil spectrophotomètre UV-Visible qui mesure l'absorbance des solutions d'uranyle mises dans des cuves en utilisant le complexant Arsenazo (III) comme moyen de dosage en phase aqueuse. Par conséquent le traçage de la courbe d'étalonnage est nécessaire pour un dosage par spectrophotométrie UV-Visible.

3.2.1. Mode opératoire

L'Arsénazo III réagit rapidement, en solution aqueuse, avec l'uranyle UO_2^{2+} pour former un complexe de couleur bleu d'absorbance maximale à $\lambda_{max} = 654 \pm 1$ nm.

Des solutions d'uranyles sont préparées à des concentrations bien déterminées (10^{-3} , $8,5 \cdot 10^{-4}$, $3,3 \cdot 10^{-4}$, $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol/L) et les conditions opératoires sont les suivantes :

- ☞ Volume de la solution d'uranyle à analyser 1 mL
- ☞ Volume de la solution tampon (pH = 2.1) à ajouter 2 mL
- ☞ Volume de l'Arsénazo III à ajouter 100 μ L

En ce qui concerne la cuve de référence, elle est remplie d'eau déminéralisée.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1 : L'absorbance des solutions UO_2^{2+} -Arsénazo III

$[UO_2^{2+}]$ mol/L	0,00011	0,00033	0,00085	0,0010
Absorbance	0.40310	0.52800	0.77800	0.8251

Les résultats précédents nous permettrons de tracer la courbe d'étalonnage représentée par l'absorbance des solutions d'uranyle en fonction de leurs concentrations comme suit :

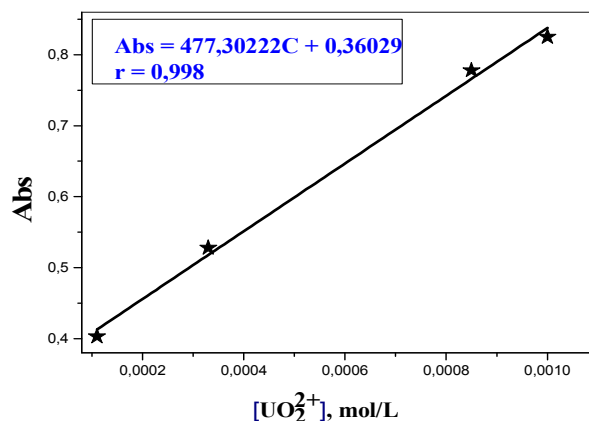


Figure 3 : Évolution de l'absorbance des solutions d'uranyle en fonction de leurs concentrations

Dans le domaine de concentration bien déterminé [$1,0 \cdot 10^{-3}$ - $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol/L], la courbe de la figure 3 est une droite. La relation mathématique qui décrit cette droite ainsi que le coefficient de corrélation sont respectivement :

$$\text{Abs} = 477,30222 [\text{UO}_2^{2+}] + 0,36029 \quad (3)$$

$$\text{Et } r = 0,998$$

Le coefficient de corrélation s'approche de 1, ce qui veut dire que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans cet intervalle, cela permet une grande précision dans la quantification de l'ion d'uranyle.

A partir de la relation (3) on peut tirer la concentration en uranyle, représentée dans l'expression (4), de n'importe quelle solution pourvue que la concentration convient à l'intervalle donné.

$$[\text{UO}_2^{2+}] = \frac{\text{Abs} - 0,36029}{477,30222} \quad \text{en } \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (4)$$

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

Après le dosage des solutions d'uranyle résultantes du traitement de 5 mL par les deux extractants et dans les mêmes conditions opératoires (masses des deux extractants, temps d'agitation, vitesse d'agitation, température, ...). Les deux spectres UV-Visible suivants sont obtenus :

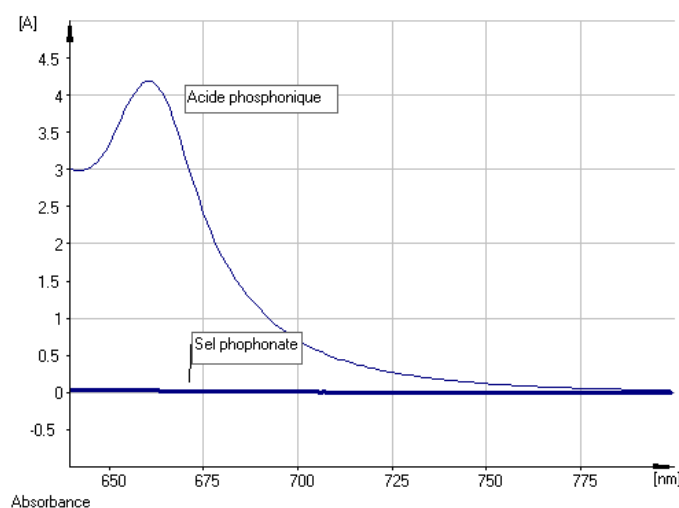


Figure 4 : Spectres UV-Visible de deux solutions d'ion uranyle traitées séparément par l'acide phosphonique et le sel phosphonate

De cette figure, on remarque, qu'après extraction la solution traitée par l'acide phosphonique présente une absorbance très supérieure à celle présentée par le sel (invisible à cette échelle). Ce résultat indique qu'après traitement avec les deux extractants, la solution traitée par l'acide reste plus riche en uranyle comparée à celle traitée par le sel. De ceci, on déduit que, dans les conditions imposées pour la sorption, pour les deux extractants, le sel diphosphonate de sodium est plus efficace dans la rétention de l'ion uranyle. Le reste du travail (l'étude cinétique) va se faire uniquement avec cet extractant sodique.

4. L'extraction de l'uranyle UO_2^{2+} par L'extractant sel sodique

L'extraction de l'ion UO_2^{2+} s'applique en introduisant dans un erlenmeyer de 50 mL une quantité d'environ 0.0500 g de l'extractant et en ajoutant un volume (5 mL) d'une solution d'acétate d'uranyle ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 10^{-3} M, le mélange est ensuite porté sous forte agitation magnétique.

L'optimisation des conditions de sorption de l'ion uranyle sur le sel biphenyle 4-amino diméthylène diphosphonate de sodium est commencée par une étude cinétique pour :

- ☞ Trouver le temps optimal pour une meilleure sorption,
- ☞ Déterminer le modèle cinétique et le modèle diffusionnel les plus adéquats pour décrire la sorption.

4.1. L'étude cinétique

Cette étude consiste à déterminer le temps de contact entre les deux phases à l'équilibre. Puisque le procédé de sorption réside dans le transfert de soluté de la phase liquide vers la phase solide donc le temps par rapport aux deux phases a le rôle de facteur limitant.

L'étude de ce paramètre s'effectue dans un intervalle de temps allant de 5 jusqu'à 180 minutes.

Le travail consiste à mettre dans des erlenmeyers un volume (5 mL) de la solution d'acétate d'uranyle 10^{-3} M en contact avec une quantité (≈ 0.05 g) du composé organophosphoré en appliquant une agitation.

Les résultats obtenus sont résumés dans les deux tableaux 2, 3 et représentés dans les figures 5 et 6.

Tableau2: Rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation

t (min)	C _{initiale} (mol/L)	C _{finale} mol/L	Rdt (%)
5	$0.974 \cdot 10^{-3}$	$0,962 \cdot 10^{-3}$	1.1
20		$0,904 \cdot 10^{-3}$	7,2
30		$0,779 \cdot 10^{-3}$	20.0
60		$0,740 \cdot 10^{-3}$	24.0
120		$0,559 \cdot 10^{-3}$	42.6

Tableau 3 : Capacité d'adsorption en fonction du temps d'agitation

t (min)	C _{initiale} mol/L	C _{finale} (mol/L)	m (g)	q _t (mg/g)
5	$0.974 \cdot 10^{-3}$	$0,962 \cdot 10^{-3}$	0.0515	0.29
20		$0,904 \cdot 10^{-3}$	0.0506	1,87
30		$0,779 \cdot 10^{-3}$	0.0501	5.26
60		$0,740 \cdot 10^{-3}$	0.0500	6.32
120		$0,559 \cdot 10^{-3}$	0.0516	10.85

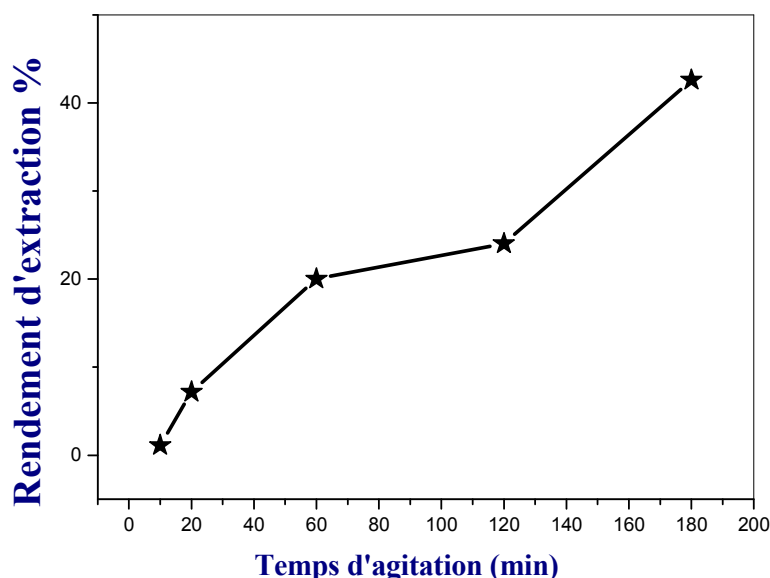


Figure 5: Rendement de sorption de l'ion uranyle par le sel phosphonate en fonction du temps d'agitation, $[UO_2^{2+}]_i \approx 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ mL, $m \approx 0,0500$ g, $\theta = 310$ tpm et $T = 22 \pm 1$ °C.

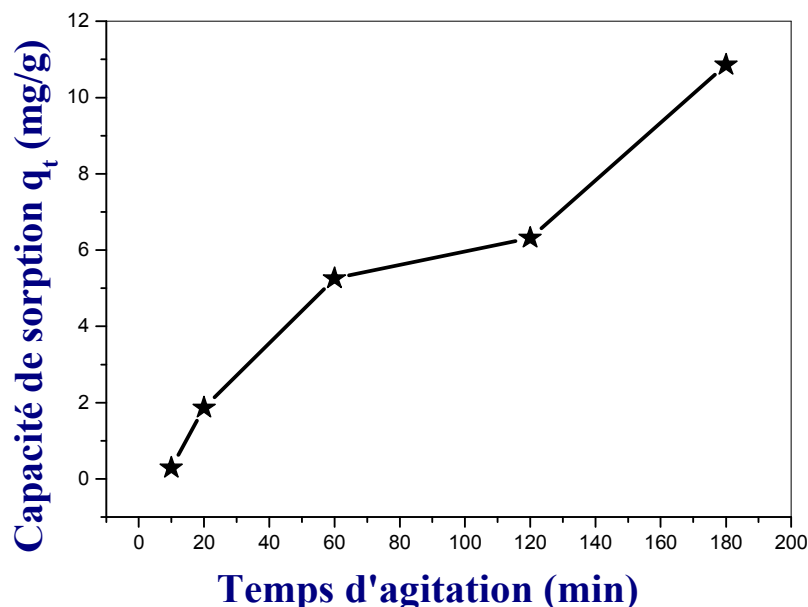


Figure 6 : Capacité de sorption du sel phosphonate (mg/g) envers l'ion uranyle en fonction du temps d'agitation, $[\text{UO}_2^{2+}]_i \approx 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ mL, $m \approx 0,0500$ g et $T = 22 \pm 1$ °C.

Des deux figures 5 et 6, on observe l'évolution du rendement d'extraction et la capacité de sorption des ions uranyles en fonction du temps d'agitation. Sous les conditions opératoires considérées, le rendement d'extraction et la capacité de sorption de cet ion atteignent des valeurs maximales ($R_{dt} = 42,6\%$, $q_m = 10,85$ mg/g) au bout de 180 minutes d'agitation pour une concentration initiale en ion uranyle UO_2^{2+} proche de 10^{-3} M.

Les résultats obtenus montrent l'existence de deux étapes, une première qui est rapide entre $t = 0$ min et $t = 20$ min et une deuxième étape lente entre $t > 20$ min et $t = 180$ min, ceci peut s'expliquer par la grande disponibilité des sites actifs libres sur le composé organophosphoré et à une plus grande abondance des ions UO_2^{2+} au début du processus d'extraction et qui deviennent faibles au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

On remarque que le temps d'équilibre n'est pas atteint vu l'absence du palier constant.

4.2. Application des modèles cinétiques

Afin d'examiner le mécanisme de sorption des ions UO_2^{2+} par l'extractant sel, trois modèles cinétiques d'adsorption ont été appliqués de la manière suivante :

4.2.1. Modèle du pseudo premier ordre

Le modèle du pseudo premier ordre propose une relation qui lie le logarithme népérien de la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps inférieur avec le temps d'agitation. La relation s'écrit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (5)$$

En appliquant ce modèle sur nos résultats expérimentaux, on aboutit à la représentation de la figure 7:

Tableau 4 : Variation du modèle du pseudo première ordre en fonction de temps

t (min)	q _t (mg/g)	q _e (mg/g)	Ln(q _e -q _t)
10	0,29	10.85	2,36
20	1,87		2,19
60	5,26		1,72
120	6,32		1,51
180	10,85		-

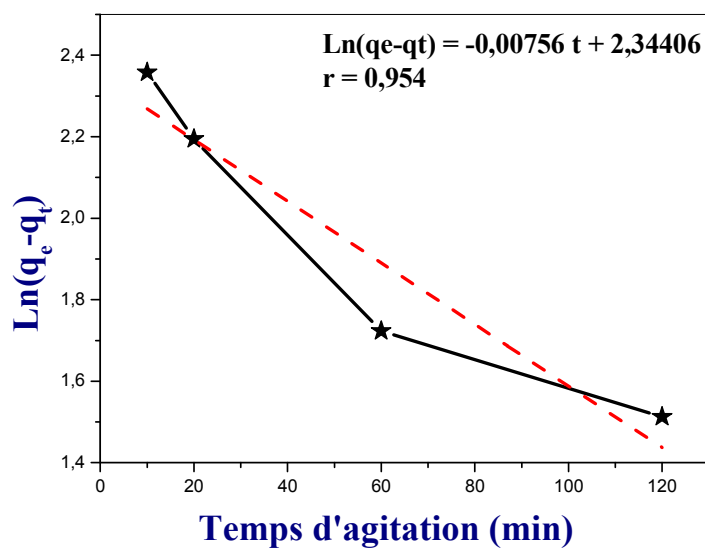


Figure 7: Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de l'uranyle par le sel phosphonate, $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ mL, $m \approx 0.0500$ g.

Dans la figure 7 et en assimilant le modèle théorique aux données expérimentales on obtient l'équation suivante:

$$\ln(q_e - q_t) = -0,00756 t + 2,34406 \quad (6)$$

4.2.2. Modèle du pseudo second ordre

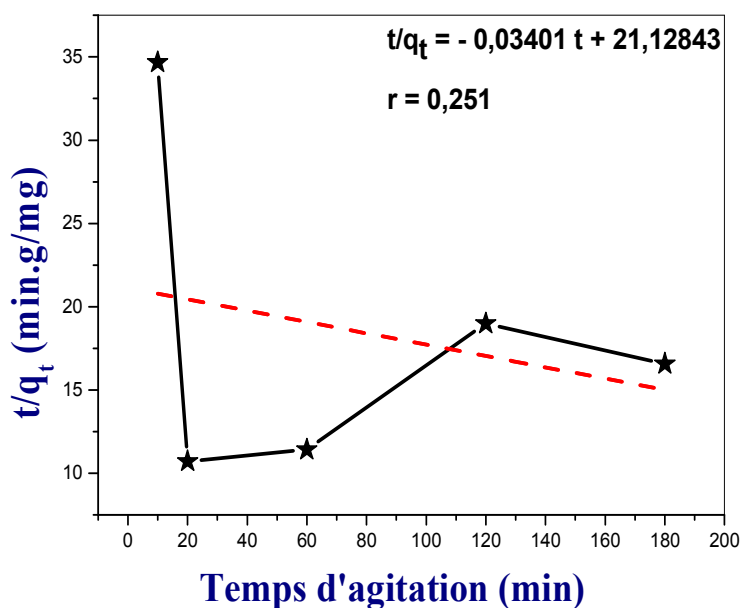
Le modèle cinétique du pseudo second ordre met en relation le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps, qui est inférieur au temps d'équilibre, et le temps de contact entre l'extractant et l'analyte suivant la formule:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (7)$$

L'application de ce modèle sur nos résultats expérimentaux a donné la figure 8:

Tableau 5 : Variation du modèle de pseudo second ordre en fonction de temps

t (min)	q _t (mg/g)	t/q _t
10	0,29	34,68
20	1,87	10,72
60	5,26	11,42
120	6,32	18,99
180	10,85	16,58

**Figure 8:** Courbe du pseudo second ordre pour l'extraction de l'uranyle par le sel phosphonate, $[UO_2^{2+}] = 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ mL, $m \approx 0.0500$ g.

Dans la figure 8 et en assimilant le modèle théorique aux données expérimentales on obtient l'équation suivante:

$$\frac{t}{q_t} = -0,03401 \cdot t + 21,12843 \quad (8)$$

En comparant les équations données par les deux modèles précédents (5) et (7) avec les équations de régression linéaire de la courbe obtenue par l'application de nos résultats expérimentaux (6) et (8) on obtient les résultats résumés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Paramètres cinétiques des modèles de Lagergren

Modèles Paramètres	Modèle du pseudo premier ordre	Modèle du pseudo second ordre
Constante de vitesse K (min ⁻¹)	0.00756	0.000115
Coefficient de corrélation r	0.954	0.251
q _e théorique (mg/g)	10,42	29,40
q _e expérimentale (mg/g)	10,85	10,85

Selon le tableau 6 on remarque que le coefficient de corrélation r du modèle du pseudo premier ordre (0,954) est de loin beaucoup plus élevé que celui du modèle du pseudo second ordre (0,251) en plus pour le modèle du pseudo premier ordre la quantité de sorption q_e expérimentale (10,85 mg/g) est plus proche de q_e théorique (10,42 mg/g). On conclue alors que le modèle du pseudo premier ordre est plus adéquat pour décrire nos résultats expérimentaux.

4.2.3. Modèle de Morris-weber

Le modèle de Morris-Weber indique l'existence ou non d'une limitation diffusionnelle intra-particulaire. Si cette diffusion intra-particulaire est impliquée dans le processus de sorption en traçant la quantité sorbée q_t en fonction de la racine carrée du temps $t^{1/2}$, nous devons obtenir une droite. Cette étape est l'étape limitante si la droite passe par l'origine. L'équation linéaire de Morris-Weber donne la relation de la capacité de sorption (q_t), des ions UO_2^{2+} , en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) selon la loi :

$$q_t = K_3 \sqrt{t} + C \quad (9)$$

Où :

q_t : capacité de sorption (mg/g)

K_3 : constante de diffusion dans les pores (g/mg.min^{0,5})

t : temps (min)

C : l'ordonnée à l'origine (mg/g).

Tableau 7 : Application du modèle de Morris-Weber

t (min)	q_t (mg/g)	$\sqrt{t}$ (min)
10	0,29	3,16
20	1,87	4,47
60	5,26	7,75
120	6,32	10,95
180	10,85	13,42

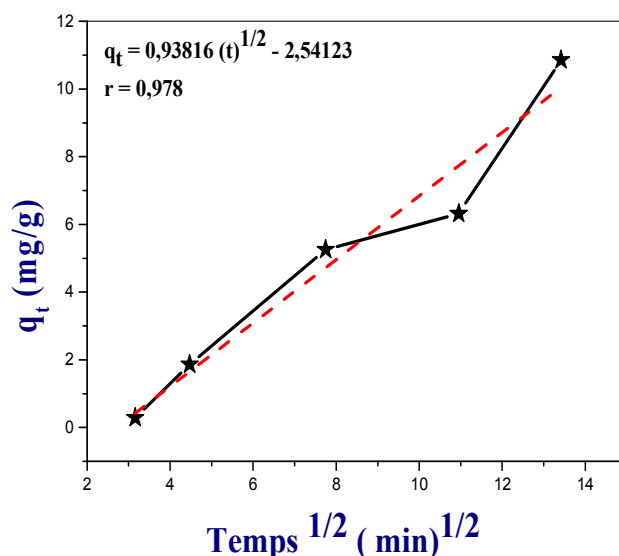


Figure 9: Application du modèle de Boyd à la sorption de l'ion uranyle par le sel phosphonate $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ mL, $m \approx 0,0500$ g.

Dans la figure 9 et en assimilant le modèle théorique aux données expérimentales on obtient l'équation suivante:

$$q_t = 0,93816 (t)^{1/2} - 2,54123 \quad (10)$$

En comparant les deux équations (9) et (10) donnée respectivement par le modèle de Morris-webber et de la régression linéaire de la courbe obtenue par l'application de nos résultats expérimentaux on obtient les paramètres cinétiques du modèle présentés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Paramètres cinétiques du modèle de weber-Morris

Adsorbat	Adsorbant	K_3 (mg/g.min)
Uranyle UO_2^{2+}	Sel Phosphonate	0,93816

La figure 9 présente une portion linéaire de la courbe qui indique une diffusion intra-particulaire ou la diffusion dans les pores, en revanche la droite ne passe pas par l'origine cela veut dire que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'étape limitante. K_3 vaut 0,93816 mg/g.min et est la constant de vitesse de la diffusion des ions UO_2^{2+} dans les pores du composé organophosphoré. L'ordonnée à l'origine est égale à 2,54123, il caractérise l'adhérence de surface (épaisseur de la couche limite) [41]. Plus l'ordonnée à l'origine est élevée, plus grande est la contribution à l'adhérence de surface dans l'étape limitante.

4.3. Étude diffusionnelle:

La diffusion des ions uranyles de la phase liquide (solution) vers la phase solide (extractant) inclue trois étapes distinctes [42] :

❖ Diffusion des ions de la solution aqueuse vers la surface de l'extractant (diffusion à travers le film liquide ou externe).

❖ Diffusion des ions de la surface des grains de l'extractant vers ces pores (diffusion intra-particule).

❖ Complexation des ions métalliques sur les sites actifs de l'extractant (diffusion par réactions chimiques).

D'une manière générale la sorption d'un analyte est régie par le modèle diffusionnelle le plus lent. Pour voir quel est le modèle diffusionnelle adéquat pour décrire nos résultats expérimentaux, nous avons testé ces trois modèles précédents :

A. Diffusion à travers le film liquide

S'il s'agit d'une diffusion externe, les données cinétiques expérimentaux seront adéquates avec l'équation 11 suivante :

$$-\ln(1 - F) = K_1 t \quad (11)$$

Avec:

F : un nombre unidimensionnel calculé par la relation $F = q_t/q_e$.

L'application de cette formule sur nos résultats expérimentaux donne les résultats représentés dans la figure 10 suivante :

Tableau 9 : Evolution de $\{-\ln(1 - F)\}$ en fonction du temps d'agitation

t (min)	q_t (mg/g)	q_e (mg/g)	F	$-\ln(1-F)=K_1.t$
10	0,29	10.85	0,03	0,03
20	1,87		0,17	0,19
60	5,26		0,48	0,66
120	6,32		0,58	0,87
180	10,85		1	-

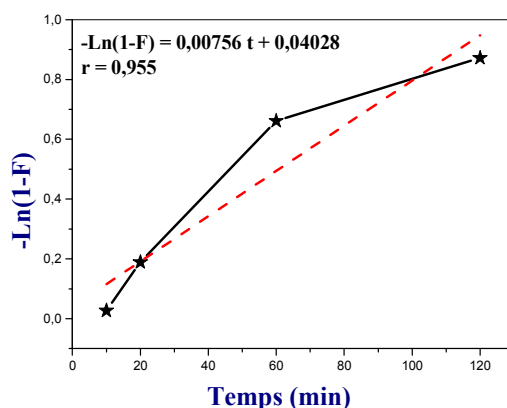


Figure 10: Le modèle de diffusion externe des ions UO_2^{2+} sur le composé organophosphoré, $[UO_2^{2+}] = 10^{-3}$ mol/L, $V = 5,0$ mL, $m \approx 0,0500$ g.

Dans la figure 10 et en assimilant le modèle théorique aux données expérimentales on obtient l'équation suivante :

$$-\ln(1-F) = 0,00756 t + 0,04028 \quad (12)$$

B. Diffusion intra-particule

Si le processus de sorption est contrôlé par ce type de diffusion, l'expression (13) est envisagée et les résultats sont représentés dans la figure 13:

$$-\ln(1 - F^2) = K_2 t \quad (13)$$

Tableau 10: Évolution de $\{-\ln(1-F^2)\}$ en fonction du temps

t (min)	F	$-\ln(1-F^2)=K_2.t$
10	0,03	$7,08 \cdot 10^{-4}$
20	0,17	0,03
60	0,48	0,27
120	0,58	0,41
180	1	-

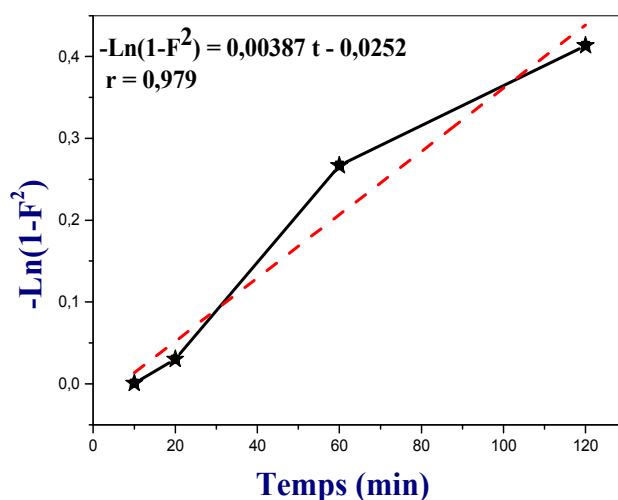


Figure 11 : Modèle de diffusion intra-particulaire des ions UO_2^{2+} sur le composé organophosphoré, $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3} \text{ mol/L}$, $V = 5,0 \text{ mL}$, $m \approx 0,0500 \text{ g}$.

Dans la figure 11 et en assimilant le modèle théorique aux données expérimentales on obtient l'équation suivante:

$$-\ln(1-F^2) = 0,00387 t - 0,0252 \quad (14)$$

C. Diffusion par réaction chimique

Si la réaction chimique entre le soluté et les groupements fonctionnels de l'extractant contrôle le processus d'adsorption, la relation 15 est appliquée et on aboutie au résultat de la figure 12 :

$$3 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} - 2F = K_3 t \quad (15)$$

Tableau 11: Évolution de $\{3 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} - 2F\}$ en fonction du temps

t (min)	F	$3 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} - 2F$
10	0,03	$2,3869 \cdot 10^{-4}$
20	0,17	0,01
60	0,48	0,10
120	0,58	0,16
180	1	1

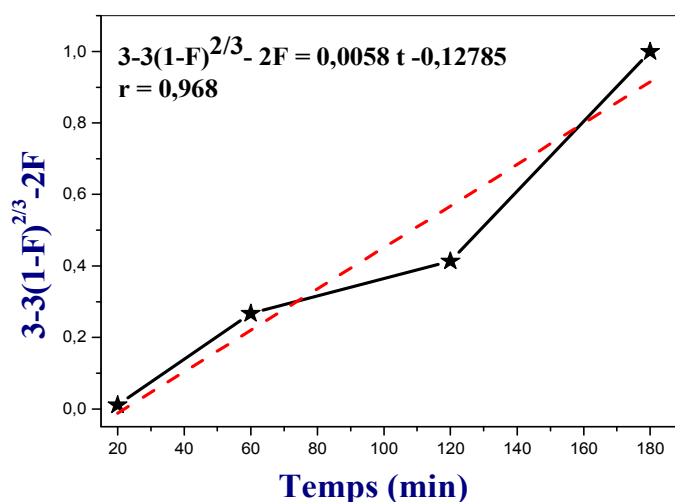


Figure 12 : Modèle de la diffusion par réaction chimique des ions UO_2^{2+} sur le composé organophosphoré, $[\text{UO}_2^{2+}]_i = 10^{-3} \text{ mol/L}$, $V = 5,0 \text{ mL}$, $m \approx 0,0500 \text{ g}$.

Dans la figure 12 et en assimilant le modèle théorique aux données expérimentales on obtient l'équation suivante :

$$3 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} - 2F = 0,0058 t - 0,12785 \quad (16)$$

La comparaison entre les équations de chaque modèle avec l'équation de sa droite trouvée expérimentalement permet de calculer les différentes constantes pour chaque modèle (voir tableau 12).

Tableau 12: Paramètres cinétiques de la diffusion des ions UO_2^{2+} dans le composé organophosphoré.

Diffusion externe		Diffusion intra-particulaire		Diffusion par réaction chimique	
$-\ln(1 - F) = K_1 t$		$-\ln(1 - F^2) = K_2 t$		$3 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} - 2F = K_3 t$	
$K_1 (\text{min}^{-1})$	r	$K_2 (\text{min}^{-1})$	r	$K_3 (\text{min}^{-1})$	r
0,00756	0,955	0,00387	0,979	0,0058	0,968

A partir du tableau 12, on remarque que la valeur du coefficient de régression varie légèrement, cependant on déduit que le processus d'extraction des ions UO_2^{2+} est d'avantage régit par le processus de diffusion intra-particulaire.

L'équation 17 permet de calculer la valeur du coefficient de diffusion D_r donné dans le tableau 13 suivant, pour une concentration d'uranyle fixe.

$$K = \frac{D_r \pi^2}{r_0^2} \quad (17)$$

r_0 est le rayon moyen des particule de l'extractant supposées sphériques (0,5 mm).

Tableau 13: Coefficients de diffusion pour la diffusion externe des ions UO_2^{2+}

Modèle	$-\ln(1 - F^2) = K_2 t$
Paramètre	$[\text{UO}_2^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
$K, \text{ min}^{-1}$	0,00387
$D_r \cdot 10^7, \text{ cm}^2/\text{min}$	9,803

5. Comparaison de différents extractants dans la capacité de rétention de l'ion Uranyle

En se rapportant à la littérature on trouve que la capacité d'adsorption de notre composé organique (L'acide biphenyle,4-amino diméthylène diphosphonate de sodium) est plus élevé par rapport à d'autres adsorbants ,comme exemple :

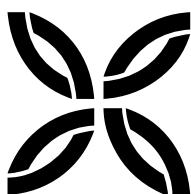
➤ 5,7-dichloro quinoline-8-ol modified naphthalene: $q_m = 1,88 \text{ mg/g}$ pour un temps d'équilibre $t_{eq} = 20 \text{ min}$ [43].

➤ Résine Amberlite XAD-4-OVSC: $q_m = 2,89 \text{ mg/g}$ avec $t_{eq} = 2 \text{ h}$ [44].

➤ GMZ bentonite: $q_m = 3,38 \text{ mg/g}$ avec $t_{eq} = 24 \text{ h}$ [45].

➤ Amberlite XAD-2-PG: $q_m = 4,49 \text{ mg/g}$ avec $t_{eq} = 6 \text{ min}$ [46].

Conclusion Générale



Conclusion Générale

L'objectif de ce projet était de :

- ☞ Synthétiser un composé organophosphoré en utilisant une amine primaire (Naphtyle amine) comme réactif de base.
- ☞ Synthétiser un autre extractant en transformant l'acide phosphonique obtenu (l'acide biphenyl,4-amino diméthylène diphosphonique) en sel phosphonate.
- ☞ Réaliser une étude cinétique sur l'extraction liquide-solide de l'ion uranyle en utilisant l'extractant le plus efficace.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- La synthèse réalisée à partir de l'amine aromatique (Naphtyle amine), suivant la réaction de Mannich type Moedritzer et Irani, nous a permis d'obtenir un composé organophosphoré nommé l'acide biphenyl,4-amino diméthylène diphosphonique (ABPADMDP) avec un rendement de 64%. Ce produit en poudre est de couleur orange foncé et insoluble dans l'eau et la majorité des solvants usuels.
- Le deuxième extractant synthétisé à partir de l'acide phosphonique, suivant une réaction de neutralisation, en utilisant l'hydroxyde de sodium nous donne un sel phosphonate de sodium de couleur brique, insoluble dans l'eau et la majorité des solvants usuels.
- L'étude de comparaison établie entre l'acide phosphonique et le sel phosphonate, dans l'extraction Liquide solide des ions UO_2^{2+} à partir d'une solution d'acétate d'uranyle, montre que le composé organophosphoré sous la forme de sel phosphonate est plus efficace dans la rétention des ions UO_2^{2+} .
- L'étude cinétique, selon les conditions opératoires imposées, mène à une capacité de sorption maximale 10,85 mg/g atteinte au bout d'un temps d'agitation de 180 min. Le rendement d'extraction, à ce temps d'agitation est de 42,6% pour une solution en UO_2^{2+} de concentration initiale égale à $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$.
- L'allure de la courbe de capacité de sorption « q_t » en fonction du temps d'agitation « t » et celle du rendement en fonction du temps d'agitation « t » montre que le temps d'équilibre n'est pas encore atteint au bout des 180 min d'agitation.
- Le processus d'extraction est régi par une cinétique du pseudo premier ordre.
- L'étude diffusionnelle dévoile que la diffusion intra particulaire est l'étape limitante du processus de sorption.

Références bibliographiques



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1– Legrand M., (2016), Effets de l'uranium appauvri sur le processus de neurogenèse au cours du développement et à l'âge adulte chez le rat, Thèse de doctorat à l'Université de Paris-Saclay, France.
- 2– Dartiguelongue A., (2014), Étude de la spéciation de l'uranium (VI) dans les solutions d'acide phosphorique et de sa récupération par extraction liquide-liquide, Thèse de doctorat à ENSTA Paris Tech, France.
- 3– Brugge D., deLemos J L., Oldmixon B., Exposure pathways and health effects Associated with chemical and radiological toxicity of natural uranium: a review, J. Reviews on Environmental Health (2005), 20 , 177-193.
- 4– Zaoui F., (2013), Synthèse et caractérisation de matériaux. Applications environnementale & en catalyse, Université de Tlemecn, Algérie.
- 5– Fernandes H. M., Franklin M. R., Assessment of Acid Rock Drainage Pollutants Release in the Uranium Mining Site of Poços de Caldas – Brazil, J. of Environmental Radioactivity (2001) ,54, 5-25.
- 6– Huynh J., (2017), Mécanisme d'adsorption des espèces en solution de l'uranium sur matériaux poreux à haute capacité, Thèse de doctorat à l'Université de Poitiers, France.
- 7– Craft E., Abu-Qare A., Flaherty M., Garofolo M., Rincavage H., AbouDonia M., Depleted and natural uranium: chemistry and toxicological effects, J. Toxicol Environ Health B (2004), 7 , 297-317.
- 8– Untereiner G (2008), Study of the impact of environmental bacteria on uranium speciation in order to engage bioremediation process, Thèse de doctorat à L'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech), France.
- 9–Camacho L. M., Deng S., Parra R. R., Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration, J. of Hazardous Materials (2010), 175 , 393-398.
- 10– Acker A., (2008), Étude épidémiologique des travailleurs à risque d'incorporation d'uranium, Doctoral dissertation.
- 11– Cotton S., Lanthanides and Actinides, New York: Oxford University Press: (1991).
- 12– Denecke M. A., Rothe J., Dardenne K., Lindqvist-Reis P., Grazing incidence (GI) XAFS measurements of Hf(IV) and U(VI) sorption onto mineral surfaces. Physical Chemistry Chemical Physics (2003), 5, 939-946.
- 13– Abderrahim O., (2006), Étude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthyléniminemethylene phosphonique, Thèse de doctorat à l'Université de Tlemecen, Algérie.
- 14– Yang S. K., Tan N., Yan X. M., Chen F., Long W., Lin Y. C., Thorium (IV) removal from aqueous medium by citric acid treated mangrove endophytic fungus Fusariumsp. Marine Pollution Bulletin (2013), 74 , 213–219.

- 15– Belbachir K., (2011), Extraction du Bi(II) et du Cu(II) par la résine XAD 1180 imprégnée par le D2EHPA. Optimisation du procédé, Mémoire de Magister à l'Université de Tlemcen, Algérie.
- 16– Desjardins R., Le traitement des eaux, Montréal (Canada) 2^{ème} édition: (1990).
- 17– Zaoui F., (2002), Extraction liquide-solide de Zn(II) en milieu acétate par des résines Amberlite type XAD imprégnée d'extractant organophosphoré, Mémoire de Magister à l'Université de Tlemcen, Algérie.
- 18– Koller E., Aide-mémoire Génie chimique Paris (France), 3^{ème} édition, (2009).
- 19– Gherbi N., (2008), Étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Thèse de doctorat à l'Université de Constantine, Algérie.
- 20– Slasli M., (2002), Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorat à l'Université de Neuchâtel, France.
- 21– Barka N., (2008), L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo-catalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat à l'Université d'Agadir, Maroc.
- 22– Susmita Sen Gpta, Krishna G. Bhattacharyya, Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, J. Advances in Colloid and interface Science (2011) ,162, 39-58.
- 23– Ru-Ling Tseng , Feng-Chin Wu , Ruey-Shin Juang , Characteristics and applications of the Lagergren's first-Order equation for adsorption kinetics, J. of Taiwan institute Of chemical Engineers (2010) ,41 , 661-669.
- 24– Hao Yong –meia , Chen Man , Hu Zhong-Bo. Effective removal Of Cu(II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles, J. of hazardous materials (2010), 184 , 392-399.
- 25– Jianming Pan , Hang Yao , XiuXiu Li , bing wang, Pengwei Huo, Wanzhen Xu, Hongxiang Ou, Yongshen Yan, Synthesis of chitosan/-Fe₂O₃/fly-ash-cenospheres composites for the fast removal of bisphenol A and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions, J of Hazardous Materials (2011) , 190 , 276-284.
- 26– Almardini F., (2008), Étude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux: Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de doctorat l'Université de Poitier, France.
- 27– Shih-Hung Huang , Dong-Hwang Chen , Rapid Removal Of Heavy Metal Cations and Anions From aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbentm , journal of Hazardous Materials (2009) , 163 , 174-179.
- 28– Bougdah.N., (2007), Étude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Thèse de Magister à l'Université de Skikda, Algérie.
- 29– Perche.F., (2004), Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments, Thèse de doctorat à l'Université de Rouen, France.
- 30– Edeline F., L'épuration physico-chimique des eaux, Paris, 2^{ème} Edition, (1992).

- 31– El Arfaoui Benaomar A., (2010), Étude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires, Thèse de doctorat à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, France.
- 32– Namiesnik J., Szefer P., Analytical Measurements in Aquatic Environments, New York, 1st edition, (2010).
- 33– Yona R., (2009), Étude des interactions des dérivés de la Thioflavine T avec les agrégats amyloïdes, Thèse de doctorat l'Université de Toulouse, France.
- 34– Savvin S B., Analytical use of arsenazo III determination of thorium zirconium uranium and rare earth element, J. Talanta Pergmon Press Ltd, (1961), 8, 673-685.
- 35– Rohwer H., Rheeder N., Hosten E., Interactions of uranium and thorium with arsenazo III in an aqueous medium, J. Anal. Chim. Acta., (1997), 341, 263-268.
- 36– Burger K., Organic Reagents in Metal Analysis, Budapest, 1st edition (1973).
- 37– Greene P. A., Copper C. L., Berv D. E., Ramsey J. D., Collins G. E., Colorimetric detection of uranium(VI) on building surfaces after enrichment by solid phase extraction, J. Talanta, (2005), 66, 961.
- 38– Kadous A., (2011), Extraction de l'ion uranyle par procédés d'extractions Solide Liquide & membrane liquide supportée, Thèse de doctorat à l'université de Tlemcen, Algérie.
- 39– Oeberg B., Antiviral effects of phosphonoformate. Pharmacol, J. Ther. (1989), 40, 213-285.
- 40– Kaid M., (2009). Synthèse d'acides phosphoniques et préparation de catalyseurs. Applications à la catalyse et à l'extraction du Zn(II), Cu(II) et La(III), Thèse de doctorat à l'université de Tlemcen, Algérie.
- 41– Sarkar M., Sarkar A. R., Goswami J. L., Mathematical modeling for the evaluation of zinc removal efficiency on clay sorbent, J. of hazardous materials, (2007), 149, 666-674.
- 42– Amara A., (2015), Extractions du samarium (III), cadmium (II) et mercure (II). Aspects cinétique et thermodynamique. Optimisation des procédés, Thèse de doctorat à l'université de Tlemcen, Algérie.
- 43– Mary Gladis J., Prasada Rao T., Solide phase extractive preconcentration of uranium on 5,7-dichloroquinoline-8-ol modified naphthalene, J. Anal. Lett., (2002), 35, 501-515.
- 44– Jain V. K., Handa A., Sait S. S., Shrivastav P., Agrawal Y. K., Pre-concentration, separation and trace determination of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on polymer supported o-vanillinsemicarbazone, J. Analytica Chimica Acta, (2001), 429, 237-246.
- 45– Shicheng Li, Xiaoli Wang, Zhaoya Huang, Liang Du, Zhaoyi Tan, Yibei Fu, Xiaolin Wang, Sorption and desorption of uranium(VI) on GMZ bentonite: effect of pH, ionic strength, foreign ions and humic substances, J. Radioanal Nucl Chem, (2016), 308, 877-886.
- 46– Manjeet K., Rathore D. P. S., Singh Ajai K., Pyrogallol Immobilized Amberlite XAD-2: A Newly Designed Collector for Enrichment of Metal Ions Prior to their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, J. Mikrochim Acta, (2001), 137, 127-134.

ملخص

في الوقت الحالي، آفاق إنتاج الطاقة النووية آخذة في الازدياد، وفي نفس الوقت فإن الطلب على اليورانيوم الذي تولده هو موضوع العديد من الدراسات المتعلقة باستخلاص وتنقية وإعادة تدوير هذا المعدن. من المهم إنتاج اليورانيوم بطريقة آمنة ومسؤولة بيئيًا، ليس فقط للمنتجين والمستهلكين ولكن أيضًا للمجتمع ككل. من بين أفضل الطرق لاستخلاص اليورانيوم عملية الاستخلاص سائل - الصلب، والتي تعتبر طريقة فعالة للغاية لاستعادة المعادن وإزالتها وفصلها. يتعلق الهدف من هذا البحث استخلاص اليورانيوم في تكافؤه السداسي (UO_2^{2+}) على حامل صلب من محلول أسيتات اليورانيل، باستخدام فوسفور عضوي كمستخلص : ملح ثنائي الفينيل 4-أمينو ثنائي ميثيلين ثنائي فسفونيك رباعي-الصوديوم الذي يتميز بفاعلية أكبر مقارنة بشكله الحمضي. تهتم الدراسة التجريبية بتحضير مستخلص الفوسفات العضوي وأيضًا بدراسة تأثير مدة الخلط على الاستخراج. الهدف هو تحديد حركية انتقال أيون اليورانيل باستخدام مستخلص الفسفور العضوي الجديد.

الكلمات المفتاحية الاستخلاص في الوسط الصلب. الفسفور العضوي. شاردة اليورانيل. حركية الاستخلاص.

Résumé

Actuellement, les perspectives de la production de l'énergie nucléaire sont en cours de croissance, en parallèle la demande en uranium qu'elle entraîne fait l'objet de plusieurs études concernant l'extraction, la purification et le recyclage de ce métal. Cependant il est important de produire l'uranium de façon sûre et responsable sur le plan environnemental, non seulement pour les producteurs et les consommateurs mais également pour la société dans son ensemble. Parmi les meilleures pratiques en matière d'extraction de l'uranium, le procédé d'extraction Liquide-Solide qui demeure une méthode très efficace pour la récupération, l'élimination et la séparation des espèces. L'objectif de ce travail porte sur l'extraction, en phase solide, de l'uranium sous sa forme hexavalent (UO_2^{2+}) en phase aqueuse à partir d'une solution d'acétate d'uranyle, en utilisant un organophosphoré comme extractant : L'acide biphenyl,4-amino diméthylène diphosphonique sous sa forme tétra-sodique qui s'est caractérisée plus efficace par rapport à la forme acide. L'étude expérimentale s'intéresse à la synthèse de l'extractant organophosphoré et aussi à l'étude de l'influence du paramètre temps d'agitation sur l'extraction. Le but étant de faire une cinétique de l'ion uranyle par un nouveau extractant organophosphoré en phase solide.

Mots clés : Extraction Liquide-solide, extractant organophosphoré, ion Uranyle, conditions d'extraction

Abstract

Currently, the prospects for the production of nuclear energy are growing, at the same time the demand for uranium that it generates is the subject of several studies concerning the extraction, purification and recycling of this metal. It is important to produce uranium in a safe and environmentally responsible manner, not only for producers and consumers but also for society as a whole. Among the best practices in uranium extraction is the Liquid-Solid extraction process, which remains a very efficient method for the recovery, removal and separation of species. The objective of this work concerns the extraction, in solid phase, of uranium in its hexavalent form (UO_2^{2+}) in aqueous phase from a solution of uranyl acetate, using an organophosphorus as extractant: Biphenyl, 4-amino dimethylene diphosphonic acid in its tetra-sodic form which has been characterized more effective compared to the acid form. The experimental study is interested in the synthesis of the organophosphate extractant and also in the study of the influence of the stirring time parameter on the extraction. The aim is to determine the kinetics of the uranyl ion using a new organophosphorus extractant in the solid phase.

Key words: Liquid-solid extraction, phosphorus organic, uranyl UO_2^{2+} , extraction conditions.
