



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID-TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : *Chimie Analytique & Environnement*

Par :

M^{me} MILOUDI Wissam Amina

Sur le thème

Synthèse et caractérisation d'un organophosphoré et application dans l'extraction et la séparation de quelques terres rares

Soutenue publiquement le 08/06/2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr MAKHOUKHI Benamar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr OUKEBDANE Khalil	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr ABDERRAHIM Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Co- directeur
Mr MORSLI Amine	Professeur	Université USTOMB	Examineur
M ^{me} BELFILALI Imane	MCA	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr ALI-DAHMANE Tewfik	MCA	ESSAT - Tlemcen	Examineur

*Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

Je voudrais dédier cette thèse à des personnes spéciales qui ont joué un rôle important dans ma vie. Tout d'abord, je tiens à exprimer ma gratitude envers Dieu pour sa guidance, sa protection et les opportunités qu'il m'a accordées tout au long de mon parcours académique.



En mémoire de ma mère, Zoulikha, je souhaite lui rendre hommage pour son amour inconditionnel, son soutien constant et ses encouragements sans faille. Sa bienveillance et sa présence resteront à jamais gravées dans mon cœur.



Je tiens à remercier mon père, Ibrahim, pour sa présence continue et son soutien indéfectible. Ses conseils avisés, sa sagesse et son inspiration ont été des moteurs essentiels dans ma poursuite des études.



À mon petit garçon, Mohammed Lhadi, je dédie cette thèse avec amour. Ta présence joyeuse et ton sourire ont été ma source de motivation quotidienne. Tu es ma plus grande fierté et ma plus grande inspiration.



À mes frères et sœurs



A mon mari Mohammed Zakaria, aujourd'hui, alors que je franchis cette étape importante de ma vie, je veux te remercier du fond du cœur pour tout ce que tu as apporté à ma vie. Ta présence a rendu cette aventure encore plus significative et belle.

À Noura.....



À ma belle-famille, en particulier à mon beau-père et ma belle-mère.



Enfin, je tiens à remercier toute ma famille élargie

À toutes ces personnes spéciales, je vous offre ma profonde gratitude et ma reconnaissance éternelle. Votre amour, votre soutien et votre encouragement ont été les piliers de ma réussite. Cette thèse vous est dédiée avec tout mon amour et ma gratitude.

MILOUDI Wissam Amina

Remerciements

Au terme des années de recherche passionnantes au sein du laboratoire des technologies de séparation et de purification (LTSP) de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude envers vous.

*Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **OUKEBDANE Khalil**. Votre expertise, votre soutien indéfectible et vos conseils avisés ont été d'une valeur inestimable tout au long de ce parcours. Votre engagement envers mon développement académique et professionnel a été exemplaire, et je vous suis extrêmement reconnaissant(e) pour votre patience, votre disponibilité et votre capacité à m'inspirer à repousser les limites de mes capacités.*

*Je tiens à remercier chaleureusement **Mr ABDERRAHIM Omar**, mon Co-encadrant, pour son accompagnement précieux, son expertise complémentaire, je vous suis profondément reconnaissant(e) pour votre collaboration fructueuse.*

*Je suis profondément reconnaissant(e) envers le Président **Pr MAKHOUKHI Benamar** (Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen) du jury pour l'honneur qu'il a fait à ma thèse en acceptant de la présider.*

*Je souhaite également remercier les membres du jury **Pr MORSLI Amine** (Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf USTOMB), **Dr. ALI-DAHMANE Tewfik** (École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen-ESSAT) et **Dr BELFELALI Imane** (Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen) pour leurs générosités. Je vous suis reconnaissante pour l'honneur que vous avez fait à ma thèse en acceptant de la juger.*

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers tous les membres du laboratoire des technologies de séparation et de purification de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Je souhaite également adresser mes remerciements particuliers à Mlle Wafaa Benaouda et Mlle Samira Bendjilali.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers mes collègues, Imane et Souad, pour les moments agréables que nous avons partagés ensemble. Leur présence amicale et leur soutien dans le cadre de notre travail ont rendu mon expérience de recherche encore plus enrichissante. Les échanges scientifiques, les discussions stimulantes et le soutien mutuel que nous nous sommes apportés ont contribué à créer un environnement de travail positif et productif.

Table des matières :

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Partie A : Synthèse Bibliographique

Chapitre I : Pollution et métaux

I. Introduction	06
II. La pollution et les principaux types de polluants	06
II.1. Les types de pollution	06
II.1.1. Pollution diffuse	07
II.1.2. Pollution ponctuelle	07
II.2. Principaux polluants des eaux	07
II.2.1. Les polluants bactériologiques	08
II.2.2. Les polluants organiques	08
II.2.3. Les polluants métalliques	08
II.3. Les sources d'émission	08
II.3.1. Sources naturelles	09
II.3.2. Source anthropique	09
III. Pollution par les métaux	09
III.1. Généralité et définition des métaux	09
III.2. Les rejets de métaux dans l'eau	09
III.3. Effet des polluants métalliques sur la faune et la flore	10
III.4. Normes de rejet et réglementations	10
III.5. Toxicité des métaux et son devenir dans l'environnement	10
IV. Métaux lourds	12
IV.1. Généralités et définitions des métaux lourds	12
IV.2. Biographie sur le Plomb	14
IV.2.1. Généralités	14
IV.2.2. Historique	14
IV.2.3. Propriétés physico-chimiques	14
IV.2.4. Domaine d'utilisation	15
IV.2.5. Impact du plomb sur l'environnement et la santé humaine	16
V. Les actinides	16
V.1. Généralités	16
V.2. Biographie sur l'Uranium	18
V.2.1. Généralités	18
V.2.1. Historique	18
V.2.2. Propriétés physico-chimiques	18
V.2.3. L'ion Uranyle	19
V.2.3.1. Définition	19
V.2.3.2. Structure	19
V.2.3.3. Sels d'uranyle	20
V.2.4. Toxicité et impact sur l'environnement	20
V.3. Biographie sur le Thorium	21

V.3.1. Généralités	21
V.3.2. Historique	21
V.3.3. Propriétés Physico-chimique	21
V.3.4. Domaine d'utilisation	22
V.3.5. Effet du Thorium sur la santé humaine et l'environnement	22
VI. Les Lanthanides	23
VI.1. Généralités	23
VI.2. Biographie sur le Samarium	24
VI.2.1. Généralités	24
VI.2.2. Historique	24
VI.2.3. Propriétés	24
VI.2.4. Domaine d'utilisation	25
VI.2.5. Les effets du samarium sur l'homme et l'environnement	25
VII. Conclusion	25

Chapitre II : Techniques de séparation. Extraction liquide-solide

I. Introduction au procédé de dépollution	27
II. Classification des différents mécanismes d'extraction	27
II.1. Séparation par précipitation	27
II.2. Séparation par électrolyse	27
II.3. Séparation membranaire	27
II.4. Séparation par extraction liquide-liquide (ELL)	28
II.5. Séparation par extraction liquide-solide (ELS)	28
III. Principe de base de l'extraction liquide-solide	28
III.1. Phénomène d'adsorption	29
III.2. Types d'adsorption	29
III.2.1. Adsorption physique	29
III.2.2. Adsorption chimique	29
III.3. Mécanisme et équilibre d'adsorption	30
III.4. Approche cinétique	31
III.4.1. Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre	32
III.4.2. Modèle de la cinétique de pseudo second ordre	32
III.4.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire	32
III.5. Concept d'isothermes d'adsorption	33
III.5.1. Modèle de Langmuir	35
III.5.2. Modèle de Freundlich	36
III.5.3. Modèle d'adsorption de Temkin	36
III.5.4. Modèle d'adsorption d'Elovitch	37
III.5.5. Modèle d'adsorption de Dubinin-Radushkevich (D-R)	37
III.6. Approche thermodynamique	37
III.7. Les facteurs influençant l'adsorption	38
III.8. Applications industrielles de l'adsorption	39
IV. Conclusion	39

Chapitre III : Analyse Spectrophotométrique des métaux

I. Introduction	41
II. Principe	41

III. Les dérivés pyridylazo comme agents chromogéniques dans l'analyse spectrophotométriques UV-visible	42
III.1. Utilisation du 4-(2-pyridylazo) résorcinol comme agent chromogénique	42
III.1.1. Les propriétés de PAR	44
III.1.2. Réaction de complexation avec le plomb	44
IV. Complexation des métaux par l'Arsenazo(III)	44
IV.1. Propriétés de l'Arsenazo(III)	45
IV.2. Réaction de complexation avec U, Th, Sm	45
V. Conclusion	46

Chapitre IV : Polymères hyperbranchés et fonctionnalisation

I. Introduction	48
II. Polymères hyperbranchés	48
II.1. Généralités	48
II.2. Historique	50
II.3. Méthodologie de synthèse	50
II.4. Propriétés	51
II.5. Application à la rétention des métaux	52
III. La Polyethyleneimine (PEI, Lupasol)	52
III.1. Généralités	52
III.2. Synthèse et propriétés physiques	53
III.3. Propriétés physico-chimiques	53
III.4. Applications	54
IV. Les extractants organophosphorés	54
IV.1. Introduction	54
IV.2. Généralité sur les composés organophosphorés	55
IV.3. Classification des composés organophosphorés	55
IV.4. Fonctionnalisation des supports solides	56
V. Conclusion	56

Chapitre V : Modélisation par la méthode des plans d'expériences

I. Introduction	58
II. Méthodologie des plans d'expériences	58
III. Notion de modélisation mathématique	59
IV. Surface de réponse	59
V. Criblage de facteurs	60
V.1. Les plans des criblages des facteurs	60
V.1.1. Le plan factoriel	60
V.2. Plan d'optimisation des facteurs	61
V.2.1. Les plans de Box-Behnken	61
V.2.2. Plan d'expérience à face centrée	62
V.2.3. Plan composite centrée (CCD)	63
VI. Analyse statistique et graphique des résultats	63
VI.1. Analyse de la variance	63
VI.2. Courbes d'isoréponses et surfaces de réponses	64
VII. Conclusion	65

Partie B : Partie expérimentale

I. Introduction	67
II. Réactifs chimiques utilisés	68
III. Appareillages et instrumentations	69
IV. Synthèse du matériau hyperbranché polyéthylèneimine phosphonée	69
V. Méthodes de caractérisation de l'adsorbant	70
V.1. pH point de charge zéro Phpcz	70
V.2. Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	71
V.3. Analyse élémentaire	71
V.4. Microscope électronique à balayage (MEB)	72
V.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)	72
V.6. Mesure des surfaces spécifiques par la sorption de N ₂ à 77 K	73
VI. Analyse spectrophotométrique des métaux UV-Visible	74
VI.1. Dosage des ions Sm(III) par spectrophotométrie UV-visible	75
VI.2. Dosage des ions Pb(II) par spectrophotométrie UV-visible	75
VI.3. Dosage des ions U(VI) par spectrophotométrie UV-visible	75
VI.4. Dosage des ions Th(IV) par spectrophotométrie UV-visible	75
VII. Préparation des solutions	75
VII.1. Préparation des solutions mères	75
VII.1.1. Préparation d'une solution d'acétate d'Uranyle à 10 ⁻² M	75
VII.1.2. Préparation d'une solution de nitrate de Thorium à 10 ⁻² M	76
VII.1.3. Préparation d'une solution de nitrate de Samarium à 10 ⁻² M	76
VII.1.4. Préparation d'une solution d'acétate de Plomb à 10 ⁻² M	76
VII.2. Préparation des mélanges de métaux	76
VII.2.1. Mélange Uranium-Thorium	76
VII.2.2. Mélange Uranium-Plomb	76
VII.3. Solution tampon 2,1	76
VII.4. Solution tampon 10	77
VII.5. Préparation de la solution acide HCl 9N	77
VII.6. Préparation de la solution de l'Arsenazo(III) à 10 ⁻³ M	77
VII.7. Préparation de la solution de PAR (4-(2-pyridylazo) résorcinol) 10 ⁻³ M	77
VIII. Protocole expérimentale de l'adsorption	77
VIII.1 Effet de pH	77
VIII.2 Effet de masse	78
VIII.3 Effet du temps de contact	78
VIII.4 Effet de la concentration initiale	78
VIII.5. Effet de température	78
VIII.6. Effet de la force ionique	79
IX. Etude expérimentale de la désorption de la PEIP	79
IX.1. Saturation de l'adsorbant PEIP	79
IX.2. Effet de la nature d'éluant	79
IX.3. Cinétique d'éluant	79
IX.4. Effet de concentration de l'éluant	80
X. Modélisation par plan d'expérience	80

Partie C : Résultats et discussions

Chapitre I : Caractérisation de la PEIP

I. Introduction	84
II. Détermination pH point de charge zéro pH_{PCZ}	84
III. Analyse par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	85
IV. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	86
V. Analyse élémentaire	87
VI. Analyse thermogravimétrique (ATG)	87
VII. Analyse et mesure de la surface spécifique par la sorption de N_2 a 77 K	88
VI. Conclusion	89

Chapitre II : Etude paramétrique de l'extraction d'ions métalliques U(VI), Th(IV), Sm(III), Pb(II) par la PEIP

I. Introduction	91
II. Analyse par UV- visible	91
III. Etude des effets influençant l'adsorption	94
III.1 Effet de pH	94
III.2. Effet de masse de PEIP	98
III.3. Effet du temps de contact	99
III.3.1. Etude cinétique	100
III.3.1.1. Modèle de premier ordre	100
III.3.1.2. Modèle de deuxième ordre	101
III.3.1.3. Modèle de Morris-Weber	102
III.3.2. Etude des modèles de diffusion	104
III.3.3. Récapitulatifs des résultats	106
III.4. Effet de la concentration initiale	106
III.4.1. Isotherme d'adsorption	107
III.4.1.1. Isotherme de Langmuir	107
III.4.1.2. Isotherme de Freundlich	107
III.4.1.3. Isotherme de Temkin	108
III.4.1.4. Isotherme d'Elovitch	109
III.4.1.5. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)	109
III.4.2. Récapitulatifs des résultats	110
III.5. Effet de température	111
III.5.1. Etude thermodynamique	112
III.6. Effet de la force ionique	113
III.7. Elution de la PEIP	114
III.7.1. Effet de la nature d'éluant	114
III.7.2. La cinétique d'éluant	115
III.7.3. Effet de concentration de l'éluant	116
IV. Conclusion	117

Chapitre III : Etude des mélanges binaires

I. Introduction	119
II. Mélange Binaire Uranium- Plomb	119
II.1. Effet de pH	119
II.2. Etude cinétique d'adsorption	121

II.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption	122
II.3.1. Model de pseudo premier, deuxième ordre et Morris Weber	122
II.4. Effet de concertation	124
II.4.1 Isothermes d'adoptions	126
III. Mélange binaire Uranium-Thorium	129
III.1. Effet de pH	129
III.2. Etude cinétique d'adsorption	130
III.2.1 Modèles cinétique pseudo premier, deuxième ordre et Morris Weber	132
III.3. Effet de concertation	134
III.3.1. Isothermes d'adoptions	135
IV. Conclusion	139

Chapitre IV : Modélisation par plan d'expérience de deux mélanges binaires

I. Introduction	141
II. Facteurs et domaine Expérimentale	142
III. Mélange Binaire Uranium-Plomb	143
III.1 Matrice d'expériences	143
III.2 Analyse statistique	144
III.2.1. Analyse de la variance (ANOVA)	144
III.2.1.1. Facteurs et signification	145
III.2.1.2. Modèle mathématique	147
III.2.1.3. Statistiques d'ajustement, Fiabilité, confiance et adéquation du modèle	147
III.2.2. Influence des différents paramètres sur l'adsorption des métaux	149
III.2.3. Courbes isoréponses et représentation 3D du rendement d'extraction (U et Pb)	151
III.3. Optimisation par la méthode de la fonction désirabilité : mélange Uranium-Plomb	159
IV. Mélange Binaire Uranium-Thorium	162
IV.1 Matrice d'expériences	162
IV.2. Analyse de la variance (ANOVA)	162
IV.2.1. Facteurs et signification	163
IV.2.2. Réalisation du modèle mathématique	164
IV.2.3. Statistiques d'ajustement, Fiabilité, confiance et adéquation du modèle	165
IV.2.4. Influence des différents paramètres sur l'adsorption des métaux	167
IV.2.5. Courbes isoréponses et représentation 3D du rendement d'extraction (U et Th)	169
IV.3. Optimisation par la méthode de la fonction désirabilité : mélange Uranium/Thorium.	177
V. Conclusion	180

Conclusion générale

Références bibliographiques

Annexe

Résumé

Abréviations & Symboles

ϵ :	Coefficient d'extinction molaire.
Φ :	Vitesse d'agitation.
λ :	Bande d'adsorption.
β :	Constante liée à la surface externe et à l'énergie d'adsorption.
Abs :	Absorbance.
ANOVA :	Analyse de la variance, en anglais Analysis of Variance.
ATG :	Analyse gravimétrique.
BET :	Brunauer, Emmett et Teller (mesure de la surface spécifique).
B_T :	Variation en énergie d'adsorption
CCD :	Plan composite centrée (en anglais : Central Composite Design).
C :	Concentration de la solution étudiée.
C_0 :	Concentration initiale de métal dans la phase aqueuse.
C_e :	Concentration de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.
DRX :	Analyse par diffraction des rayons X sur poudre.
E	Energie d'adsorption
ETM :	Eléments de traces métalliques.
F	Valeur de Fisher
IRTF :	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.
K :	Constante de vitesse.
K_1 :	Constante de vitesse à l'équation du pseudo premier ordre.
K_2 :	Constante de vitesse à l'équation pseudo seconde ordre.
K_d :	Constante de distribution de sorption.
K_E	Constant d'Elovitch
K_F et n :	Constantes de Freundlich.
K_L :	Constante d'équilibre de Langmuir.
K_T :	Constante de Temkin
l :	Epaisseur de la cellule optique.
M :	Masse molaire.
m :	Masse de l'extractant.
MEB :	Microscopie électronique à balayage.

MSR :	Méthode des surfaces de réponses.
PEI :	Polyethyleneimine
PEIP :	Polyethyleneimine phosphonée
pH :	Potentiel d'Hydrogène.
pH_{PCZ} :	Point de charge zéro.
Pb (II)	Plomb
q :	Capacité de sorption.
q_e :	Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant.
q_m :	Quantité maximum de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.
q_t :	Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t.
R% :	Rendement d'extraction en pourcentage.
R-D	Dubinin-Radushkevich
RSM :	Response surface methodology
R :	Constante des gaz parfaits.
R_L :	Facteur adimensionnel de Langmuir.
S :	Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.
Sm(III)	Samarium
t :	Temps.
T :	Température en kelvin.
THMP :	Tris(hydroxyméthyl)phosphonium
THPC :	Chlorure de tris(hydroxyméthyl)phosphonium
tpm :	Tours par minute.
Th(IV) :	Thorium
U(VI)	Uranium
UV :	Ultraviolet.
V :	Volume de la solution aqueuse.
Vis :	Visible.

Liste des figures :

Partie A : Synthèse bibliographique

<i>Figure A.1 : Classification périodique des éléments</i>	13
<i>Figure A.2 : Consommation du plomb dans l'industriel</i>	15
<i>Figure A.3: Eléments de la famille des actinides</i>	17
<i>Figure A.4 : Géométrie linéaire de l'ion uranyle</i>	19
<i>Figure A.5 : Différents mécanismes d'adsorption d'un cation à la surface d'un adsorbant.</i>	30
<i>Figure A.6 : Domaines d'existence d'un soluté lors d'un phénomène d'adsorption</i>	31
<i>Figure A.7 : Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer</i>	34
<i>Figure A.8 : Classification des isothermes selon Giles et Coll</i>	35
<i>Figure A.9 : Modèles d'adsorption en mono et multicouches</i>	36
<i>Figure A.10 Types des transitions électroniques</i>	42
<i>Figure A.11 : Structure du PAR</i>	43
<i>Figure A.12 : Complexe PAR-Métal</i>	43
<i>Figure A.13 : Structure de l'Arsenazo(III)</i>	45
<i>Figure A.14 : Complexe Arsenazo(III)-Métal</i>	46
<i>Figure A.15 : Différents types d'adsorbants</i>	48
<i>Figure A.16: Différents structures polymériques</i>	49
<i>Figure A.17 : Structure chimique d'un polymère hyperbranché</i>	49
<i>Figure A.18 : Structure chimique de la PEI ramifiée</i>	53
<i>Figure A.19 : Synthèse de la Polyethyleneimine</i>	53
<i>Figure A.20 Schéma de la démarche pour un plan d'expériences</i>	58
<i>Figure A.21 : L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude</i>	59
<i>Figure A.22 : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs</i>	62
<i>Figure A.23 : Plan composite pour deux facteurs</i>	62
<i>Figure A.24 : Courbe d'iso- réponse</i>	64
<i>Figure A.25 : Exemple de surface de réponse</i>	64

Partie B : Etude expérimentale

<i>Figure B.1 : Grains du matériau hyperbranché PEIP</i>	69
<i>Figure B.2 : Description du processus de synthèse de la PEIP</i>	70
<i>Figure B.3 : spectrophotomètre UV-Visible type (SPECORD 210/plus)</i>	74

Partie C : Résultats et discussions

<i>Figure C.1 : Point de charge nulle (pH_{pcz}) de la PEIP</i>	85
<i>Figure C.2 : Spectre IRTF de la PEIP</i>	85
<i>Figure C.3 : Micrographies MEB de la surface de la PEIP</i>	86
<i>Figure C.4 : Spectre ATG et DTG de la PEIP</i>	88
<i>Figure C.5 : Courbe d'étalonnage d'uranium</i>	92
<i>Figure C.6 : Courbe d'étalonnage de thorium</i>	92
<i>Figure C.7 : Courbe d'étalonnage de samarium</i>	93
<i>Figure C.8 : Courbe d'étalonnage de Plomb</i>	93
<i>Figure C.9 : Répartition des espèces solubles de l'uranium en fonction du pH</i>	95
<i>Figure C.10 : Répartition des espèces solubles de thorium en fonction du pH</i>	95
<i>Figure C.11 : Répartition des espèces solubles de samarium en fonction du pH</i>	96
<i>Figure C.12 : Répartition des espèces solubles de plomb en fonction du pH</i>	96

Figure C.13 : L'influence du pH sur rendement d'adsorption de (U^{6+} , Th^{4+} , Sm^{3+} , Pb^{2+})	97
Figure C.14 : Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption	99
Figure C.15 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des métaux	99
Figure C.16 : Application du modèle de pseudo-premier ordre à sorption des quatre métaux	101
Figure C.17 : Application du modèle de pseudo-second ordre à la sorption des quatre métaux...	102
Figure C.18 : Application du modèle de Morris-Weber à la sorption des quatre métaux	103
Figure C.19 : Représentation du modèle diffusionnels par film des quatre métaux	105
Figure C.20 : Représentation du modèles diffusionnels Intraparticulaire des quatre métaux	105
Figure C.21 : Représentation du modèles diffusionnels par réaction chimique des quatre métaux	105
Figure C.22 : Effet de la concertation initiale des quatre métaux sur la capacité d'adsorption	106
Figure C.23 : Application du modèle de Langmuir pour l'extraction des quatre métaux	107
Figure C.24 : Application du modèle de Freundlich pour l'extraction des quatre métaux	108
Figure C.25 : Application du modèle de Temkin pour l'extraction des quatre métaux	108
Figure C.26 : Application du modèle d'Elovitch pour l'extraction des quatre métaux	109
Figure C.27 : Application du modèle de (D-R) pour l'extraction des quatre métaux	109
Figure C.28 : Effet de la température sur le rendement d'extraction des quatre métaux	111
Figure C.29 L'évolution de l'équation thermodynamique de l'adsorption des ions métalliques	112
Figure C.30 : Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction des quatre métaux	113
Figure C.31 : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion de la PEIP	115
Figure C.32 : Etude de la cinétique d'éluion pour chaque métal	115
Figure C.33 : Effet de la concentration de l'éluant sur la récupération quantitative des métaux	116
Figure C.34 : Rendement d'extraction de U^{6+} et Pb^{2+} en fonction du pH initial dans le mélange	120
Figure C.35 : Evolution de la quantité adsorbée des ions Pb^{2+} et U^{6+} par la PEIP en fonction du temps de contact	121
Figure C.36 : Modèle cinétique de pseudo-premier ordre d'adsorption de (U^{6+}) et du (Pb^{2+})	123
Figure C.37 : Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre d'adsorption de (U^{6+}) et du (Pb^{2+})	123
Figure C.38 : Modèle cinétique de Morris-Webber pour l'adsorption de (U^{6+}) et du (Pb^{2+})	123
Figure C.39 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de concentrations initiale des ions dans le mélange binaire	125
Figure C.40 : Isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'extraction de U(VI) et de Pb(II)	126
Figure C.41 : Isotherme d'adsorption de Freundlich pour l'extraction de U(VI) et de Pb(II)	126
Figure C.42 : Isotherme d'adsorption de Dubinin-Radushkevich (D-R) pour l'extraction de U(VI) et de Pb(II) par la PEIP	127
Figure C.43 : Isotherme d'adsorption de Temkin pour l'extraction de U(VI) et de Pb(II)	127
Figure C.44 : Isotherme d'adsorption d'Elovitch pour l'extraction de U(VI) et de Pb(II)	128
Figure C.45 : Rendement d'extraction de U^{6+} et Th^{4+} en fonction du pH initial dans le mélange	130
Figure C.46 : Evolution de la quantité adsorbée des ions Th^{4+} et U^{6+} par la PEIP en fonction du temps de contact	131
Figure C.47 : Modèle cinétique de pseudo-premier ordre d'adsorption de (U^{6+}) et du (Th^{4+})	132
Figure C.48 : Modèle cinétique de pseudo-second ordre d'adsorption de (U^{6+}) et du (Th^{4+})	133
Figure C.49 : Modèle cinétique de Morris-Webber ordre d'adsorption de (U^{6+}) et du (Th^{4+})	133
Figure C.50 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de concentrations initiale des ions dans le mélange binaire	135
Figure C.51 : Isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'extraction de U(VI) et de Th(IV)	136
Figure C.52 : Isotherme d'adsorption de Freundlich pour l'extraction de U(VI) et de Th(IV)	136
Figure C.53 : Isotherme d'adsorption de R-D pour l'extraction de U(VI) et de Th(IV)	137
Figure C.54 : Isotherme d'adsorption de Temkin pour l'extraction de U(VI) et de Th(IV)	137
Figure C.55 : Isotherme d'adsorption d'Elovitch pour l'extraction de U(VI) et de Th(IV)	138
Figure C.56 : Schéma de plan d'expérience composite centré	141
Figure C.57 : Comparaison des performances prévues et réelles pour l'uranium	148
Figure C.58 : Comparaison des performances prévues et réelles pour le plomb	149

Figure C.59 : Variation des rendements d'adsorption de l'uranium en fonction du pH initial et du temps de contact : Courbe de réponse et courbes isométriques tridimensionnelles	153
Figure C.60 : Variation du rendement d'adsorption du plomb en fonction du pH initial et du temps de contact : Courbe de contour de réponse et courbes isométriques tridimensionnelles	154
Figure C.61 : variations du rendement d'adsorption de l'uranium en fonction du pH initial et de la masse de la PEIP : Courbe de contour de réponse et courbes isométriques tridimensionnelles	155
Figure C.62 : Variation du rendement d'adsorption du plomb en fonction du pH initial et de la masse de la PEIP : Courbe de contour de réponse et courbes isométriques tridimensionnelles	156
Figure C.63 Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour l'uranium en fonction du temps et la masse de la PEIP	157
Figure C.64 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour le plomb en fonction du temps et la masse de la PEIP	158
Figure C.65 : Diagramme d'optimisation de réponses multiples du rendement d'extraction pour le mélange Uranium/Plomb	160
Figure C.66 : Diagramme de désirabilité : mélange Uranium/Plomb	161
Figure C.67 Présentation 2D : désirabilité, Rendement d'extraction (U et Pb) en fonction de pH et temps de contact	161
Figure C.68 : Diagramme de dispersion des performances prévues par rapport aux performances réelles pour l'uranium	166
Figure C.69 : Diagramme de dispersion des performances prévues par rapport aux performances réelles pour le thorium	167
Figure C.70 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour l'uranium en fonction de : pH initial et temps de contact	171
Figure C.71 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour de thorium en fonction de : pH initial en fonction du temps de contact	172
Figure C.72 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour l'uranium en fonction de : pH initial et la masse de la PEIP	173
Figure C.73 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour le thorium en fonction de : pH initial et la masse de la PEIP.	174
Figure C.74 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour l'uranium en fonction du temps et la masse de la PEIP	175
Figure C.75 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour le thorium en fonction du temps et la masse de la PEIP	176
Figure C.76 : Diagramme d'optimisation de réponses multiples du rendement d'extraction pour le mélange Uranium-Thorium	178
Figure C.77 : Diagramme de désirabilité : mélange Uranium-Thorium	178
Figure C.78 : Présentation 2D : désirabilité, Rendement d'extraction (U et Th) en fonction de pH et temps de contact	179

Liste des tableaux :

Partie A : Synthèse bibliographique.

<i>Tableau A.1 : Effet de quelques métaux sur la santé humaine et sur l'environnement</i>	11
<i>Tableau A.2 : Caractéristique physico-chimique du plomb</i>	15
<i>Tableau A.3 : Devenir du plomb sur l'homme et l'environnement</i>	16
<i>Tableau A.4 : Degrés d'oxydation des actinides (les plus stables dans l'eau en gras)</i>	17
<i>Tableau A.5 : Propriétés physico-chimiques d'uranium</i>	19
<i>Tableau A.6 : propriétés physico-chimiques du thorium</i>	21
<i>Tableau A.7 : Propriétés physico-chimique du Samarium</i>	24
<i>Tableau A.8 : Type d'isotherme en fonction du R_L</i>	35
<i>Tableau A.9 : Propriétés physiques des Lupasol P, SK, WF</i>	54
<i>Tableau A.10 : Principales familles des composés organophosphorés</i>	55

Partie B : Etude expérimentale.

<i>Tableau B.1 : liste des produits chimiques utilisés</i>	68
<i>Tableau B.2 : Domaine d'expérience pour le mélange Uranium/Thorium et Uranium/Plomb</i>	81

Partie C : Résultats et discussions

<i>Tableau C.1 : composition élémentaire de la PEIP</i>	87
<i>Tableau C.2 : Paramètres texturaux et structuraux de la PEIP</i>	88
<i>Tableau C.3 : Les longueurs d'ondes spécifiques à chaque métal</i>	91
<i>Tableau C.4 : Equations de régression et les coefficients de corrélation des quatre métaux</i>	94
<i>Tableau C.5: Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre</i>	101
<i>Tableau C.6: Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre</i>	102
<i>Tableau C.7: Paramètres cinétiques du modèle du Morris-Weber</i>	103
<i>Tableau C.8: Paramètres cinétiques de la diffusion des quatre ions métalliques par la PEIP</i>	104
<i>Tableau C.9 : Paramètres calculé des différents isothermes utilisés</i>	110
<i>Tableau C.10: les paramètres thermodynamiques d'adsorption des ions métalliques par la PEIP</i>	112
<i>Tableau C.11 : Paramètres cinétiques des modèles premier, deuxième ordre, et Morris-Weber d'adsorption de (U^{6+}) et du (Pb^{2+}) par la PEIP</i>	124
<i>Tableau C.12 : Principales paramètres de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovitch et Dubinin-Radushkevich (D-R)</i>	128
<i>Tableau C.13 : Paramètres cinétiques des modèles premier, deuxième ordre, et Morris-Weber d'adsorption de (U^{6+}) et du (Th^{4+}) par la PEIP</i>	134
<i>Tableau C.14 : Principales paramètres de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovitch et Dubinin-Radushkevich (D-R)</i>	138
<i>Tableau C.15 : Domaine d'expérience et Facteurs étudiés pour les deux mélange U-Pb et U-Th</i>	143

Tableau C.16 : Matrice et résultats d'expériences pour le mélange uranium/plomb	143
Tableau C.17 : Rapport d'analyse ANOVA du modèle quadratique de réponse de surface pour l'extraction d'uranium dans le mélange uranium-plomb	145
Tableau C.18 : Rapport d'analyse ANOVA du modèle quadratique de réponse de surface pour l'extraction de plomb dans le mélange uranium-plomb	146
Tableau C.19 : Statistique d'ajustement de l'analyse ANOVA pour le mélange uranium/plomb	148
Tableau C.20 : Valeurs des coefficients calculés (unités codées) pour l'uranium.	149
Tableau C.21 : Valeurs des coefficients calculés (unités codées) pour le plomb	150
Tableau C.22 : Contraintes du processus d'optimisation pour le mélange Uranium/Plomb	159
Tableau C.23 : Solutions optimales pour une désirabilité maximale-mélange Uranium/Plomb	160
Tableau C.24 : Matrice des résultats d'expériences pour le mélange uranium/thorium	162
Tableau C.25 : Rapport d'analyse ANOVA du modèle CCD pour l'extraction d'uranium dans le mélange uranium-thorium	163
Tableau C.26 : Rapport d'analyse ANOVA du modèle CCD pour l'extraction de thorium dans le mélange uranium-thorium	164
Tableau C.27 : Statistique d'ajustement de l'analyse ANOVA pour le mélange uranium/plomb	165
Tableau C.28 : Valeurs des coefficients calculés (unités codées) pour l'uranium	168
Tableau C.29 : Valeurs des coefficients calculés (unités codées) pour le thorium	168
Tableau C.30 : Contraintes du processus d'optimisation pour le mélange uranium/thorium	177
Tableau C.31 : Solutions optimales pour une désirabilité maximale mélange uranium/thorium.	177

Introduction générale

“La confiance en soi est le premier secret du succès”.
Ralph Waldo Emerson (1803 - 1882)

I. INTRODUCTION

La présence de l'eau est d'une importance capitale pour la survie de toutes les formes de vie sur notre planète et pour le bien-être global de l'humanité, car elle représente un élément essentiel à notre existence [1]. Elle est utilisée dans de nombreux aspects de notre quotidien, de la consommation à l'hygiène, en passant par l'agriculture, l'industrie et les loisirs. De plus, l'eau joue un rôle crucial dans la préservation des écosystèmes et de la biodiversité [2].

Mieux produire et moins polluer, tels sont les défis auxquels sont confrontés les scientifiques et les industriels de tous les secteurs. Cependant, la question de l'eau douce est devenue une problématique environnementale, suscitant l'inquiétude des gouvernements et du public [3]. La pollution de l'environnement, les comportements d'utilisation inefficaces, la surexploitation des ressources et le changement climatique menacent la disponibilité et la qualité de l'eau. Ainsi, la protection et la gestion durable de cette ressource précieuse sont cruciales pour notre bien-être actuel et la préservation des générations futures [1, 4]. Dans ce contexte, la toxicité des métaux lourds est devenue un sujet de préoccupation majeur, en raison de leurs effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine. Il est donc essentiel de trouver des solutions efficaces pour éliminer ces polluants de manière efficiente [5].

Durant les dernières décennies beaucoup de recherches ont porté sur les techniques de séparation telle que l'extraction liquide-liquide, l'échange d'ionique, précipitation, ...etc [5-7]. Ces technologies ont déjà fait la preuve de leur potentiel dans le traitement des polluants inorganiques et organiques toxiques. L'extraction liquide-solide (Solid Phase Extraction, SPE) est une méthode d'élimination des contaminants de l'eau basée sur le phénomène d'adsorption, dans lequel des molécules ou des ions sont retenus à la surface d'un matériau solide appelé adsorbant. L'utilisation d'extractants spécifiques ayant une affinité pour les contaminants ciblés permet une meilleure rétention de ces derniers [6, 7].

Cette étude se concentre spécifiquement sur l'utilisation d'un extractant chélatant à base de polyéthylèneimine (PEI) dans le processus de séparation et de purification des eaux contaminées. Cette approche est une méthode prometteuse pour extraire les métaux afin de préserver la qualité de l'eau tout en réduisant les rejets polluants [8]. Ce polymère présente une structure hautement ramifiée avec de nombreux sites réactifs qui leur confère une forte capacité de coordination avec les ions métalliques [9, 10]. Cette recherche vise à proposer des solutions efficaces et durables pour la gestion de l'eau, contribuant ainsi à la préservation de l'environnement et à l'amélioration de la santé publique.

La thèse est structurée en trois parties principales :

- ✓ *La première partie de cette étude se concentre sur l'aspect théorique, visant à situer le contexte dans lequel ces recherches ont été menées. Pour une meilleure structuration de la vaste littérature existante, cette partie est divisée en cinq chapitres distincts. Le premier chapitre vise à présenter de manière concise l'état des connaissances sur la pollution des eaux en général, avec une attention particulière accordée à la pollution métallique, ainsi que son impact sur l'environnement et la santé. Le deuxième chapitre aborde les procédés de dépollution et plus spécifiquement l'extraction liquide-solide. Le troisième chapitre se concentre sur l'analyse spectrophotométrique des métaux. Le quatrième chapitre est consacré aux polymères hyperbranchés et à leur fonctionnalisation. Enfin, le dernier chapitre propose une revue de la méthodologie des plans d'expériences. Cette structuration en cinq chapitres permet d'apporter une organisation claire et cohérente à l'abondante littérature traitée dans cette partie.*
- ✓ *La deuxième partie de cette étude, consacrée à la partie expérimentale, présente en détail les travaux que nous avons entrepris pour évaluer un procédé de décontamination de l'eau en utilisant le polymère hyperbranché polyéthylèneimine phosphonée. Cette partie comprend une description des produits et équipements utilisés, ainsi que des techniques adoptées. De plus, elle offre une présentation détaillée de toutes les expériences réalisées dans le cadre de cette étude, décrivant ainsi le processus suivi pour mener à bien ce travail de recherche.*
- ✓ *Dans la troisième partie de cette étude, tous les résultats obtenus sont analysés et discutés en tenant compte la caractérisation de PEIP et les potentialités d'extraction des métaux dans les deux systèmes individuels et binaires. De plus, les discussions s'appuient sur les plans expérimentaux mis en place et sur l'interprétation des résultats obtenus.*

Cette thèse se clôturera par une conclusion générale qui résumera les principaux résultats obtenus tout au long de ce travail. Elle mettra en évidence les avancées significatives réalisées et offrira également quelques perspectives pour des développements futurs à envisager dans un proche avenir.

Partie A

Synthèse bibliographique

“Le succès vient de la curiosité, de la concentration, de la persévérance et de l'autocritique”.
Albert Einstein (1879 - 1955)

Chapitre I : Pollution métallique

Les métaux lourds : quel impact sur l'environnement ?

La pollution métallique est devenue, au cours des dernières décennies, l'un des principaux sujets de préoccupation dans tous les pays où l'industrie s'est considérablement développée. Les métaux lourds, ou éléments traces métalliques (ETM), existent naturellement mais en quantités très faibles dans les sols, l'eau et l'air. Les métaux ont, de façon générale, des effets toxiques sur les êtres vivants, plus ou moins importants. Ce sont des contaminants majeurs des écosystèmes et des chaînes alimentaires. Pour mieux comprendre, nous allons passer en revue les contextes naturels ou artificiels dans lesquels les ETM sont présents, leur toxicité et leur impact sur l'environnement, leur distribution et les raisons de leur mobilité.

“La réussite, c'est un peu de savoir, un peu de savoir-faire et beaucoup de faire-savoir”.

Jean Nohain (1900 - 1981)

I. Introduction

Ces dernières années, les métaux lourds ont été identifiés comme polluants responsables de la contamination des sources d'eau. Ces éléments font partie des polluants dangereux qui sont rejetés dans l'environnement par des sources naturelles et industrielles. Cependant, à l'état de trace, ils peuvent représenter un degré de toxicité plus ou moins important en raison de leur accumulation dans les organismes vivants. Bien qu'ils soient souvent considérés comme peu toxiques par rapport à certains composés organohalogénés, ils présentent un inconvénient majeur d'être des éléments non biodégradables [11]. Pour cette raison, leur présence dans l'eau et le sol constitue une menace particulière à long terme pour l'environnement [12].

Dans le cadre de cette recherche, l'accent est mis sur la lutte contre la pollution de l'eau. Plusieurs traitements conventionnels se sont avérés inefficaces pour éliminer complètement les métaux lourds de l'eau. L'adsorption sur des matériaux hyperbranchés semble être l'une des meilleures perspectives pour l'enlèvement des métaux [13].

II. La pollution et les principaux types de polluants

La pollution peut être définie comme l'introduction directe ou indirecte de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol à la suite d'activités naturelles ou industrielles susceptibles de nuire à la vie humaine et à la qualité des écosystèmes aquatiques [14]. La pollution est la dégradation d'un écosystème causée par le rejet de polluants, sous-produits involontaires de l'activité humaine, qui rendent l'environnement nocif et dangereux pour la santé humaine.

L'eau est la ressource naturelle la plus importante sur terre, essentielle à la vie. Cependant, seulement 3 % de l'eau douce sur terre est utilisable, dont seulement 0,01 % est disponible pour la consommation humaine [15].

Malheureusement, les ressources en eau sont de plus en plus contaminées par les activités anthropiques, notamment les effluents industriels qui désignent les eaux usées liquides résultant des processus d'extraction ou de conversion de matières premières en produits industriels. Les lixiviats, qui sont des déchets liquides résultant de la décomposition des déchets solides, peuvent également contaminer les eaux de surface et souterraines [16].

II.1. Les types de pollution

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la

constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Les sources de pollution des eaux de surface sont divisées en deux catégories selon leur origine :

II.1.1. Pollution diffuse

La pollution diffuse, également connue sous le nom de *pollution locale*, ne provient pas d'une source unique et isolée, mais résulte plutôt de l'accumulation de petites quantités de polluants sur une vaste surface. Le ruissellement des eaux pluviales polluées provenant des parkings, d'allées et d'autoroutes, communément désignées sous le nom de ruissellement urbain, est parfois inclus dans cette catégorie de pollution. Cependant, ces eaux usées sont généralement canalisées dans les égouts pluviaux et évacuées par des tuyaux, ce qui en fait une source ponctuelle. Si cette eau n'est pas canalisée et s'écoule directement dans le sol, alors il s'agit d'une source diffuse.

II.1.2. Pollution ponctuelle

La pollution ponctuelle de l'eau fait référence aux polluants qui pénètrent dans un cours d'eau à partir d'une source unique facilement identifiable, telle qu'un tuyau ou un fossé. Les rejets provenant d'une station d'épuration ou d'un égout pluvial municipal sont des exemples de sources dans cette catégorie. La société américaine « *Clean Water ACT CWA* » définit les sources ponctuelles pour la conformité réglementaire. La définition « *American Water Resource* » (AWR) d'une source ponctuelle a été modifiée en 1987, pour inclure les réseaux d'égouts pluviaux municipaux ainsi que les eaux pluviales industrielles provenant des chantiers de construction [17].

II.2. Principaux polluants des eaux

Un polluant est défini comme toute substance d'origine naturelle ou anthropique qui s'accumule dans l'eau ou dans le sol et altère l'équilibre naturel de ces écosystèmes. Ces substances sont divisées en différents groupes, les plus courants étant les agents pathogènes (virus, bactéries et les protozoaires) et les polluants inorganiques (les métaux, les cations et les anions toxiques, et les substances radioactives solubles dans l'eau).

De plus, les composés organiques du pétrole et les pesticides ont également été identifiés comme des menaces potentielles pour la qualité de l'eau. Tous ces polluants constituent un risque pour l'environnement, lorsque la concentration des polluants dépasse un certain seuil, ce qui peut causer de graves problèmes pour les humains et les autres organismes de l'écosystème. Dans cette section, nous examinerons certains des polluants couramment présents dans l'eau.

II.2.1. Les polluants bactériologiques

Les coliformes totaux et/ou fécaux sont détectés par des analyses microbiennes dans l'eau. Leurs présences dans l'eau sont utilisées comme indicateur de la pollution des eaux par des germes et des agents pathogènes porteurs des maladies. Les coliformes totaux et fécaux ne doivent pas être détectés dans des échantillons d'eau (0 comptage/ 100 mL d'échantillons d'eau), selon la norme de qualité d'eau potable publique (OMS 1993) [18].

II.2.2. Les polluants organiques

Divers composés organiques provenant de l'utilisation industrielle ou agricole, tels que les pesticides et les herbicides le chloroforme, le pétrole, peuvent contaminer l'eau. Les niveaux de contamination chimique de l'eau peuvent varier considérablement en raison des différences de précipitations, des récoltes saisonnières et de la qualité des effluents industriels. De plus, certains hydrocarbures (hydrocarbures chlorés) constituent un type de polluant particulièrement gênant [19]. La liste des contaminants organiques est longue et comprend des ajouts récents tels que les polybromodiphényléthers (PBDE) utilisés comme retardateurs de flamme [20-22] et les produits chimiques perfluoroalkylés (PFC) utilisés dans diverses applications industrielles [23].

II.2.3. Les polluants métalliques

Les polluants métalliques sont des substances toxiques qui dérivent de métaux et causent la pollution de l'environnement. Ils englobent des métaux lourds tels que le plomb, le mercure, le cadmium, l'arsenic, le cuivre, le zinc et d'autres éléments métalliques comme les actinides et les lanthanides. Ces agents polluants sont généralement issus de diverses activités industrielles, minières, agricoles, ainsi que de la combustion de combustibles fossiles et de la gestion des déchets [11]. La pollution métallique peut entraîner des conséquences graves pour les écosystèmes et la santé humaine. Le contrôle de cette pollution exige la mise en place de mesures efficaces de prévention, de surveillance et de décontamination. Cela implique l'application rigoureuse de réglementations environnementales, le développement de technologies de traitement des eaux usées et des déchets, ainsi que la promotion de pratiques industrielles durables et respectueuses de l'environnement [13, 14].

II.3. Les sources d'émission

La pollution de l'eau est le résultat d'activités humaines industrielles, agricoles ou urbaines qui déversent des effluents contaminés dans le milieu aquatique sans traitements préalables. Les sources d'émission de polluants peuvent être classées en deux catégories principales : les sources naturelles et les sources anthropiques :

II.3.1. Sources naturelles

Les sources naturelles comprennent les éruptions volcaniques qui libèrent des gaz, des cendres et des particules dans l'atmosphère, les feux de forêt qui émettent de la fumée et des composés organiques volatils, ainsi que les activités biologiques telles que la décomposition de la matière organique qui produit des gaz tels que le méthane et le sulfure d'hydrogène [24].

II.3.2. Sources anthropiques

Les sources anthropiques proviennent des activités humaines, telles que les industries qui émettent des gaz, des produits chimiques toxiques et des particules fines, les transports qui génèrent des gaz d'échappement contenant des polluants, la combustion de combustibles fossiles qui libère des substances nocives dans l'air, l'agriculture qui utilise des produits chimiques agricoles et génère des déchets animaux, et enfin la gestion inadéquate des déchets et les activités minières qui contribuent également à la pollution de l'environnement [24].

III. Pollution par les métaux

III.1. Généralité et définition des métaux

Les métaux sont des éléments chimiques présents dans le tableau périodique, occupant une grande partie de la région centrale et de la gauche du tableau. Parmi les métaux couramment connus, on trouve le fer, le cuivre, l'aluminium, le zinc, l'argent et l'or. Ces éléments se distinguent par leur conductivité électrique et thermique élevée, par leur lustre métallique, malléabilité et leur ductilité. Les métaux ont été utilisés par les êtres humains depuis des milliers d'années en raison de leurs propriétés physiques et chimiques uniques. Leur utilisation s'étend à de nombreux domaines, tels que la construction, l'industrie, l'électronique, l'automobile, la médecine, ...etc [25].

III.2. Les rejets de métaux dans l'eau

Le rejet des métaux dans les écosystèmes aquatiques constitue un problème majeur en termes de pollution environnementale. Ces métaux peuvent être déversés dans les rivières, les lacs, les océans et les nappes phréatiques par diverses sources telles que les activités industrielles, agricoles, minières, les décharges et les rejets domestiques. Les effluents liquides provenant notamment de l'exploitation minière, de la métallurgie, de l'industrie chimique et manufacturière, peuvent contenir des concentrations élevées de métaux toxiques tels que le plomb, le mercure, le cadmium, le zinc, le cuivre et le nickel. De plus, les eaux usées domestiques peuvent également contenir des métaux issus de l'utilisation de produits chimiques contenant des métaux dans les foyers [25].

III.3. Effet des polluants métalliques sur la faune et la flore

La présence de métaux dans l'eau peut avoir des conséquences néfastes sur les écosystèmes aquatiques, car ils s'accumulent dans les sédiments, les organismes aquatiques et la chaîne alimentaire, entraînant ainsi des effets toxiques à long terme. Les conséquences des polluants métalliques sur la faune aquatique peuvent prendre différentes formes. Les poissons, par exemple, peuvent connaître des altérations physiologiques, des troubles de croissance, des changements comportementaux et des problèmes de reproduction en raison de leur exposition à des concentrations élevées de métaux toxiques. Les effets des polluants métalliques sur la flore aquatique, tels que les algues et les plantes, peuvent également être significatifs. Les métaux toxiques peuvent entraver la croissance et la photosynthèse des algues, ce qui perturbe la production primaire et l'oxygénation de l'eau. Ces perturbations peuvent avoir des conséquences néfastes sur les autres organismes qui dépendent de ces ressources [26].

III.4. Normes de rejet et réglementations

Les normes de rejet sont des critères spécifiques fixés pour différents polluants, tels que les métaux lourds, les produits chimiques toxiques, les nutriments, etc. Elles définissent les concentrations maximales autorisées de ces polluants dans les effluents rejetés dans les eaux de surface ou souterraines [27]. Les normes de rejet peuvent varier d'un pays à l'autre et sont souvent basées sur des évaluations des risques pour l'environnement et la santé humaine. Les réglementations environnementales fixent les exigences légales et les obligations auxquelles les entreprises et les activités doivent se conformer en matière de protection de l'environnement, y compris la gestion des rejets dans l'eau. Ces réglementations peuvent couvrir un large éventail de domaines, tels que l'autorisation des installations industrielles, les procédures de surveillance et de rapport, les sanctions en cas de non-conformité, etc. Elles visent à assurer la conformité des activités humaines aux normes de rejet et à promouvoir une gestion durable de l'eau.

III.5. Toxicité des métaux et son devenir dans l'environnement

Les métaux sont présents dans l'eau en raison des rejets industriels situés près des cours d'eau. L'eau joue donc un rôle très important dans le transport de ces métaux. Bien que les métaux existent sous forme de traces, ils sont encore très dangereux, car leur toxicité se développe par bioaccumulation chez les organismes [28]. Ce processus fait référence à la capacité d'un organisme à incorporer et à concentrer certaines substances chimiques dans tout ou partie de corps (parties vivantes ou inertes comme le bois des arbres, les cornes, les coquilles de moules etc.). Ces substances peuvent être rares dans l'environnement (oligo-éléments utiles ou

essentiels ou toxines indésirables). Par conséquent, même en petites quantités, les métaux peuvent présenter des risques pour la santé humaine et l'environnement.

Certains métaux lourds, tels que le Zn, le Cu, le Mn et le Fe, sont essentiels à la croissance et au bien-être des organismes vivants, y compris de tout être humain. Néanmoins, on peut s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques lorsque les organismes sont exposés à des niveaux de concentration plus élevés que ceux dont ils ont normalement besoin. En revanche, des éléments tels que le plomb, le mercure et le cadmium ne sont pas essentiels aux activités métaboliques et présentent des propriétés toxiques. Le métabolisme des métaux peut se faire soit sous forme inorganique, soit sous forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme le Hg, le Sn et le Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. Sur la base des résultats de nombreuses études, des organisations internationales et nationales ont établi des critères de qualité de l'eau. Le tableau A.1 montre les effets de certains métaux sur les êtres humains et l'environnement.

Tableau A.1 : Effet de quelques métaux sur la santé humaine et sur l'environnement [26].

Métal	Devenir sur l'être humain	Devenir sur l'environnement
Fer (Fe)	Vomissement, convulsion, pneumonie, saignement gastro-intestinal, jaunisse, coma, perturbation du métabolisme du glucose, trouble de sang, maladie cardiaque.	Toxicité moyenne pour de nombreuses plantes. Bouchonne les ouïes de ces poissons. Concentration létale est 0,3 à > 10 mg/l
Cobalt (Co)	Vomissements, diarrhée, dépression, anorexie, nausées, maux de tête, changement des réflexes et dépression du système nerveux. Perte partielle ou complète de l'odorat, troubles digestifs (gastro-entérite), hypertrophie cardiaque, thrombocytopenie, augmentation du nombre de globules rouges et maladie de la thyroïde.	Glycogène musculaire élevé, hyperlactatémie, nécrose des cellules épithéliales branchiales et hypoxie subséquente. La concentration létale typique est de 3 à > 100 mg/l. Toxicité moyenne sur plusieurs plantes
Cuivre (Cu)	Sensation de brûlure dans la partie supérieure de l'abdomen, nausées, vomissements, diarrhée, induction d'anémie hémolytique, allergie par contact cutané. Maladie de Wilson (le cuivre s'accumule dans le foie, le cerveau et les reins, provoquant	Augmentation du lactate tissulaire, diminution des triglycérides et nécrose du tissu épithélial. Une concentration létale typique est inférieure à 0,5 mg/l. Très toxique pour les plantes aquatiques. Des concentrations inférieures à 0,1 mg/l inhibent la croissance de ces plantes. Réduction de

	une anémie hémolytique et des anomalies neurologiques).	la désorption du carbone d'environ 0,003 - 0,03 mg/l Inhibition de l'activité de l'acétylcholinestérase, modifications cellulaires du foie, immunité affaiblie. Les concentrations létales vont de 0,02 à 1 mg/l
Zinc (Zn)	Vomissements, fièvre, diarrhée, crampes d'estomac, nausées, irritation, anémie. Troubles pancréatiques, trouble du métabolisme des protéines, artériosclérose, trouble hépatique.	Diminution de la minéralisation squelettique, effets tératogènes au stade embryogénique et croissance réduite. Diminution de la production cellulaire. Il perturbe la croissance des plantes en dégradant l'appareil chlorophyllien. Diminution progressive de la capacité à réguler la pénétration. Concentration létale de routine > 100 mg/l

IV. Métaux lourds

IV.1. Généralités et définitions des métaux lourds

La pollution de l'environnement par les métaux lourds est sans aucun doute l'un des principaux problèmes de notre temps. Ces métaux sont utilisés dans un certain nombre de secteurs, plus particulièrement dans l'industrie du traitement de surface. Dans la littérature scientifique, il n'existe pas de véritable définition des métaux lourds. Certains auteurs les définissent en fonction de leur densité minimale (3,5-6) qui varie selon les sources [29], par exemple :

- *L'Encyclopédie des sciences chimiques* (1964) a présenté ces éléments comme des métaux dont la masse volumique est supérieure à 4 g/cm³.
- *Lapedes* (1974), a réservé le terme 'métaux lourd' aux éléments ayant une densité d'environ 5 g/cm³.
- D'après *Fastner et al* (1974), les métaux lourds ont une densité supérieure à 6.
- *Burrel* (1974) a inclus les métaux lourds dans un rectangle délimité dans le tableau de Mendeleïev par le titane et l'hafnium d'une part, et l'arsenic et le bismuth de l'autre part.
- *Phipps* (1981) décrit un métal comme étant lourd lorsque le numéro d'atome (Z) est supérieur à 20.

Les métaux lourds présentés dans le tableau périodique sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais généralement en très faibles quantités et sous forme de traces. Ils comprennent tous les éléments de transition à orbitale d non saturée, y compris les lanthanides et les actinides (blocs d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. Les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, dont le plomb et l'étain, sont également classés comme métaux lourds.

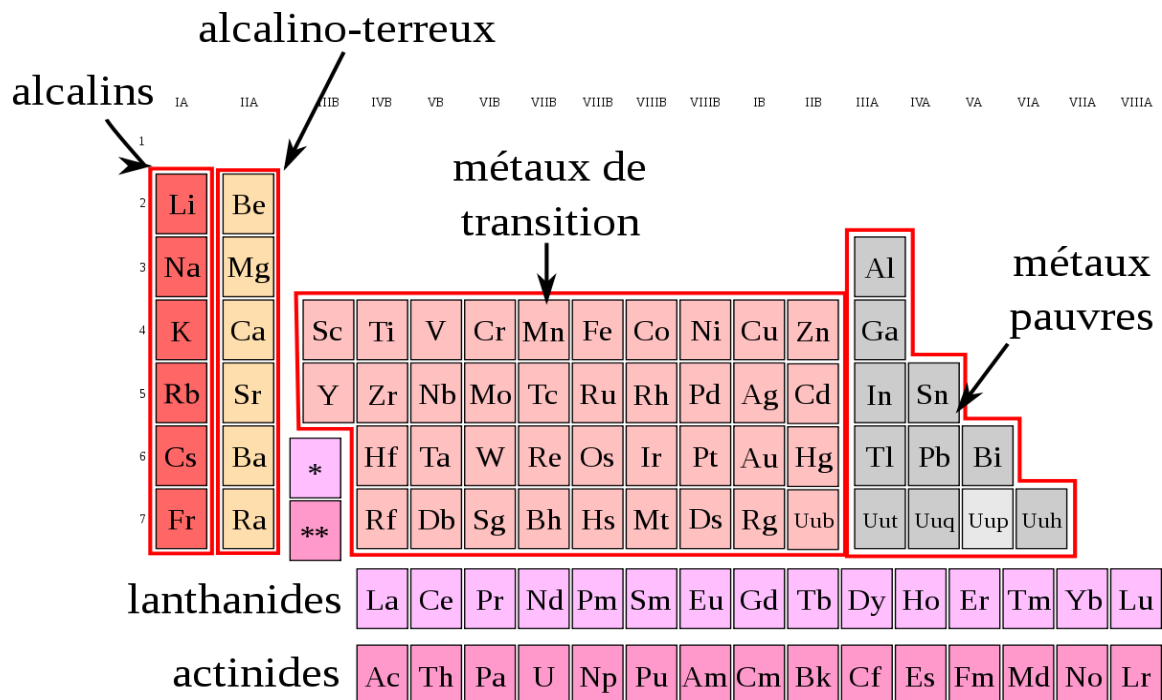


Figure A.1 : Classification périodique des éléments.

La notion d'éléments-traces métalliques, ou ETM tend à remplacer celle de métaux lourds mal définie car englobant des métaux toxiques réellement lourds à d'autres l'étant moins. Tous les ETM sont toxiques au-delà d'un certain seuil et certains sont radioactifs. En général, les ETM sont des constituants naturels de la croûte terrestre et se trouvent sous forme colloïdale dissoute ou particulière dans les eaux de surface [25]. Ils présentent une affinité élevée pour les organo-argiles, les oxydes enduits de matière organique, et les acides humiques. Généralement, les ETM se trouvent sous forme d'ions, de complexes organométalliques ou de chélates (Nous intéresserons dans cette étude pour le plomb comme polluant modèle ce cette catégorie). Les ETM les plus connus pour leur dangerosité sont le **plomb (Pb)**, le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le zinc (Zn). Il faut ajouter à cette liste l'arsenic (As) et le sélénium (Se), qui ne sont que des Eléments Traces et pas des métaux.

IV.2. Biographie sur le Plomb

IV.2.1. Généralités

Le plomb est un élément dont le symbole est Pb et qui se retrouve dans tous les compartiments de l'environnement. Bien qu'il soit naturellement répandu dans l'environnement terrestre et aquatique, la source la plus importante provient des activités humaines. Le plomb est utilisé depuis plusieurs décennies, notamment pendant l'Empire romain, pour la fabrication de canalisations, de pièces de monnaie et de vaisselle.

Pendant la révolution industrielle, il a été utilisé pour les carburants automobiles, la peinture et l'imprimerie, en raison de sa facilité d'extraction, son point de fusion bas, de sa diffusion élevée, et de sa grande malléabilité. Son utilisation est en rapport direct avec la métallurgie et il a été employé pendant l'âge de bronze avec l'antimoine et l'arsenic [30]. Il se trouve naturellement partout dans le monde à des teneurs variées.

IV.2.2. Historique

Le plomb a une longue histoire qui remonte à l'Antiquité, il était déjà utilisé par des civilisations telles que les Égyptiens et les Romains. Ce métal, présent naturellement dans l'environnement sous forme de minerais, a attiré l'attention en raison de ses propriétés uniques, notamment sa malléabilité et sa résistance à la corrosion. Les Romains ont exploité ces caractéristiques en utilisant le plomb dans la fabrication de divers objets tels que des tuyaux d'eau, des ustensiles de cuisine, des bijoux et des pigments de peinture. Pendant la première moitié du XXème siècle, le plomb était couramment utilisé dans l'industrie de la construction, notamment pour les toitures. Au fil du temps, la connaissance et l'utilisation du plomb se sont répandues dans d'autres parties du monde, et pendant les périodes médiévales et de la Renaissance, son utilisation s'est étendue à de nouveaux domaines et industries [31].

IV.2.3. Propriétés physico-chimiques

Le plomb est un élément chimique de symbole Pb et fait partie de la famille des cristallogènes. C'est un métal doux et flexible, son apparence est gris-blanchâtre. Il se présente clairement sous la forme sulfure dans la pierre de galène [32].

Il possède deux états d'oxydation couramment rencontrés divalent (II), dont lequel le plomb est très stable, et tétravalent (IV), qui est puissant mais très rare. Il peut être associé à des chlorates, sulfates, nitrate, des phosphates, pour former un sel de plomb [33]. Il peut aussi se présenter comme plomb tétraéthyle et tétra-méthyle qui sont des additifs servant à augmenter l'octane dans l'essence [34]. L'essentiel de ces propriétés sont répertoriées dans le tableau ci-dessous [30] :

Tableau A.2 : Caractéristique physico-chimique du plomb.

Masse atomique relative	207,2 g.mol ⁻¹
Densité	11,34
Numéro atomique (Z)	82
Rayon atomique	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 (+2) nm
Température de fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Nombre des isotopes	4

IV.2.4. Domaine d'utilisation

Le plomb est largement utilisé dans le monde depuis des siècles en raison de sa forme flexible, sa facilité d'extraction, de sa densité élevée, de sa résistance à la corrosion, et de son point de fusion bas. Actuellement ce métal est utilisé dans différentes applications :

- Il est utilisé dans l'industrie du verre et est très utile dans la construction de protection pour réduire les rayons gamma et les rayons X.
- L'alliage du plomb avec de l'arsenic et l'antimoine est utilisé dans la fabrication de munitions de guerre ou de chasse [35].
- En 2004, les batteries à base de plomb étaient destinées à être utilisées dans les secteurs industriels ou automobile [35].

La suivante illustre le pourcentage d'utilisation du plomb dans l'industrie. Des statistiques publiées par un groupe international d'études sur le plomb et le zinc (ILZSG) ont montré que le Pb provient principalement de son utilisation dans les batteries.

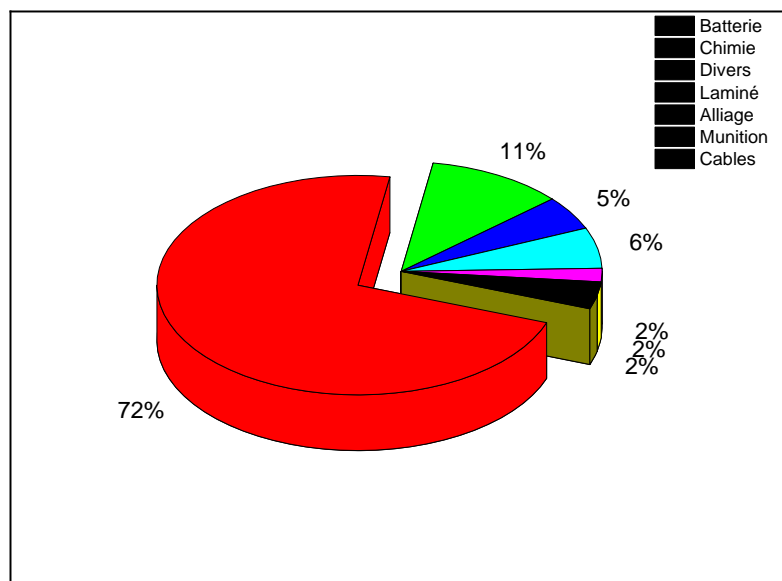


Figure A.2 : Consommation du plomb dans l'industriel.

IV.2.5. Impact du plomb sur l'environnement et la santé humaine

Comme tout élément chimique, le plomb a des effets néfastes sur l'être humain et l'environnement, c'est un contaminant environnemental majeur qui se propage à partir des rejets de l'industrie vers différents milieux (sol, épandage de boue des stations de traitement des eaux, les retombées atmosphériques). L'ingestion, l'inhalation et le contact cutané constituent les différents voies et milieux d'exposition au Pb chez les humains et les récepteurs écologiques. Le devenir de l'accumulation du plomb dans l'organisme et le sol est lié au tableau suivant :

Tableau A.3 : Devenir du plomb sur l'homme et l'environnement [30, 36].

Effet sur l'homme	Effet sur l'environnement
<i>Perte de mémoire et problèmes cognitifs et comportementaux surtout chez l'enfant. L'apparition de problèmes intestinaux vasculaires. Élévation de la tension artérielle. Blocage d'enzymes entrant dans la synthèse d'hémoglobine, ce qui provoque une anémie. Conduit des problèmes extrêmement graves pour le fœtus chez une femme enceinte. Finalement, des doses élevées de plomb ont mené au cancer rénal chez les petits rongeurs, selon le CIRC (Le Centre International de Recherche sur le Cancer)</i>	<i>Les racines de plantes absorbent de façon passive le plomb, cela introduit la chaine alimentaire. Le plomb produit par l'industriel et l'essence peut être transporté sur de grandes distances dans l'atmosphère, ce qui va se débarquer en cas de pluie, par conséquent, production d'un sol très pollué par le plomb.</i>

V. Les actinides

V.1. Généralités

L'industrie du nucléaire fournit une grande partie de l'énergie électrique consommée à travers le monde. Le risque de contamination par les actinides peut survenir à la suite des incidents d'un acte de malveillance visant une centrale nucléaire ou de tout autre acte impliquant la propagation de ces derniers sans traitements. La contamination est très préoccupante, car ces radioéléments sont chimiquement et radiologiquement toxiques.

Les éléments radioactifs sont des matières qui contiennent au moins un atome doté d'un noyau instable, lorsque ces atomes se stabilisent, ils émettent de l'énergie sous forme de masse (α et/ou β), ou de lumière (γ). Toutefois, il est normal de ne pas avoir de pensées très positives sur la radioactivité. Il est incontestable que la pollution radioactive est la moins connue mais la pire qui soit, elle est causée par les substances radioactives présentes naturellement dans l'environnement (Uranium Thorium, ...etc), ou artificielle provenant des essais militaires

nucléaires, des déchets radioactifs des usines, la recherche scientifique, ainsi que leur utilisation pour la pratique médicale [37]. Il peut atteindre les humains par transmission percutanée et par blessure, par ingestion ou indirectement, via d'autres environnements [38]. La famille des actinides est constituée de 15 éléments situés dans la partie inférieure du tableau périodique, ils désignent des métaux lourds dont le numéro atomique est compris entre 89 (actinium dont ces éléments tirent leur nom) et 103 (lawrencium).

Ce sont tous des radioéléments, dont la configuration électronique générale correspond au $(5f^m 6d^n 7s^2)$ ou dont le remplissage des orbitales 5f est impliqué. En comparaison avec la structure électronique des lanthanides, il est admis que les premiers éléments de la famille des actinides et les premiers éléments de la famille de lanthanides se différencient en question de propriétés [39].

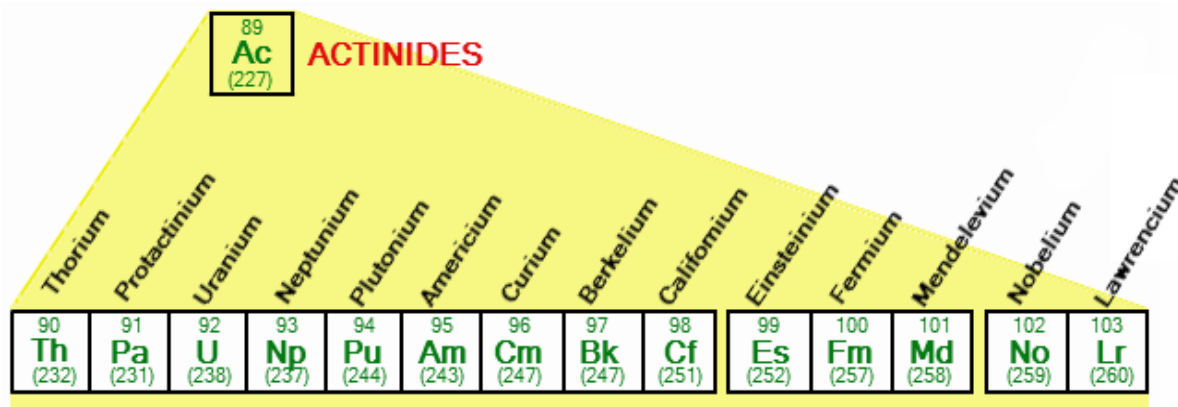


Figure A.3 : Eléments de la famille des actinides

Le développement de la chimie des actinides est étroitement lié à celui de l'industrie nucléaire, et il a fallu mettre au point précocement des techniques de séparation physico-chimique pour extraire, purifier puis recycler les principaux actinides (uranium et plutonium). Les actinides représentent un défi pour la chimie, en raison de leur radioactivité et de la variété des états d'oxydation qu'ils peuvent présenter tableau A.4.

Tableau A.4 : Degrés d'oxydation des actinides (les plus stables dans l'eau en gras).

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						II			II	II	II	II	II	II
III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III
	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV					
		V	V	V	V	V								
			VI	VI	VI	VI								
				VII	VII	VII								

V.2. Biographie sur l'Uranium

V.2.1. Généralités

L'uranium est un élément chimique relativement abondant dans la croûte terrestre, mais il est généralement présent en faibles concentrations. Principalement trouvé dans des minéraux tels que l'uraninite, la pechblende et la carnotite, il appartient à la série des actinides et se distingue par ses propriétés uniques en tant que métal lourd. Le Canada, le Kazakhstan, l'Australie et la Namibie sont parmi les principaux producteurs d'uranium. Son utilisation la plus courante est comme combustible nucléaire dans les réacteurs pour produire de l'énergie, mais l'uranium est également employé dans la fabrication d'armes nucléaires. Il trouve également des applications industrielles variées, telles que la production de pigments, la fabrication de verre et de céramique, ainsi que dans la recherche scientifique.

Malgré son importance dans divers domaines, l'uranium suscite des préoccupations en matière de santé et d'environnement. En raison de sa radioactivité et de sa tendance à s'accumuler dans certains tissus, une exposition prolongée à des niveaux élevés d'uranium peut être toxique pour les organismes vivants. Par conséquent, la gestion des mines d'uranium et des déchets nucléaires nécessite une attention particulière pour minimiser les impacts sur l'environnement et protéger la santé des travailleurs et des populations environnantes [40].

V.2.1. Historique

En 1789, le chimiste *Martin Heinrich Klaproth*, pionnier de la chimie quantitative et fervent défenseur des arguments lavoisiens, découvrit l'uranium. Il isola l'élément sous forme d'oxyde à partir d'une pechurane uranochre (UO_2) dans un comté de Karlovy Vary, République tchèque, et lui attribue un nom « urane », en référence à la découverte de la planète Uranus. Huit ans plus tard, il fut rebaptisé « uranium » par *William Herschel*. Dès 1841, le Français *Eugène Melchior Péligot* isole complètement l'uranium et l'intègre dans la nomenclature de la chimie. A la fin du XIX^{ème} siècle en 1896, le Français, *Henri Becquerel* découvrit la radioactivité naturelle de l'uranium, lorsqu'il constata que des plaques photographiques placées à proximité de sels d'uranium et non exposées à la lumière étaient encore impressionnées [40].

V.2.2. Propriétés physico-chimiques

L'uranium est un élément chimique symbolisé dans le tableau périodique par la lettre « U », il appartient à la famille des actinides, quand il est dans son état pur, il est gris à blanc (argenté), c'est l'élément chimique le plus lourd, présent actuellement sur terre. L'uranium possède des

propriétés physiques et chimiques qui expliquent sa répartition et la façon dont il se concentre dans les dépôts naturels. Les principales de propriétés sont regroupées dans le tableau A.5 :

Tableau A.5 : Propriétés physico-chimiques d'uranium.

Numéro atomique	92
Masse atomique	238,03 g.mol ⁻¹
Masse volumique	18,95 g.cm ⁻³
Température de fusion	1132 °C
Température d'ébullition	3818 °C
Les isotopes	(U ²³⁸ , U ²³⁴ , U ²³⁵)
Rayon atomique	0,121 nm
Rayon ionique	0,103 nm
Electronégativité de Pauling	1,7

L'une des principales propriétés de l'uranium est sa solubilité dans des solutions oxydantes, mais aussi, son insolubilité dans des environnements réducteurs. Ainsi, l'uranium peut être mobilisé par des eaux de surface dans le milieu naturel. En revanche, il précipite dans des milieux réducteurs tel que la nappe souterraine présentant un changement de degré d'oxydation, ou lors du passage dans une matière plus riche en matière organique [40, 41].

V.2.3. L'ion Uranyle

V.2.3.1. Définition

L'ion uranyle est un ion chimique qui se forme lorsque l'uranium réagit et perd deux électrons. Il est représenté par la formule UO₂²⁺. Il est composé d'un atome d'uranium (U) chargé positivement et d'un groupe oxyde (O₂) chargé négativement. Dans la nature, l'uranium n'est jamais retrouvé seul, mais toujours associé à d'autres éléments, il possède une grande affinité pour l'oxygène, il s'enflamme spontanément dans l'air à température élevée [42].

V.2.3.2. Structure

La structure de l'ion uranyle est caractérisée par la présence d'un atome d'uranium au centre, entouré de deux atomes d'oxygène.



Figure A.4 : Géométrie linéaire de l'ion uranyle.

La géométrie de l'ion uranyle est linéaire, avec les deux atomes d'oxygène situés de part et d'autre de l'atome d'uranium, la liaison chimique U-O de type covalente caractérisée par une longueur d'environ 1,77 Å et une longueur totale de l'ion de 3,6 Å [43]. Dans les solutions aqueuses, l'ion uranyle se comporte comme étant un acide de Lewis, il peut former un grand nombre des complexes très stables (de nature homo ou polynucléaire) avec les espèces donneuses d'électrons, ces complexes dépendent principalement du pH, de la concentration d'uranyle et de la force ionique [44].

V.2.3.3. Sels d'uranyle

Les sels d'uranyle sont des composés chimiques qui contiennent l'ion uranyle (UO_2^{2+}) associé à des anions. Ces sels se forment lorsque l'ion uranyle réagit avec différents anions pour former des composés ioniques. Parmi les sels les plus courants, il existe l'acétate d'uranyle ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$), le chlorure d'uranyle (UO_2Cl_2), le nitrate d'uranyle ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) et le sulfate d'uranyle (UO_2SO_4) [45]. Ils sont généralement solides et peuvent être obtenus par réaction entre l'uranium ou ses composés avec des acides appropriés. En chimie analytique, les sels d'uranyle sont utilisés dans des méthodes de détection et de séparation de certains éléments et composés. Par exemple, l'uranyle peut former des complexes avec certains ligands organiques, ce qui permet leur détection et leur quantification. De même, dans l'industrie nucléaire, les sels d'uranyle sont utilisés pour la production de combustible nucléaire. Ils peuvent également être utilisés dans la fabrication de matériaux absorbant les neutrons, qui sont essentiels pour le contrôle de la réaction en chaîne dans les réacteurs nucléaires [46, 47].

V.2.4. Toxicité et impact sur l'environnement

L'uranium est nocif pour l'environnement à plusieurs égards. Les composés d'uranium, qui se forment lorsqu'il réagit avec d'autres éléments ou substances, sont plus ou moins solubles dans l'eau, leur solubilité dans l'eau détermine leur mobilité et leur toxicité dans l'environnement [48].

- Les concentrations d'uranium dans le sol varient mais sont généralement très faibles, cette concentration augmente grâce aux activités humaines. Cet élément radioactif peut être absorbé par les racines des plantes comme les radis, cette dernière peut contenir une concentration d'uranium plus que la normale.
- L'uranium est trouvé généralement dissout dans l'eau, il provient des roches et les sols recouverts par l'eau. L'uranium ne s'accumule pas facilement dans les poissons et les légumes, et l'uranium absorbé est rapidement éliminé dans l'urine et les fèces. En général, l'eau potable contenant de petites quantités d'uranium n'est pas dangereuse.

- Dans l'air, l'uranium existe sous forme de poussière avec des très faibles concentrations, il est ensuite présent dans les sédiments de l'eau et dans les couches plus profondes du sol, où il se mélange à l'uranium déjà présent [49].

V.3. Biographie sur le Thorium

V.3.1. Généralités

Le thorium est le premier élément de la famille des actinides, il possède plusieurs isotopes, dont le thorium-232 est le plus abondant et le plus stable. Il subit une désintégration radioactive en émettant des particules alpha. Cette radioactivité est utilisée dans certaines applications, telles que la datation radiométrique des roches et la production d'énergie nucléaire. Il est le plus souvent trouvé dans la monazite, c'est un minéral composé essentiellement de phosphate, dont les principaux gisements de monazite sont situés, au Brésil, en Australie, en Inde, à Madagascar, en Malaisie, et en Afrique du Sud [50].

V.3.2. Historique

La découverte du thorium a été en 1828 en tant que minerai noir sur l'île norvégienne de Levo, par *Jons Jakob Berzelius*, qui baptisa le nouvel élément thorium en l'honneur de dieu scandinave du tonnerre « Thor » [51]. Le thorium est le 39^{ème} élément naturellement présent en abondance dans la croûte terrestre avec une concentration comprise entre 10 à 15 ppm, dont les ressources actuelles en thorium sont de l'ordre de 6,2 millions de tonnes [52].

V.3.3. Propriétés Physico-chimique

Le thorium est symbolisé par « Th ». Le thorium est un élément peu radioactif par rapport à l'uranium, sa couleur est blanc grisâtre relativement ductile, ces propriétés physico-chimiques peuvent se déduire par le tableau A.6 :

Tableau A.6 : propriétés physico-chimiques du thorium [53].

Numéro atomique	90
Masse atomique	232,08 g.mol ⁻¹
Masse volumique	11,70 g.cm ⁻³
Température de fusion	1750 °C
Température d'ébullition	4785 °C
Rayon atomique	180 nm
Energie de fusion	16,1 KJ/mol
Energie de vaporisation	514,4 KJ/mol
Electronégativité de Pauling	1,3

V.3.4. Domaine d'utilisation

Ça fait un siècle passé que le thorium a été employé, de 1928 à 1955 son utilisation était dans la radiologie comme un produit de contraste, Thorotrast, qui est une injection de dioxyde de thorium, aussi, de 1944 à 1951 il a été employé également dans le coté médicinal pour traiter des maladies comme la tuberculose et la spondylarthrite [54]. Il est utilisé dans de nombreux domaines [55] :

- En raison de sa résistance à la chaleur, il est utilisé dans l'aéronautique, pour rendre les métaux résistants à la chaleur et à l'oxydation, il est aussi utilisé comme une source d'électron, il est également employé en métallurgie dans la construction des fours à haute températures et dans la fabrication des filaments de tungstène.
- Grace à ces propriétés radioactives le thorium et un élément fertile, considéré comme un nouveau combustible destiné aux centrales nucléaires, des essais avec des réacteurs prototypes sont menés en Inde, au Canada et en Chine.
- La thorie est utilisée comme un catalyseur dans le craquage des pétroles pour les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation et ça s'est dû aux propriétés catalytiques du thorium.

V.3.5. Effet du Thorium sur la santé humaine et l'environnement

Les travailleurs de l'industrie, de l'exploitation minière ou des laboratoires de thorium peuvent également être exposés à une quantité de thorium supérieure à la normale. Des études épidémiologiques et toxicologiques de base peuvent également fournir des informations sur les troubles métaboliques provoqués par le thorium, il est apte à altérer le matériel génétique, par sa complexation avec les groupements phosphates de l'ADN [56], le risque de développer une maladie pulmonaire, un cancer du poumon et du pancréas peut également augmenter longtemps après l'exposition, il peut également causer des anomalies congénitales pendant la grossesse et induire l'infertilité chez l'homme [57]. Par contre, peu d'études éco-toxicologiques ont été menées sur l'écotoxicité du thorium [58]. Par contre, une recherche a été faite en 2009, par *Correa et al*, concernant la bioaccumulation du Th et l'induction de stress oxydant chez les juvéniles de poisson chat argenté, dont il a été observé une augmentation graduelle des concentrations dans les branchies, les reins, le foie, et la peau en fonction de la concentration de thorium [59]. Dans une autre étude concernant les algues, Evseeva et al en 2010, ont fait une comparaison des effets entre le cérium et le thorium sur une algue verte (*Chlorella vulgaris*), ils ont prouvé que le thorium est plus toxique que le cérium [60].

VI. Les Lanthanides

VI.1. Généralités

Les lanthanides sont un groupe constitué de 17 éléments chimiques, qui vont du lanthane (La) de numéro atomique 57, et se termine par le lutécium de numéro 71 dans le tableau périodique de Mendeleïev. Deux autres éléments s'ajoutent à la famille : le scandium et l'yttrium, en raison des grandes analogies de leurs comportements chimiques. C'est pour cela que l'on préfère souvent utiliser le nom générique de *terres rares*, donné par les anciens chimistes, qui regroupe les lanthanides et ces deux éléments supplémentaires. Ces éléments sont souvent regroupés sous le nom de terres rares, mais ce nom ne reflète pas vraiment sa définition, car ces éléments ne sont ni des terres ni rares. Le nom de terre est dû aux métaux naturels présentés sous forme d'oxyde avec un aspect terreux, qui a été historiquement confondu avec la terre, et la considération comme "rare" parce qu'il y a peu d'usines et d'opérations d'extraction et de traitement, ainsi que la difficulté des techniques de raffinage, pour répondre à la demande mondiale [61].

Ce nom donc est historiquement associé à la difficulté que les chimistes avaient à les isoler sous une autre forme chimique que l'oxyde, très réfractaire (*terre* en ancienne chimie), l'épithète *rare* rappelant leur faible concentration dans les minerais, bien que l'abondance naturelle soit globalement plus importante que celle de l'argent ou l'or. Ces éléments ont des propriétés uniques tel que : luminescentes, l'oxyde-réducteur, le magnétiques, l'optiques et la catalyse, ces caractéristiques les rendent indispensables dans de nombreuses applications comme le domaine médical, le raffinage du pétrole, les écrans d'affichage, les fibres optiques, système de radar et sonar, y compris la haute technologie et l'énergie propre [62].

En générale les Terre rare sont appréciées pour leur propriété chimique, électrique, magnétique et optique. Ces propriétés s'expliquent de par leur composition atomique, et qui est aussi à l'origine de leur similarité. Il existe deux classes de terres rares, les légères et les lourdes, cette subdivision est en fonction du numéro atomique Z, de 57 à 63 ce sont des terres rares légères, et de 64 à 71 c'est les terres rares lourdes [63].

Les sites d'exploration minière sont responsables de la production de zones d'accumulation de déchets, qui ont des conséquences néfastes sur l'environnement. La pollution causée par l'exploitation des terres rares est principalement due à leurs propriétés chimiques particulières, elles ont la particularité d'être souvent présentes ensemble dans les gisements, ce qui nécessite leur séparation pour pouvoir les utiliser individuellement, cependant, le processus d'extraction, de traitement et de séparation des terres rares est très coûteux en termes d'énergie, d'eau et de

produits chimiques utilisés [64]. Dans notre recherche, nous avons choisi le samarium comme métal modèle pour cette catégorie.

VI.2. Biographie sur le Samarium

VI.2.1. Généralités

Le samarium présente des caractéristiques fascinantes et est utilisé dans divers domaines. On le trouve naturellement dans plusieurs minéraux tels que la monazite et la bastnaésite. Bien que sa présence ne soit pas aussi abondante que celle d'autres éléments, il est relativement courant dans la croûte terrestre. Les principales sources de samarium proviennent de pays tels que la Chine, le Brésil, l'Inde, l'Australie et les États-Unis [65].

VI.2.2. Historique

Le samarium a été découvert en 1853 par le chimiste suisse *Jean Charles Galissard de Marignac*, qui l'a identifié grâce à ses lignes d'absorption clairement définies dans le spectre du didyme. En 1879, le chimiste français *Paul Émile Lecoq* a réussi à isoler un élément à partir de la gadolinite, un minéral noir trouvé en Suède, et il l'a nommé samarium en référence à la mine de Samarskite située dans les montagnes de l'Oural en Russie. Cette mine est considérée comme l'un des sites historiques pour l'étude des minéraux des terres rares [66].

VI.2.3. Propriétés

Le Samarium est un élément chimique de symbole « Sm », il fait partie de la famille des lanthanides située en bas du tableau de Mendeleïev, il s'agit d'un métal tendre, malléable, facilement coupable au couteau, de couleur argent, il s'oxyde rapidement à l'air. Ces propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau A.7.

Tableau A.7 : Propriétés physico-chimique du Samarium [66].

Numéro atomique	62
Masse atomique	150,35 g.mol ⁻¹
Masse volumique	6,90 g.cm ⁻³
Température de fusion	1072 °C
Température d'ébullition	1900 °C
Rayon atomique	18 nm
Les isotopes	Plusieurs, deux stables Sm ¹⁴⁴ , Sm ¹⁴⁹
Rayon de Van der Waals	22,9 nm
Electronégativité de Pauling	1,2

VI.2.4. Domaine d'utilisation

L'élément samarium est polyvalent, il est employé dans de nombreuses applications dans divers domaines, notamment dans l'industrie, les recherches scientifiques, la technologie et la médecine. La fabrication des aimants permanents en samarium pour les générateurs et les moteurs électriques est parmi les utilisations les plus courantes. Il sert également à catalyser les réactions chimiques, et la production des alliages métalliques, ainsi dans le laser, les verres optiques les filtres etc... [66]. Le Sm^{153} est également utilisé dans la médecine pour détruire les cellules cancéreuses par son émission de rayonnement, il atténue la douleur et traite également les métastases osseuses associées à certains types de cancer [67].

VI.2.5. Les effets du samarium sur l'homme et l'environnement

Le samarium est estimé comme étant peu dommageable pour la santé publique et l'environnement, il est probable que l'être vivant est exposé à certaines concentrations dans la vie quotidienne, si ces doses ne soient pas élevées, il ne serait pas toxique [68]. Toutefois, comme tous les éléments métalliques, de fortes doses ou une exposition prolongée peuvent avoir des effets indésirables sur la santé, dont, une accumulation du samarium dans les os et les tissus, peut causer des dommages à long terme, aussi la poussière de samarium peut entraîner des troubles respiratoires, dont l'asthme, il peut également provoquer des irritations des yeux et de peau. Les rejets de samarium dans l'environnement sont surtout associés à son utilisation dans l'industrie, mais les règlements environnementaux visent à réduire ces rejets. Des études récentes ont montré que les concentrations en samarium augmentaient dans l'hydrosphère et dans l'eau du robinet [69].

VII. Conclusion

En conclusion, ce chapitre a abordé la problématique de la pollution métallique, en mettant particulièrement l'accent sur la pollution de l'eau par différents métaux (Uranium, thorium, samarium et plomb). Nous avons examiné les sources de cette pollution, notamment les activités industrielles, minières et agricoles, ainsi que les conséquences environnementales et sanitaires qui en découlent.

Face à cette problématique, des mesures efficaces de prévention, de contrôle et d'épuration doivent être prises. Cela implique des réglementations strictes limitant ces émissions, ainsi que des technologies de traitement de l'eau réduisant les concentrations de ces métaux toxiques. Il est nécessaire de sensibiliser le public aux dangers de la contamination par les métaux et à l'importance de protéger la qualité de l'eau.

C

hapitre II : Techniques de séparation

Extraction solide.-liquide

Les activités industrielles produisent des effluents souvent nocifs pour l'environnement. Des institutions internationales travaillent à la protection de l'environnement et à la réduction de la pollution générée par les déchets industriels, qui contiennent des micropolluants tels que des métaux lourds. L'intérêt et/ou la toxicité de ces métaux rendent leur récupération indispensable. La nécessité d'analyser des composés à l'état de traces et d'ultra-traces dans des matrices complexes requiert le développement d'étapes d'extraction et de préconcentration hautement sélectives utilisant des adsorbants naturels ou chimiquement modifiés. Parmi les procédés et techniques de séparation et de purification les plus couramment utilisés sont : l'extraction liquide-solide. D'où l'intérêt de proposer de plus en plus de matériaux performants, innovants et multifonctionnels.

“On n’hérite pas de la terre de nos parents, on ne fait que l’emprunter à nos enfants”.

Antoine de Saint-Exupéry (1900-1944)

I. Introduction au procédé de dépollution

En raison de l'augmentation de la population et du développement industriel, la pollution est devenue une préoccupation croissante, elle peut prendre de nombreuses formes telles que les déchets solides, les produits chimiques toxiques, les eaux usées, les émissions du gaz à effet de serre ...etc. Les scientifiques et les chercheurs sont en première ligne pour travailler sur le développement de procédés de recyclage existants. La dépollution est donc le processus de l'élimination et la réduction de la pollution dans l'environnement, et elle est essentielle pour protéger la santé humaine et l'environnement.

II. Classification des différents mécanismes d'extraction

II.1. Séparation par précipitation

La séparation par précipitation est une méthode couramment utilisée en chimie pour isoler un composé particulier d'une solution. Elle repose sur le fait que certains composés peuvent former des solides précipités lorsqu'ils réagissent avec des réactifs spécifiques. Ce processus comprend généralement quatre étapes essentielles : la formation du précipité, la filtration, le lavage et le séchage. La séparation par précipitation est largement appliquée dans divers domaines, tels que la chimie analytique, la chimie de séparation et la purification des produits chimiques. Les réactifs utilisés pour provoquer la formation des précipités varient en fonction des propriétés chimiques des composés à séparer [70].

II.2. Séparation par électrolyse

La séparation par électrolyse est une technique de séparation qui permet d'isoler les différents constituants d'un mélange en utilisant des réactions électrochimiques. Cette méthode repose sur le principe de l'électrolyse, qui consiste à appliquer un courant électrique à une cellule électrolytique pour déclencher des réactions d'oxydation et de réduction au niveau des électrodes. Ce processus de séparation comprend généralement trois étapes principales : la mise en place d'une cellule électrolytique, les réactions électrochimiques qui se produisent au sein de cette cellule, et la séparation des produits formés lors de ces réactions [71].

II.3. Séparation membranaire

Le procédé membranaire est un procédé de séparation de différentes substances chimiques présentes dans une solution en utilisant une membrane qui permet le passage sélectif de ces substances. Elle est basée sur la taille, la solubilité et la charge électrique des différentes espèces chimiques. Les membranes sont de structures poreuses qui permettant le passage sélectif des molécules, tout en empêchant le passage des autres molécules. En raison de son efficacité, sa

simplicité, et son faible cout, ce procédé est utilisé dans divers domaines tels que la production et le traitement d'eau potable, l'industrie alimentaire, la fabrication du gaz, la production de l'énergie, etc. Il existe différents types de membranes utilisées dans la séparation par membrane, tels que les membranes d'ultrafiltration, de nanofiltration, d'osmose inverse, ... etc. Chaque type de membrane est utilisé en fonction des propriétés de la solution à séparer et des espèces chimiques à éliminer ou à concentrer [72].

II.4. Séparation par extraction liquide-liquide (ELL)

L'ELL implique la séparation de deux liquides immiscibles, généralement l'eau et un solvant organique, pour extraire une substance cible d'un mélange. Cette technique de séparation permet de transférer un soluté X d'une phase liquide a une autre phase liquide immiscible a la première, un équilibre de partage va s'établir lorsque les deux phases sont en contact [73] :

$$X_{aq} \leftrightarrow X_{org} \quad A.1$$

D'après la loi d'action de masse, une constante d'équilibre qui va s'établir dont :

$$D = \frac{[X]_{org}}{[X]_{aq}} \quad A.2$$

D est un coefficient de partage de la substance X entre le solvant organique et la phase aqueuse.

II.5. Séparation par extraction liquide-solide (ELS)

Les méthodes d'extraction font appel au transfert sélectif d'un soluté d'un milieu initial à un autre dans lequel il est soluble, afin de l'isoler. Lorsque le transfert a lieu entre deux phases liquides non miscibles, on parle d'extraction liquide-liquide (ELL), tandis que le transfert d'un milieu liquide à un milieu solide suivi d'une élution ou vice versa et appelé extraction liquide-solide (ELS). L'extraction liquide-solide est une méthode efficace pour la récupération et la séparation sélective d'ions métalliques des solutions aqueuses. Cette méthode présente plusieurs avantages, combinant la simplicité des procédés et des équipements, ainsi qu'une meilleure distribution du métal entre la phase liquide et solide. Son but est de transférer une ou plusieurs espèces d'une phase liquide (en général aqueuse) vers une phase solide [73].

III. Principe de base de l'extraction liquide-solide

Les procédés d'extraction ou de lixiviation solide/liquide ont une très longue tradition et sont largement utilisés dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et chimiques. Le principe de l'extraction liquide-solide est similaire à celui de l'extraction liquide-liquide sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont adsorbées ou greffées sur une phase solide (comme les zéolithes) ou une phase solide organique (comme les résines).

Cette méthode présente de nombreux avantages, tels que l'absence d'utilisation de solvants organiques (ce qui est économique et écologique), la régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat, la séparation des phases par simple filtration (ce qui rend l'opération rapide), et une plus grande sélectivité grâce au large choix de phases solides extractants (telles que les résines fonctionnalisées) [73-75].

III.1. Phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption fait référence à l'accumulation d'espèces chimiques (appelée adsorbat) à la surface de matériaux solides (appelé adsorbant), sans qu'il y ait une organisation moléculaire tridimensionnelle [72]. Ce procédé est largement utilisé pour éliminer les polluants de l'environnement tels que les métaux lourds, les polluants atmosphériques et les produits chimiques organiques. Le choix de l'adsorbant dépend des propriétés du polluant à éliminer (taille, réactivité, charge électrique et solubilité). Les adsorbants couramment utilisés dans les applications d'adsorption comprennent le charbon actif, les zéolithes, les résines échangeuses d'ions, les polymères et les membranes [76].

III.2. Types d'adsorption

Le phénomène d'adsorption peut être associé à des interactions chimiques spécifiques impliquant des liaisons covalentes, ou à des interactions physiques non-spécifiques interprétées en termes d'interactions électrostatiques. On utilise les termes "*chimisorption*" et "*physisorption*" pour les décrire respectivement, la première étant une liaison forte et la seconde étant plus faible [77].

III.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique est un type qui implique des interactions non-spécifiques entre la surface d'un solide et les molécules d'un gaz ou d'un liquide. Les forces responsables de l'adsorption physique sont faibles et non directionnelles, ce sont principalement des interactions de van der Waals. Cette forme d'adsorption est rapide réversible influencée par la pression et les basses températures. Il arrive que les molécules s'adsorbent en formant plusieurs couches, que l'on appelle des multicouches. Dans ce cas, les chaleurs d'adsorption sont généralement inférieures à 20 Kcal/mole [77, 78].

III.2.2. Adsorption chimique

La chimisorption se produit lorsque les molécules s'attachent à la surface du solide par des liaisons chimiques fortes plutôt que par des interactions électrostatiques faibles, elle peut être assimilée à la formation d'un complexe de sphère interne entre les molécules d'un gaz ou d'un

liquide et la surface d'un solide. Cette formation implique des liaisons ioniques, covalentes ou une combinaison des deux, qui sont plus stables que la liaison électrostatique de sphère externe. Ce processus est souvent irréversible et peut être utilisé pour fixer des catalyseurs à la surface d'un support solide. La chaleur d'adsorption pour la chimisorption est relativement élevée et se situe généralement dans la plage de 20 à 200 Kcal/mol. Cela signifie que l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons chimiques formées lors de la chimisorption est assez élevée [77, 78].

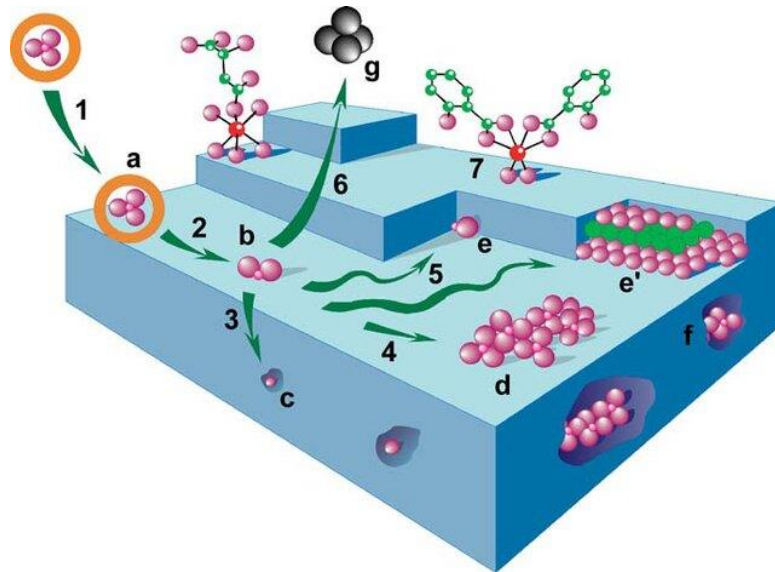


Figure A.5 : Différents mécanismes d'adsorption d'un cation à la surface d'un adsorbant. Adsorption (1) sous forme de complexe de sphère externe (a) ; perte de la sphère d'hydratation (2) et formation d'un complexe de sphère interne (b) ; diffusion dans le réseau cristallin (3) et substitution isomorphique (c) ; diffusion latérale rapide (4,5) et formation d'un polymère de surface (d) ; adsorption sur un front de croissance du minéral (e et e') ; formation de polymère de surface et incorporation dans la matrice hôte après croissance cristalline (f). L'ion adsorbé peut éventuellement repasser en solution, suite par exemple à des réactions redox de surface ou d'un équilibre dynamique (g). (7)

III.3. Mécanisme et équilibre d'adsorption

L'adsorption se déroule en quatre étapes principales. La figure A.6 illustre un matériau adsorbant, avec différents domaines où les molécules organiques ou inorganiques peuvent interagir avec la surface solide [79].

Avant que l'adsorption se produise, le soluté doit passer par plusieurs étapes :

1^{ère} étape : La diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers la zone proche de la surface de l'adsorbant.

2^{ème} étape : La diffusion extragranulaire de la matière, qui implique le transfert du soluté à travers le film liquide jusqu'à la surface des grains.

3^{ème} étape : Le transfert intragranulaire de la matière, qui implique le transfert de la matière à travers la structure poreuse de la surface extérieure des grains jusqu'aux sites actifs.

4^{ème} étape : La réaction d'adsorption se produit lorsque le soluté entre en contact avec les sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

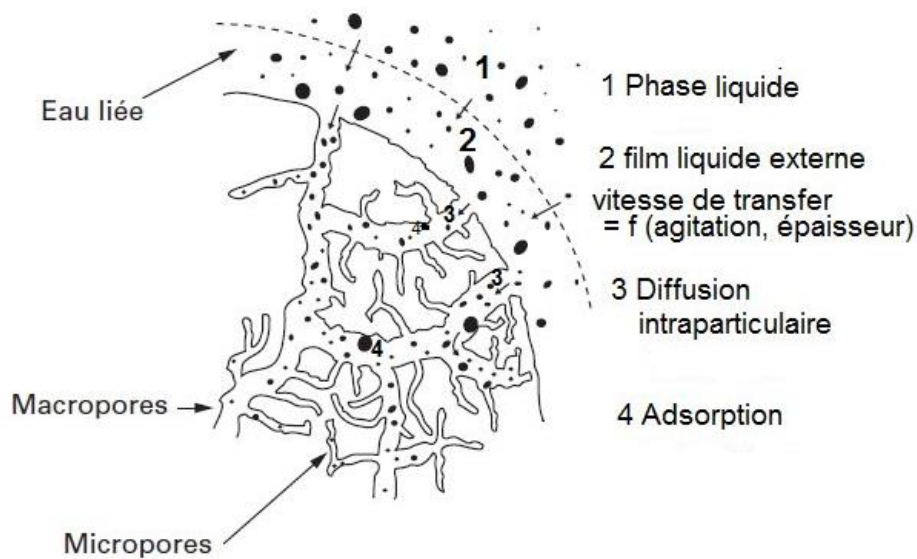


Figure A.6 : Domaines d'existence d'un soluté lors d'un phénomène d'adsorption sur un matériau microporeux.

III.4. Approche cinétique

La modélisation d'adsorption consiste à utiliser des équations mathématiques et des modèles pour décrire et prédire le comportement des molécules adsorbées à la surface d'un solide. Les modèles d'adsorption peuvent être utilisés pour déterminer les paramètres thermodynamiques et cinétiques de l'adsorption, ainsi que pour prédire la capacité d'adsorption d'un solide pour une molécule donnée. Une grande partie des études portant sur l'adsorption des contaminants sur des matériaux naturels qui se base sur l'utilisation d'isothermes d'adsorption.

Ces isothermes sont des représentations graphiques des résultats expérimentaux obtenus à une température donnée, qui permettent de relier les concentrations à l'équilibre (C_e) du polluant à la quantité adsorbée (q_e) sur la matrice solide. Ainsi, pour un métal particulier, la quantité adsorbée sur la phase solide peut être calculée en utilisant l'équation (A.3), qui est une relation mathématique fréquemment utilisée dans la littérature pour évaluer le comportement des polluants sur les matériaux [80].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad A.3$$

D'où q_e : la quantité d'ions métalliques adsorbée sur la phase solide (mg/g) ; C_0 la concentration initiale d'ions métalliques en solution (mg/L) ; C_e : la concentration d'ions métalliques à l'équilibre (mg/L) ; V est le volume solution utilisé (L) ; m est la masse de solide sec (g).

Les modèles les plus fréquemment utilisés pour modéliser les cinétiques sont :

- ✓ Le modèle pseudo-premier ordre.
- ✓ Le modèle pseudo-second ordre.
- ✓ Le modèle de diffusion Intraparticulaire.

III.4.1. Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre

Le modèle de cinétique de pseudo-premier ordre (*équation de Lagergren*) suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité d'adsorbat disponible et la quantité déjà adsorbée à un instant donné. Il peut être exprimé mathématiquement sous la forme de l'équation suivante [81] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad A.4$$

Où q_e est la quantité maximale d'adsorption à l'équilibre, q_t est la quantité d'adsorption à un temps donné t , k_1 est la constante de taux de pseudo-premier ordre et t est le temps. La constante k_1 est calculée en ajustant les données expérimentales à l'équation ci-dessus à l'aide d'une analyse de régression linéaire.

III.4.2. Modèle de la cinétique de pseudo second ordre

Contrairement au modèle de cinétique de pseudo-premier ordre, ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption dépend de la quantité d'adsorbat déjà adsorbée à un instant donné. Le modèle de cinétique de pseudo-second ordre peut être exprimé mathématiquement sous la forme de l'équation suivante [81] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad A.5$$

Où q_e est la quantité maximale d'adsorption à l'équilibre, q_t est la quantité d'adsorption à un temps donné t , k_2 est la constante de taux de pseudo-second ordre et t est le temps.

La constante k_2 est calculée en ajustant les données expérimentales à l'équation ci-dessus à l'aide d'une analyse de régression linéaire.

III.4.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le modèle de la diffusion intra-particulaire ou aussi appelé le modèle de *Weber et Morris* suppose que la vitesse d'adsorption soit limitée par la diffusion des molécules de polluant à l'intérieur de la particule adsorbante [81], son expression mathématique est la suivante :

$$q_t = k_3 t^{0.5} + q_{t(0)} \quad A.6$$

Où q_t est la quantité d'adsorption à un temps donné t , $q_{t(0)}$ est la quantité initiale d'adsorption, k_3 est la constante de taux de diffusion intra-particulaire et t est le temps.

III.5. Concept d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des relations mathématiques qui décrivent la quantité d'adsorbant qui se lie à une surface d'adsorption en fonction de la concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre, elles sont souvent utilisées pour évaluer l'efficacité des matériaux adsorbants pour éliminer les polluants de l'eau, des sols ou de l'air. Les isothermes d'adsorption peuvent être mesurées expérimentalement à partir de données d'adsorption à l'équilibre. Les isothermes d'adsorption sont divisées en cinq types selon Brunauer [82].

❖ **Isothermes de type I**

Ces isothermes sont caractérisées par une augmentation linéaire de la quantité adsorbée par masse d'adsorbant avec la concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre. Les isothermes de type I sont souvent observées pour les matériaux adsorbants présentant une distribution uniforme de sites d'adsorption.

❖ **Isothermes de type II**

Ces isothermes sont caractérisées par une augmentation de la capacité d'adsorption qui ralentit à mesure que la concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre augmente. Les isothermes de type II sont souvent observées pour les matériaux adsorbants présentant une distribution hétérogène de sites d'adsorption.

❖ **Isothermes de type III**

Ces isothermes sont caractérisées par une augmentation de la quantité adsorbée qui ralentit à faibles concentrations de polluant dans la phase liquide à l'équilibre, puis augmente rapidement à des concentrations plus élevées. Les isothermes de type III sont souvent observées pour les matériaux adsorbants présentant une distribution étroite de sites d'adsorption.

❖ **Isothermes de type IV et V**

Ces isothermes sont caractérisées par une augmentation de la quantité d'adsorbant adsorbée qui ralentit à faibles concentrations de polluant dans la phase liquide à l'équilibre, puis augmente de manière plus prononcée à des concentrations plus élevées avant de se stabiliser. Les isothermes de type IV sont souvent observées pour les matériaux adsorbants présentant une distribution étroite de sites d'adsorption et une forte interaction polluant-adsorbant.

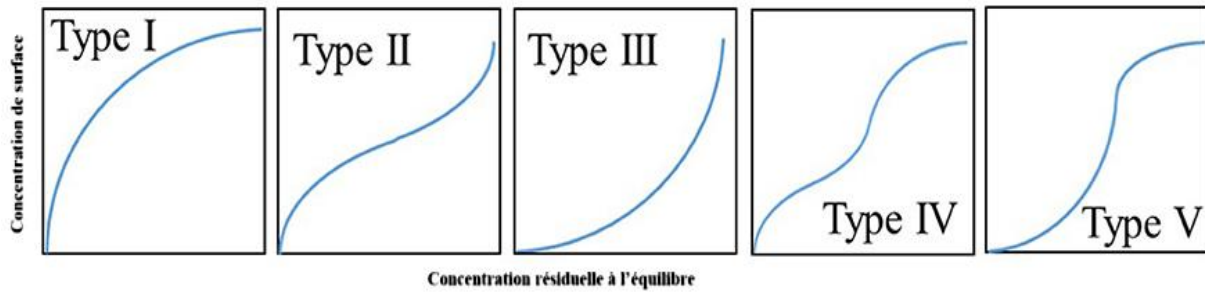


Figure A.7 : Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer.

Autre classification a été faite par Giles et coll, dont ils ont classé les isothermes en quatre types principaux, S, L, H, et C [83] :

- ❖ **Classe Sigmoide (S)** : Cette classe est caractérisée par une augmentation linéaire de la quantité d'adsorbant adsorbée à faible concentration de polluant dans la phase liquide. Elle est observée lorsque les molécules du polluant se fixent sur le solide par l'intermédiaire d'un seul groupement, et que l'adsorption de solvant est importante.
- ❖ **Classe Langmuir (L)** : Les isothermes de classe L se caractérisent par une augmentation lente de la quantité d'adsorbant adsorbée à faible concentration de polluant dans la phase liquide. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles et que les molécules ne sont pas alignées verticalement, mais plutôt à plat.
- ❖ **Classe Haute affinité (H)** : La partie initiale de l'isotherme présente une pente presque verticale, indiquant une adsorption importante à faible concentration de polluant dans la phase liquide. Les isothermes de type H sont obtenues lorsque le processus d'adsorption implique une chimisorption du polluant et que les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- ❖ **Classe partition (C)** : Les isothermes de cette classe se distinguent par une partition constante entre la solution et l'adsorbant jusqu'à atteindre un plateau. La linéarité de la courbe indique que le nombre de sites d'adsorption libres reste constant pendant l'adsorption, ce qui suggère que ces sites sont créés pendant le processus d'adsorption. Les isothermes de cette classe sont observées lorsque les molécules du polluant sont capables de modifier la texture de l'adsorbant en ouvrant des pores qui n'ont pas été accessibles auparavant par le solvant.

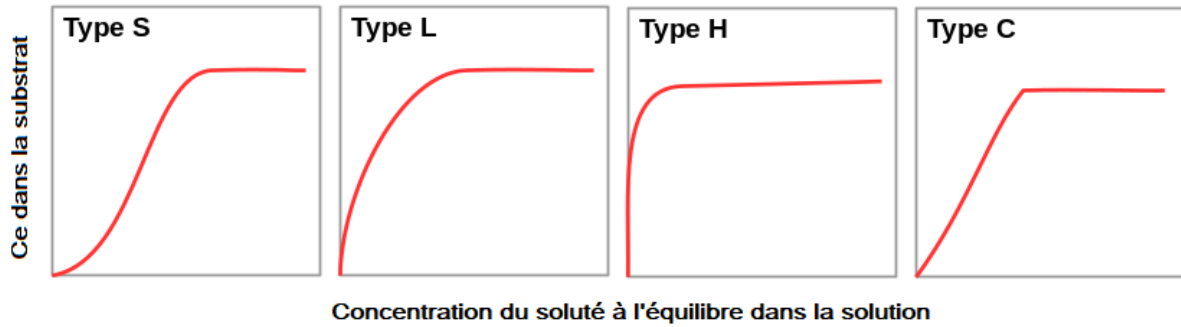


Figure A.8 : Classification des isothermes selon Giles et Coll.

III.5.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir proposée en 1918 est un modèle théorique qui décrit l'adsorption de molécules sur une surface plane homogène, il est caractérisé par une augmentation linéaire de la quantité d'adsorbant à faible concentration de polluant dans la phase liquide, ce model s'applique pour une adsorption monomoléculaire et suppose que la surface de l'adsorbant est uniforme et que les molécules d'adsorbant ne subissent pas des interactions mutuelles significatives. Son expression mathématique est la suivante [84] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad A.7$$

Où q_e est la capacité d'adsorption, q_m est la capacité maximale d'adsorption, K_L est la constante d'adsorption (qui est reliée à l'énergie libre d'adsorption), C_e est la concentration d'équilibre du polluant dans la phase liquide.

Il est possible d'obtenir les différentes constantes caractéristiques de l'isotherme de Langmuir en effectuant une régression linéaire. On peut également déterminer une concentration limite, C_{0lim} , qui correspond à la concentration initiale en métal à partir de laquelle l'isotherme d'adsorption atteint un plateau d'équilibre.

Certains auteurs définissent le rapport R_L (équation A.8) comme une grandeur sans unité qui permet de qualifier le type d'isotherme.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad A.8$$

Tableau A.8 : Type d'isotherme en fonction du R_L .

Qualification du type d'isotherme	R_L
Défavorable	$R_L > 1$
Linéaire	$R_L = 1$
Favorable	$0 < R_L < 1$
Irréversible	$R_L = 1$

III.5.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est une relation empirique utilisée pour décrire l'adsorption de soluté sur des surfaces solides, il a été proposé en 1906 par *Herbert Freundlich*. Il suppose que l'adsorption se produise sur des sites actifs de différentes énergies sur la surface du matériau adsorbant, il est couramment utilisé pour caractériser l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il convient de noter que ce modèle conduit à la formation des couches multiples [84]. Son expression linéaire est la suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad A.9$$

Où : q_e et C_e représentent respectivement la capacité d'adsorption en mg/g et la concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre en mg/L. Les constantes K_F et n dans le modèle de Freundlich indiquent la constante d'adsorption et l'intensité de l'adsorption.

La constante adimensionnelle n est un indicateur de l'intensité de l'adsorption. Généralement, des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) indiquent une adsorption efficace, tandis que des valeurs plus élevées ($n > 0,5$) indiquent une adsorption modérée ou faible. La constante n est souvent remplacé par son inverse $1/n$, qui est appelé le facteur d'hétérogénéité. Si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire et est de type C. Il convient de noter que ces observations sont couramment admises mais peuvent varier en fonction des conditions expérimentales et des matériaux utilisés. L'adsorption en mono et multicouches peuvent être schématiser dans la figure suivante [85] :

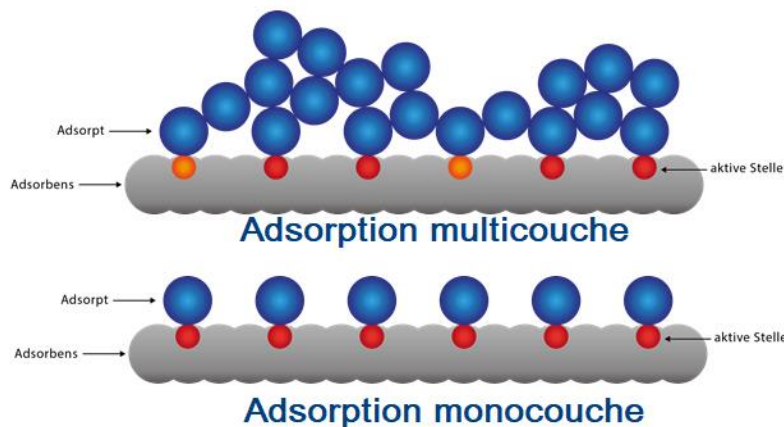


Figure A.9 : Modèles d'adsorption en mono et multicouches.

III.5.3. Modèle d'adsorption de Temkin

Le modèle de Temkin est une approximation empirique qui présente certaines hypothèses simplificatrices, il a été développé par le physicien *Mikhail Temkin* en 1940. L'isotherme Temkin suppose que l'énergie d'adsorption décroît linéairement avec la couverture de surface,

ainsi, qu'il prend en compte les interactions entre les molécules adsorbées et les sites actifs de la surface du matériau. Son expression est la suivante [86] :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(A_T C_e) \quad A.10$$

Où : b_T et A_T sont les constantes de Temkin, R : constante des gaz parfait (8,314 J.mol.K), C_e : la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/L), T : la température absolue (K).

III.5.4. Modèle d'adsorption d'Elovitch

Le modèle d'Elovitch a été développé par le chimiste *Solomon Elovitch* en 1962, il prend en compte l'occupation progressive des sites d'adsorption avec une augmentation de la quantité adsorbée. La relation mathématique peut être exprimée de la manière suivante [87] :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(\frac{q_e}{q_m}\right) \quad A.11$$

Où : q_m : la capacité maximale d'Elovich (mg.g⁻¹), K_E est la constante d'équilibre d'Elovich (L.mg⁻¹).

III.5.5. Modèle d'adsorption de Dubinin-Radushkevich (D-R)

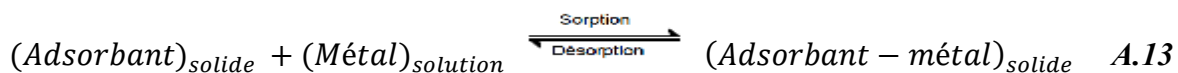
Ce modèle a été développé par les scientifiques russes *Georgii Dubinin* et *Lev Radushkevich* dans les années 1940, il est basé sur l'idée que l'adsorption se produit en raison des forces de Van der Waals entre le soluté et la surface du matériau adsorbant. Il prend en compte que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est liée au degré de remplissage des pores [88]. Sa forme linéaire est la suivante :

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - \beta \varepsilon^2 \quad A.12$$

q_e , q_{mDR} sont respectivement la capacité d'adsorption à l'équilibre et la capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹) ; β est le coefficient d'activité relative à l'énergie d'adsorption ; ε est le potentiel de Polanyi ($\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$).

III.6. Approche thermodynamique

En chimie l'approche thermodynamique fournit un cadre théorique pour étudier les réactions chimiques et leurs propriétés en utilisant les lois et les principes de la thermodynamique. Elle permet de comprendre et d'analyser les équilibres, les énergies, l'entropie et les enthalpies des systèmes chimiques. La sorption d'un élément chimique à la surface d'un extractant implique un équilibre dynamique entre l'adsorption et la désorption [89]. Cette interaction peut être exprimée comme suit :



La constante d'équilibre K_d est exprimé par suit :

$$K_d = \frac{[Adsorbant-métal]_{solide}}{[Adsorbant]_{solide}[métal]_{solide}} \quad A.14$$

La relation de Van't Hoff est souvent utilisée pour étudier les réactions chimiques à différentes températures, déterminer les enthalpies de réaction à partir des variations de constante d'équilibre et prédire l'effet de la température sur la position de l'équilibre chimique, elle est exprimée comme suit :

$$\frac{d \ln K_d}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad A.15$$

Où : K_d est la constante d'équilibre de la transformation, ΔH° est la variation de l'enthalpie standard, R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol.K}^{-1}$), T est la température en kelvin.

D'autres relation sont utilisées pour la détermination des enthalpies [90] :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T\Delta S^0 \quad A.16$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad A.17$$

Ou, ΔG^0 et ΔS^0 sont respectivement la variation de l'enthalpie libre standard et l'entropie standard.

A partir de l'équation (A.16) et (A.17) on déduit :

$$\ln K_d = \left(-\frac{\Delta H^0}{R} \right) \frac{1}{T} + \frac{1}{R} \Delta S^0 \quad A.18$$

Lorsque l'on trace la courbe $\ln(K_d)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) on obtient une droite dont la pente est $\Delta H^0/R$, et l'ordonnée à l'origine est $\Delta S^0/R$.

III.7. Les facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption est un processus complexe qui peut être influencé par de nombreux facteurs, notamment :

- ❖ **La nature de l'adsorbant** : La structure chimique et les propriétés physiques, tels que les propriétés de surface, la rugosité, la taille des pores pour l'adsorbant, ainsi que, la taille, la charge, la solubilité et la concentration de l'adsorbat, peuvent influencer le phénomène d'adsorption.
- ❖ **Le pH** : Le pH est un facteur important qui doit être pris en compte lors de la conception d'un système d'adsorption, il affecte la solubilité des espèces adsorbées, ce qui peut influencer leur concentration et leur disponibilité pour l'adsorption. Ainsi, le pH peut affecter l'équilibre de l'adsorption en modifiant la charge de surface de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que la solubilité des espèces adsorbée.

- ❖ **La température** : La température peut affecter la cinétique et l'équilibre de l'adsorption en modifiant la mobilité des espèces adsorbées et en modifiant la répartition de l'énergie thermique entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- ❖ **Le temps de contact** : Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat peut affecter l'équilibre de l'adsorption en permettant à l'adsorbat de diffuser à la surface de l'adsorbant et en permettant à l'adsorption de se stabiliser.
- ❖ **La présence d'autres espèces** : La présence d'autres espèces dans la solution peut affecter l'adsorption en compétition pour les sites d'adsorption ou en modifiant l'environnement chimique ou physique de l'adsorbant ou de l'adsorbat.

III.8. Applications industrielles de l'adsorption

La technique d'adsorption est une méthode largement utilisée dans tous les contextes industriels pour la purification, dépollution, l'extraction et le traitement des effluents, comme suit :

- ✓ Traitement des eaux ;
- ✓ Raffinage des produits pétroliers ;
- ✓ Traitement des gaz ;
- ✓ Déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- ✓ Dessiccation de produits organiques industriels ;
- ✓ Séchage des produits.

IV. Conclusion

Ce chapitre représente une étape essentielle vers la résolution de la problématique, abordé précédemment. En mettant l'accent sur les techniques de séparations surtout l'extraction liquide-solide ainsi que sur le phénomène d'adsorption. Nous avons identifié des outils prometteurs pour relever les défis de la purification, de l'isolement et du traitement des substances. Ces technologies offrent des perspectives encourageantes en termes d'efficacité, de sélectivité et d'applicabilité dans différents domaines. Leur développement continu et leur application judicieuse contribuent à des processus plus efficaces, durables et respectueux de l'environnement. Par exemple, l'utilisation d'adsorbants permet de capturer et de récupérer les substances toxiques présentes dans les eaux usées, contribuant ainsi à la protection des ressources en eau et à la réduction de la pollution environnementale.

C

hapitre III : Analyse Spectrophotométrique des Métaux

La détermination de la concentration de métaux dans l'eau et les effluents n'est pas simple, car les méthodes sont souvent complexes et coûteuses, ou nécessitent un temps considérable. L'analyse des métaux à l'état de traces vise à identifier et à quantifier ces derniers présents en très petites quantités dans les échantillons. Un équipement analytique très sensible est nécessaire pour mesurer de très petites quantités d'impuretés potentiellement toxiques. Les méthodes complexométriques par absorption UV visible pour la détermination des métaux telles que le plomb (Pb), l'uranium (U), le thorium (Th) et le samarium (Sm), etc dans l'eau sont utilisées.

“Le succès n'est pas la clé du bonheur. Le bonheur est la clé du succès. Si vous aimez ce que vous faites, vous réussirez”.
Albert Schweitzer (1875 - 1965)

I. Introduction

L'analyse spectrophotométrique est largement utilisée dans plusieurs domaines tels que la chimie, la biochimie, l'environnement, la pharmacologie et l'industrie alimentaire en raison de sa rapidité, de sa sensibilité et de sa précision. Elle permet de mesurer l'absorbance ou la transmission de la lumière à une longueur d'onde spécifique pour déterminer la concentration de divers composés présents dans une solution. Ces composés peuvent être des ions métalliques, des colorants, des produits chimiques organiques ou des biomolécules. En utilisant cette méthode, qui est définie comme l'une des méthodes les plus courantes et les plus utiles pour l'analyse quantitative de nombreux paramètres de l'eau dans diverses applications industrielles et environnementales. A partir de cette technique il est possible d'obtenir des données quantitatives fiables sur les substances d'intérêt [91].

II. Principe

Le principe de base de l'analyse spectrophotométrique repose sur la mesure de l'absorbance ou de la transmission de la lumière par un échantillon à une longueur d'onde spécifique. Lorsque la lumière traverse un échantillon, certaines substances présentes dans celui-ci peuvent sélectivement absorber la lumière à des longueurs d'onde spécifiques.

La présence de bandes d'absorption entre 200 et 400 nm est un signe clair de la présence de groupes fonctionnels insaturés ou d'hétéroatomes tels que les halogènes et les sulfures. Ces informations sont nécessaires pour identifier des entités chimiques à l'aide d'autres analyses spectroscopiques, notamment la spectrométrie IR, la spectroscopie de masse et la résonance magnétique nucléaire (analyse structurale). Par ailleurs, les composés inorganiques ou organiques qui n'absorbent pas dans le domaine UV-visible sont susceptibles de réagir avec des chromophores dont les concentrations peuvent être facilement évaluées à l'aide de l'UV-visible. Ce phénomène d'absorption est le résultat des interactions entre les molécules du composé cible et la lumière incidente. Pour mesurer cette absorbance, on compare l'intensité de la lumière incidente avec celle de la lumière transmise à travers l'échantillon. La mesure de l'absorbance s'effectue selon la loi de Beer-Lambert, qui établit une relation linéaire entre l'absorbance, la concentration de la substance et la longueur de parcours de la lumière à travers l'échantillon [92]. Dans les composés de la chimie organique, formés par la combinaison d'atomes (comme H, C, N, O), les transitions ont pour origine les électrons impliqués dans les liaisons σ et π , ou les doublets non liants n , d'où la notion de spectres électroniques. Les transitions d'électrons dans les orbitales moléculaires (OM) situées aux limites entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux inoccupés des états excités résultent de l'absorption

d'un photon. En effet, lorsqu'un électron est promu à une orbitale de plus haute énergie sous l'effet d'un photon incident, son spin est conservé, du moins dans un premier temps ; c'est l'état singulet. Plus tard, le spin peut être inversé pour donner l'état triplet, légèrement plus stable (règle de Hund). Toute transition est ainsi caractérisée à la fois par sa longueur d'onde et par son coefficient d'absorption molaire à cette même longueur d'onde. Les différentes transitions possibles sont :

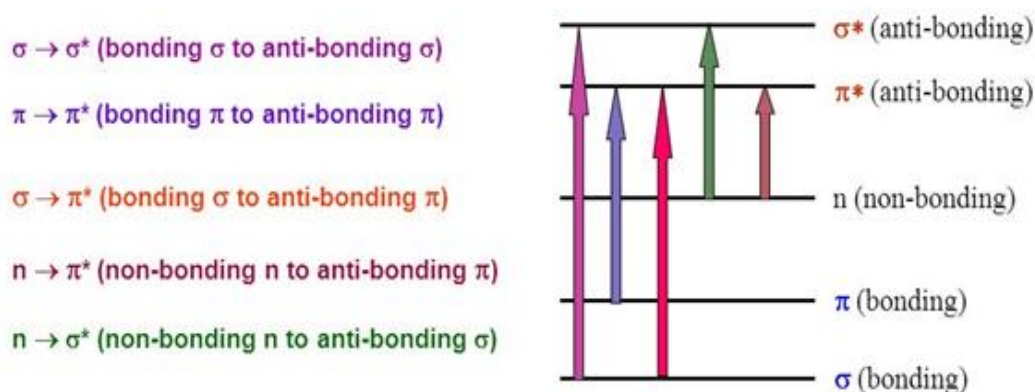


Figure A.10 : Types des transitions électroniques.

III. Les dérivés pyridylazo comme agents chromogéniques dans l'analyse spectrophotométriques UV-visible

Les dérivés pyridylazo ont trouvé une large application en tant qu'agents chromogéniques dans l'analyse spectrophotométrique UV-visible. Ces composés présentent des propriétés uniques qui les rendent particulièrement adaptés à la détermination de nombreux analytes dans divers échantillons.

III.1. Utilisation du 4-(2-pyridylazo) résorcinol comme agent chromogénique

Le 4-(2-pyridylazo) résorcinol (PAR) est un composé organique largement utilisé dans le domaine de l'analyse chimique et de la spectrophotométrie. Il est connu pour sa capacité à former des complexes colorés avec divers ions métalliques, ce qui en fait un réactif précieux dans la détermination et la quantification de ces ions. La complexation des métaux par le PAR a été étudiée par plusieurs chercheurs, mais peu d'entre eux ont démontré le mécanisme intrinsèque de la complexation. Plusieurs caractéristiques du PAR le rendent très utile en tant qu'agent chromogène, comme la présence de plusieurs fonctions chélatrices, la complexation contrôlable par le pH, la grande stabilité des complexes formés et la complexation applicable à une large gamme de métaux de transition.

Le 4-(2-Pyridylazo) résorcinol (PAR) possède des groupes réactifs (un groupe azoté hétérocyclique, un groupe azoïque et un groupe o-hydroxyle, comme le montre la figure A.11 disponibles pour une éventuelle coordination avec des ions métalliques. Le PAR est un acide dibasique et forme simultanément des complexes protonés et des complexes de type normal avec la plupart des ions métalliques.

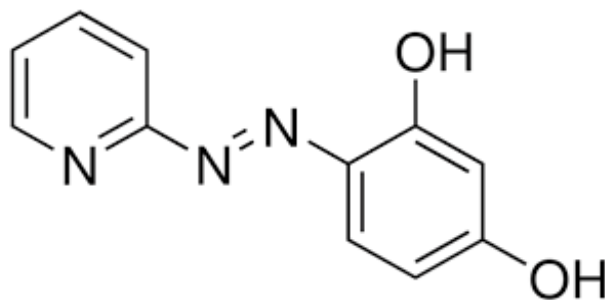


Figure A.11 : Structure du PAR.

Par ailleurs, la complexation de tous les métaux avec le PAR dépend du pH du milieu, car le PAR est un agent complexant amphotère. Dans un environnement acide, ce sont les protons qui sont attirés par la pyridine (base de Lewis). Par contre, en milieu basique, les groupements hydroxydes se dissocient plus facilement.

Plusieurs recherches ont montré que la complexation de certains métaux et grâce à la caractérisation spectroscopique et thermique, les résultats ont montré que la coordination avec le PAR a lieu sur le doublet libre de l'azote de la pyridine et sur l'oxygène de l'hydroxyde, comme le montre la figure A.12 ci-dessous :

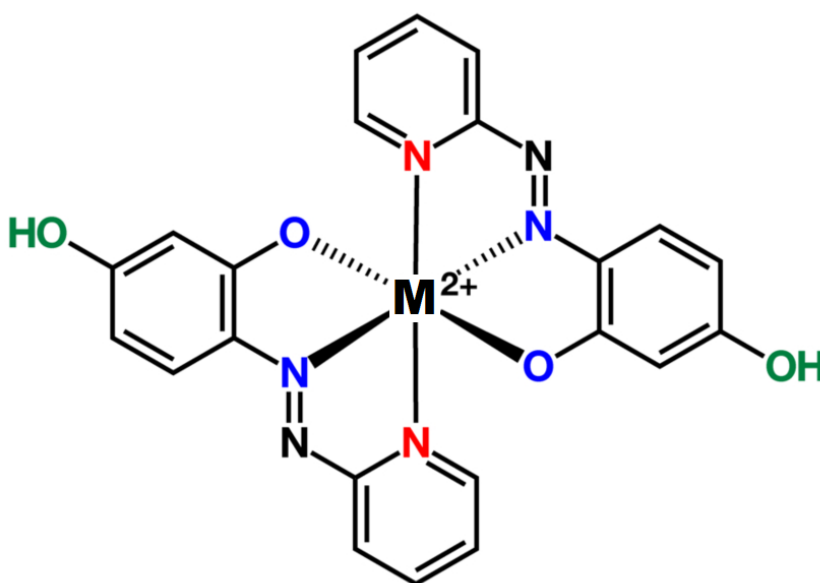


Figure A.12 : Complexe PAR-Métal.

III.1.1. Les propriétés de PAR

Le 4-(2-pyridylazo) résorcinol (PAR) présente plusieurs propriétés qui en font un réactif précieux dans l'analyse chimique [93], en particulier dans la détermination des ions métalliques.

- **Chélation** : Le PAR possède des groupes fonctionnels azo (N=N-) qui lui permettent de former des complexes avec les ions métalliques. Ces complexes sont généralement colorés et stables, ce qui facilite leur détection et leur quantification.
- **Sensibilité sélective** : Le PAR est sélectif vis-à-vis de certains ions métalliques. Cette sélectivité permet de détecter et de quantifier spécifiquement ces ions dans un échantillon.
- **Spectroscopie** : Le complexe formé par le PAR avec un ion métallique présente une absorption de la lumière à une longueur d'onde spécifique. Cette absorption est mesurable à l'aide d'un spectrophotomètre, ce qui permet d'estimer la concentration de l'ion métallique dans l'échantillon.
- **Sensibilité et limite de détection** : Le PAR est capable de détecter des concentrations relativement faibles d'ions métalliques, ce qui en fait un réactif sensible.
- **Stabilité** : Les complexes formés par le PAR sont généralement stables, ce qui permet des mesures précises et reproductibles.
- **Conditions réactionnelles** : Le PAR peut réagir dans différents milieux, tels que des solutions aqueuses, des solvants organiques ou des mélanges de solvants, en fonction des besoins de l'analyse spécifique.

III.1.2. Réaction de complexation avec le plomb

Dans une solution contenant du PAR et des ions plomb (Pb^{2+}), les groupes fonctionnels azo (N=N-) du PAR se coordonnent avec les ions Pb^{2+} , formant ainsi un complexe de chélation. La coordination se fait généralement par les atomes d'azote du groupe pyridylazo du PAR. Le complexe formé présente généralement une couleur rouge-orangée intense, ce qui permet de le détecter visuellement. L'absorption de la lumière par le complexe formé peut être mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. La quantité d'absorption de la lumière à une longueur d'onde spécifique est proportionnelle à la concentration d'ions plomb présents dans l'échantillon [94].

IV. Complexation des métaux par l'Arsenazo(III)

Les composés azotés dérivés de l'acide chromo tropique sont largement utilisés comme réactifs dans la détermination photométrique de divers éléments. Parmi ces réactifs, les composés contenant le groupe arsénieux- AsO_3H_2 sont particulièrement utiles et applicables dans de nombreux cas. Un exemple de ces réactifs est l'Arsenazo(III), qui a été synthétisé pour la

première fois en 1941 [95]. L'Arsenazo(III), un complexe bis-diazo dérivé de l'acide chromotropique et de l'acide 3-aminophénylarsinique. Ce dernier est également connu sous le nom systématique d'acide 1,8-dihydroxynaphtalène-3,6-disulfonique acide-2,7-bis[(azo-2)-phénylarsinique]. L'Arsenazo(III) s'avère particulièrement approprié pour la détermination de l'uranium, du thorium, du zirconium et de quelques autres éléments par spectroscopie UV-Visible [96].

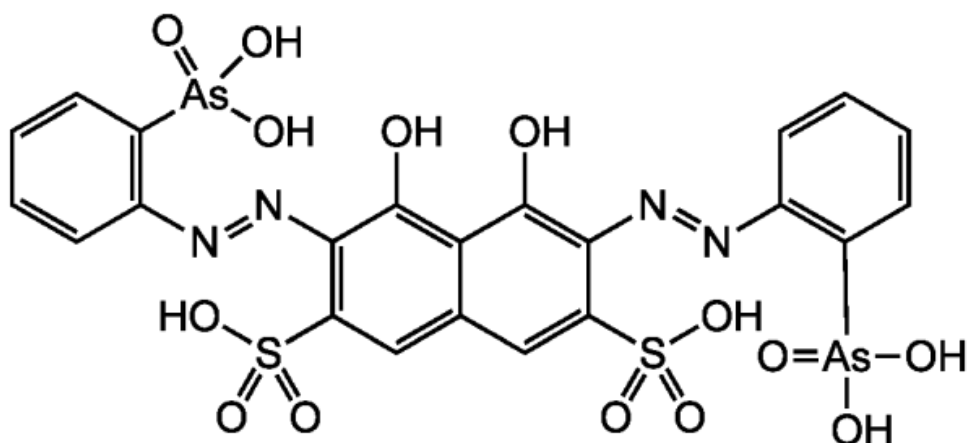


Figure A.13 : Structure de l'Arsenazo(III).

IV.1. Propriétés de l'Arsénazo(III)

L'Arsenazo(III) est généralement disponible sous forme de sel cristallin disodique. Il présente une couleur rouge foncé, soluble dans l'eau et les acides faibles, mais insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif conserve sa stabilité tant à l'état sec que lorsqu'il est dissous, même après un stockage prolongé. Cependant, il peut être attaqué par des agents d'oxydation tels que H₂O₂, Cl₂, Br₂, ainsi que par des agents de réduction forts. Par conséquent, les solutions utilisées pour doser des éléments doivent être exemptes d'agents d'oxydation et de réduction [96].

IV.2. Réaction de complexation avec U, Th, Sm

L'Arsenazo(III) réagit avec certains éléments, y compris l'uranium (U), le thorium (Th) et le samarium (Sm), formant des complexes de coordination. Ces complexes peuvent être utilisés pour la détermination et l'analyse de ces éléments.

Lorsque l'Arsenazo(III) réagit avec l'uranium, il forme un complexe de couleur rouge vif, ce qui permet une détermination spectrophotométrique de l'uranium dans des échantillons. La formation de ce complexe est basée sur l'interaction entre l'uranium et les groupes fonctionnels du réactif Arsenazo(III). De même, l'Arsenazo(III) peut réagir avec le thorium pour former un complexe qui peut être utilisé pour la détermination spectrophotométrique du thorium. Quant

au samarium, il peut également former un complexe avec l'Arsenazo(III). Cependant, la réaction de complexation du samarium avec l'Arsenazo(III) est généralement moins utilisée que pour l'uranium et le thorium [97].

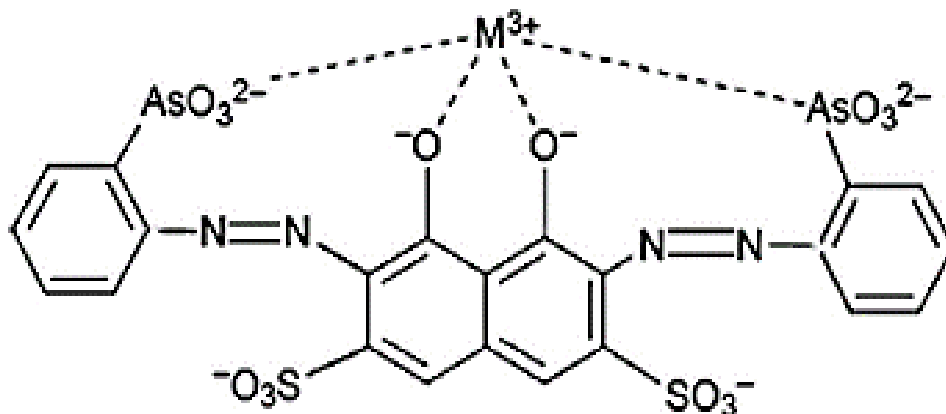


Figure A.14 : Complexe Arsenazo (III)-Métal.

V. Conclusion

Ce chapitre met en évidence l'analyse spectrophotométrique des métaux. C'est une technique précieuse et largement utilisée dans le domaine de l'analyse chimique. Cette méthode permet la détermination quantitative des métaux dans différents types d'échantillons, offrant simplicité, rapidité et sensibilité. L'analyse spectrophotométrique repose sur le principe de l'absorption de la lumière par les complexes formés entre les métaux et les réactifs colorés. Dans ce contexte, l'utilisation de deux réactifs complexes, le PAR (4-(2-pyridylazo) résorcinol) pour le plomb et l'Arsenazo(III) pour (Uranium, thorium et Samarium), a démontré leur efficacité dans la détermination quantitative des métaux. Ces réactifs ont trouvé une large application dans divers domaines tels que la chimie analytique, l'environnement et l'industrie. L'analyse spectrophotométrique des métaux permet d'obtenir des résultats fiables et précis grâce à la mesure de l'absorbance des complexes formés avec ces métaux.

C

Chapitre IV : Polymères hyperbranchés et fonctionnalisation

Les polymères chélateurs sont très attractifs de nos jours dans plusieurs domaines en sciences et technologies. Ces polymères fonctionnels sont des matériaux synthétiques ou naturels qui contiennent des fonctions spécifiques, telles que des groupes chimiques réactifs ou des sites de liaison spécifiques. Ces groupes fonctionnels permettent aux polymères de se lier et d'interagir avec différents métaux présents dans les milieux aqueux. Dans ce contexte, notre approche consiste à recourir à un polymère hyperbranché dérivé de la polyéthylèneimine et fonctionnalisé par un groupement d'oxyde de phosphine, offrant une large gamme de fonctionnalités pour le traitement de l'eau et l'adsorption des métaux.

“Le scientifique n'étudie pas la nature car elle est utile; il l'étudie parce qu'il y prend plaisir”.

Henri Poincaré (1854 - 1912)

I. Introduction

L'utilisation de supports extractants remonte à plusieurs siècles, avec les premières tentatives de séparation et de purification de molécules à partir de mélanges complexes. Dans les années 1950, les supports solides tels que la poudre de charbon actif et les résines échangeuses d'ions ont commencé à être utilisés de manière plus systématique dans l'industrie chimique pour la séparation et la purification de produits chimiques. Depuis lors, de nombreuses avancées ont été réalisées dans le domaine des supports extractants, notamment la découverte de nouveaux matériaux tels que les zéolithes, les membranes polymères hyperbranchés et les nanomatériaux. Les supports extractants sont aujourd'hui largement utilisés dans l'industrie chimique, pharmaceutique et alimentaire, ainsi que dans la recherche scientifique [98].

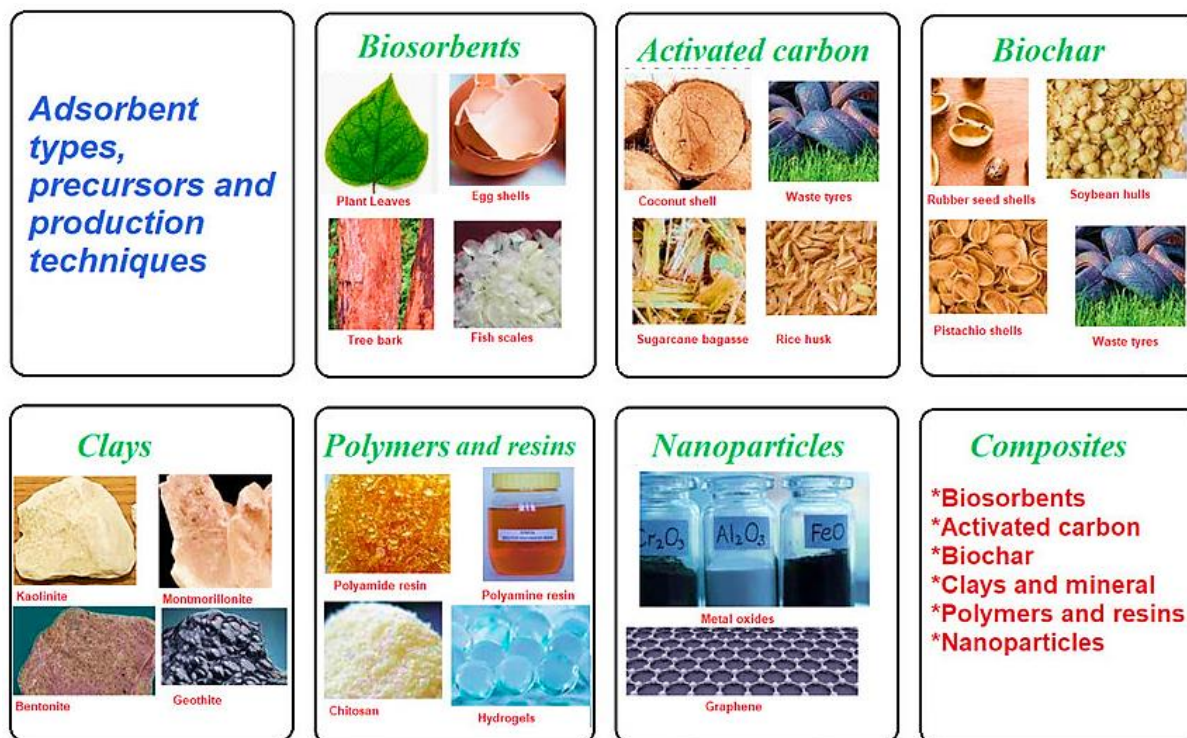


Figure A.15 : Différents types d'adsorbants.

II. Polymères hyperbranchés

II.1. Généralités

Depuis une dizaine d'années, les polymères hyperbranchés sont apparus dans la littérature. Ils possèdent un grand nombre de branchements ainsi qu'un grand nombre de groupes terminaux. La structure globulaire des polymères hyperbranchés les empêche de former des enchevêtrements. Il en résulte un avantage décisif pour leur application dans différents

domaines Les polymères hyperbranchés sont des structures moléculaires ramifiées, généralement autour d'un noyau. Leur schéma ne présente généralement aucune symétrie. Les branches du polymère peuvent être de différents types et longueurs. Le nombre d'unités de base, ou monomères, peut varier en fonction des différentes branches. Ces entités sont moins régulières que les dendrimères mais peuvent généralement être obtenues en une seule étape, ce qui rend leur synthèse beaucoup plus facile et rapide. Les polymères à ramification aléatoire ont généralement des caractéristiques et des propriétés intermédiaires entre les polymères linéaires et les dendrimères.

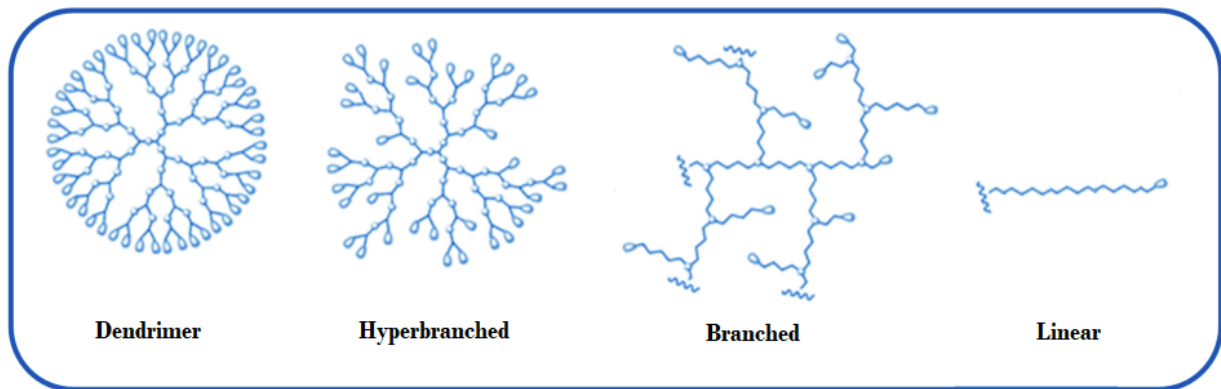


Figure A.16: Différents structures polymériques.

Les polymères hyperbranchés sont des polymères tridimensionnels hautement ramifiés, ayant un grand nombre de groupes terminaux. Ils contiennent des unités dendritiques (D), terminales (T), linéaires (L) et initiales (I).

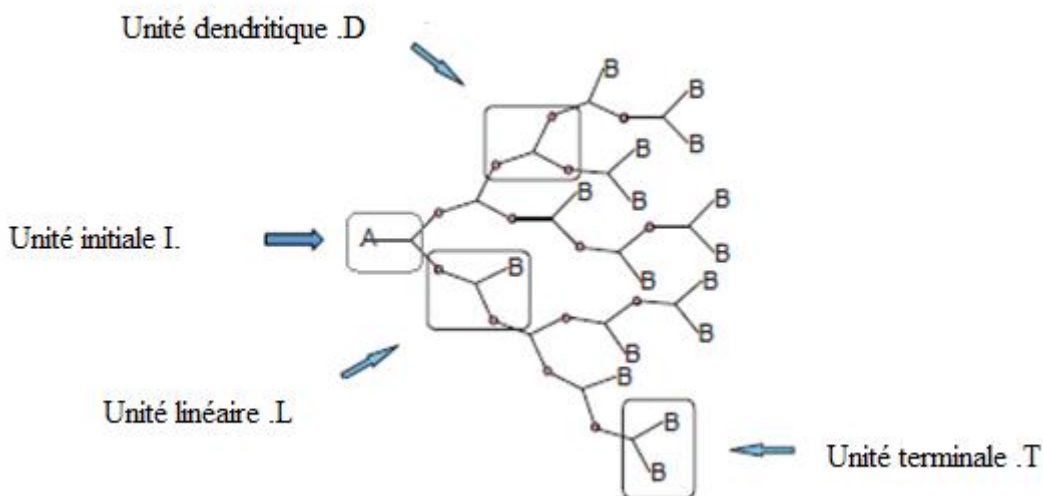


Figure A.17 : Structure chimique d'un polymère hyperbranchée : unités dendritiques (D), terminales (T), linéaires (L) et initiales (I).

II.2. Historique

Les polymères hyperbranchés, connus également sous le nom de polymères dendritiques, constituent une catégorie de polymères qui se caractérisent par leur structure tridimensionnelle ramifiée. Leur histoire remonte aux années 1980, lorsque les premières étapes de leur synthèse ont été développées.

Les chercheurs pionniers dans ce domaine furent *Donald A. Tomalia* et ses collègues. En 1985, *Tomalia* a publié un article décrivant la synthèse d'une nouvelle classe de polymères dendritiques, appelés "Dendrimères poly(amidoamine)" (dendrimères PAMAM), qui étaient basés sur l'utilisation d'ammoniac. Les travaux de *Tomalia* ont ouvert la voie à de nombreuses recherches ultérieures sur les polymères hyperbranchés. Au fil du temps, de nombreux autres chercheurs ont contribué à l'avancement de ce domaine en développant de nouvelles méthodes de synthèse et en explorant les propriétés et les applications des polymères dendritiques [99].

II.3. Méthodologie de synthèse

Différentes méthodes de synthèse ont été proposées pour accéder aux polymères hyperbranchés. Ces méthodes peuvent varier en fonction des spécificités du matériau et des objectifs de recherche [100]. Cependant Voici une méthodologie générale pour la synthèse de matériaux solides hyperbranchés :

- La première étape consiste à choisir avec soin un monomère qui favorisera la formation de branches lors de la polymérisation, Il est essentiel de sélectionner un monomère adapté qui présente les caractéristiques nécessaires pour permettre la ramification et la création de la structure tridimensionnelle souhaitée.
- Ensuite, la polymérisation est réalisée au moyen d'une méthode adéquate, parmi lesquelles on trouve diverses techniques telles que la polymérisation en chaîne, la polymérisation en masse ou en solution, la polymérisation par étapes ou la polymérisation par réticulation.
- Pour contrôler la ramification, des stratégies spécifiques peuvent être mises en œuvre. Cela peut impliquer l'utilisation de modulateurs de ramification ou de techniques de polymérisation contrôlée pour ajuster la densité et la taille des branches, permettant ainsi d'obtenir la structure hyperbranchée désirée.
- Une caractérisation approfondie est effectuée pour évaluer sa structure et ses propriétés. Des techniques d'analyse telles que la spectroscopie (RMN, IRTF), la microscopie (MEB, MET), la diffraction des rayons X, la thermogravimétrie et la mesure de la taille des particules peuvent être utilisées pour étudier les caractéristiques du matériau.

- Enfin, le matériau solide hyperbranché peut être exploré pour ses applications potentielles. Des études supplémentaires peuvent être menées pour évaluer sa stabilité, sa solubilité, sa réactivité chimique, ses propriétés mécaniques, ses propriétés optiques, ainsi que pour identifier des domaines d'application spécifiques tels que la catalyse, les matériaux fonctionnels ou les dispositifs électroniques.

II.4. Propriétés

Les polymères hyperbranchés présentent plusieurs propriétés intéressantes en raison de leur structure tridimensionnelle ramifiée [101].

- **La solubilité** : Les polymères hyperbranchés présentent une solubilité accrue dans certains solvants par rapport aux polymères linéaires. Cette amélioration de la solubilité est attribuable à la réduction des interactions intermoléculaires causée par la présence de branches, ce qui facilite la dispersion des polymères hyperbranchés dans les solvants.
- **La viscoélasticité** : La structure tridimensionnelle des hyperbranchés leur confère une plus grande flexibilité et une capacité accrue à absorber et dissiper l'énergie mécanique.
- **Propriétés électriques et optiques uniques** : Les hyperbranchés peuvent présenter une absorption de lumière différente, des propriétés de transport de charge améliorées ou des propriétés d'émission de fluorescence spécifiques.
- **Une grande surface spécifique** : Grâce à ces structures tridimensionnelles et ramifiées, les polymères hyperbranchés possèdent une surface spécifique élevée par rapport aux polymères linéaires, ce qui est un avantage pour des applications telles que la catalyse hétérogène, l'adsorption ou la séparation sélective.
- **Contrôle de taille et de morphologie** : Les polymères hyperbranchés offrent la capacité de réguler la taille, la morphologie et la répartition des branches, ce qui permet de moduler les caractéristiques physiques du matériau final en ajustant la densité et les dimensions des branches.

II.5. Application à la rétention des métaux

Les polymères hyperbranchés constituent une classe importante de composés de grande activité dans différents domaines. Ces derniers trouvent leur utilisation dans de nombreux domaines et applications variés tels que les matériaux fonctionnels conjugués, les nanomatériaux, les biomatériaux et l'ingénierie chimique.

Les applications des polymères hyperbranchés peuvent varier en fonction des propriétés spécifiques du polymère utilisé, de la fonctionnalisation chimique et des conditions d'utilisation.

Cependant, ces polymères ont été largement étudiés et utilisés dans diverses applications [102] :

- La dépollution de l'eau : Les hyperbranchés présentent un fort potentiel en tant qu'adsorbants pour la rétention des métaux lourds dans les eaux usées industrielles ou contaminées. Leur structure tridimensionnelle ramifiée leur confère une grande surface spécifique et une capacité élevée d'adsorption.
- Élimination des ions métalliques : Les polymères hyperbranchés fonctionnalisés avec des groupes chélateurs peuvent être utilisés pour la rétention sélective des ions métalliques spécifiques dans des solutions.
- Extraction sélective des métaux : Les polymères hyperbranchés peuvent être utilisés comme agents extractants pour la séparation et la récupération sélective des métaux précieux ou des métaux à haute valeur ajoutée présents dans des solutions complexes.
- Matériaux de filtration : Les polymères hyperbranchés peuvent être intégrés dans des membranes ou des filtres pour la rétention sélective des métaux dans les procédés de filtration [102].

III. La Polyéthylèneimine (PEI, Lupasol)

III.1. Généralités

La Polyéthylèneimine (PEI) est un polymère cationique hautement ramifié et soluble dans l'eau. Elle est composée de chaînes polymériques d'imines, caractérisées par la présence de groupes amine primaire et secondaire. La PEI est souvent utilisée dans l'industrie pour ses propriétés de liaison et de charge électrostatique, ainsi que pour ses propriétés de complexation avec des composés organiques [103]. La PEI est souvent commercialisée sous le nom de Lupasol, qui est une marque déposée de BASF. De nombreuses autres sociétés produisent également de la PEI sous différentes formes, telles que des poudres, des solutions ou des gels, pour répondre aux besoins spécifiques de leurs clients [103].

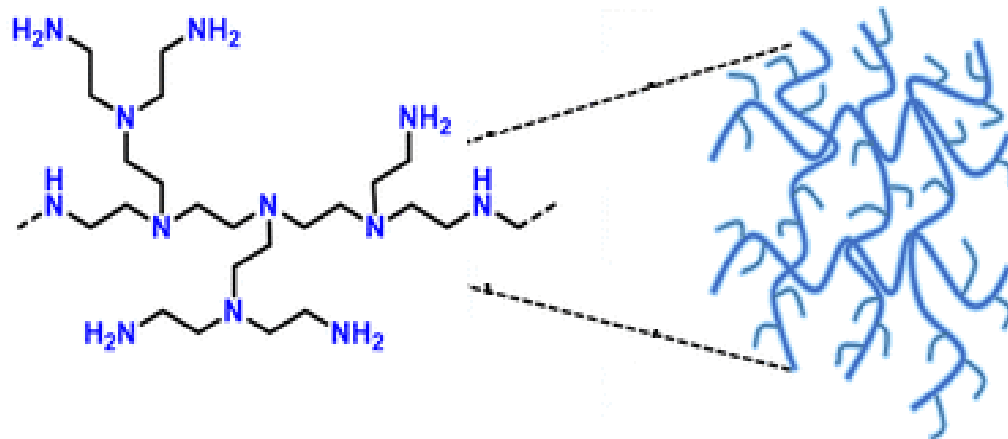


Figure A.18 : Structure chimique de la PEI ramifiée.

III.2. Synthèse et propriétés physiques

Les Polyéthylèneimine (PEI) sont obtenues par la réaction d'ouverture de cycle cationique de l'aziridine, qui a une formule empirique de $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH})_n$ figure A.19. Elles sont disponibles dans le commerce avec une vaste gamme de poids moléculaires, allant de 1,3 à 1000 kDa [103, 104].

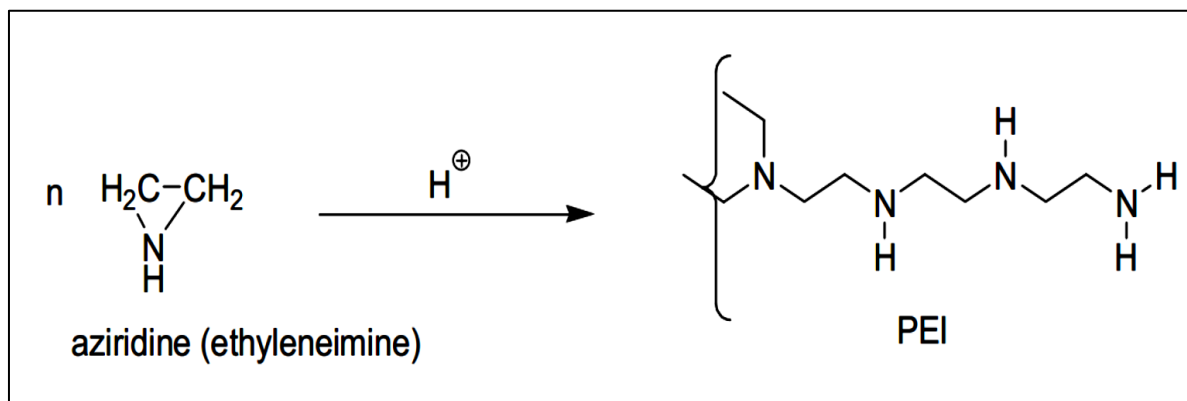


Figure A.19 : Synthèse de la Polyethyleneimine.

III.3. Propriétés physico-chimiques

Les Lupasol sont des produits très solubles dans l'eau, avec une viscosité qui dépend de leur poids moléculaire et de leur teneur en eau. Ils ont une apparence claire ou légèrement jaunâtre et peuvent se dissoudre dans des solvants polaires tels que le méthanol, mais sont peu solubles dans l'acétate d'éthyle, le tétrahydrofurane (THF) et le toluène, et insolubles dans le n-hexane. Les Lupasol ont des propriétés physiques telles que présentées dans le tableau A.9 [105] :

Tableau A.9 : Propriétés physiques des Lupasol P, SK, WF.

Lupasol	P	SK	WF
Aspect	Liquide	Liquide	Liquide
Viscosité à 20 °C (mPa.s)	24000	750	200000
Teneur en eau (%)	50	76	<1
Point de congélation (°C)	-3	0	-3
Point d'ébullition (°C)	100	100	>200
pH (1 % dans l'eau)	11	8,3	11
Densité à 20 (°C)	1,09	1,06	1,10
Poids moléculaire	750000	2 10 ⁶	25000
Rapport des amines Prim.: Sec.: Tert.	1 :1,07 :0,77	-	1 :1,2 :0,76

III.4. Applications

La PEI est utilisée dans une variété d'applications industrielles [106] :

- ✓ **Traitement de l'eau** : La PEI est utilisée comme coagulant pour la clarification de l'eau, aidant à éliminer les impuretés et les particules en suspension.
- ✓ **Adhésifs** : La PEI est utilisée comme composant dans les adhésifs pour améliorer l'adhérence aux surfaces, en particulier dans les applications nécessitant une liaison forte.
- ✓ **Biotechnologie et thérapie génique** : La PEI est employée comme vecteur de livraison d'ADN et d'ARN dans les applications de thérapie génique et de biotechnologie.
- ✓ **Produits de soins capillaires** : La PEI est utilisée dans les produits de soins capillaires tels que les gels coiffants, les fixatifs pour cheveux et les laques pour améliorer la tenue et la résistance à l'humidité.
- ✓ **Revêtements** : En raison de son caractère cationique, la PEI est employée dans les revêtements pour améliorer l'adhérence, la stabilité des revêtements et la résistance chimique.

IV. Les extractants organophosphorés

IV.1. Introduction

La chimie du phosphore est une discipline scientifique en constante évolution qui offre un large éventail d'applications dans de nombreux domaines. Au fil des années, elle est devenue une branche à part entière de la chimie, avec des technologies et des applications scientifiques en

constante évolution. Ces dernières années en particulier, les avancées dans ce domaine ont été remarquables. Les applications du phosphore sont nombreuses et variées, comprenant notamment la biologie, l'agroalimentaire, l'énergie, et bien d'autres encore. Le phosphore est un élément appartenant au groupe (V_A) et à la troisième période de la classification périodique. Il possède un numéro atomique de 15, une structure électronique de [Ne] 3s² 3p³, une masse atomique de 30,97g, et une électronégativité intermédiaire de 2,1 [107].

IV.2. Généralité sur les composés organophosphorés

Les composés organophosphorés constituent une catégorie importante de dérivés du phosphore. Ils sont largement utilisés dans de nombreux domaines tels que les huiles additives, les insecticides, les agents plastifiants, les agents de flottation, les additifs dans les carburants, les stabilisateurs, les antioxydants, les agents ignifuges, les agents complexant ou extractants, et bien d'autres encore. Ils sont définis par la présence d'un centre actif constitué d'un atome de phosphore entouré d'un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou de groupes organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils peuvent agir selon différents mécanismes, tels que l'échange cationique (dans le cas des extractants acides), la complexation, ou les deux modes simultanément (chélation) [108].

IV.3. Classification des composés organophosphorés

Les extractants organophosphorés constituent une catégorie majeure de composés organophosphorés, et sont largement utilisés dans diverses applications industrielles telles que l'extraction des métaux lourds et l'enrichissement de l'uranium. Ils sont classés en différentes familles selon leur structure et leur mode d'action, comme indiqué dans le tableau A.10 :

Tableau A.10 : Principales familles des composés organophosphorés [109].

Nomenclature	Formule chimique
<i>Phosphines</i>	H_3P
<i>Oxydes de phosphines</i>	H_3PO
<i>Phosphoranes</i>	$H_5 P_5$
<i>Acides phosphoreux</i>	$P(OH)_3$
<i>Acides phosphineux</i>	$PH_2 OH$
<i>Acides phosphiniques</i>	$H_2 (OH) P(O)$
<i>Acide phosphorique</i>	$(OH)_3P(O)$
<i>Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques</i>	$(H_2PO)_2 (O)$
<i>Acides phosphoniques</i>	$H (OH)_2 P(O)$

IV.4. Fonctionnalisation des supports solides

L'objectif de la fonctionnalisation des supports solides est d'élargir leurs capacités et de les ajuster en fonction des exigences spécifiques de diverses applications. Cela se fait en introduisant des groupes fonctionnels qui apportent de nouvelles propriétés et fonctionnalités aux matériaux solides, leur permettant ainsi de répondre aux besoins spécifiques de chaque situation. Ces groupes fonctionnels peuvent être fixés de manière covalente à une matrice polymère en tant que groupes indépendants ou incorporés dans des unités répétitives du squelette du polymère par polymérisation d'un monomère approprié contenant le groupe chélatant requis. La capacité d'interaction chélatrice est régie par les propriétés des ions métalliques telles que leur état d'oxydation, leur configuration électronique, ainsi que par la stéréochimie, la basicité et la polarisation du ligand sur la matrice.

Il existe diverses méthodes pour effectuer la fonctionnalisation des supports solides organophosphorés, notamment la réaction chimique directe, l'adsorption de précurseurs fonctionnels et la greffe de groupes fonctionnels sur la surface du matériau solide. Ces méthodes impliquent des réactions telles que la substitution nucléophile, l'addition chimique, l'oxydation ou le greffage, permettant ainsi d'introduire les groupes fonctionnels souhaités sur le support solide organophosphoré [110].

V. Conclusion

Dans les deux chapitres précédents, nous avons abordé la problématique et l'extraction liquide-solide et exploré les solutions qui peuvent être mises en œuvre pour extraire les métaux à partir de matrices complexes. Dans le présent chapitre, nous nous concentrons sur une approche alternative, à savoir l'utilisation d'un polymère chélateur hyperbranché (PEIP) pour l'extraction des métaux. Ces matériaux hyperbranchés et la fonctionnalisation par des groupements organophosphorés sont des domaines de recherche prometteurs offrant des opportunités d'applications pratiques dans de nombreux domaines. Leurs propriétés uniques et leur adaptabilité permettent de répondre à des défis scientifiques et technologiques, notamment dans l'extraction sélective des métaux et le développement de nouveaux matériaux fonctionnels.

C

hapitre V : Modélisation par la méthode des plans d'expériences

La méthodologie de la surface de réponse (RSM) est une combinaison de techniques de conception expérimentale, de statistiques, de modélisation empirique et d'optimisation mathématique utilisée pour améliorer les performances des processus et des produits afin d'obtenir les informations correspondant à l'objectif fixé préalablement. Il vise à obtenir le maximum d'informations avec le minimum d'expériences par rapport à l'objectif fixé. Dans ce domaine, le plan composite centré est le plan de surface de réponse le plus couramment utilisé.

"L'expérience, c'est encore le meilleur enseignement".

Madeleine Ferron (1922 - 2010)

I. Introduction

Les plans d'expériences sont des méthodes statistiques qui permettent d'optimiser un processus ou un produit en identifiant les facteurs clés qui influencent une variable de réponse. Ils sont utilisés dans divers domaines tel que la médecine, la chimie, l'industrie, ... etc [111].

Le principe des plans d'expériences est de réaliser un nombre limité d'essais en faisant varier les niveaux des variables d'intérêt, tout en contrôlant les autres facteurs. Les résultats obtenus sont ensuite analysés à l'aide de modèles mathématiques pour déterminer les effets des variables et leur interaction sur la variable de réponse [112]. L'objectif des plans d'expérience est d'optimiser le processus ou le produit en identifiant les conditions qui maximisent ou minimisent la variable de réponse. Ils permettent également de réduire les coûts et les délais de développement, d'améliorer la qualité des produits et des processus, et de prendre des décisions éclairées en se basant sur des données expérimentales. Il existe différents types de plans d'expériences, tels que les plans factoriels, les plans de surface de réponse, les plans de mélange, les plans Taguchi, etc. Chaque type de plan a ses avantages et ses limites en fonction du contexte d'utilisation et des objectifs recherchés [111-113].

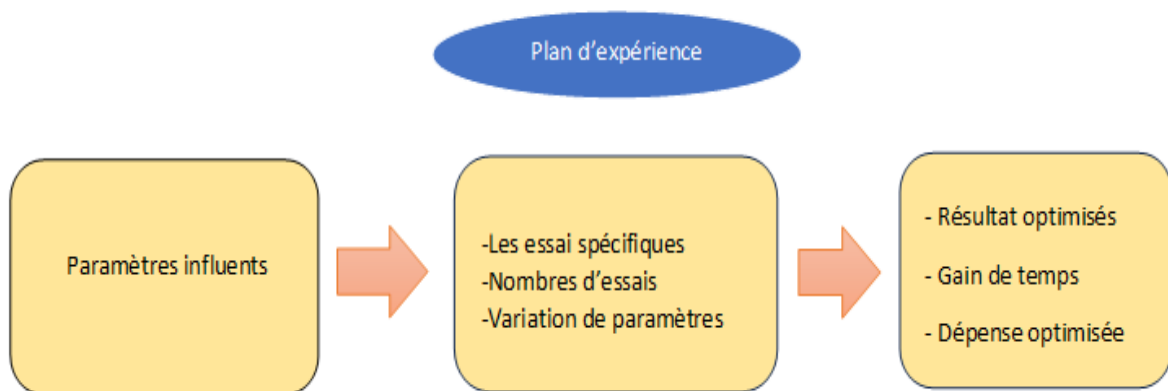


Figure A.20 Schéma de la démarche pour un plan d'expériences.

II. Méthodologie des plans d'expériences

La méthodologie des plans d'expériences est une approche systématique et rigoureuse pour optimiser un produit ou processus en utilisant des modèles mathématiques et des techniques statistiques. Elle consiste en une série d'étapes et de techniques visant à concevoir, mener et analyser des expériences. Ces étapes impliquent la définition claire de l'objectif et de la variable de réponse, l'identification des facteurs pertinents, le choix du plan d'expériences approprié, la conduite de l'expérience, l'analyse statistique des données, l'interprétation des résultats, et la

validation des résultats obtenus [111-113]. Cette méthodologie est couramment utilisée dans divers domaines pour améliorer la qualité, réduire les coûts et les délais de développement, et prendre des décisions éclairées en se basant sur des données expérimentales [114].

III. Notion de modélisation mathématique

La modélisation mathématique des plans d'expériences implique la sélection préalable d'une fonction mathématique qui relie la variable de réponse aux facteurs. Cette fonction peut être obtenue en utilisant notamment un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin, dans lequel les dérivées sont considérées comme constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé.

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 + \dots \quad A.19$$

Où : Y est la réponse ou la grandeur d'intérêt ; X_i, X_j deux niveaux du facteur i et j ; a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du polynôme.

IV. Surface de réponse

La surface de réponse est une technique de modélisation mathématique qui est souvent utilisée pour optimiser les processus et les produits en réponse à plusieurs facteurs. Elle consiste à construire un modèle mathématique qui décrit la relation entre la variable de réponse et deux ou plusieurs facteurs qui influencent cette variable [112]. C'est une représentation graphique tridimensionnelle qui permet de visualiser comment la variable de réponse varie en fonction des niveaux des facteurs et d'identifier les conditions optimales pour maximiser ou minimiser la variable de réponse figure A.21 [112-114].

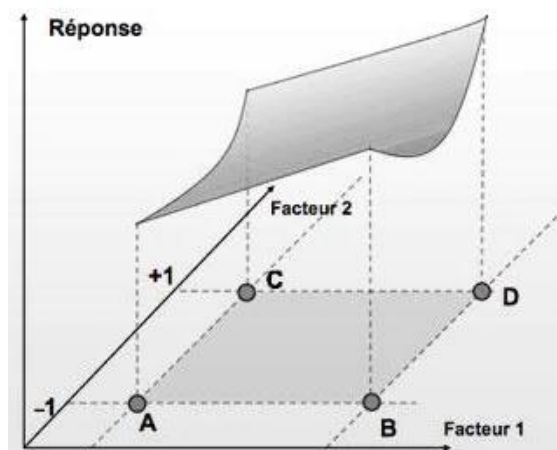


Figure A.21 : L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse.

Chaque point dans le domaine d'étude correspond à une réponse spécifique, et l'ensemble de tous ces points forme un ensemble de réponses qui peuvent être représentées sur une surface appelée surface de réponse [115].

En règle générale, seules quelques réponses sont connues, celles qui correspondent aux points expérimentaux sélectionnés par l'expérimentateur. Pour obtenir la surface de réponse complète, les réponses inconnues sont interpolées à l'aide d'un modèle mathématique. Les points d'expérience sélectionnés par la théorie des plans d'expériences garantissent la précision maximale possible quant à la forme et à la position de la surface de réponse.

V. Criblage de facteurs

Les matrices de Hadamard sont couramment utilisées pour effectuer le criblage de facteurs. Ces matrices sont constituées de niveaux de facteurs qui prennent généralement deux valeurs distinctes, notées -1 et +1 en variables codées. Elles permettent d'évaluer l'importance de chaque facteur. La précision de l'estimation de chaque facteur est évaluée à partir de la variance, qui est donnée par la relation suivante :

$$Var(b_j) = \frac{\sigma^2}{N} \quad A.20$$

Ou, σ^2 représente la variance des réponses, N représente le nombre d'expériences à effectuer et b_j est une estimation du poids du facteur j. Pour K facteurs à deux niveaux, le nombre d'expériences N doit être un multiple de 4 et doit satisfaire la condition suivante : N doit être supérieur ou égal à K+1.

V.1. Les plans des criblages des facteurs

Le choix initial des facteurs par l'expérimentateur ne garantit pas que ces facteurs influencent effectivement la réponse. Cependant, le criblage des facteurs permet d'identifier un ensemble de facteurs potentiellement influents, qui se situent dans le domaine d'étude considéré. Il existe plusieurs plans d'expériences couramment utilisés pour le criblage des facteurs, qui seront détaillé ultérieurement [111].

V.1.1. Le plan factoriel

Un plan factoriel est un type de plan d'expériences qui permet de mesurer l'influence de plusieurs facteurs sur une variable de réponse. Les niveaux des facteurs sont combinés de manière systématique pour générer un ensemble de conditions expérimentales. Les effets principaux de chaque facteur et les interactions entre les facteurs peuvent être évalués à partir des données résultantes.

a) **Plan factoriel a deux niveaux**

Les plans factoriels à deux niveaux sont couramment utilisés en analyse des données et en recherche et développement pour étudier l'effet de plusieurs facteurs sur une réponse donnée, ce qui permet de générer un ensemble de conditions expérimentales en combinant les niveaux des différents facteurs. Le nombre de conditions expérimentales possibles est égal à 2^k , où k est le nombre de facteurs étudiés.

b) **Les plans de Plackett - Burman**

Dans un plan de Plackett-Burman, les niveaux des facteurs sont fixés à deux niveaux, généralement notés +1 et -1. Le nombre d'essais expérimentaux nécessaires est égal à $K+1$, où K est le nombre de facteurs à étudier. L'avantage des plans de Plackett-Burman est qu'ils permettent de réduire considérablement le nombre d'essais expérimentaux nécessaires pour identifier les facteurs les plus influents. Cependant, ils ne permettent pas d'évaluer les interactions entre les facteurs.

c) **Les plans factoriels fractionnaires**

Les plans factoriels fractionnaires sont des plans d'expérience qui permettent d'étudier l'effet des facteurs sur une réponse donnée en utilisant un nombre réduit d'essais expérimentaux. Ces plans sont conçus pour des situations où le nombre de facteurs est relativement élevé, mais où l'on souhaite limiter le nombre d'essais expérimentaux nécessaires. Les niveaux des facteurs sont généralement notés +1 et -1, et le plan est conçu de manière à ce que les interactions entre les facteurs soient équilibrées. Les plans factoriels fractionnaires sont des plans d'expérience dans lesquels seulement une fraction des combinaisons possibles de niveaux de facteurs est évaluée, d'où leur nom de "fractionnaires" [111].

V.2. Plan d'optimisation des facteurs

La technique des surfaces de réponse (MSR) est une méthode complémentaire aux plans d'expérience. Elle vise à quantifier les variations de la réponse en fonction des facteurs d'influence significatifs, de manière quantitative. Les plans du second degré, également appelés plans pour surfaces de réponse, sont utilisés dans cette approche pour obtenir une approximation mathématique de la relation entre les facteurs et la réponse.

V.2.1. Les plans de Box-Behnken

Les plans de Box-Behnken sont des plans d'expérience pour les surfaces de réponse qui permettent de modéliser la relation entre les facteurs et la réponse en utilisant un nombre réduit d'essais expérimentaux. Ils sont conçus pour des situations où le nombre de facteurs est relativement élevé et où l'on souhaite limiter le nombre d'essais expérimentaux nécessaires tout

en permettant une évaluation précise de l'effet des facteurs sur une réponse donnée. Tous les facteurs de ce plan ont trois niveaux : -1, 0 et +1.

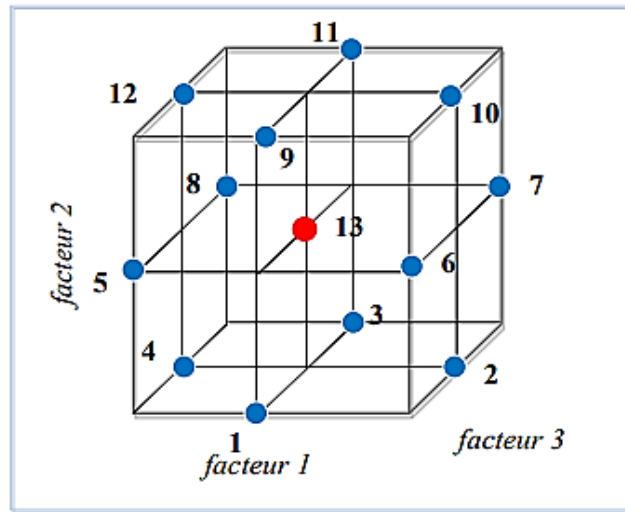


Figure A.22 : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs.

V.2.2. Plan d'expériences à face centrée

Le plan d'expériences à face centrée est une technique de planification d'expériences utilisée pour étudier la relation entre une variable de réponse et plusieurs facteurs qui influencent cette variable. Ce type de plan d'expérience est souvent utilisé dans le cadre de l'optimisation de processus et de produits. Il consiste à sélectionner un ensemble de niveaux de facteurs qui sont utilisés pour réaliser une série d'essais, dont ils sont organisés selon un plan en étoile qui permet de déterminer la réponse optimale en explorant les niveaux des facteurs à différents points de l'espace de recherche [111].

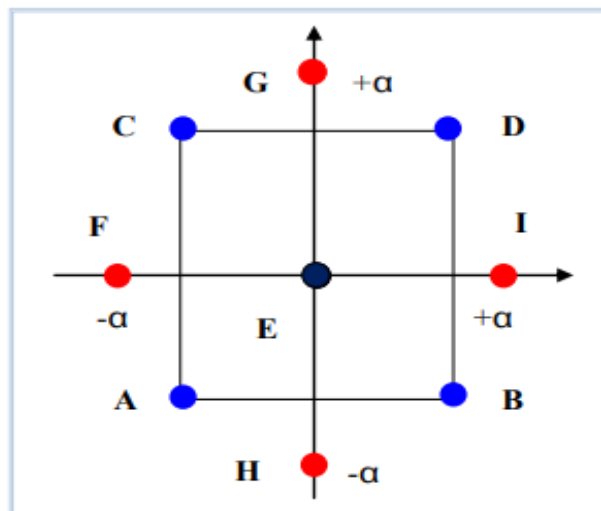


Figure A.23 : Plan composite pour deux facteurs.

Les niveaux des facteurs sont choisis de manière à couvrir un large spectre de valeurs, et sont souvent centrés autour des valeurs moyennes des facteurs pour permettre la détection des effets linéaires et quadratiques. Les avantages du plan d'expérience CFC comprennent une grande efficacité expérimentale, une précision accrue et la capacité à modéliser des effets non linéaires. En outre, la méthode permet d'optimiser les facteurs en déterminant les conditions qui conduisent à la réponse optimale [111-113].

V.2.3. Plan composite centrée (CCD)

Le plan composite centré (CCD) est une extension du CFC, il est largement reconnu comme le plan de surface de réponse le plus couramment utilisé [116]. Il est particulièrement adapté pour mener une étude de manière séquentielle. Dans la première phase de l'étude, un plan factoriel complet ou fractionnaire est utilisé, complété par des points au centre afin de vérifier la validité du modèle, en incluant les termes du premier degré et les termes d'interactions. Si les tests de validation sont concluants (c'est-à-dire si la réponse mesurée au centre du domaine est statistiquement équivalente à la réponse calculée pour ce même point), l'étude est généralement terminée. Cependant, si les résultats des tests de validation sont négatifs, des essais supplémentaires sont entrepris pour établir un modèle du second degré. Ces essais supplémentaires consistent en l'inclusion de points expérimentaux situés sur les axes de coordonnées, également appelés points en étoile, ainsi que de nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les points en étoile [117].

Bien que le plan à face centrée (CFC) et le plan composite centré (CCD) partagent une structure similaire basée sur une matrice cubique, ils diffèrent par l'inclusion des points axiaux dans le CCD. Ce dernier permet une exploration plus complète des effets de courbure et des interactions d'ordre supérieur, tandis que le CFC se concentre principalement sur les effets principaux et les interactions linéaires. Ainsi, le CCD offre une plus grande souplesse et une meilleure précision pour la modélisation et l'optimisation des processus.

VI. Analyse statistique et graphique des résultats

VI.1. Analyse de la variance

L'ANOVA est un outil statistique essentiel pour déterminer la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique dans une expérience, en partitionnant la variation totale observée en différentes sources de variation. Cette méthode repose sur le calcul de la somme des carrés des écarts entre les différentes mesures y_i du dispositif expérimental et la moyenne de ces mesures.

VI.2. Courbes d'isoréponses et surfaces de réponses

Les courbes d'isoréponses et les surfaces de réponse sont des outils graphiques utilisés pour visualiser la relation entre les facteurs d'influence et la réponse dans un plan d'expériences.

Les courbes d'isoréponses représentent les valeurs de la réponse pour un facteur donné, en fonction des niveaux des autres facteurs. Elles permettent de visualiser l'effet d'un facteur sur la réponse tout en maintenant les niveaux des autres facteurs constants.

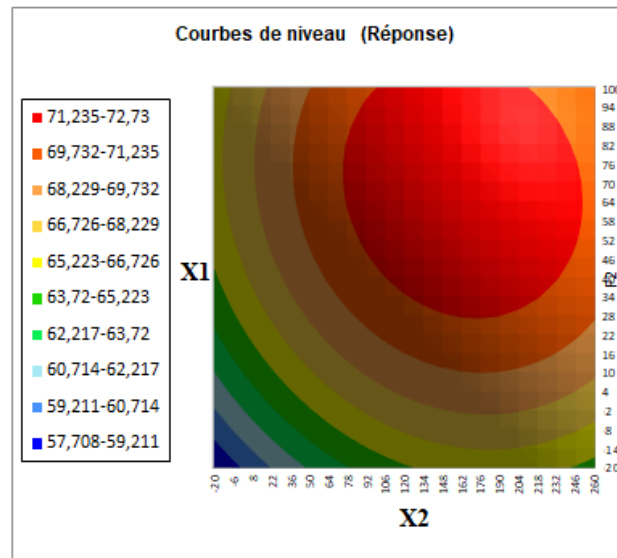


Figure A.24 : Courbe d'iso- réponse.

Les surfaces de réponse sont des représentations graphiques de la relation entre les facteurs d'influence et la réponse. Elles permettent de visualiser les effets des différents facteurs sur la réponse en utilisant des graphiques en trois dimensions. Les surfaces de réponse sont utilisées pour déterminer les valeurs optimales des facteurs pour maximiser ou minimiser la réponse.

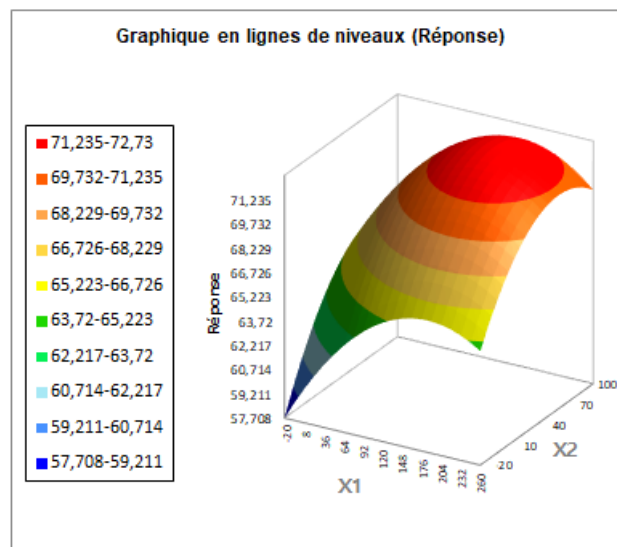


Figure A.25 : Exemple de surface de réponse.

VII. Conclusion

En conclusion, la technique de modélisation par plan d'expériences est une approche puissante et polyvalente permettant d'optimiser les processus, d'analyser les systèmes complexes et de prendre des décisions éclairées. Elle offre de nombreux avantages par rapport à une approche traditionnelle basée sur des essais uniques. En utilisant un ensemble prédéfini d'expériences, cette méthode permet d'explorer efficacement l'espace des variables d'entrée et d'identifier les relations entre ces variables et les réponses mesurées. Elle permet également de construire des modèles mathématiques fiables qui représentent le comportement du système étudié. Le choix du plan d'expérience central composite (CCD) apporte des avantages significatifs dans la modélisation par plan d'expériences. Il permet d'estimer les effets de courbure et les interactions entre les variables, ce qui améliore la précision des modèles mathématiques et facilite une optimisation plus fine des processus. En utilisant le CCD, les chercheurs peuvent obtenir des informations approfondies sur les relations complexes entre les variables et les réponses, ce qui contribue à une prise de décision plus éclairée et à des améliorations significatives des performances des systèmes étudiés.

Partie B *Etude expérimentale*

“L'expérience sans théorie est aveugle, mais la théorie sans expérience n'est qu'un jeu intellectuel”.

Emmanuel Kant (1724 - 1804)

I. Introduction

Ce chapitre se focalise sur une présentation détaillée de toutes les expériences réalisées, ainsi que du matériel et des méthodes utilisés. Cette section est structurée autour de six axes principaux :

1. Synthèse du matériau hyperbranché polyéthylèneimine phosphonée (PEIP).

2. Caractérisation chimique de la PEIP à l'aide de différentes techniques :

- ✓ *Détermination de pH au point de charge zéro (pH_{PCZ}).*
- ✓ *Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).*
- ✓ *Analyse élémentaire (C, H, N et P)*
- ✓ *Analyse de la topographie de surface par Microscope Electronique à Balayage (MEB).*
- ✓ *Analyse thermogravimétrique (ATG).*
- ✓ *Mesure de la surface spécifique par la méthode BET.*

3. Des expériences d'extraction liquide-solide ont été réalisées pour étudier la sorption de quatre ions métalliques : Uranium(VI), Thorium(IV), samarium(III) et plomb(II) par la polyéthylèneimine phosphonée (PEIP). Différents essais d'extraction ont été menés afin d'étudier l'impact des différents paramètres opérationnels sur l'efficacité de la sorption de ces ions métalliques par la PEIP :

- ✓ *Effet de pH.*
- ✓ *Effet de masse de la PEIP*
- ✓ *Effet du temps de contact.*
- ✓ *Effet de la concentration initiale du métal.*
- ✓ *Effet de la température.*
- ✓ *Effet de la force ionique.*

4. Deux études ont été menées pour extraire des ions métalliques à partir mélanges binaires de métaux, notamment l'uranium-thorium et l'uranium-plomb, en utilisant la polyéthylèneimine phosphonée (PEIP). Dont trois facteurs ont été étudiées : le pH, le temps de contact et l'effet de concentration des métaux.

5. Une approche basée sur la méthodologie des plans d'expériences a été utilisée en optant pour un plan composite central « *Central composite Design* » (CCD). Ce choix a été fait afin de pouvoir examiner en détail les effets des différentes variables opérationnelles et leurs interactions sur le processus d'extraction pour les deux mélanges (Uranium-Thorium) et (Uranium-Plomb).

6. Une étude de désorption a été réalisée en vue de récupérer et de réutiliser la PEIP, en tenant compte des effets suivants : l'influence de la nature de l'éluant, de la concentration de l'éluant et la cinétique d'élution. Les solutions aqueuses ont été analysées avant et après l'extraction à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible.

II. Réactifs chimiques utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons utilisé différents produits chimiques, dont les détails sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau B.1 : liste des produits chimiques utilisés.

Produit	Formule chimique	M (g/mole)	Pureté (%)	Fournisseur
Acétate d'uranyle	$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	390,1	/	Merck
Nitrate de samarium	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	336,37	/	Fluka
Solution tampon (pH= 10)	Tampon commercial	/	/	
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	99,9%	
Nitrate de thorium	$Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$			
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	142,04	99,0%	
Acétate de plomb	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	331,2	/	
Acide sulfurique	H_2SO_4	98,08	95,0%	
Solution tampon (pH = 4,0)	Tampon commercial	/	/	
Cyanure de potassium	KCN	65,11	96,0%	Prolabo
Chlorure de potassium	KCl	74,55	99,5%	
Acétate de sodium	CH_3COONa	136,08	99,9%	
Thiocyanate de potassium	KSCN	97,18	99,0%	
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,0	98,0%	Sigma-Aldrich
Hydroxyde d'ammonium	NH_4OH	35,05	33,0%	
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	36,5%	
Iodure de potassium	KI	166,0	99,5%	
Bromure de potassium	KBr	119,0	99,0%	
PAR :4-(2-PyridylAzo) Resorcinol	$C_{11}H_9N_3O_2$	215,21	99,0%	
Arsenazo III	(N'-[2-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]ethyl]ethane-1,2-diamine	776,36		
Ethanol	CH_3-CH_2-OH	46,07	96,0%	
Acide nitrique	HNO_3	63,01	69,1%	Cheminova
Thiosulfate de sodium	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248,18	99,5%	
Acide acétique	CH_3COOH	60,052	99,5%	

III. Appareillages et instrumentations

Les appareils et instruments utilisés lors de l'étude de l'extraction sont :

- ✓ *Un agitateur magnétique multipostes (modèle Wise-Stir MS-MP8)*
- ✓ *Agitateur magnétique (modèle RCT Basic IKAMAG avec contrôleur de température ETS-D5)*
- ✓ *Une centrifugeuse (modèle Sigma 2-6)*
- ✓ *Une balance analytique (modèle Ohaus Pioneer)*
- ✓ *pH-mètre numérique WTW-3310 Set 2*
- ✓ *Spectrophotomètre UV-Visible (modèle Analytik Jena SPECORD 210 PLUS).*
- ✓ *Vortex de marque (IKA-GENIUS 3).*

Les différents appareils utilisés pour caractériser notre matériau (PEIP) sont :

- ✓ *Un spectrophotomètre Perkin Elmer Spectrum Two (IRTF).*
- ✓ *Un microscope électronique à balayage Hitachi-SEM(TM-1000) (MEB)*
- ✓ *Une ATG haute résolution TA Instruments Q Series Q 600 SDT (ATG).*
- ✓ *Un sorptomètre Micromeritics 3 FLEX version 5.00 Surface characterization (BET).*
- ✓ *Un Analyseur élémentaire ThermoQuest NA 2500.*

IV. Synthèse du matériau hyperbranché polyéthylèneimine phosphonée

En collaboration avec notre laboratoire LTSP à Tlemcen, et le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio organique (LCMT) de l'ENSICAEN en France, nous avons entrepris la synthèse de la PEIP. L'objectif de cette approche était de préparer un matériau combinant deux groupements fonctionnels essentiels, un groupement amine (N, NH, NH₂) de la polyéthylèneimine et un groupement oxyde de phosphine (P=O). En associant ces deux caractéristiques, nous avons réussi à produire un matériau hyperbranché polyvalent, très prometteur pour diverses applications.



Figure B.1 : Grains du matériau hyperbranché PEIP.

Le procédé de synthèse est comme suit :

Sous atmosphère d'argon, une solution a été préparée avec 25 g de sel de chlorure de tetrakis(hydroxyméthyl)phosphonium dans 250 mL d'eau, refroidie à 0 °C. Une solution aqueuse de NaOH a été ajoutée progressivement avec agitation (7,5 g dans 50 mL d'eau) pour obtenir du tris(hydroxyméthyl)phosphine. Ensuite, une solution fraîche de THMP (40 mmol) a été ajoutée à 29 g de polyéthylèneimine (Lupasol WF, MW = 25 000 g/mol) dissous dans un mélange de 100 mL d'eau et 400 mL d'éthanol. Le produit de synthèse obtenu a été agité et chauffé à reflux pendant 2 heures.

Le mélange de synthèse a ensuite été agité à l'air libre pendant 48 heures, traité avec du peroxyde d'hydrogène (5%), et le précipité a été lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les réactifs non réagis. Enfin, la PEIP a été lavé trois fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol. Après séchage, le solide a été pulvérisé à nouveau avant utilisation pour obtenir une poudre jaune-orange. La synthèse de la PEIP est présentée dans la figure B.2 : Polyéthylèneimine modifiée par un groupe d'oxyde de phosphine par réaction avec la tri(hydroxyméthyl)phosphine.

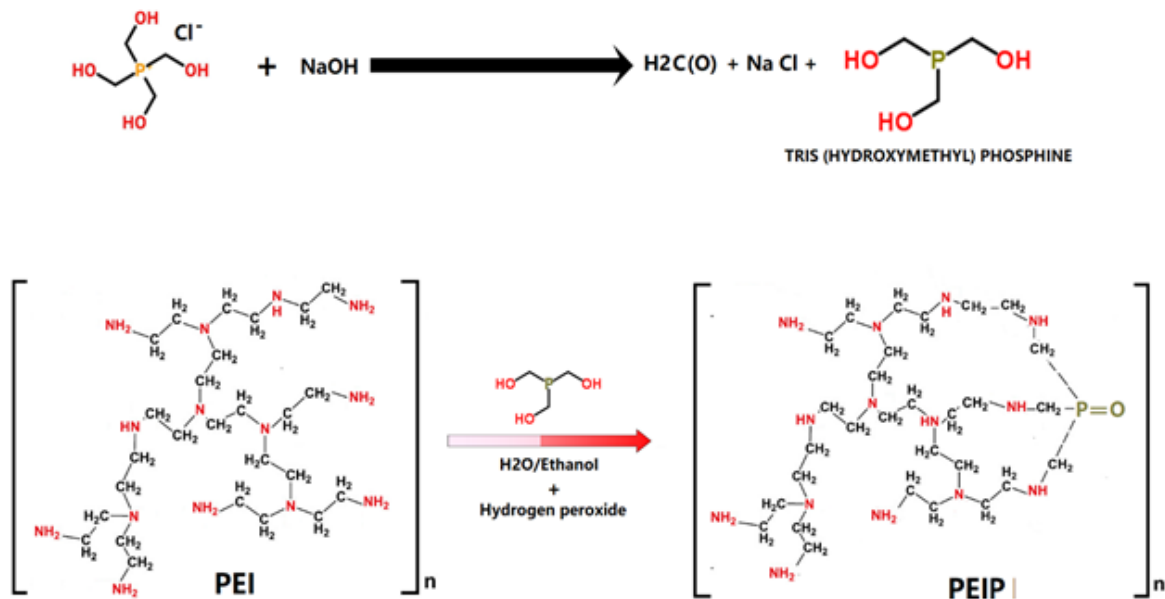


Figure B.2 : Description du processus de synthèse de la PEIP.

V. Méthodes de caractérisation de l'adsorbant

V.1. pH point de charge zéro pH_{PCZ}

Le pH du point de charge zéro (pH_{PCZ}), également appelé le point de charge nulle, est un concept essentiel en chimie et en science des surfaces. Il se réfère au pH à partir duquel une surface

chargée présente une charge nette égale à zéro. En d'autres termes, c'est le pH auquel une surface acquiert une neutralité électrique. Il est étroitement lié aux interactions électrostatiques entre les surfaces solides et les molécules en solution, ainsi qu'à leurs propriétés d'adsorption [120].

Protocole expérimentale :

Le pH du point de charge zéro a été déterminé en procédant comme suit : Dans des tubes à essai, 0,03 g de polyéthylèneimine phosphonée ont été ajoutés à 5 mL de NaCl 0,01 M. Le pH de chaque solution a été ajusté à l'aide de solutions diluées d'HCl 0,01 M ou de NaOH 0,01 M, afin d'obtenir des pH de 2 à 10. Les valeurs de pH_f du surnageant dans chaque tube ont été enregistrées sous la forme pH_i . Après une agitation modérée à température ambiante pendant 24 heures, le pH final a été mesuré. Le pH_{PCZ} a été déterminé en traçant la différence de pH ($pH_f - pH_i$) en fonction de pH_i . Le pH_{PCZ} correspond au point d'intersection de la courbe $\Delta pH = f(pH_i)$ avec l'axe horizontal.

V.2. Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est un procédé d'analyse physico-chimique basé sur l'interaction entre le rayonnement infrarouge et le matériau analysé. Cette technique permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés.

Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules d'un échantillon analysé subissent des changements d'état vibratoire, à des fréquences vibratoires caractéristiques de chaque groupe moléculaire. L'analyse des spectres d'absorption IRTF permet de déduire la nature chimique des éléments présents ainsi que les groupes fonctionnels associés [121].

*** Analyse :**

L'analyse spectrale FTIR (Fourier Transform Infrared) a été réalisée au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnementale (LCIE) de l'Université Abou Bekr Belkaid -Tlemcen. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Spectrum Two, permettant un enregistrement des spectres infrarouges sur une gamme de longueurs d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} . Pour préparer les échantillons, 0,001 g du produit à analyser a été mélangé à 0,1 g de KBr, tous deux sous forme de poudre. Ce mélange a été soigneusement homogénéisé avant d'être comprimé en pastilles.

V.3. Analyse élémentaire

L'analyse chimique élémentaire consiste à déterminer les proportions d'atomes de chaque élément chimique présent dans la composition d'un matériau. L'analyse élémentaire permet non

seulement de déterminer la composition centésimale d'une substance mais de certifier sa structure et sa pureté [122].

* **Analyse :**

L'instrument utilisé était un analyseur élémentaire ThermoQuest NA 2500 (maintenant ThermoFinnigan) dans le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique (LCMT) de l'Université de Caen en France. Il est équipé d'un échantillonneur automatique de 50 échantillons avec un détecteur à catharomètre et d'un gestionnaire de données (logiciel Eager 200). Les éléments mesurés sont C, H, N, P et O. Les résultats sont validés pour un minimum de deux essais. Les analyses sont effectuées sur des échantillons de 0,3 à 1 milligramme (microanalyse).

Les éléments des composés sont identifiés après combustion « Flash » (température 1800 °C) en présence d'oxygène et sous courant d'hélium, oxydation complémentaire sur les réactifs, piégeage des halogènes et réduction des oxydes d'azote en N₂.

V.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet la caractérisation microstructurale des matériaux, basée sur l'analyse des interactions électrons-matière, et qui produit des images à très haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle permet l'observation d'un échantillon à des grossissements et avec une profondeur de champ importante, ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux.

Selon le principe du MEB, un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs, ce qui permet d'obtenir une image tridimensionnelle de la surface.

* **Analyse :**

L'analyse morphologique et structurale de la PEIP a été réalisée à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen à l'aide d'un microscope électronique à balayage HITACHI-SEM (TM-1000) fonctionnant à une tension de 15 kV.

V.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse utilisée pour étudier les propriétés thermiques et les variations de masse des échantillons en fonction de la température. Elle permet de déterminer les changements de composition, la décomposition thermique, la stabilité thermique et d'autres propriétés liées à la chaleur des matériaux. La technique d'analyse thermogravimétrique renseigne sur la variation de masse qui permet la détermination de la température minimale de dégradation des composés et l'analyse thermique différentielle (DTA)

permettant de suivre les phénomènes exothermiques et endothermiques qui ont lieu au cours de la réaction. Le principe de base de l'ATG repose sur la mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un programme de chauffage ou de refroidissement contrôlé.

L'échantillon est placé dans une cellule d'analyse thermogravimétrique et chauffé de manière progressive. Pendant le processus de chauffage, la balance de la cellule mesure en continu la masse de l'échantillon, tandis que la température est enregistrée [123].

* **Analyse :**

Les échantillons de la PEIP ont été soumis à des analyses thermogravimétriques en utilisant un appareil ATG haute résolution (TA Instruments Q Series Q 600 SDT) situé au laboratoire d'Applications des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO).

Des échantillons finement broyés pesant environ 10 mg ont été placés dans un creuset en platine ouvert. Un second creuset vide servant de référence est placé à côté du premier sur une microbalance, elle-même introduite dans un four. Le chauffage a été réalisé avec une vitesse de 10 °C par minute, dans une plage de température allant de 30 à 800 °C, sous un débit d'atmosphère d'azote de 100 mL.min⁻¹.

V.6. Mesure des surfaces spécifiques par la sorption de N₂ à 77 K

La méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) est une technique couramment utilisée pour mesurer la surface spécifique des matériaux poreux. L'objectif principal de la méthode BET est d'estimer la surface spécifique en mesurant l'adsorption d'un gaz sur l'échantillon à différentes pressions relatives. Elle est basée sur l'hypothèse que l'adsorption se produit en monocouche sur la surface des particules solides. La quantité d'adsorption est mesurée à différentes pressions de saturation, et ces données sont ensuite utilisées pour calculer la surface spécifique en se basant sur l'équation BET [124].

* **Analyse :**

L'analyse BET a été réalisée à l'Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen en utilisant un Sorptomètre BET (Micromeritics 3 FLEX version 5.00 Surface characterization). Pour cette analyse, du N₂ à une température de 77 K (température du N₂ liquide) a été utilisé comme gaz d'adsorption. Avant les mesures, les échantillons ont été préalablement dégazés à une température de 423 K pendant une durée de 8 heures afin d'éliminer toute traces de gaz adsorbé ou de molécules volatiles présentes à la surface des échantillons.

VI. Analyse spectrophotométriques des métaux (UV-Visible)

La méthode d'analyse par UV-Visible est une technique utilisée pour mesurer l'absorption ou la transmission de la lumière par des échantillons dans la plage du spectre ultraviolet-visible. Cette méthode permet de caractériser la présence de composés chimiques spécifiques, d'évaluer leur concentration et d'étudier certaines propriétés des échantillons. Le principe de base de la méthode d'analyse par UV-Visible repose sur la relation entre l'absorbance de la lumière et la concentration du composé absorbant dans l'échantillon, telle que décrite par la loi de Beer-Lambert.

$$Abs = \epsilon \cdot C \cdot l \quad B.1$$

Abs : Absorbance.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire du soluté ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

l : Epaisseur de la cellule optique (cm).

C : Concentration du soluté ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Selon cette loi, l'absorbance (Abs) est proportionnelle à la concentration (C) du composé et à la longueur du trajet optique (l) traversé par la lumière.



Figure B.3 : spectrophotomètre UV-Visible type (SPECORD 210/plus).

Le dosage des métaux par spectrophotomètre UV-Visible est une méthode couramment utilisée pour déterminer la concentration de métaux dans des échantillons. Son principe repose sur la formation de complexes colorés entre les métaux et des réactifs spécifiques, appelés réactifs chromogènes. Ces réactifs réagissent avec les métaux cibles pour former des complexes stables qui présentent une absorption caractéristique dans le spectre UV-Visible. Dans le cas des ions métalliques U(VI), Th(IV) et Sm(III), un agent complexant spécifique, l'Arsenazo(III), a été utilisé ; quant aux ions Pb(II), le PAR a été utilisé.

VI.1. Dosage des ions Sm(III) par spectrophotométrie UV-visible

La détermination des ions Sm(III) présents dans les échantillons a été effectuée par spectrophotométrie UV-Visible en utilisant l'Arsenazo(III) comme agent complexant. Une solution de 50 mL d'Arsenazo(III) à 10^{-3} mol/L a été préparée au préalable et 100 μ L de cette solution ont été ajoutés à 100 μ L de chaque échantillon de solutions de samarium(III) à analyser et à 1,8 mL de la solution de tampon à pH = 4,0. Enfin, les échantillons ont été analysés par UV-visible à une longueur d'ondes égale à $\lambda_{\max} = 653$ nm.

VI.2. Dosage des ions Pb(II) par spectrophotométrie UV-visible

Les analyses de la concentration de Pb(II) dans les différents échantillons ont été effectuées par spectrophotométrie UV/Visible en utilisant le PAR (*4-(2-Pyridylazo)resorcinol*) comme agent complexant selon le protocole ci-dessous : 3 mL d'une solution tampon à pH = 10, en ajoutant 100 μ L d'une solution de PAR à 10^{-3} mol/L et 100 μ L de solution de plomb(II). La mesure est ensuite effectuée à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 550$ nm.

VI.3. Dosage des ions U(VI) par spectrophotométrie UV-visible

La quantification des ions U(VI) dans les échantillons a été réalisée par spectrophotométrie UV-Visible en utilisant l'arsenazo(III) comme agent complexant. A 2 mL d'une solution tampon à pH = 2,1 on ajoute 100 μ L d'une solution d'arsenazo(III) à 10^{-3} mol/L et 100 μ L d'une solution d'uranium(VI) à analyser. Le mélange devient vert et la lecture se fait alors à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 650$ nm.

VI.4. Dosage des ions Th(VI) par spectrophotométrie UV-visible

Les ions Th(IV) présents dans les échantillons ont été déterminés par spectrophotométrie UV-Visible en utilisant l'Arsenazo(III) comme agent complexant. A 2 mL d'une solution concentrée d'acide HCl C= 9N, 100 μ L d'une solution d'arsenazo(III) 10^{-3} M et 100 μ L d'une solution de thorium à analyser. Le mélange devient vert et la lecture est effectuée à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 675$ nm.

VII. Préparation des solutions

VII. 1. Préparation des solutions mères

VII.1.1. Préparation d'une solution d'acétate d'Uranyle à 10^{-2} M

Une quantité de 0,3901 g d'acétate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ (Masse molaire : 390,13 g.mol⁻¹) est introduite dans une fiole jaugée de 100 mL. Ensuite, de l'eau distillée est ajoutée graduellement jusqu'à ce que le volume atteigne le trait de jauge de la fiole jaugée. Des dilutions ont été effectuées afin d'obtenir des solutions de concentrations plus faibles.

VII.1.2. Préparation d'une solution de nitrate de Thorium à 10^{-2} M

Une solution de nitrate thorium $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4]$ à une concentration de 10^{-2} M a été préparée comme solution mère à partir de laquelle toutes les autres solutions diluées de thorium ont été préparées. Pour cela, Une masse précise de 0,5520 g de thorium a été pesée et placée dans une fiole jaugée de 100 mL, puis remplie d'eau distillée jusqu'à trait de jauge.

VII.1.3. Préparation d'une solution de nitrate de Samarium à 10^{-2} M

Afin de préparer une solution mère de nitrate de samarium $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3]$ avec une concentration de 10^{-2} M, le sel nitrate de samarium a été utilisé. Pour cela, une masse de 0,3363 g du sel a été soigneusement pesée, puis introduite dans une fiole de 100 mL.

Ensuite, de l'eau a été ajoutée à la fiole jusqu'à atteindre le trait de jauge, complétant ainsi le volume total.

VII.1.4. Préparation d'une solution d'acétate de Plomb à 10^{-2} M

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on ajoute précisément 0,3312 g d'acétate de plomb $(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ (Masse molaire : $331,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ce sel est dissous dans la quantité minimale d'eau distillée nécessaire. Après avoir laissé reposer la solution, on complète le volume jusqu'au trait de jauge en ajoutant de l'eau distillée.

VII.2. Préparation des mélanges de métaux

VII.2.1. Mélange Uranium-Thorium

Dans une fiole de 200 mL, 100 mL d'une solution d'uranyle à $2\cdot 10^{-2}$ M est introduite, puis et à la même concentration, 100 mL d'une solution de thorium est ajouté pour obtenir un mélange équimolaire à une concentration 10^{-2} M. Les solutions de concentrations plus faibles sont obtenues en effectuant des dilutions appropriées de cette solution mère.

VII.2.2. Mélange Uranium-Plomb

Dans une fiole de 200 mL, 100 mL d'une solution d'uranyle à une concentration de $2\cdot 10^{-2}$ M sont versés, suivis de l'ajout de 100 mL d'une solution de plomb à la même concentration. Cela permet d'obtenir un mélange équimolaire d'uranyle et de Plomb à une concentration de 10^{-2} M. Toutes les concentrations du mélange sont préparées à partir de cette solution mère.

VII.3. Préparation de la Solution tampon 2,1

Dans une fiole jaugée de 250 mL, 1,05 mL d'acide chlorhydrique à 37% de concentration, est versé et diluée avec une petite quantité d'eau distillée. Après cela, 1,6828 g de chlorure de potassium est ajouté. Enfin, on complète le volume jusqu'au trait de jauge en ajoutant de l'eau distillée.

VII.4. Préparation de la Solution tampon 10

Dans un bécher de 500 mL, on ajoute 26 g de chlorure d'ammonium à un volume d'eau distillée. Ensuite, on augmente le pH jusqu'à 10 en utilisant du NH_3 (ammoniaque) et on complète le volume jusqu'au trait de jauge d'une fiole d'un litre en ajoutant de l'eau distillée.

VII.5. Préparation de la solution acide HCl 9N

Cette préparation suit la loi de dilution, dont un volume de 76 mL de la solution mère HCl (commerciale) est utilisé pour préparer 100 mL de la solution HCl 9N.

VII.6. Préparation de la solution de l'Arsenazo(III) à 10^{-3}M

Dans une fiole jaugée de 50 mL, 0,6400 g d'Arsenazo(III) est introduit puis dissout dans la plus petite quantité possible d'eau distillée. La solution est laissée en repos, puis le volume est complété jusqu'au trait de jauge en ajoutant de l'eau distillée.

VII.7. Préparation de la solution de PAR (4-(2-pyridylazo) résorcinol) 10^{-3}M

Dans une fiole jaugée de 200 mL, une masse de 0,0430 g de 4-(2-pyridylazo) résorcinol (PAR) est introduite. Une quantité d'éthanol est ajoutée pour dissoudre le composé organique. Le volume est ensuite complété avec de l'éthanol jusqu'au trait de jauge.

VIII. Protocole expérimentale de l'adsorption

Des solutions d'ions métalliques U(VI), Th(IV), Sm(III) et Pb(II) et leurs mélanges Uranium-Thorium et Uranium-Plomb ont été préparées dans de l'eau distillée. Une étude paramétrique a été réalisée pour déduire l'effet de chaque paramètre sur l'efficacité de l'adsorption en déterminant le rendement d'extraction en (%) et la quantité adsorbée en mg par gramme de la PEIP. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur fermé (dans un erlenmeyer en verre rodé de 25 mL), à température ambiante et à une vitesse d'agitation de 300 tours par minute. Afin de déterminer les meilleures conditions d'extraction des métaux à l'aide de la PEIP, différents paramètres ont été étudiés :

VIII.1. Effet de pH

Pour optimiser l'effet du pH, des quantités de 0,03 g de la PEIP ont été introduites dans des tubes à essai. Ensuite, 5 mL de la solution contenant le métal avec une concentration initiale de $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ont été versés dans chaque tube. L'adsorption a été réalisée à différents pH, allant de 1 à 8, avec une agitation à 300 tour/min pendant une période d'équilibre. Le pH a été ajusté en ajoutant des solutions diluées d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH).

VIII.2. Effet de masse

Afin d'explorer l'effet de la masse sur l'extraction, des quantités variées de la PEIP ont été mesurées (0,01 g, 0,03 g, 0,05 g, 0,2 g) et introduites dans des tubes à essai contenant 5 mL de solution de métal à une concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ M. Les tubes ont été agités à une vitesse de 300 tr/min pendant un temps d'équilibre spécifique à chaque métal, puis les deux phases ont été séparées par centrifugation. La quantité de métal restante dans la phase aqueuse a été mesurée par spectrophotométrie UV-Visible.

VIII.3. Effet du temps de contact

L'étude cinétique permet de déterminer le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre d'extraction. Dans des tubes à essai, une masse de 0,03 g de la PEIP est introduite avec 5 mL de solution métallique, sous une agitation de 300 tr/min à l'aide d'une plaque agitatrice à multipostes, pendant des durées prédéterminées allant de 2 à 120 minutes.

À la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées à l'aide d'une centrifugeuse, et la quantité de métal restante dans la phase aqueuse est dosée par spectrophotométrie UV-Visible.

Ensuite, la réponse analytique est représentée par une capacité en fonction du temps est tracée.

VIII.4. Effet de la concentration initiale

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration initiale du métal, différentes solutions avec des concentrations allant de 10^{-5} M à 10^{-3} M ont été préparées en utilisant la méthode de dilution. Ensuite, 5 mL de chaque solution ont été versés dans des tubes à essai contenant 0,03 g de la PEIP, et une agitation à 300 tr/min a été appliquée à l'aide d'une plaque agitatrice à multipostes. Cette procédure a été effectuée pendant des durées prédéterminées, puis les deux phases ont été séparées par filtration. La quantité de métal restante dans la phase aqueuse a été mesurée par spectrophotométrie UV-Visible.

VIII. 5. Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction a été étudié en variant la température de la solution d'extraction. Différentes températures ont été testées dans une plage allant de 10 à 60 °C en utilisant une plaque chauffante et agitatrice équipée d'un régulateur de température. Les tubes à essai contenant 0,03 g de la PEIP et la solution métallique ont été placés sur la plaque chauffante et agités à une vitesse constante de 300 tr/min pendant une durée spécifique pour chaque métal.

VIII.6. Effet de la force ionique

Pour étudier l'influence de la force ionique sur l'extraction, différentes solutions de forces ioniques variables ont été préparées. Des tubes à essai contenant 0,03 g de la PEIP, 5 mL de la solution métallique, et une quantité de sel (KCl, NaNO₃, NaCl, Na₂S₂O₃, KSCN, KCN, Na₂SO₄ et CH₃COONa) à une concentration de 1 mol/L ont été préparés. Les tubes à essai ont été agités à une vitesse constante de 300 tr/min pendant une durée prédéterminée pour permettre l'extraction du métal. Après l'extraction, les phases liquides ont été séparées et la quantité de métal restant dans la phase aqueuse a été mesurée par UV-visible.

IX. Etude expérimental de la désorption de la PEIP

Les études de désorption sont extrêmement utiles pour recycler l'adsorbant, un processus qui n'a pas été aussi bien étudié que l'adsorption, en particulier au niveau théorique. La plupart des recherches ont confirmé l'utilisation d'acides minéraux pour la régénération des matériaux saturés en métaux. Trois acides ont été utilisés à différentes concentrations.

IX.1. Saturation de l'adsorbant PEIP

Pour étudier l'effet de l'éluant, il est effectivement nécessaire de saturer l'extractant en métal. Pour ce faire, dans un erlenmeyer une masse de 0,03 g de la PEIP a été mise en contact avec 5 mL d'une solution métallique à une concentration de 10⁻³ M. Cette opération a été réalisée pendant une durée d'une heure avec une agitation de 300 tr/min. Après la saturation, les phases liquides ont été séparées et la phase solide, c'est-à-dire le matériau saturé en métal, a été utilisée pour l'étude de l'éluant.

IX.2. Effet de la nature d'éluant

Dans des tubes à essai, 0,03 g de l'extractant saturé en métal ont été placés, ainsi que 5 mL de chaque acide éluant, à savoir HCl, H₂SO₄ et HNO₃, à une concentration de 1M. Les tubes ont ensuite été agités à une vitesse de 300 tr/min à l'aide d'une plaque agitatrice pendant un temps d'équilibre spécifique à chaque métal. Après l'agitation, les phases ont été séparées et la phase liquide résultante a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Cette analyse permet de mesurer la concentration du métal présent dans la phase liquide et d'évaluer l'efficacité de l'éluant en fonction de l'acide éluant utiliser.

IX.3. Cinétique d'éluant

Dans l'étude de la cinétique d'éluant, nous cherchons à déterminer le temps nécessaire pour atteindre le meilleur rendement d'éluant. Dans les tubes à essai, on ajoute une quantité de 0,03g de l'extractant saturé en métal à 5 mL de l'éluant choisi, sous une agitation de 300 tr/min.

Par la suite, des échantillons sont prélevés à des intervalles réguliers, allant de 5 minutes à 1 heure.

IX.4. Effet de concentration de l'éluant

Une fois l'éluant le plus efficace et la cinétique d'éluion identifiés, des tubes sont préparés en introduisant une masse de 0,03 g de l'extractant saturé, ensuite, 5 mL de l'éluant sont ajoutés à chaque erlenmeyer, avec des concentrations variant de 0,01 M à 1 M. Les mélanges sont agités pendant une durée appropriée sur une plaque agitatrice. Ensuite, les deux phases, liquide et solide, sont séparées et la phase aqueuse est soumise à une analyse par spectrophotométrie UV-visible.

X. Modélisation par plan d'expérience

Les plans d'expériences sont des techniques permettant de quantifier les effets de différents facteurs sur une réponse et de les optimiser dans des domaines expérimentaux bien définis. La méthodologie de la surface de réponse (RSM) est l'un des plans expérimentaux utilisés pour l'optimisation. Il s'agit d'un modèle technique empirique destiné à évaluer la relation entre un ensemble de facteurs expérimentaux contrôlés et observés et les résultats.

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. L'objectif principal de ce travail est d'utiliser la méthode des plans d'expériences pour modéliser le phénomène d'adsorption. L'étude préliminaire précédente, qui était une étude systématique, a montré que le rendement et la capacité d'extraction des métaux étudiés par la PEIP dépendent de plusieurs paramètres (temps de contact, pH, concentration ...etc) qui ont des effets différents.

Par conséquent, il est important de réaliser un plan d'expérience pour identifier les paramètres ayant le plus d'influence lors de l'élimination de ces éléments. Dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé un plan composite centré (CCD) en appliquant la méthodologie de surface de réponse pour étudier la sorption des ions U(VI) et Pb(II) à partir d'un mélange Uranium-Plomb et la sorption des ions U(VI) et Th(IV) à partir d'un mélange Uranium-Thorium par la PEIP.

Les facteurs du procédé pris en compte dans cette étude comprennent la durée de contact (t), le pH initial (pH) de la solution aqueuse et la quantité d'extractant utilisée (masse de l'extractant). Les paramètres et les niveaux des deux mélanges sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau B.2 : *Domaine d'expérience pour le mélange Uranium-Thorium et Uranium-Plomb.*

Facteur	Variable réduite	Niveau		
		-1	0	+1
Temps de contact (min)	X ₁	15	30	45
pH de la solution métallique	X ₂	2,5	4	5,5
La masse de l'adsorbant (g)	X ₃	0,01	0,02	0,03

Pour faciliter les analyses statistiques et les comparaisons entre les différentes expériences, la variable de réponse a été transformée en une forme sans dimension (Rendement). Cela permet de normaliser les données et de les rendre comparables, indépendamment de l'échelle ou des unités de mesure utilisées pour les facteurs du procédé.

Partie C : *Résultats et discussions*

*“Pour réussir dans le monde, retenez bien ces trois maximes :
voir, c'est savoir ; vouloir, c'est pouvoir ; oser, c'est avoir”.*
Alfred De Musset (1810 - 1857)

*C*hapitre I : *Caractérisations de la PEIP*

*“La persévérance, c'est ce qui rend l'impossible possible,
le possible probable et le probable réalisé”.*
Léon Trotsky (1879 - 1940)

I. Introduction

La polyéthylèneimine phosphonée (PEIP) est un polymère hyperbranché qui présente un grand intérêt dans de nombreux domaines en raison de ses propriétés particulières. Pour mieux étudier sa structure et ses caractéristiques, il est essentiel de mener des études approfondies à l'aide de différentes techniques de caractérisation. Ce chapitre se concentre sur cet aspect :

- Détermination de pH point de charge zéro pH_{PCZ}
- Analyse par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)
- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)
- Analyse élémentaire (C, H, N et P).
- Analyse thermogravimétrique (ATG)
- Analyse texturale et mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Ces techniques permettent d'obtenir des informations précieuses sur la structure, la morphologie, la cristallinité et les propriétés thermiques de la PEIP, contribuant à une meilleure compréhension des propriétés particulières de ce polymère prometteur.

Nous tenons à préciser que la synthèse du PEIP et l'analyse élémentaire ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio organique (LCMT) de l'ENSICAEN en France, par contre toutes les autres analyses ont été réalisées à l'Université de Tlemcen, et nous tenons à exprimer notre gratitude à tous les responsables des laboratoires qui ont soutenu cette démarche de collaboration :

- ✓ Le Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique.
- ✓ Le Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement.
- ✓ Le Laboratoire d'Application des Electrolytes Organiques et des Polyélectrolytes.

II. Détermination pH point de charge zéro pH_{PCZ}

Le pH de point de charge zéro (pH_{PCZ}) appelé aussi le pH de point isoélectrique, est le pH auquel la charge nette à la surface d'un matériau est égale à zéro. Cela signifie que la surface du matériau ne porte plus de charge électrique. Le pH_{PCZ} est souvent déterminé en mesurant les variations de la charge de surface en fonction du pH. La figure suivante représente le résultat de cette mesure, dont la valeur de point de charge nulle a été déterminée à $4,2 \pm 0,1$.

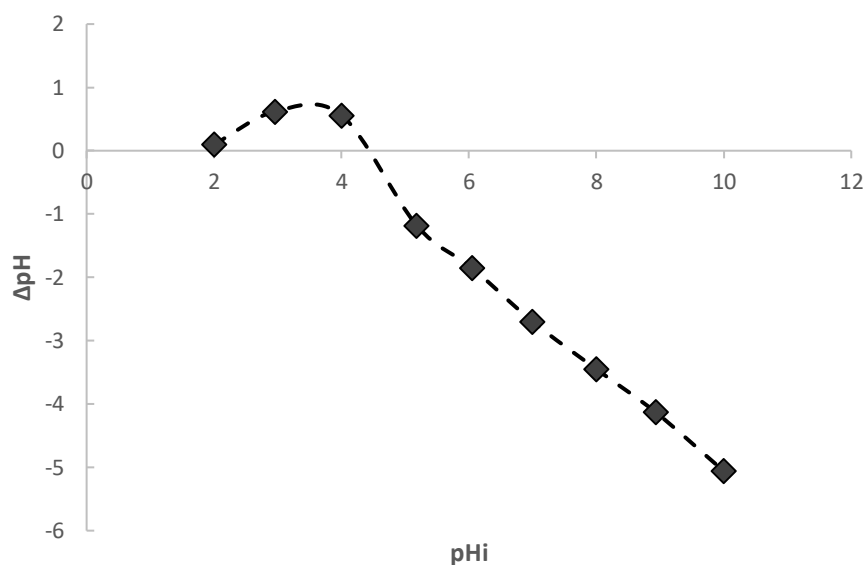


Figure C.1 : Point de charge zéro (pH_{pcz}) de la PEIP.

III. Analyse par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres d'absorption/transmission représentent l'empreinte digitale d'un matériau avec des pics d'absorption générés par les transitions vibrationnelles des liaisons atomiques. L'utilisation de l'analyse IRTF a pour but l'identification des groupes fonctionnels présents dans un échantillon, ce qui permet de caractériser sa composition chimique.

La figure C.2, met en évidence les bandes caractéristiques de la PEIP, dans la plage de fréquences entre 500 et 4 000 cm^{-1} .

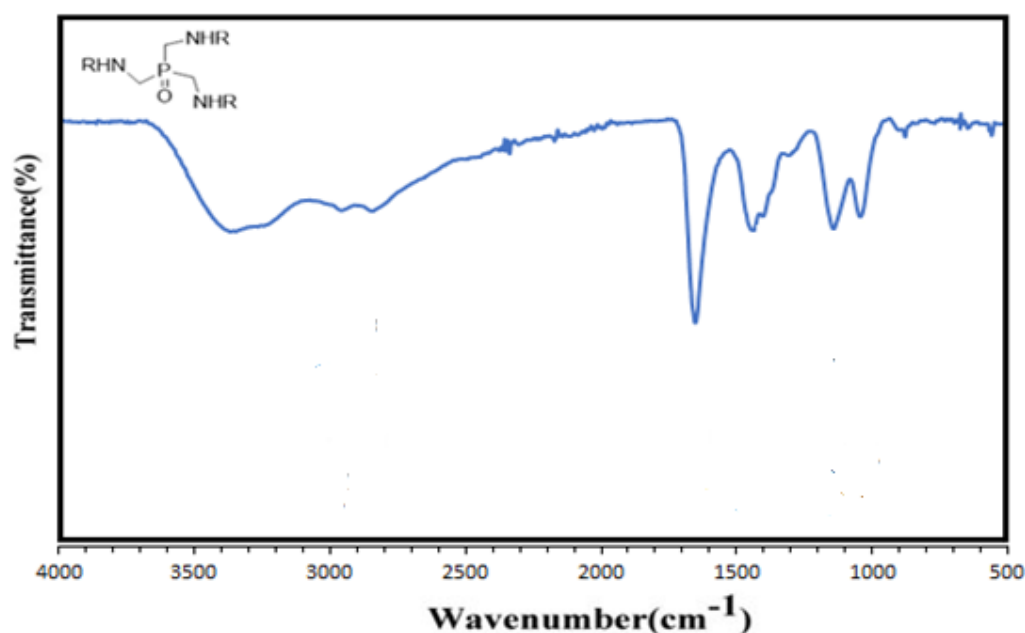


Figure C.2 : Spectre IRTF de la PEIP.

Des pics apparaissent à des valeurs de $3\ 367\ \text{cm}^{-1}$ (correspondant à l'étirement de la liaison N-H), $2\ 958$ et $2\ 845\ \text{cm}^{-1}$ (représentant l'étirement de la liaison C-H), $1\ 661\ \text{cm}^{-1}$ (associé à la flexion de la liaison N-H) et $1\ 042\ \text{cm}^{-1}$ (correspondant à l'étirement de la liaison C-N). De plus, la présence de bandes à $1\ 138\ \text{cm}^{-1}$ (P=O), $1\ 334\ \text{cm}^{-1}$ (C-P) et $1\ 042\ \text{cm}^{-1}$ (C-N) confirme la présence de groupes phosphore sur la PEIP [125, 126].

IV. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour mieux appréhender la topographie, la morphologie et la structure du matériau PEIP hyperbranché, une autre technique de caractérisation, à savoir l'analyse par microscopie électronique à balayage, a été prise en considération.

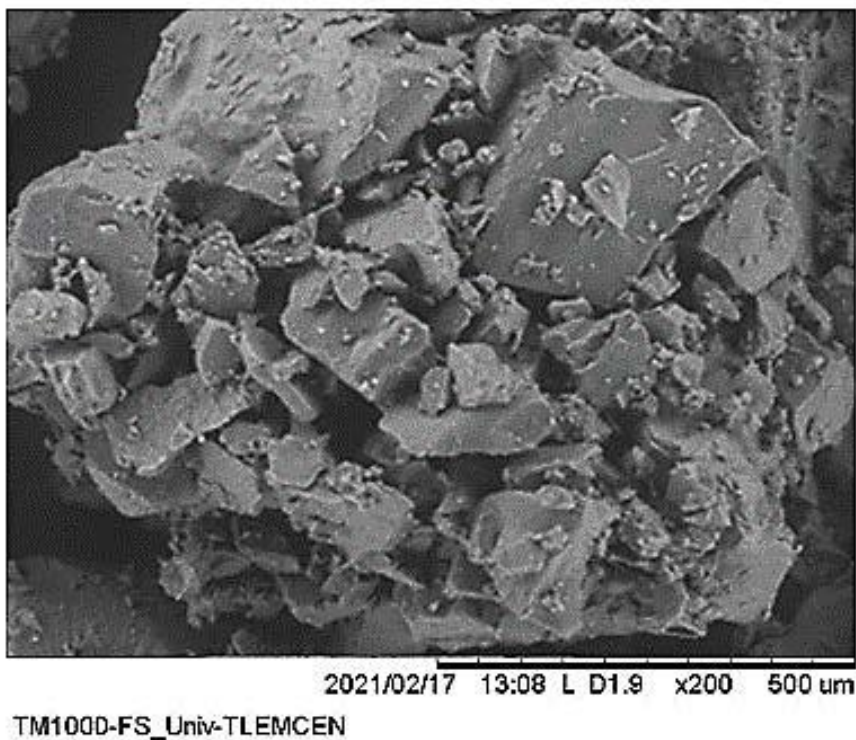


Figure C.3 : Micrographies MEB de la surface de la PEIP.

Selon les observations de la figure C.3, le matériau hyperbranché PEIP présente une structure de surface irrégulière avec de nombreuses petites particules de forme irrégulière et une répartition hétérogène des pores. Cette configuration augmente la surface spécifique disponible pour l'adsorption des métaux, car les particules fournissent des sites actifs supplémentaires pour les interactions avec les ions métalliques, favorisant ainsi l'adsorption. En outre, ces caractéristiques facilitent la diffusion des métaux pendant le processus de sorption, ce qui se traduit par une capacité d'adsorption accrue pour les métaux et une réduction du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

V. Analyse élémentaire

L'analyse C.H.N.P est une étape importante dans la caractérisation du notre matériau hyperbranché PEIP. L'utilisation de cette technique a pour but de déterminer les quantités en % de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N), et d'oxygène (O) présentes dans un échantillon. Le tableau suivant présente la composition élémentaire du PEIP.

Tableau C.1 : composition élémentaire de la PEIP

Composition élémentaire	C	H	P	N
Pourcentage (%)	52,17	10,58	28,35	5,85

Les données expérimentales de l'analyse élémentaire (%) de la polyéthylèneimine phosphonée PEIP étaient les suivantes : C : 52,17 ; H : 10,58 ; N : 28,35 et P : 5,85. Sur la base de cette analyse, le monomère proposé était $(C_{23}H_{58}N_{10}PO)_n$ et qui présente l'analyse élémentaire théorique C : 52,97 ; H : 11,13 ; N : 26,87 et P : 5,95.

VI. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de caractériser les propriétés thermiques du matériau hyperbranché PEIP, une analyse thermogravimétrique a été réalisée. Cette analyse visait à obtenir des informations sur la stabilité thermique, la décomposition, la perte de poids et d'autres propriétés thermiques du PEIP. L'analyse thermogravimétrique a été effectuée en utilisant une vitesse thermique constante de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dans une atmosphère d'air. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et le thermogramme dérivé (DTG) de la PEIP sont présentés dans la figure C.4.

La courbe ATG montre une première étape (en dessous de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$) correspondant à la perte d'eau physiquement adsorbée (environ 7% de perte en poids), qui peut être attribuée à la teneur en humidité de l'échantillon et éventuellement à des impuretés.

Une série de variations est ensuite observée entre 160 et $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondant à des pics dans la courbe DTG (à $215,14$; $318,62$; $395,69$ et $413,41\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cela est principalement dû aux amines, qui peuvent être sensibles à la combustion lorsqu'elles sont exposées à des températures élevées entraînant la rupture des liaisons chimiques, la libération de fragments moléculaires et la volatilisation de certains composés, conduisant ainsi à une perte de masse.

La perte de poids est associée à différents modes de dégradation thermique correspondant à la décomposition des groupes amines du PEI (en dessous de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dans la plage 250 - $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, la dépolymérisation du PEI se produit, ainsi que la formation du charbon.

Ensuite, la courbe atteint un plateau après 500 °C, cela signifie que la perte de masse du matériau devient négligeable ou très minime au-delà de cette température. Ce qui indique généralement que les composants volatils ou les espèces chimiques sensibles à la chaleur ont été complètement éliminés du matériau. Le plateau suggère une stabilité thermique relative du matériau, ce qui peut être important pour des applications où une résistance élevée à la chaleur est souhaitée [127].

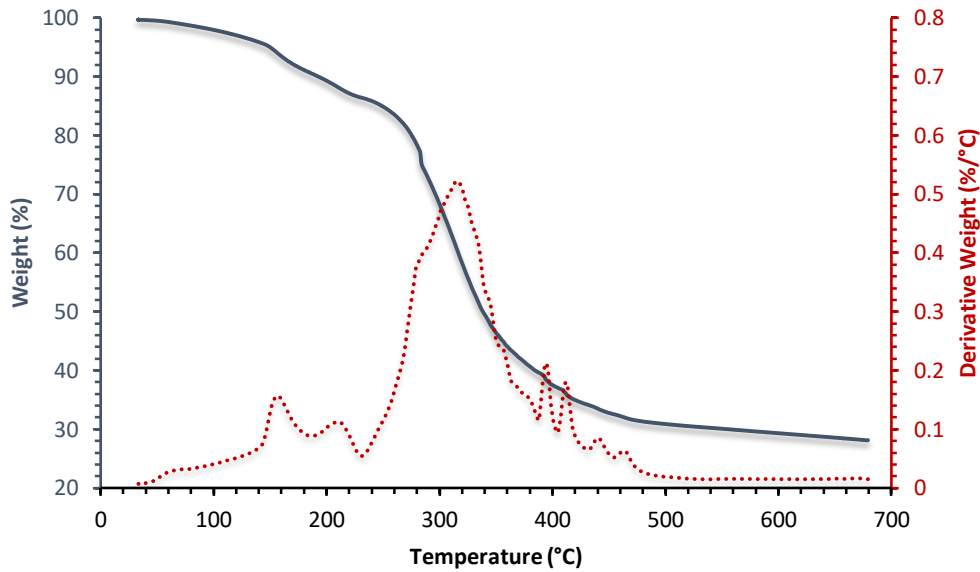


Figure C.4 : Spectre ATG et DTG de la PEIP.

VII. Analyse et mesure de la surface spécifique par la sorption de N₂ à 77 K

La surface spécifique du PEIP est évaluée par la méthode de BET, qui permet d'obtenir des informations sur la porosité et la réactivité de la surface. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau C.2 : Paramètres texturaux et structuraux de la PEIP.

Caractéristiques	Grandeurs	PEIP
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Surface spécifique BET	12,61
	Surface spécifique externe	2,91
	Surface des micropores	10,69
Volume (cm ³ .g ⁻¹)	Volume total des pores	0,28
	Volume des micropores	9,17 .10 ⁻⁴
Taille des pores (nm)	Diamètre moyenne des pores	104,84
	Taille moyenne des mésopores	74,07

D'après le tableau C.2, la PEIP présente une surface spécifique significative, ce qui indique une certaine capacité d'adsorption et de réactivité de surface. De plus, la surface des micropores de $10,69 \text{ m}^2/\text{g}$ indique la présence significative de micropores dans la PEIP, ce qui peut contribuer à sa surface spécifique totale. La combinaison d'une surface spécifique significative et de la présence de micropores dans la PEIP peut faciliter l'adsorption de substances chimiques organiques et inorganiques sur sa surface [124].

VI. Conclusion

En conclusion de ce chapitre portant sur la caractérisation de la PEIP, plusieurs techniques ont été utilisées pour obtenir des informations complémentaires :

- ✓ *Le pH de point de charge zéro de la PEIP a été établi à $4,2 \pm 0,1$, ce qui permet d'identifier le pH où la charge électrique de la surface de la PEIP est neutre. Cette mesure fournit des informations sur les interactions électrostatiques qui peuvent se produire entre la PEIP et d'autres espèces présentes dans des milieux aqueux.*
- ✓ *La spectroscopie IRTF a été utilisée pour étudier les liaisons chimiques présentes dans la PEIP. Cette technique a permis d'identifier les groupes fonctionnels caractéristiques, tels que les liaisons C-N, N-H, et le groupe principal (P=O).*
- ✓ *L'analyse élémentaire a fourni des informations sur la composition chimique de la PEIP, notamment en quantifiant la présence d'éléments tels que le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et le phosphore. Cela permet de mieux comprendre la nature et la structure de la PEIP.*
- ✓ *L'analyse MEB a révélé que la PEIP présente une surface relativement irrégulière et homogène, avec une structure poreuse visible à plus haute résolution. Les images MEB ont permis de visualiser les pores et d'évaluer leur distribution et leur taille.*
- ✓ *L'analyse thermogravimétrique (ATG) a permis d'étudier le comportement thermique de la PEIP. Cette technique a fourni des informations sur la stabilité thermique, la décomposition et les transitions de phase éventuelles de la PEIP.*
- ✓ *La méthode BET a été employée pour déterminer la surface spécifique de la PEIP. Les résultats ont montré une surface spécifique de $12,61 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui suggère une capacité d'adsorption et de réactivité de surface significative.*

En combinant les résultats de ces différentes techniques de caractérisation, il est possible de mieux appréhender les propriétés physico-chimiques de la PEIP. Ces informations sont essentielles pour comprendre les interactions de la PEIP avec son environnement, son potentiel d'adsorption, sa stabilité thermique et sa réactivité de surface.

*C*hapitre II : Etude paramétrique de l'extraction d'ions métalliques U(VI), Th(IV), Sm(III), Pb(II) par la PEIP

"La recherche scientifique est un voyage sans fin vers la connaissance, où chaque découverte ouvre la porte à de nouvelles questions."
Neil deGrasse Tyson

I. Introduction

Ce chapitre se concentre sur l'étude de l'extraction en batch de quatre métaux U(VI), Th(IV), Sm(III) et le Pb(II) à partir d'une solution aqueuse en utilisant un matériau hyperbranché, la polyéthylèneimine phosphonée (PEIP). L'objectif était d'analyser l'influence de différents paramètres, tels que le pH, la masse d'adsorbant, le temps de contact, la concentration, la température et la force ionique, sur les capacités d'adsorption de la PEIP pour éliminer ces métaux.

II. Analyse par UV- visible

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, qui permet de mesurer les longueurs d'onde maximales en effectuant un balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des échantillons de référence sont préparés afin de vérifier l'absence d'interférence au fil du temps. Les concentrations résiduelles des différents métaux dans la phase aqueuse sont mesurées en utilisant une méthode d'interpolation basée sur les courbes d'étalonnage.

Ces mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert, qui établit une relation entre l'absorption de la lumière par un composé et sa concentration, sous certaines conditions spécifiques.

- **Détermination de la longueur d'onde de chaque métal**

La détermination des longueurs d'onde des métaux a été réalisée en utilisant une concentration spécifique de $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Ensuite, une analyse par spectroscopie UV-visible a été effectuée, et les résultats ont été présentés dans le tableau suivant :

Tableau C.3 : Les longueurs d'ondes spécifiques à chaque métal.

Métal	U(VI)	Th(IV)	Sm(III)	Pb(II)
λ_{\max} (nm)	650	675	653	550

- **Courbe d'étalonnage des métaux**

Afin de vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons généré les courbes d'étalonnage pour les quatre métaux. Pour ce faire, nous avons préparé plusieurs solutions métalliques à différentes concentrations, allant de 10^{-4} à 10^{-3} M, en diluant des volumes calculés de la solution mère dans le but de réaliser des dosages pour les différents métaux étudiés. Les absorbances de ces solutions, mesurées par spectrophotométrie UV-Visible, des métaux, U(VI), Th(IV), Sm(III) et le Pb(II) sont présentées dans les figures suivantes :

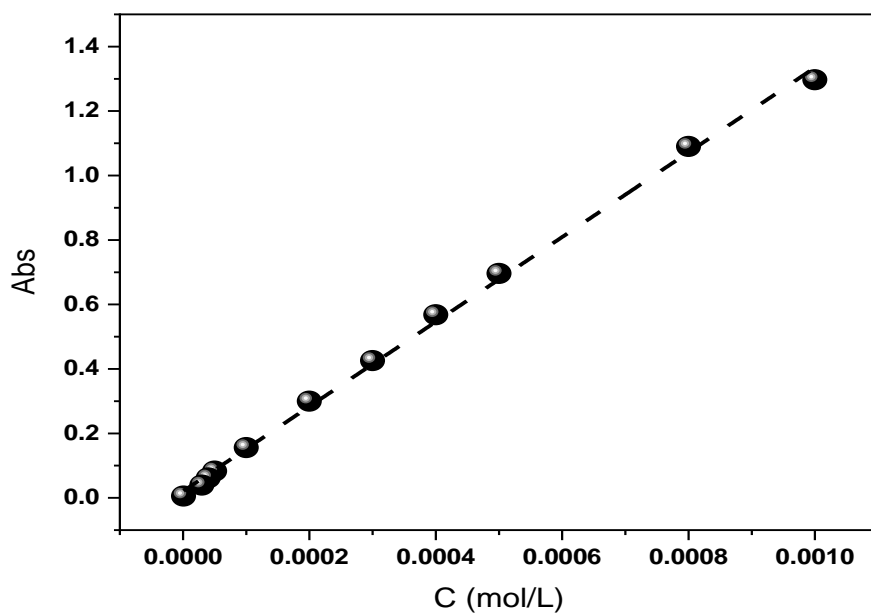


Figure C.5 : Courbe d'étalonnage d'uranium.

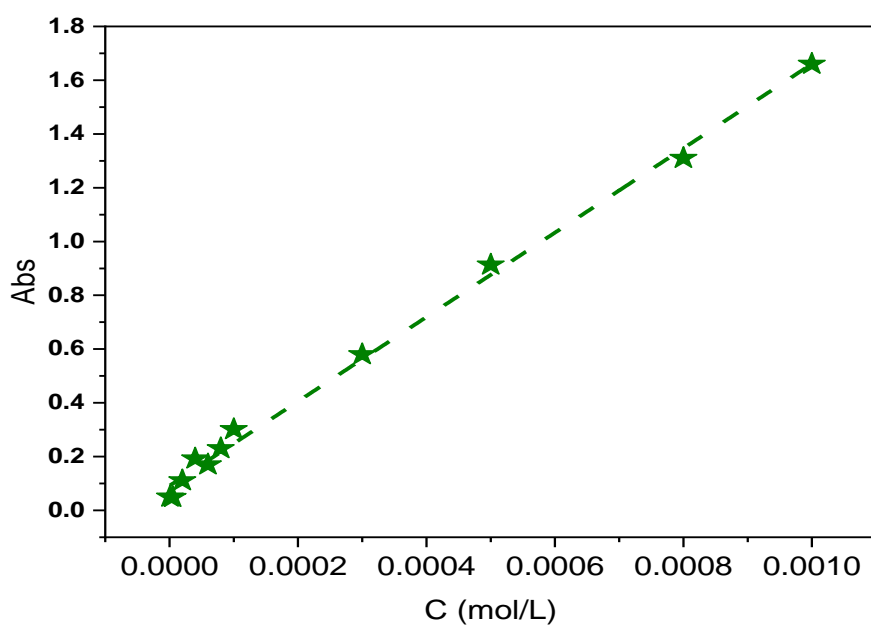


Figure C.6 : Courbe d'étalonnage de thorium.

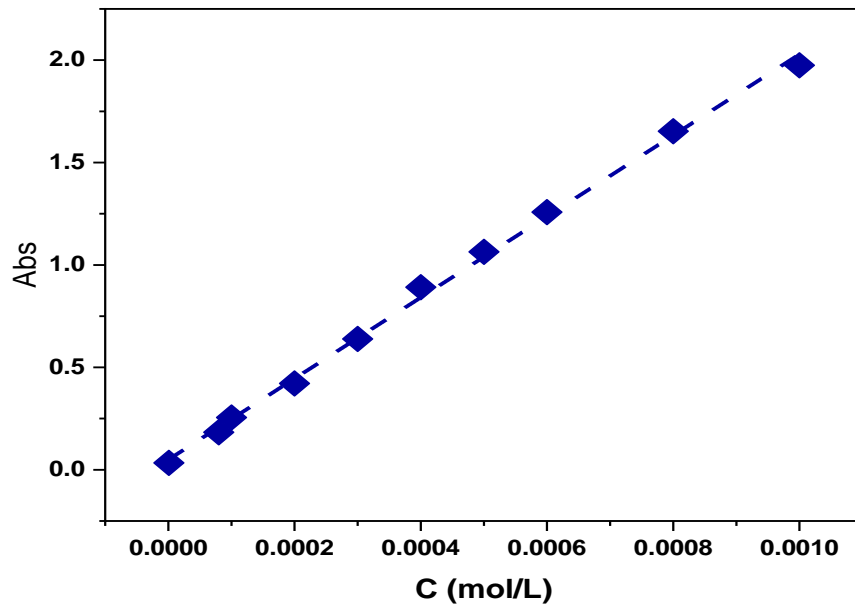


Figure C.7 : Courbe d'étalonnage de samarium

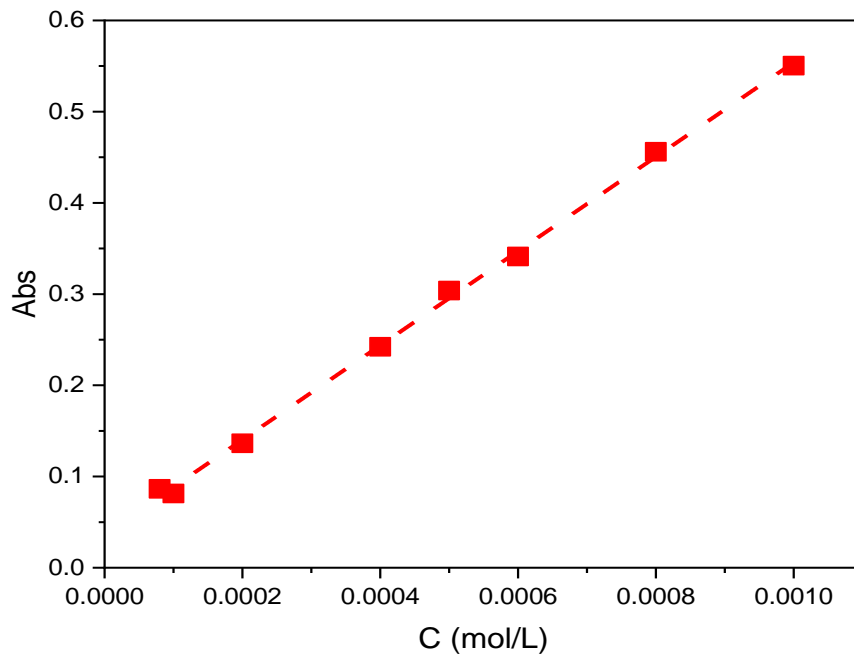


Figure C.8 : Courbe d'étalonnage de Plomb.

Les équations de régression et les coefficients de corrélation des quatre courbes d'étalonnage sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau C.4 : équations de régression et les coefficients de corrélation des quatre métaux

Métal	Equation de régression	Coefficient de corrélation R ²
U(VI)	Abs= 1314,4[U]+0,0206	0,9981
Th(IV)	Abs= 1569,3[Th]+0,0914	0,9960
Sm(III)	Abs= 1979,2[Sm]+0,0494	0,9978
Pb(II)	Abs= 517,1[Pb]+0,0037	0,9986

III. Etude des effets influençant l'adsorption

Dans cette étude, l'adsorption est utilisée comme technique d'extraction des quatre métaux tels que l'uranium, le thorium, le samarium et le plomb. L'efficacité de cette adsorption est évaluée en calculant le rendement d'extraction et la capacité de sorption (q). Le rendement d'extraction R (%) et la capacité d'adsorption q (mg.g⁻¹) sont déterminés à l'aide des équations suivantes :

$$R(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad C.1$$

$$q = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad C.2$$

C₀ : la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse (mol. L⁻¹).

C_e : la concentration du métal dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol. L⁻¹).

V : le volume de la solution aqueuse (5 mL).

m : la masse de l'extractant solide (0,03) g.

III.1 Effet de pH

La valeur du pH est l'un des facteurs essentiels qui influencent les études de sorption en raison de son impact sur la présence des charges de surface caractéristiques et la formation des espèces ioniques dans la solution [127]. La spéciation des cations en phase aqueuse dépend de leur concentration, de la présence de contre-ions et de l'acidité du milieu. Les diagrammes de prédominance des quatre cations U⁶⁺, Th⁴⁺, Sm³⁺ et Pb²⁺ ont été générés à l'aide du logiciel MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophistiquâtes Algorithms), qui est une interface Windows pour les programmes INPUT-SEDPREDOM de MS-DOS. Ce logiciel effectue les calculs nécessaires pour créer des diagrammes d'équilibre chimique. Le logiciel MEDUSA utilise la base de données HYDRA, développée au département de Chimie Inorganique de l'Institut Royal de Technologie (KTH) à Stockholm, Suède. Les figures suivantes présentent la prédominance des quatre métaux.

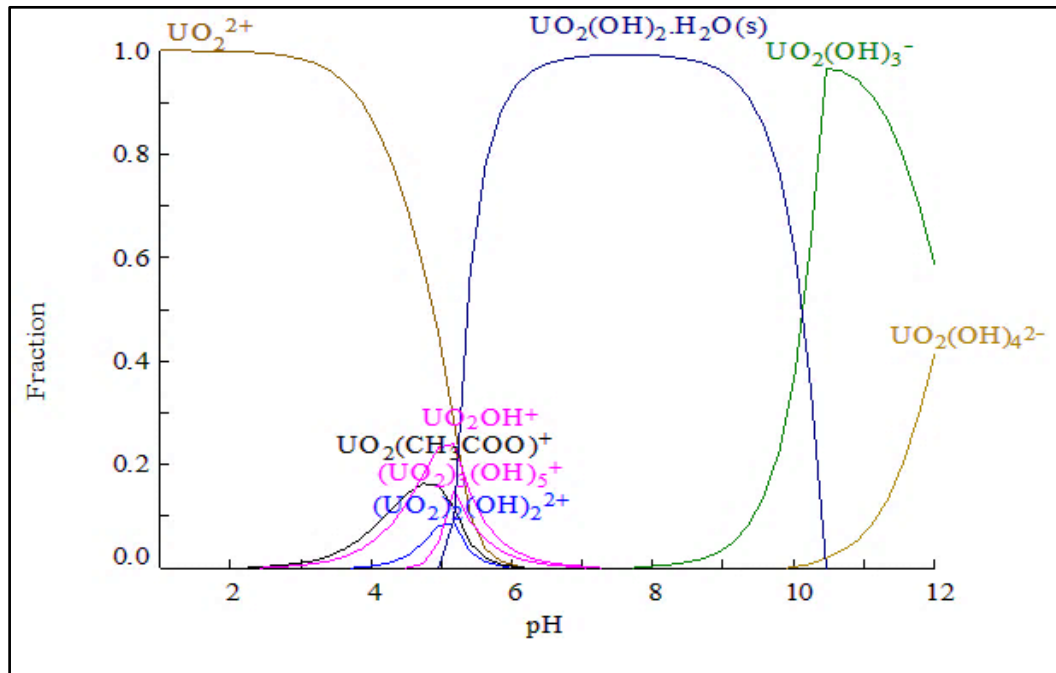


Figure C.9 : Répartition des espèces solubles de l'uranium en fonction du pH

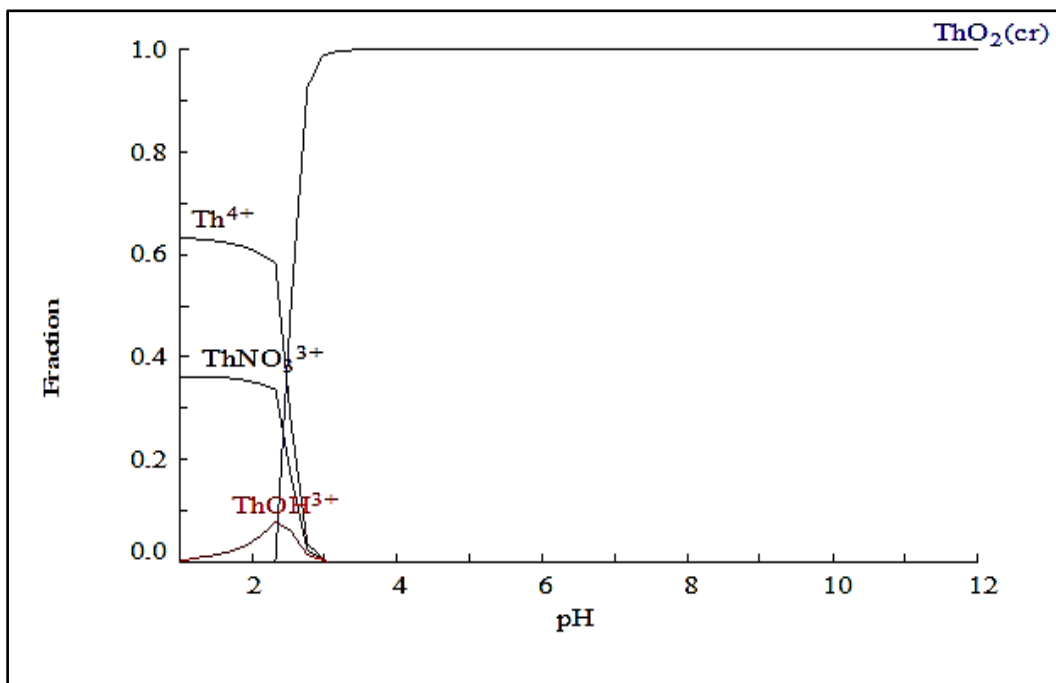


Figure C.10 : Répartition des espèces solubles de thorium en fonction du pH.

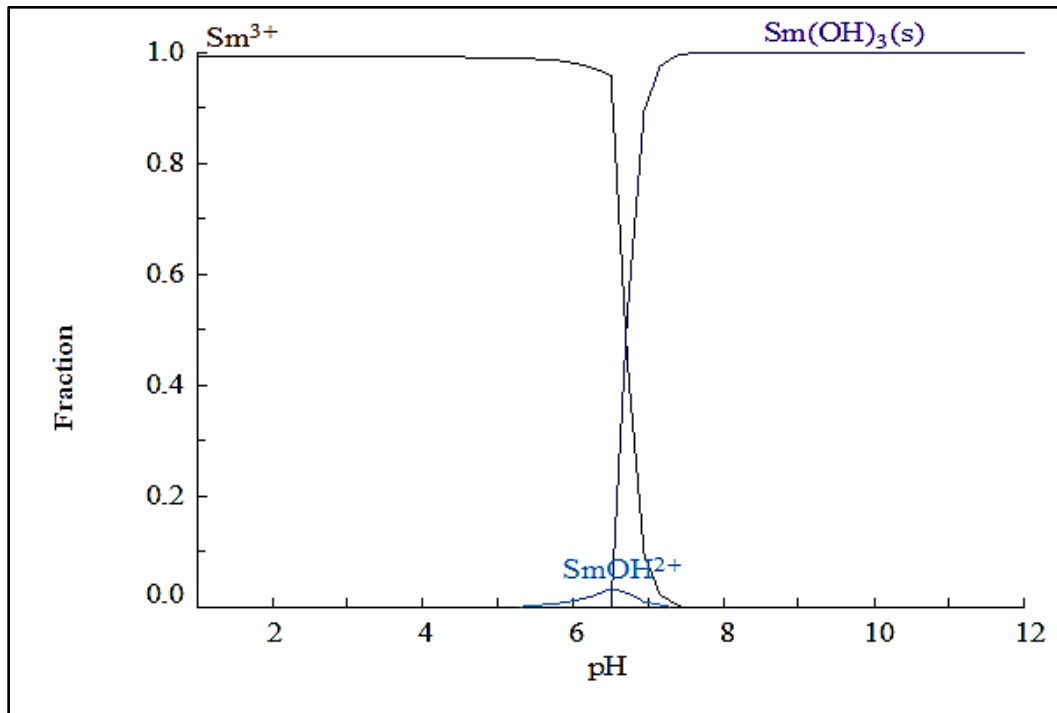


Figure C.11 : Répartition des espèces solubles de samarium en fonction du pH

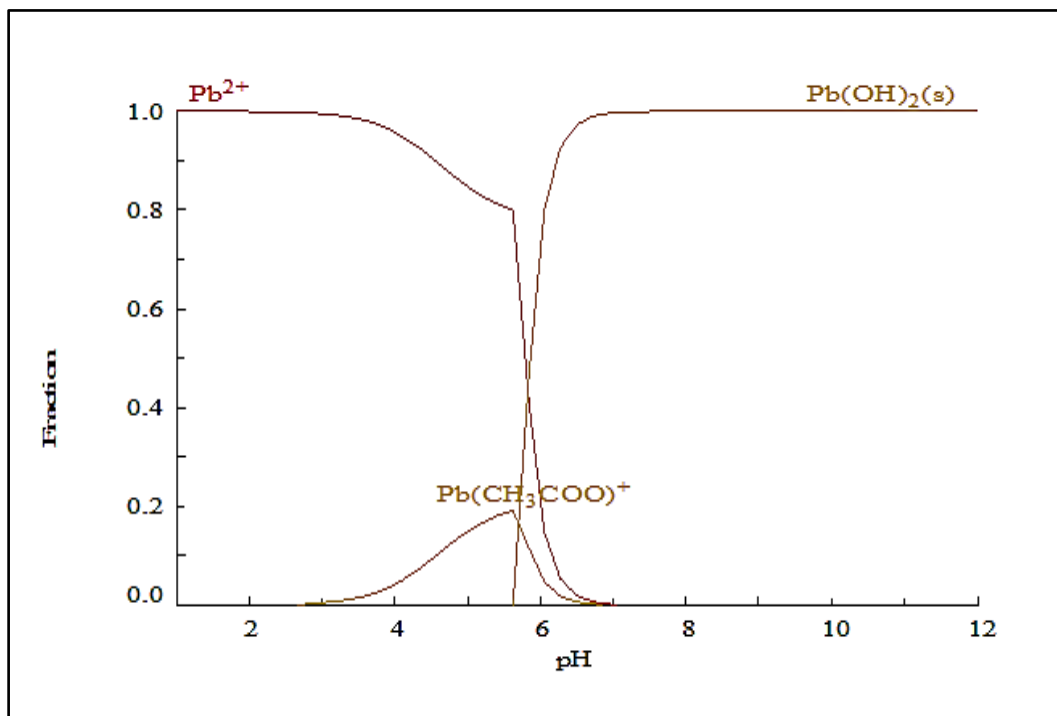


Figure C.12 : Répartition des espèces solubles de plomb en fonction du pH.

Quatre études ont été menées pour examiner cet effet important sur l'efficacité d'extraction de quatre ions métalliques par l'hyperbranché PEIP. À cet effet, quatre solutions distinctes contenant une concentration de 5.10^{-4} M d'ions uranium, thorium, samarium et plomb ont été préparées à différentes valeurs de pH allant de 1 à 8. Les résultats sont présentés dans la figure C.13, qui montre que l'extraction dépend significativement de la variation du pH de la solution aqueuse. Les résultats des quatre métaux montrent une tendance similaire, où le rendement d'extraction augmente à mesure que le pH de la solution aqueuse augmente. Cependant, il existe une valeur de pH optimale à laquelle le rendement d'extraction atteint sa valeur maximale.

- Pour l'uranium, le rendement d'extraction passe de 51,83 % à 89,09 % entre pH égal à 1 et 5. Cependant, à un pH de 5,8, il atteint un maximum de 93,51 %.
- Pour le thorium, le rendement d'extraction augmente de 29,72 à 78,37% entre le pH 1 à 3 après il atteint sa valeur maximale 86,42% a pH =3,6.
- Le rendement d'extraction de samarium augmente de 9,27 à 66,06% entre le pH 1 à 3 après il atteint sa valeur maximale 87,71% à pH =4.
- De même, le rendement d'extraction du plomb passe de 11,58 % à 75,59 % entre pH égal à 1 et 3, puis à pH = 4, il atteindra sa valeur maximale de 82,14 %.

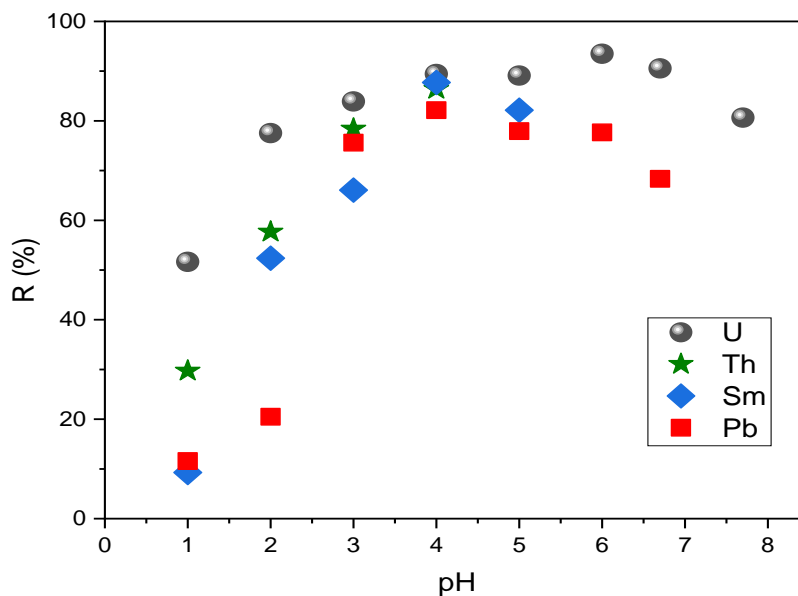


Figure C.13 : L'influence du pH sur le rendement d'adsorption de (U^{6+} , Th^{4+} , Sm^{3+} , Pb^{2+})
 $[C_o]_{Metal} = 5.10^{-4}$ M, $V=5$ mL, $m = 0,03$ g, $\Phi = 300$ tpm, $T=22 \pm 1$ °C

Afin de comprendre l'influence du pH sur le processus d'adsorption, le point de charge zéro (pH_{PCZ}) du polymère PEIP a été déterminé à $4,2 \pm 0,1$, ce qui indique le pH auquel la surface du polymère est électriquement neutre. Lorsque le pH est inférieur à cette valeur, le rendement d'extraction est très faible en raison de la compétition entre les ions et les protons de

l'environnement acide (H^+), qui se lie aux hétéroatomes O, N et P des groupes fonctionnels du PEIP. Cette protonation des hétéroatomes rend les sites de liaison inaccessibles aux ions. Cependant, lorsque le pH augmente, les groupes fonctionnels du polymère seront moins protonés, ce qui favorise l'interaction entre les ions et les groupes fonctionnels du polymère. Cette interaction favorable est attribuée à la présence d'une paire d'électrons libres sur les atomes d'azote et d'oxygène déprotonés, qui agissent comme des ligands appropriés pour la coordination avec les ions [128]. Une fois les rendements d'extraction atteignant un plateau au-delà de la valeur optimale de pH, cela peut être dû à la saturation des sites actifs de la PEIP. Par conséquent, la sorption des ions à un pH supérieur à 7,0 peut entraîner la formation des précipités, pour l'uranium, Il est possible que l'uranium forme des précipités tels que l'hydroxyde d'uranium ($UO_2(OH)_2$) ou l'oxyhydroxyde d'uranium ($UO_2(OH)_2 \cdot nH_2O$), ainsi que des complexes avec le carbonate ($UO_2CO_3^{2-}$). En ce qui concerne le samarium, il peut former des complexes tels que $Sm(OH)_n$. Pour le plomb, il peut donner lieu à des précipités d'hydroxyde de plomb ($Pb(OH)_2$). Quant au thorium, à un pH supérieur à 4,0, il n'a pas été pris en compte dans l'étude en raison de sa capacité à former des précipités d'hydroxyde de thorium ($Th(OH)_4$) ou d'oxyhydroxyde de thorium ($ThO(OH)_2 \cdot nH_2O$) [129, 130].

III.2. Effet de masse du PEIP

L'optimisation de la quantité d'adsorbant utilisée dans un processus d'adsorption revêt une importance primordiale dans les applications de traitement des eaux usées, tant sur le plan économique que sur le plan de l'efficacité. Dans le cadre de cette étude, l'objectif était d'extraire quatre métaux (U, Th, Sm et Pb) à une concentration constante en faisant varier la masse de la polyéthylèneimine phosphonée (PEIP) de 0,01 g à 0,2 g. Les autres paramètres expérimentaux sont restés constants. Les résultats de cette optimisation de masse ont été analysés et présentés graphiquement dans la figure C.14.

Selon les informations fournies dans la figure C.14, il a été déterminé que la quantité d'adsorbant nécessaire était de 0,03 g. on observe aussi une diminution de la capacité d'adsorption des quatre métaux étudiés avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant PEIP. Cette diminution peut être attribuée à l'agglomération des particules de PEIP qui se produit lorsque la masse d'adsorbant augmente. Cette agglomération conduit à la formation de zones moins accessibles, où les ions métalliques ne peuvent pas pénétrer efficacement. En conséquence, la surface active disponible pour l'adsorption est réduite, ce qui entraîne une diminution de la capacité d'adsorption globale [131].

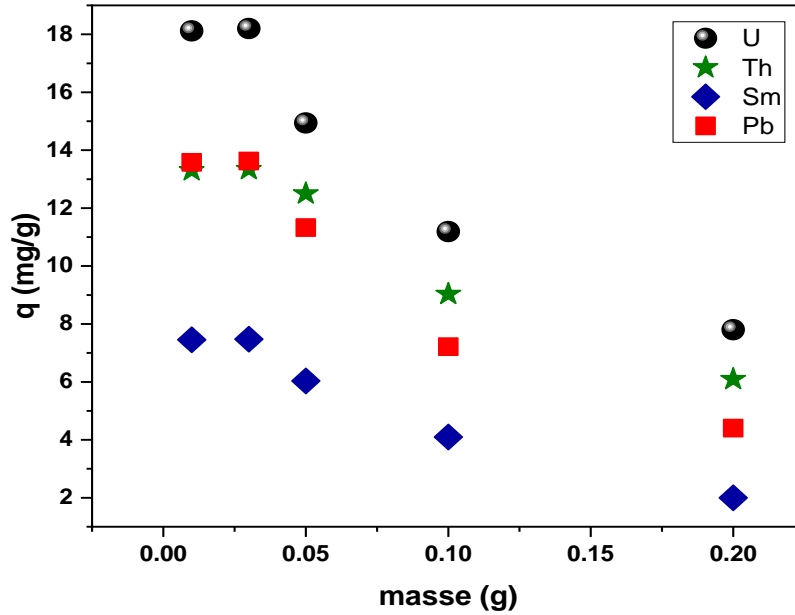


Figure C.14 : Effet de la masse de l'adsorbant PEIP sur la capacité d'adsorption
 $[Co]_{Metal} = 5.10^{-4} M$, $V=5 mL$, $\Phi = 300 tpm$, $T=22\pm 1 ^\circ C$

III.3. Effet du temps de contact

L'adsorption est un processus où le soluté se déplace de la phase liquide vers la phase solide. Le temps qui s'écoule entre ces deux phases joue un rôle essentiel en limitant le processus d'adsorption. Afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, nous avons étudié la variation des quantités adsorbées des quatre métaux (U, Th, Sm et Pb) par la PEIP, en fonction du temps (voir figure C.15).

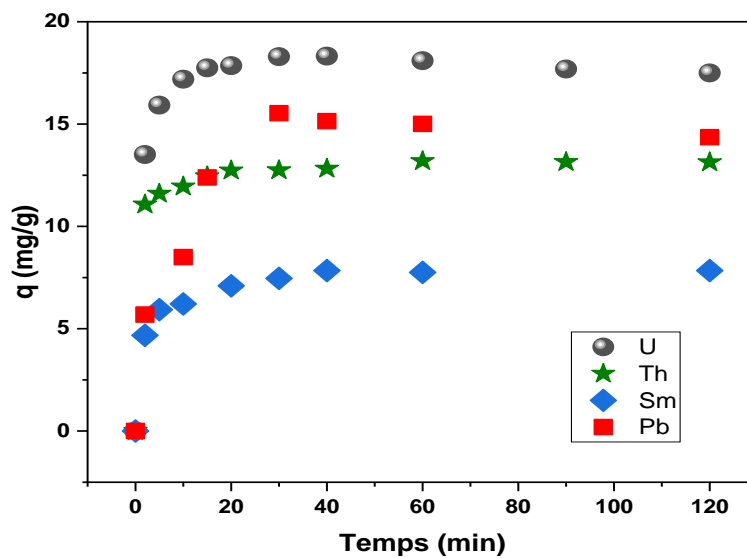


Figure C.15 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption des métaux
 $[Co]_{Metal} = 5.10^{-4} M$, $V=5 mL$, $m = 0,03 g$, $\Phi = 300 tpm$, $T=22\pm 1 ^\circ C$.

Comme indiqué dans la figure C.15, la capacité de sorption des quatre métaux a augmenté de manière significative au fil du temps, avec une vitesse d'adsorption plus ou moins rapide.

Les temps d'équilibre nécessaires pour que le l'adsorbant PEIP atteigne une saturation et les capacités d'adsorption pour chaque métal sont les suivants :

Uranium : $t_{eq} = 40min$; $q_{eq} = 18,32 mg.g^{-1}$	Samarium: $t_{eq} = 40min$; $q_{eq} = 7,84 mg.g^{-1}$
Thorium: $t_{eq} = 60min$; $q_{eq} = 13,19 mg.g^{-1}$	Plomb : $t_{eq} = 40min$; $q_{eq} = 15,14 mg.g^{-1}$

La courbe cinétique de l'efficacité de sorption présente deux étapes distinctes pour chaque métal, révélant des caractéristiques spécifiques du processus. La première étape, qui s'étend de l'état initial ($t = 0$ min) jusqu'au temps d'équilibre de chaque métal, est considérée comme rapide. Cette rapidité est attribuable à la disponibilité de sites actifs supplémentaires à la surface du PEIP, ainsi qu'à la force motrice plus élevée du métal en question, lui permettant de surmonter la résistance externe au transfert de masse. Pendant cette étape, les sites actifs présentant une affinité plus élevée sont occupés en premier, facilitant la pénétration des ions métalliques (U^{6+} , Th^{4+} , Sm^{3+} , Pb^{2+}) dans les sites poreux accessibles, où ils se lient aux groupes fonctionnels du PEIP [128, 132]. D'autre part, la deuxième étape, qui s'étend du temps d'équilibre de chaque métal jusqu'à 120 minutes, est plus lente. Cette lenteur est expliquée par un équilibre entre la sorption et la désorption, qui pourrait être dû à l'obstacle rencontré par certains ions dans leur diffusion et propagation vers les pores plus profonds, ainsi qu'à l'existence de différents mécanismes de sorption [133].

III.3.1. Etude cinétique

La modélisation de la cinétique de sorption des ions est une approche fondamentale pour la compréhension et la prédiction des processus de sorption. Elle se concentre sur la vitesse à laquelle les ions métalliques se lient ou se détachent des surfaces solides, telles que les adsorbants ou les matériaux sorbants. Cette modélisation repose sur l'utilisation de modèles mathématiques, tels que le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo second ordre et le modèle de Morris-Weber, qui permettent de décrire les taux d'adsorption et de désorption en fonction du temps et des paramètres du système [80].

III.3.1.1. Modèle de premier ordre

L'équation correspondant à la forme linéaire du modèle pseudo premier ordre est la suivante :

$$\ln(q_e - qt) = \ln(q_e) - K_1 \cdot t \quad C.3$$

Le tracé du modèle cinétique du pseudo premier ordre est représenté dans la figure C.16 :

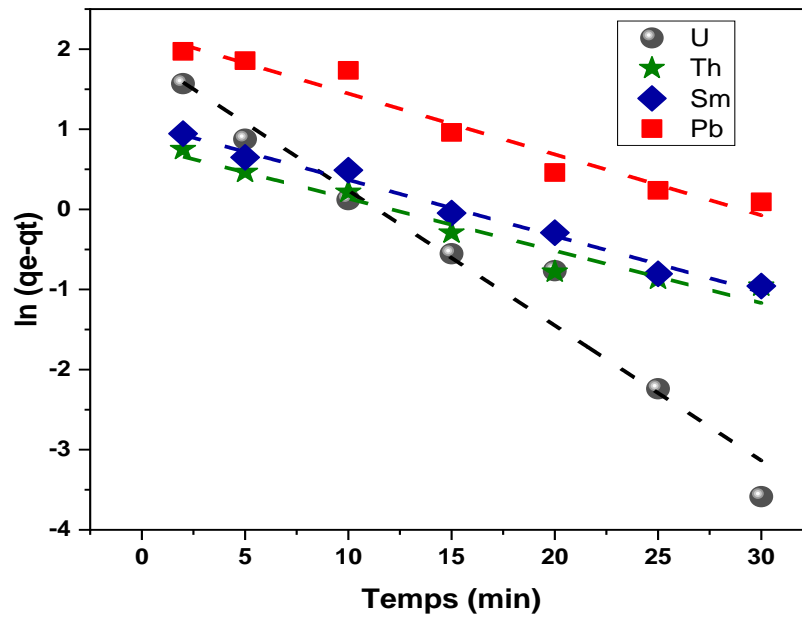


Figure C.16 : Modèle cinétique de pseudo-premier ordre d'adsorption des quatre métaux par la PEIP. $[Co]_{Metal} = 5.10^{-4} M$, $V=5 mL$, $m = 0,03 g$, $\Phi = 300 tpm$, $T=22\pm 1 ^\circ C$

Tableau C.5: Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre.

Métal	U(VI)	Th(IV)	Sm(III)	Pb(II)
K_1, mn^{-1}	0,1680	0,0830	0,0744	0,0760
Coefficients de régression R^2	0,9764	0,9615	0,9871	0,9521
q_e Expérimentale, $mg.g^{-1}$	18,32	13,19	7,84	15,14
q_e Théorique, $mg.g^{-1}$	6,82	2,54	3,25	9,07

Lorsqu'on examine le graphique de l'équation du modèle du pseudo premier ordre de la figure C.16 et les valeurs du tableau C.5, on constate des coefficients de corrélation relativement faibles. De plus, les valeurs de capacité de sorption des quatre métaux obtenus à partir de ce modèle ne correspondent pas aux valeurs expérimentales. Ces constatations indiquent que ce modèle n'est pas adéquat pour décrire la cinétique de sorption des ions U^{6+} , Th^{4+} , Sm^{3+} et Pb^{2+} par la PEIP.

III.3.1.2. Modèle de deuxième ordre

L'équation correspondant à la forme linéaire du modèle pseudo seconde ordre est la suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{t}{q_e} \quad C.4$$

Le tracé du modèle cinétique du pseudo second ordre est représenté dans la figure C.17

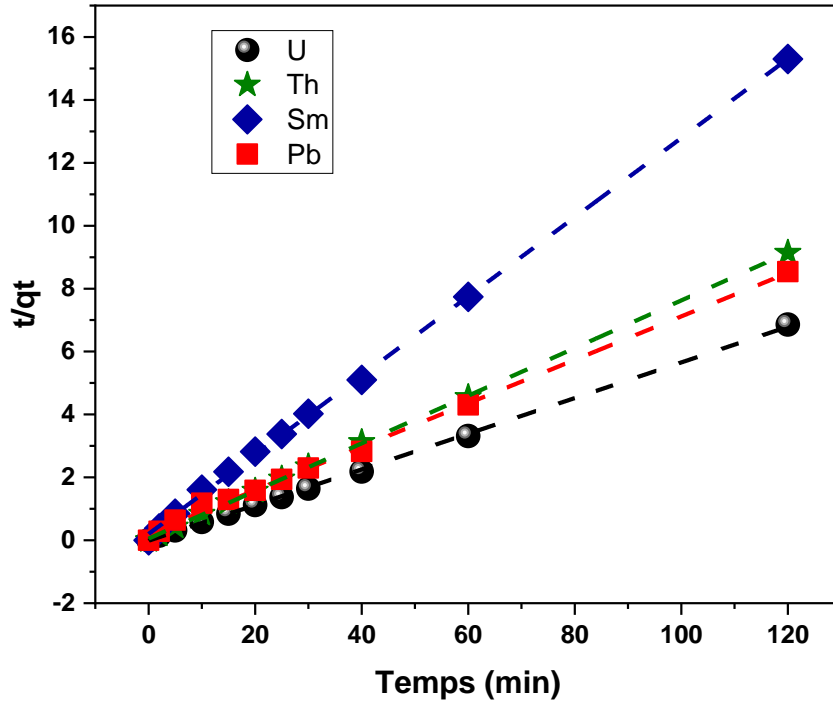


Figure C.17 : Modèle cinétique de pseudo-second ordre d'adsorption des quatre métaux par la PEIP. $[Co]_{Metal} = 5.10^{-4} M$, $V=5 mL$, $m = 0,03 g$, $\Phi = 300 tpm$, $T=22\pm 1 ^\circ C$

Tableau C.6: Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-second ordre.

Métal	U(VI)	Th(IV)	Sm(III)	Pb(II)
$K_2, g.mg^{-1}.mn^{-1}$	0,0870	0,0930	0,0806	0,0221
Coefficients de régression R^2	0,9997	0,9995	0,9999	0,9991
q_e Expérimentale, $mg.g^{-1}$	18,32	13,19	7,84	15,15
q_e Théorique, $mg.g^{-1}$	18,86	13,33	7,94	14,51

En observant la figure C.17 et les données du tableau C.6, on constate que le modèle du pseudo-second ordre permet de représenter de manière assez fidèle les résultats expérimentaux. Les coefficients de corrélation obtenus sont acceptables, ce qui indique que le modèle du pseudo-second ordre est plus approprié pour décrire la cinétique de l'extraction des quatre ions par le polymère hyperbranché PEIP. De plus, les capacités d'extraction calculées à partir de ce modèle sont très similaires à celles trouvées expérimentalement.

III.3.1.3. Modèle de Morris-Weber

L'équation correspondant à la forme linéaire du modèle Morris-Weber est la suivante :

$$q_t = K_3\sqrt{t} + S \quad C.5$$

Le tracé du modèle cinétique du Morris-Weber est représenté dans la figure C.18 :

Où K_1 (mn^{-1}), K_2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) et K_3 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mn}^{0,5}$) sont les constantes de vitesse de chaque modèle, q_t et q_e sont les quantités des quatre métaux extraites ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), respectivement au temps t et à l'équilibre et S est une constante.

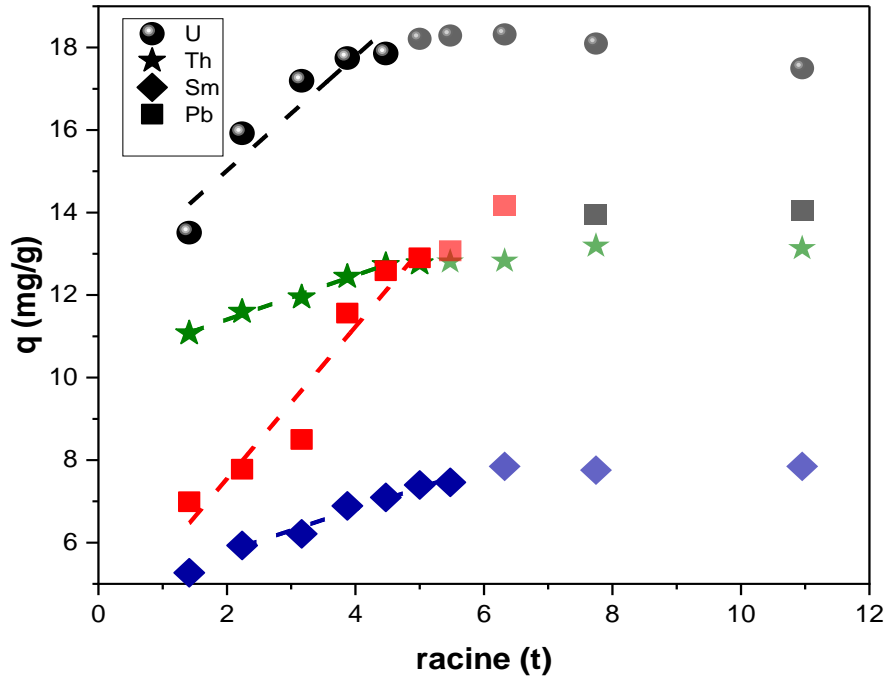


Figure C.18 : Modèle de Morris-Weber d'adsorption des quatre métaux par la PEIP.
 $[Co]_{Metal} = 5 \cdot 10^{-4} M$, $V=5 \text{ mL}$, $m = 0,03 \text{ g}$, $\Phi = 300 \text{ tpm}$, $T=22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau C.7: Paramètres cinétiques du modèle du Morris-Weber.

Métal	U(VI)	Th(IV)	Sm(III)	Pb(II)
$K_3, \text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{mn}^{0,5}$	1,6912	0,5356	0,6986	0,8628
Coefficients de régression R^2	0,9303	0,9929	0,9923	0,9317
S	11,57	10,33	4,4764	2,3073

D'après les résultats présentés dans la figure C.18 et le tableau C.7, on observe que la courbe ne passe pas par l'origine, ce qui suggère que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante du processus de sorption des ions [134, 135].

De plus, il est clair qu'il y a deux étapes distinctes dans la courbe. La première étape correspond à la diffusion intraparticulaire à travers les macropores, tandis que la deuxième étape concerne la diffusion des ions dans les micropores [134-136]. Ces résultats indiquent que le processus d'adsorption des ions métalliques par la PEIP implique des mécanismes complexes.

III.3.2. Etude des modèles de diffusion

La diffusion du soluté de la phase liquide à la phase solide comprend plusieurs étapes [137] :

- La première étape est la diffusion des ions de la solution aqueuse vers la surface de l'extractant, à travers le film liquide. Si les données cinétiques correspondent à l'équation C.6 :

$$-\ln(1 - F) = K_1 t \quad \text{C.6}$$

Avec F : nombre adimensionnel calculé par l'équation C.7

$$F = \frac{qt}{q_e} \quad \text{C.7}$$

- La deuxième étape est la diffusion intraparticulaire des ions de la solution aqueuse vers la surface de l'extractant. Si les données cinétiques correspondent à l'équation C.8

$$-\ln(1 - F^2) = K_2 t \quad \text{C.8}$$

- La troisième étape est la diffusion des solutés sur les sites actifs de l'adsorbant, qui implique une réaction chimique. Si la réaction chimique avec les groupes fonctionnels contrôle le processus de diffusion, l'expression C.9 est utilisée :

$$3 - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} - 2F = K_3 t \quad \text{C.9}$$

D'où : t représente le temps (min), K est la constante de vitesse (min^{-1}).

Les trois modèles diffusionnels des quatre ions métalliques sont représentés dans les figures C.19, C.20, C.21 et les résultats sont regroupés dans le tableau C.8.

Tableau C.8: Paramètres cinétiques de la diffusion des quatre ions métalliques par la PEIP.

Métal/ Modèle	Diffusion par film		Diffusion intraparticulaire		Diffusion par réaction chimique	
	R ²	K ₁	R ²	K ₂	R ²	K ₃
U(VI)	0,9615	0,1685	0,9685	0,1839	0,8524	0,0276
Th(IV)	0,9509	0,0652	0,8689	0,0485	0,7266	0,0201
Sm(III)	0,9854	0,0703	0,9850	0,0650	0,9112	0,0206
Pb(II)	0,9520	0,0759	0,9531	0,0659	0,9543	0,0213

En se référant à la figure C.19, 20, 21, qui illustre les trois modèles de diffusion pour les quatre métaux étudiés, ainsi qu'aux paramètres cinétiques indiqués dans le tableau C.8, on observe que le modèle de diffusion par film est approprié dans notre cas. Cela est confirmé par le fait qu'il est considéré comme l'étape limitante de la sorption des ions d'uranium, de thorium, de samarium et de plomb.

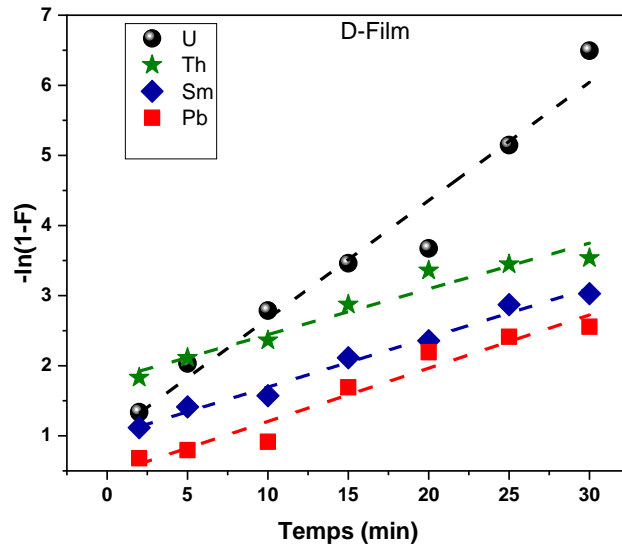


Figure C.19 : Modèle diffusionnel par film des quatre métaux

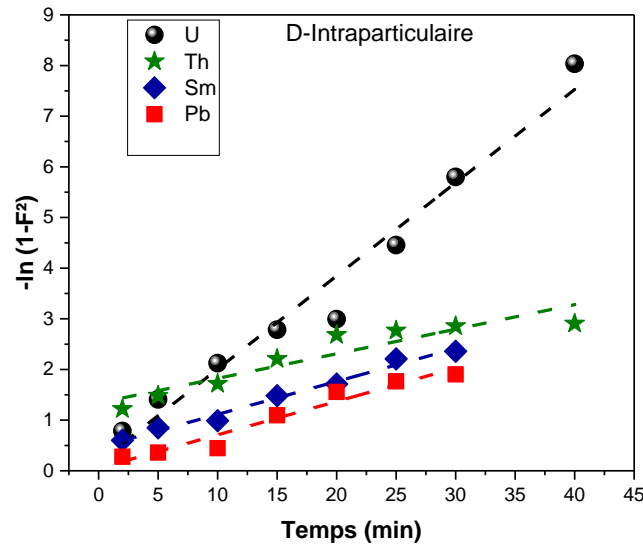


Figure C.20 : Modèle diffusionnel intraparticulaire des quatre métaux.

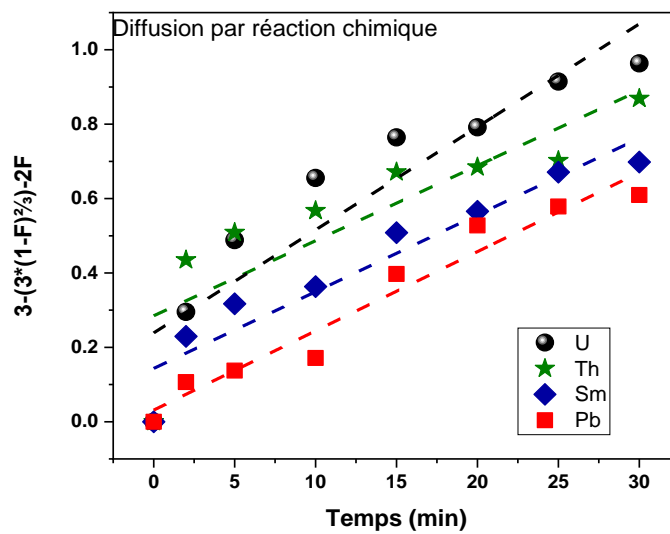


Figure C.21 : Modèle diffusionnel par réaction chimique des quatre métaux.

III.3.3. Récapitulatifs des résultats

Selon les résultats cinétiques obtenus, les modèles du premier ordre, du deuxième ordre et de Morris-Webber, ont été évalués pour décrire le processus de sorption des ions étudiés. De plus, les systèmes de diffusion ont été également pris en compte (la diffusion intraparticulaire et la diffusion à travers un film liquide, diffusion par réaction chimique). Les résultats cinétiques indiquent que le modèle du deuxième ordre est plus adapté pour décrire la cinétique de sorption des ions étudiés par rapport au modèle du premier ordre et au modèle de Morris-Webber. Cela suggère une interaction chimique plus intense entre les ions métalliques adsorbés et la surface de l'adsorbant, ce qui est souvent associé à une chimisorption plutôt qu'à une physisorption [125, 135]. Par ailleurs, l'étude de la diffusion a révélé que la diffusion se produit principalement à travers un film liquide, ce qui signifie que les ions métalliques se déplacent à travers une couche de liquide qui entoure l'adsorbant. Cette couche de liquide crée une résistance à la diffusion et peut devenir l'étape limitante du processus de sorption. La vitesse de diffusion des ions métalliques à travers le film liquide dépend de divers facteurs tels que la viscosité du liquide, la concentration des ions métalliques, ainsi que les propriétés physiques de l'adsorbant et du liquide.

III.4. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale des quatre ions a été étudié en faisant varier les concentrations initiales de ces ions en phase aqueuse de 10^{-6} à 10^{-2} mol/L. La figure C.22 présente la variation de la capacité de sorption des ions U^{6+} , Th^{4+} , Sm^{3+} et Pb^{2+} en fonction de la concentration initiale sur la PEIP (voir figure C.22).

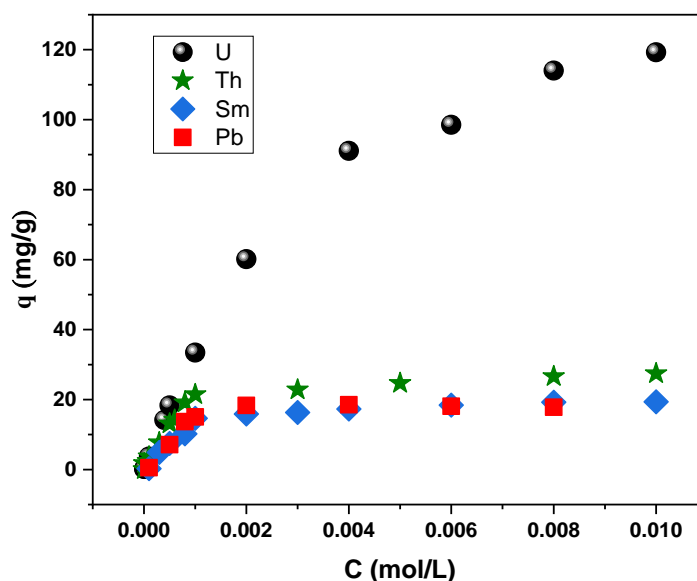


Figure C.22 : Effet de la concentration initiale des quatre métaux sur la capacité d'adsorption. $V=5$ mL, $m = 0,03$ g, $\Phi = 300$ rpm, $T=22 \pm 1$ °C

Les courbes montrent une augmentation relativement rapide de la capacité d'adsorption à faibles concentrations, puis la capacité de fixation continue d'augmenter à mesure que la concentration augmente, ce qui suggère l'existence de forces d'attraction entre la surface d'échange et les ions métalliques. Ensuite, un plateau d'équilibre commence à se former (particulièrement pour le Th, Sm et Pb). Ce plateau peut indiquer la saturation des sites actifs impliqués dans le processus d'adsorption, c'est-à-dire que tous les sites disponibles sur le polymère PEIP sont occupés et la capacité de sorption atteint un maximum [138].

III.4.1. Isotherme d'adsorption

L'utilisation de modèles d'isothermes d'adsorption permet de caractériser les interactions entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. Dans le cas des quatre ions étudiés, le mécanisme d'adsorption par la PEIP a été évalué en utilisant cinq modèles : isothermes de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Temkin et Elovitch.

III.4.1.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est exprimé selon l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad C.10$$

Dans ce modèle, les constantes d'adsorption sont obtenues en traçant graphiquement la variation du rapport C_e/q_e en fonction de C_e . Les courbes résultantes de la figure C.23 sont des droites, chacune ayant une pente égale à $1/q_m$ et une ordonnée à l'origine égale à $1/K_L q_m$.

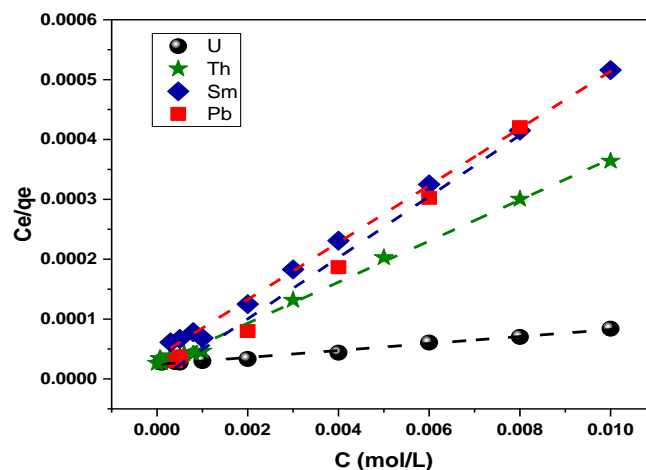


Figure C.23 : Application du modèle de Langmuir pour l'extraction des quatre métaux par la PEIP. $V=5$ mL, $m = 0,03$ g, $\Phi = 300$ rpm, $T=22\pm 1$ °C.

III.4.1.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est exprimé selon l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad C.11$$

Où : q_e et C_e : la capacité d'adsorption en mg.g^{-1} et la concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre en mg/L . Les constantes K_F et n : la constante d'adsorption et l'intensité de l'adsorption. La courbe résultante est représentée dans la figure C.24.

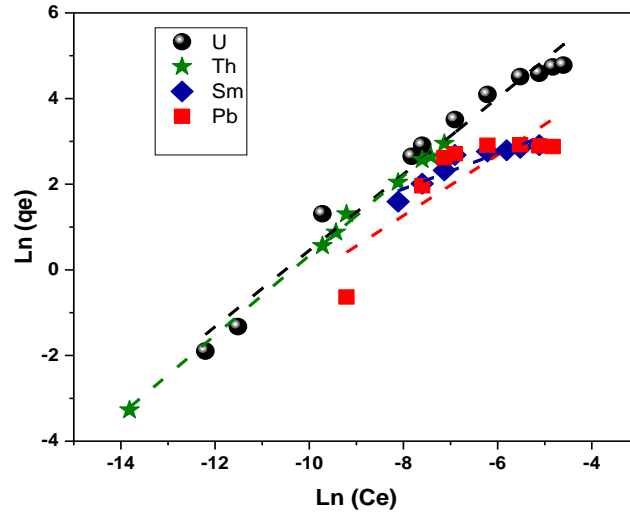


Figure C.24 : Application du modèle de Freundlich pour l'extraction des quatre métaux par la PEIP. $V=5 \text{ mL}$, $m = 0,03 \text{ g}$, $\Phi = 300 \text{ tpm}$, $T=22\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

III.4.1.3. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin est exprimé selon l'équation suivante :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(A_T C_e) \quad \text{C.12}$$

b_T et A_T sont les constantes de Temkin, R : constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.mol.K}$), C_e : la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/L), T : la température absolue (K). La courbe résultante est représentée dans la figure C.25

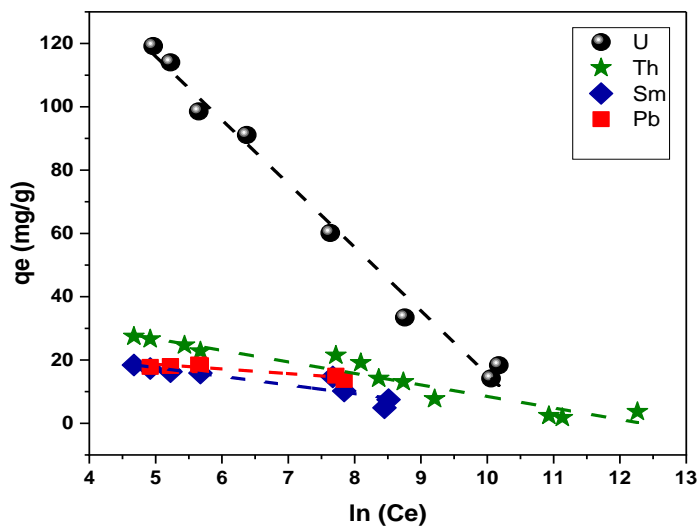


Figure C.25 : Application du modèle de Temkin pour l'extraction des quatre métaux par la PEIP. $V=5 \text{ mL}$, $m = 0,03 \text{ g}$, $\Phi = 300 \text{ tpm}$, $T=22\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

III.4.1.4. Isotherme d'Elovitch

Le modèle d'Elovitch est exprimé selon l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(\frac{q_e}{q_m}\right) \quad C.13$$

K_E : la constante d'équilibre d'Elovitch ($L \cdot mg^{-1}$), q_m : la capacité maximale d'Elovitch ($mg \cdot g^{-1}$).

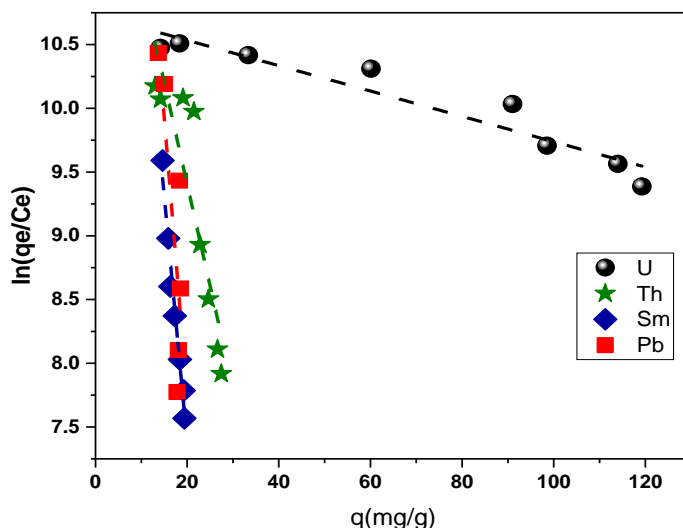


Figure C.26 : Application du modèle d'Elovitch pour l'extraction des quatre métaux par la PEIP. $V=5 \text{ mL}$, $m = 0,03 \text{ g}$, $\Phi = 300 \text{ tpm}$, $T=22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

III.4.1.5. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich est exprimé selon l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - \beta \varepsilon^2 \quad C.14$$

q_e , q_{mDR} sont respectivement la capacité d'adsorption à l'équilibre et la capacité maximale d'adsorption ($mg \cdot g^{-1}$) ; β est le coefficient d'activité relative à l'énergie d'adsorption ; ε est le potentiel de Polanyi ($\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$).

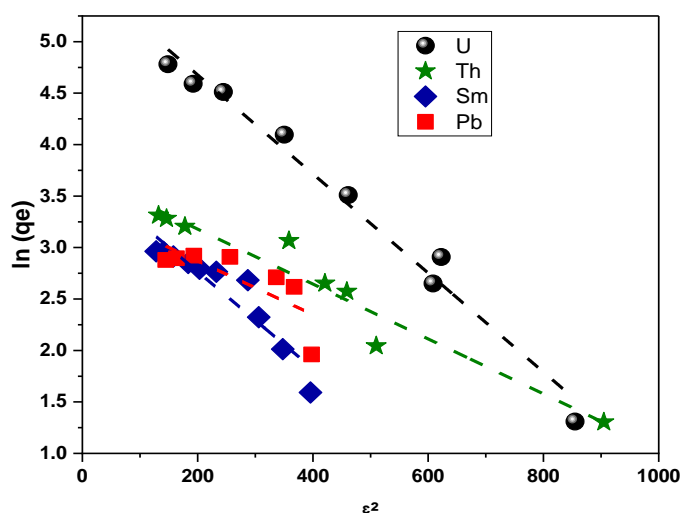


Figure C.27 : Application du modèle de (D-R) pour l'extraction des quatre métaux par la PEIP. $V=5 \text{ mL}$, $m = 0,03 \text{ g}$, $\Phi = 300 \text{ tpm}$, $T=22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

III.4.2. Récapitulatifs des résultats

Les principales caractéristiques du processus de sorption peuvent être interprétées par les paramètres calculés correspondants des équations des isothermes. Les données obtenues sont présentées dans le tableau C.9.

Tableau C.9 : Paramètres calculés pour les différentes isothermes utilisées.

Isotherme /Métal	U(VI)	Th(IV)	Sm(III)	Pb(II)
Langmuir	R ² = 0,9977 K _L = 250 Q _m = 200,08 mg/g R _L = 0,8889	R ² = 0,9911 K _L = 1751 Q _m = 28,57mg/g R _L = 0,5339	R ² = 0,9979 K _L = 1193,31 Q _m = 20,96 g/g R _L = 0,6263	R ² = 0,9991 K _L = 27650 Q _m = 18,08 mg/g R _L = 0,2656
Freundlich	R ² = 0,9819 K _F = 12581,17 1/n = 0,907	R ² = 0,8875 K _F = 1130,03 1/n = 0,625	R ² = 0,8485 K _F = 182,454 1/n = 0,4144	R ² = 0,7150 K _F = 1032 1/n = 1,4098
D-R	R ² = 0,9813 β = 0,0091 E (KJ/moL) = 10,21	R ² = 0,9234 β = 0,0066 E (KJ/moL) = 13,61	R ² = 0,8795 β = 0,0047 E(KJ/mol) = 10,31	R ² = 0,6007 β = 0,0026 E(KJ/mol) = 13,68
Temkin	R ² = 0,9888 b = -14,879 ln(kt) = -12,25	R ² = 0,9444 b = -3,6038 ln(kt) = -12,35	R ² = 0,916 b = 4,03021 Ln (K _T) = 9,75	R ² = 0,7055 b = 1,4261 Ln(K _T) = 18,21
Elovitch	R ² = 0,9150 K _E = 1,11 q _m = 107,52 mg/g	R ² = 0,7672 K _E = 2,67 q _m = 11,19 mg/g	R ² = 0,9696 K _E = 6,52 q _m = 5,99 mg/g	R ² = 0,6477 K _E = 1,55 q _m = 6,22 mg/g

L'isotherme expérimentale de la capacité de sorption des ions métalliques est décrit de manière satisfaisante par les équations de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Temkin et Elovitch. D'après ces résultats, l'équation de Langmuir décrit mieux le processus de sorption, ce qui implique que la sorption des quatre ions métalliques par la PEIP se fait en monocouche [134], de capacités maximales égales à (U : 200,08 mg/g, Th : 28,57 mg/g ; Sm : 20,96 mg/g ; et le Pb : 18,08 mg/g). Le facteur de séparation R_L est une constante caractéristique de l'isotherme de Langmuir, elle permet de qualifier le type d'adsorption, si elle est favorable ou pas [135], son équation est présentée comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1+b C_0} \quad \text{C.15}$$

Après avoir calculé le facteur de séparation pour les quatre métaux, nous avons trouvé que : $0 < R_L < 1$ ce qui confirme que l'adsorption est favorable. Pour le modèle de D-R l'énergie d'adsorption est calculé comme suit :

$$E_{DR} = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \quad \text{C.16}$$

Le calcul de l'énergie d'adsorption a permis de trancher sur la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé, si elle est physique fondée sur les forces de van der Waals, ou chimique basée sur l'échange ionique et la formation des complexes. L'adsorption est physique,

si la valeur calculée de l' E_{DR} est inférieure à 8 KJ mol^{-1} , et elle est chimique si l' E_{DR} est supérieure à 8 KJ mol^{-1} . Dans notre cas les valeurs de l'énergie d'adsorption calculées pour les quatre métaux sont supérieures à 8 KJ mol^{-1} , ce qui confirme que l'adsorption est chimique [140]. Pour le modèle de Temkin, les valeurs de R^2 fournies sont plus faibles que celles du modèle de Langmuir, mais elles restent relativement élevées, ce qui suggère un ajustement acceptable du modèle aux données expérimentales. Cela indique que le modèle de Temkin peut fournir une description raisonnable de l'adsorption pour les métaux étudiés. Les valeurs absolues élevées des paramètres b indiquent une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cela suggère que l'adsorption est favorable des valeurs des constantes de vitesses sont relativement élevées suggère une cinétique plus rapide pour le processus d'adsorption [124].

Les coefficients de corrélation et les constantes d'équilibre sont faibles pour les quatre métaux dans l'isotherme d'Elovitch, ce qui indique un mauvais ajustement du modèle aux données expérimentales. De plus, les valeurs des capacités maximales de sorption déterminées graphiquement à partir de ce modèle diffèrent considérablement des valeurs obtenues expérimentalement. Ces observations suggèrent que le modèle d'Elovitch ne parvient pas à représenter précisément le comportement d'adsorption des métaux sur la PEIP [141].

III.5. Effet de température

Afin d'étudier l'effet de la température sur l'efficacité d'adsorption des quatre ions par la PEIP, plusieurs températures ont été testées, notamment 10, 20, 30, 40, 50 et 60 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure C.28.

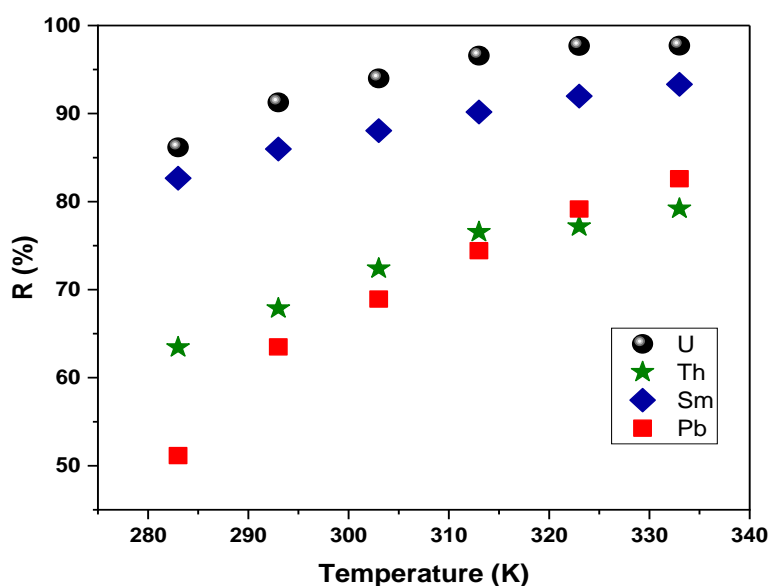


Figure C.28 : Effet de la température sur le rendement d'extraction des quatre métaux par la PEIP. $[Co]_{Metal} = 5.10^{-4} \text{ M}$, $V=5 \text{ mL}$, $m = 0,03 \text{ g}$, $\Phi = 300 \text{ tpm}$.

On observe une augmentation du rendement d'extraction des ions avec l'augmentation de la température. Les pourcentages maximaux obtenus sont les suivants : 97,71% pour l'uranium, 93,31% pour le samarium, 82,59% pour le plomb et 79,19% pour le thorium, à une température de 60 °C. Cette augmentation peut être expliquée par la rapidité de diffusion des ions métalliques, et la dilatation et l'expansion de la PEIP qui rendra plus libre les sites chélatants [142].

III.5.1. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés à partir des données relatives à l'effet de la température. Les paramètres thermodynamiques d'enthalpie (ΔH°), d'entropie (ΔS°) et d'enthalpie libre (ΔG°) sont calculés à l'aide de la figure C.29.

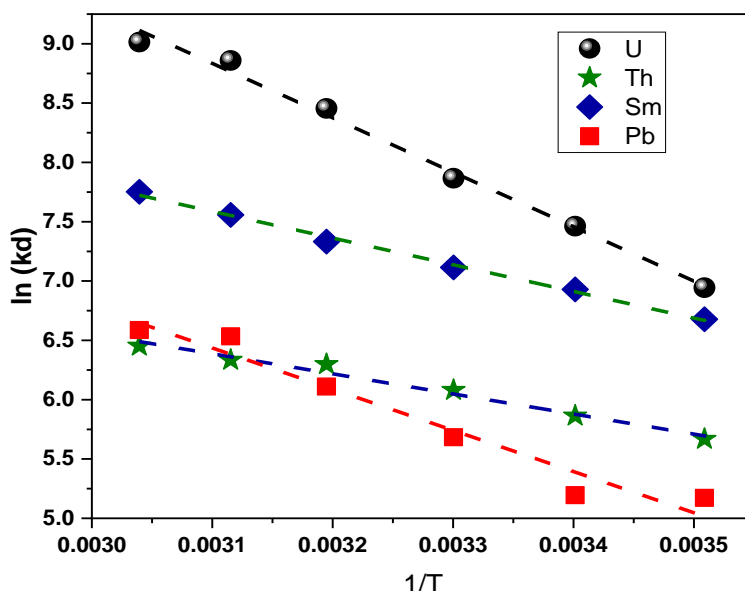


Figure C.29 L'évolution de l'équation thermodynamique de l'adsorption des quatre ions métalliques. $[Co]_{Métal} = 5.10^{-4} M$, $V=5 mL$, $m = 0,03 g$, $\Phi = 300 tpm$.

Les résultats des paramètres thermodynamiques des différents ions métalliques sont regroupés dans le tableau C.10.

Tableau C.10: Paramètres thermodynamiques d'adsorption des ions métalliques par la PEIP

T(K)	$\Delta H^\circ(kJ.mol^{-1})$	$\Delta S^\circ(KJ mol^{-1} K^{-1})$	$\Delta G^\circ(kJ mol^{-1})$				
			285	294	303	313	321
U(VI)	40,31	199,04	-16,45	-18,24	-19,82	-22,01	-23,64
Th(IV)	12,25	90,59	-13,33	-14,28	-15,32	-16,38	-17,01
Sm(III)	16,72	114,55	-15,71	-16,88	-17,92	-19,08	-20,29
Pb(II)	25,62	132,27	-12,16	-12,65	-14,31	-15,90	-17,54

L'analyse de la fonction obtenue révèle une bonne linéarité pour les quatre métaux. D'après la figure C.29 et le tableau C.10, il est observé que les valeurs d'enthalpie ΔH° sont positives, ce qui suggère que le processus d'extraction des ions par la PEIP est endothermique. De même, les valeurs d'entropie sont positives en raison de la formation de complexes de nature et de stabilité différentes, ce qui indique une augmentation du désordre pendant la réaction. En revanche, les valeurs de l'enthalpie libre sont négatives, ce qui confirme que le processus de sorption est spontané et démontre la faisabilité thermodynamique du procédé [129].

III.6. Effet de la force ionique

Les rejets d'eaux usées hydro métallurgiques et nucléaires contiennent généralement de grandes quantités de composés chimiques sous différentes formes en fonction de leur origine (minerais). Par conséquent, il est important d'étudier l'effet des ions sur l'adsorption des ions (U^{6+} , Th^{4+} , Sm^{3+} , Pb^{2+}) sur l'hyperbranché PEIP, car la modification de la force ionique par l'ajout d'un électrolyte a plusieurs influences sur l'adsorption [128]. Dans cette optique, des sels de sodium, de potassium et d'origine organique, à une concentration identique de 1 mol/L, ont été ajoutés à la phase aqueuse. La figure C.30 présente les variations du rendement d'extraction en fonction des sels ajoutés.

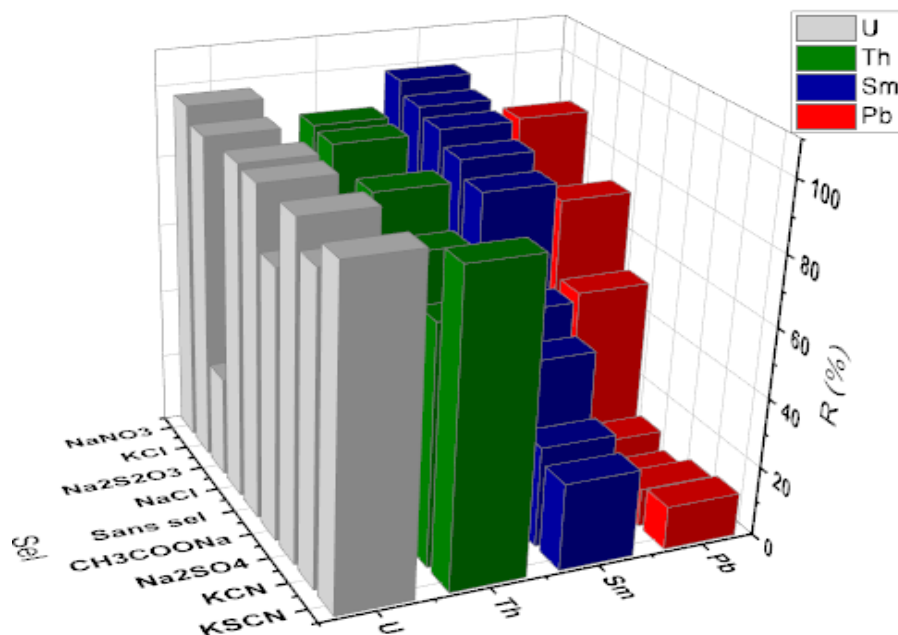


Figure C.30 : Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction des quatre métaux par la PEIP. $[Co]_{Metal} = 5.10^{-4} M$, $[sel] = 1M$, $V = 5 mL$, $m = 0,03 g$, $\Phi = 300 tpm$.

Pour l'uranium, le rendement d'extraction atteint une valeur maximale de 95% lorsque KCl, KSCN et NaNO₃ sont ajoutés à la solution d'uranium (effet synergique). En revanche, l'ajout du sel organique CH₃COONa et NaCl montre un effet moins prononcé sur l'adsorption, et les

rendements les plus faibles sont observés lorsque $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ et Na_2SO_4 sont ajoutés (effet antagoniste). On obtient des résultats similaires pour le thorium, à l'exception de l'ajout de NaNO_3 qui a un effet négatif sur le processus d'adsorption. Pour le samarium, l'efficacité d'adsorption du Sm(III) augmente avec l'ajout de KCl , NaNO_3 , NaCl et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (effet synergique), et diminue lorsque les sels KSCN , KCN , Na_2SO_4 et CH_3COONa sont ajoutés (effet négatif). Les raisons peuvent être attribuées soit à la formation de complexes anioniques non extractibles de samarium à des concentrations anioniques élevées (Cl^- , CN^- , NO_3^- , SCN^- et SO_4^{2-}), soit à l'effet de la force ionique de la solution qui peut influencer les coefficients d'activité des ions Sm(III) limitant leur transfert vers la PEIP. Le meilleur rendement d'extraction est obtenu par l'ajout de NaNO_3 , avec une valeur égale à 98% (extraction quantitative). Pour le plomb (Pb), les sels qui ont montré les meilleurs rendements d'extraction sont le NaCl et le KCl , avec des pourcentages respectifs de 73,70% et 88,89%. Ces sels ont favorisé l'adsorption du plomb sur le polymère PEIP, augmentant ainsi le rendement d'extraction. En revanche, l'ajout de KSCN , KCN , Na_2SO_4 et CH_3COONa a entraîné une diminution du rendement d'extraction du plomb. L'effet négatif de ces sels peut être attribué à plusieurs facteurs. Par exemple, la formation de complexes anioniques non extractibles de plomb à des concentrations élevées peut limiter l'adsorption du plomb sur la PEIP.

III.7. Elution de la PEIP

III.7.1. Effet de la nature d'éluant

La désorption est le processus inverse de l'adsorption, dans lequel les ions métalliques qui étaient initialement adsorbés sur le polymère PEIP sont libérés. Pour effectuer cette désorption, les acides éluants HCl , H_2SO_4 et HNO_3 sont utilisés en raison de leur capacité à rompre les liaisons entre les ions métalliques et le polymère. Chaque acide éluant est utilisé à une concentration de 1 mol/L. Le processus de désorption commence par la saturation du polymère PEIP avec une solution concentrée de chaque métal d'intérêt. Pour évaluer l'efficacité de la désorption et la quantité d'ions métalliques récupérés, le rendement d'élution est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$Rdt = \frac{\text{Adsorption de la phase aqueuse apres élution}}{\text{Adsorption de la solution métallique initialement traitée}} \times 100 \quad C.17$$

D'après les résultats obtenus et présentés dans la figure C.31, Les résultats obtenus indiquent que l'acide sulfurique (H_2SO_4) est le meilleur éluant pour l'uranium et le samarium, avec des rendements d'élution de 85,16% et 97,27% respectivement. Pour le thorium, l'acide chlorhydrique (HCl) est le meilleur éluant, atteignant un rendement d'élution de 88,67%.

En ce qui concerne le plomb, l'acide nitrique (HNO_3) s'est révélé être le meilleur éluant, avec un rendement d'éluion de 87,45%. Ces résultats démontrent l'efficacité spécifique de chaque acide éluant dans la libération des ions métalliques liés au polymère PEIP.

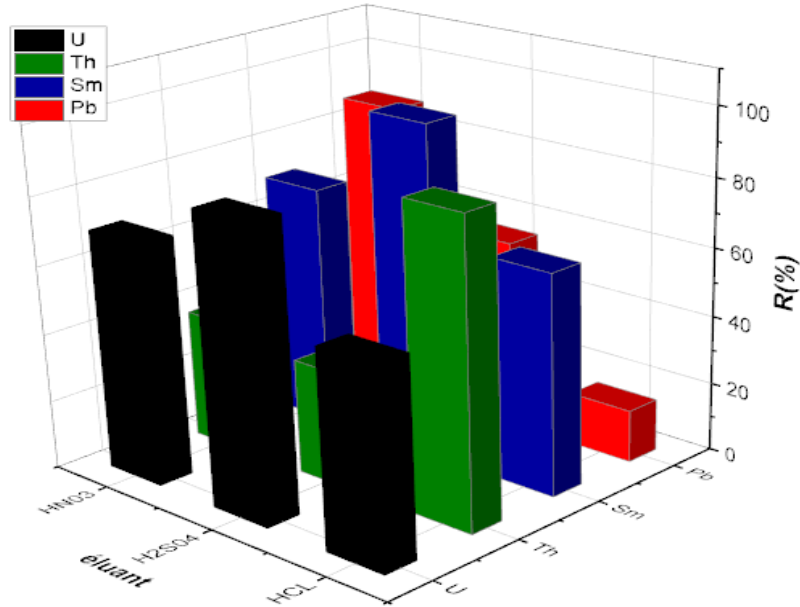


Figure C.31 : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion de la PEIP. ($[\text{Acide}] = 1 \text{ mol/L}$, $m = 0,03\text{g}$, $V_{\text{Eluant}} = 5 \text{ mL}$, $t_{\text{élution}} = 60 \text{ mn}$, $\varnothing = 300 \text{ }\mu\text{m}$)

III.7.2. La cinétique d'éluion

Dans le but d'approfondir et d'optimiser cette étude de désorption, une étude cinétique de la désorption a été effectuée. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure C.32.

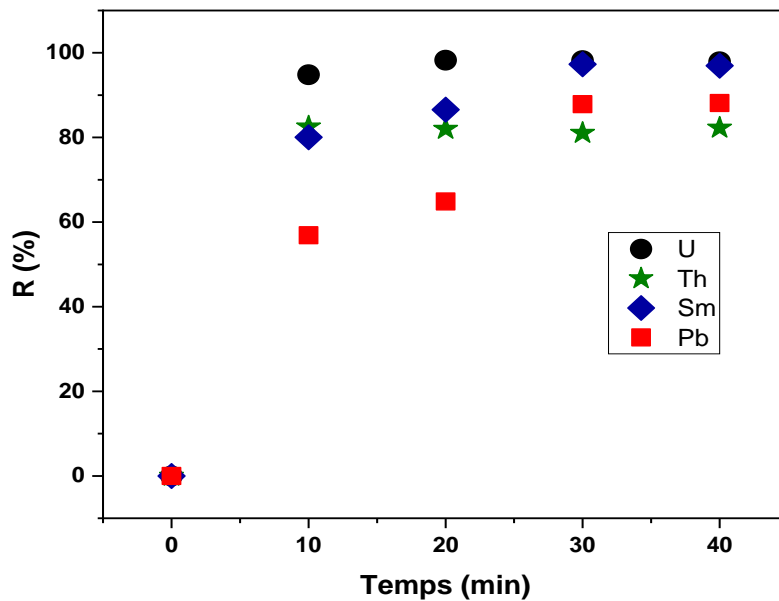


Figure C.32 : Cinétique d'éluion pour chaque métal. ($[\text{Acide}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $m = 0,03\text{g}$, $V_{\text{Eluant}} = 5 \text{ mL}$, $\varnothing = 300 \text{ }\mu\text{m}$).

Il est observé que l'équilibre de désorption a été atteint en 10 min pour l'uranium et le thorium, et en 30 minutes pour le samarium et le plomb. Ces résultats mettent en évidence les temps nécessaires pour que la désorption atteigne son point d'équilibre pour chaque métal étudié.

III.7.3. Effet de concentration de l'éluant

En vue d'étudier l'impact de la concentration initiale de l'éluant choisi sur la désorption des quatre métaux, différentes solutions de l'éluant, allant de 0,1 à 1 mol.L⁻¹, ont été préparées et mélangées individuellement avec le polymère PEIP. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure C.33.

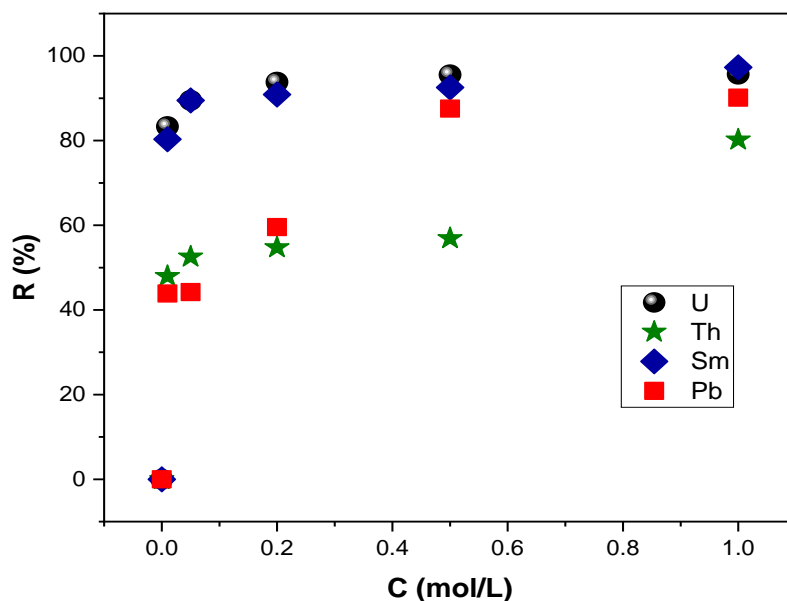


Figure C.33 : Effet de la concentration de l'éluant pour la récupération quantitative des métaux étudiés. ($m=0,03g$, $V_{Eluant}=5 mL$, $\emptyset=300\ \mu m$).

Cette figure démontre que pour chaque métal, une concentration de 1 mol/L de l'éluant approprié est suffisante pour atteindre le rendement de désorption maximal en une seule étape. Ces observations indiquent que la concentration de 1 mol.L⁻¹ de l'éluant est optimale pour libérer efficacement les ions métalliques liés au polymère PEIP lors de la désorption.

IV. Conclusion

En conclusion, cette étude est une investigation approfondie de l'extraction individuelle des ions métalliques d'uranium, de thorium, de samarium et de plomb à l'aide de polyéthylèneimine ramifiée (PEIP) dans des systèmes individuels. Les résultats obtenus dans cette étude fournissent des informations cruciales sur l'efficacité de la PEIP en tant qu'adsorbant spécifique pour chaque métal. Les connaissances acquises grâce à cette étude peuvent contribuer à l'amélioration des techniques d'extraction et de séparation des métaux, ce qui a des implications significatives en termes d'efficacité et de durabilité des processus industriels. De plus, ces informations peuvent également être utilisées pour évaluer la faisabilité et la viabilité de l'utilisation de la PEIP dans d'autres applications liées à ces métaux spécifiques.

*C*hapitre III : Etude des mélanges binaires

*“Une expérience scientifique est une expérience qui contredit
l'expérience commune. ”.*
Gaston Bachelard (1884 - 1962)

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons réalisé une étude approfondie sur l'extraction individuelle de quatre métaux : l'uranium(VI), le thorium(IV), le samarium(III) et le plomb(II). Nous avons examiné le comportement de ces métaux vis-à-vis du polymère hyperbranché polyéthylèneimine phosphonée et évalué leur efficacité d'extraction.

Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur l'extraction sélective de l'uranium et du plomb dans un mélange binaire Uranium-Plomb, ainsi que sur l'extraction de l'uranium et du thorium dans un mélange Uranium-Thorium, en utilisant le même polymère hyperbranché.

L'extraction sélective des métaux dans des mélanges binaires présente un défi supplémentaire par rapport à l'extraction individuelle. Les interactions entre les différents métaux et le polymère peuvent influencer leur sélectivité et leur rendement d'extraction. Comprendre ces interactions est crucial pour développer des procédés d'extraction efficaces et sélectifs.

Dans cette étude, nous chercherons à optimiser les conditions d'extraction pour obtenir une sélectivité maximale de l'uranium et du plomb dans le mélange Uranium-Plomb, ainsi que de l'uranium et du thorium dans le mélange Uranium-Thorium. Nous examinerons également les facteurs qui influencent l'efficacité d'extraction, tels que le pH, le temps de contact et la concentration des métaux. Les résultats de cette étude permettront de mieux comprendre le comportement du polymère hyperbranché Polyéthylèneimine phosphonée vis-à-vis de différents mélanges binaires contenant de l'uranium, du plomb et du thorium. Ces connaissances contribueront à l'avancement des techniques d'extraction sélective des métaux et pourraient avoir des implications importantes dans divers domaines tels que l'industrie minière, la décontamination environnementale et la production d'énergie.

II. Mélange Binaire Uranium- Plomb

L'uranium et le plomb sont deux métaux d'intérêt majeur en raison de leurs applications industrielles et de leur importance environnementale. L'extraction sélective de ces métaux à partir d'un mélange binaire présente un intérêt particulier pour la récupération de l'uranium dans le cadre de l'industrie nucléaire ou pour la décontamination des sites pollués par des métaux lourds.

II.1. Effet de pH

L'ajustement du pH est un facteur crucial dans la manipulation du mélange uranium-plomb, car il peut avoir un impact significatif sur la solubilité, la sélectivité et les réactions chimiques de ces deux métaux. Une étude a été menée pour évaluer cet effet en faisant varier le pH du mélange binaire d'uranium et de plomb de 1 à 7. L'objectif était d'évaluer le rendement

d'extraction en utilisant le polymère PEIP comme agent extractant. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure C.34.

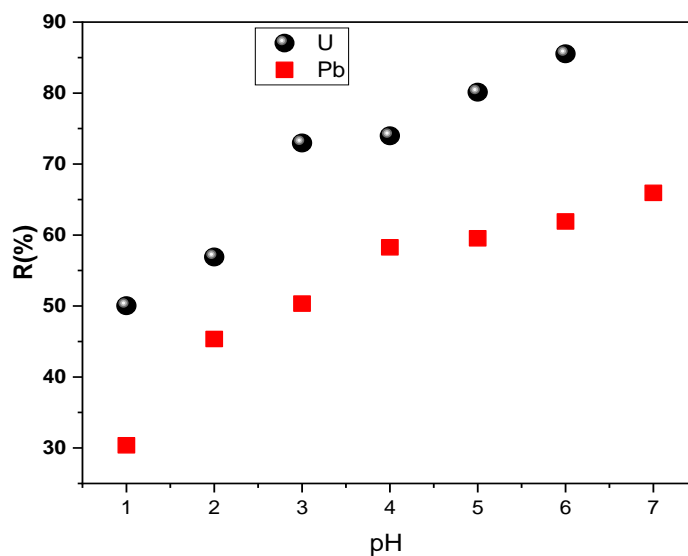


Figure C.34: Rendement d'extraction de U^{6+} et Pb^{2+} en fonction du pH initial dans le mélange par la PEIP. ($V=5\text{ mL}$, $m=0,03\text{ g}$, $\Phi=300\text{ tpm}$, $[U^{6+}] = [Pb^{2+}] = 5.10^{-4}\text{ mol/L}$, $T=22 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

La figure C.34 présente l'évaluation du rendement d'extraction des métaux uranium et plomb dans un système binaire uranium-plomb. Comme le montre la figure, le rendement d'extraction des deux ions métalliques augmente avec l'augmentation du pH. Le rendement d'extraction d'U(VI) dépasse les 85%, ce qui est plus élevé que celui du Pb(II) qui atteint 65%. En comparant ces résultats avec ceux du système unique (où le rendement d'extraction de l'uranium était supérieur à 95% et celui du plomb était de 75%), on constate que les rendements d'extraction sont inférieurs dans le système binaire, ainsi qu'on observe un changement des pH optimaux, dont le pH optimal pour maximiser l'extraction de l'uranium passe de 5,8 dans le système unique à 6 dans le système binaire. De même, le pH optimal pour le plomb dans le système binaire est de 7, différent de la valeur de 4 dans le système unique, cela indique que la présence simultanée d'ions H^+ , de plomb et d'uranium affectent les interactions et la complexation entre l'uranium-PEIP, ainsi que les interactions entre le plomb-PEIP. Dans ce contexte, il y a une compétition entre ces ions pour les sites de fixation sur le polymère ou d'autres espèces chimiques présentes. Cette compétition peut modifier les équilibres chimiques et les réactions associées à l'extraction des métaux [143].

Ces résultats indiquent que les ions d'uranium sont plus facilement adsorbés par la polyéthylèneimine phosphonée (PEIP) que les ions de plomb. Cette observation suggère une affinité plus élevée de la PEIP pour les ions d'uranium par rapport au plomb.

Cependant, l'uranium avec un degré d'oxydation de (+VI) peut former des complexes plus stables et plus forts avec le polymère PEIP en raison de sa plus grande charge positive et de sa plus grande affinité pour les groupes fonctionnels du polymère. Cela peut conduire à une meilleure extraction de l'uranium et à une plus grande sélectivité par rapport au plomb qui a un degré d'oxydation de (+II) peut avoir des interactions moins fortes avec le polymère par rapport à l'uranium. Les complexes formés entre le plomb et le polymère peuvent être moins stables, ce qui peut entraîner une moins bonne extraction et une sélectivité réduite par rapport à l'uranium [144].

II.2. Etude cinétique d'adsorption

Ce facteur nous permet de déterminer la durée optimale pour obtenir une efficacité élevée dans l'élimination de U(VI) et du Pb(II) à partir du mélange binaire d'uranium-plomb.

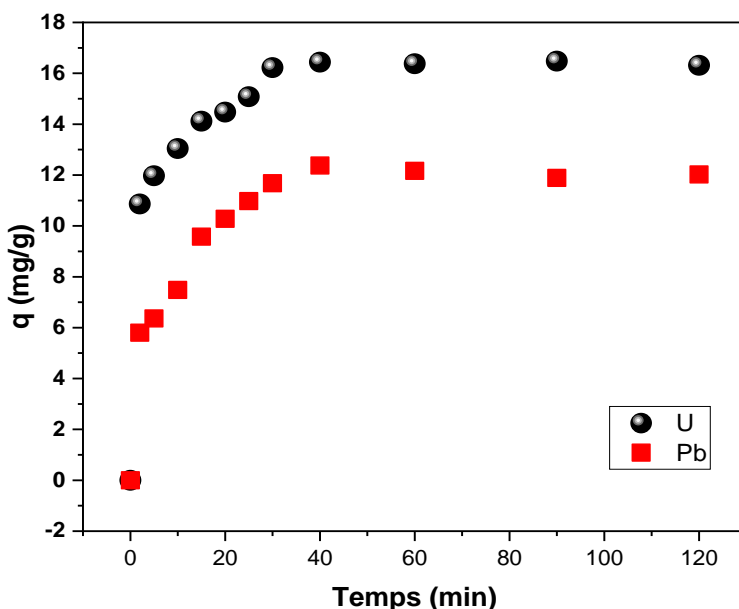


Figure C.35: Evolution de la quantité adsorbée des ions Pb^{2+} et U^{6+} par la PEIP en fonction du temps de contact.

($V= 5mL$, $m= 0,03 g$, $\Phi=300 tpm$, $[U^{6+}]=[Pb^{2+}]=5.10^{-4} mol/L$, $T=22 \pm 1 ^\circ C$)

La figure C.35 présente l'influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des deux métaux par la polyéthylèneimine phosphonée. D'après cette figure, la capacité d'adsorption augmente avec le temps, le temps d'équilibre pour l'uranium et le plomb a été déterminé à 40 min. Les deux allures se divisent en deux étapes, la première étape $0 < t < 40$ min est caractérisée par une réactivité élevée, ce qui peut être attribué à la présence de grande sites actifs à la surface du PEIP. Cette disponibilité accrue de sites actifs favorise une réaction rapide. En revanche, la deuxième étape $40 < t < 120$ min, qui s'étend du temps d'équilibre pour chaque

métal, est plus lente. Cette lenteur est due à un équilibre entre l'adsorption et la désorption des ions métalliques sur la surface du matériau adsorbant [133].

Le temps d'équilibre dans le système binaire pour l'uranium et le plomb n'a pas changé par rapport au système unique où chaque métal est présent seul dans la solution, ce qui suggère que la vitesse d'élimination des ions reste la même. Cependant, les capacités d'adsorption des deux métaux ont diminué. Dans le cas de l'uranium, la capacité d'adsorption est passée de 18,32 mg/g dans le système individuel à 16,43 mg/g dans le mélange binaire. Pour le plomb, la capacité d'adsorption est passée de 15,14 mg/g dans le système individuel à 12,37 mg/g dans le mélange binaire. Ces résultats indiquent que la présence simultanée des ions uranium et plomb dans le mélange binaire influence la capacité d'adsorption de la polyéthylèneimine phosphonée (PEIP). La diminution de la capacité d'adsorption peut être due à une compétition entre les ions uranium et plomb pour les sites de fixation sur la PEIP. Lorsque les deux métaux sont présents ensemble, ils peuvent se concurrencer pour se lier au polymère, ce qui réduit la quantité d'ions de chaque métal qui peut être adsorbée [145, 146].

II.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique de l'adsorption a été examinée afin de valider le mécanisme d'interaction entre l'adsorbant et le soluté étudié, ainsi que pour évaluer l'efficacité de l'adsorbant en termes de capacité de rétention. Trois modèles cinétiques, à savoir le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre et le modèle de Morris-Weber, ont été appliqués pour analyser les données expérimentales. Les équations correspondantes de ces trois modèles cinétiques ont été utilisées, à savoir C.3, C.4 et C.5, telles que présentées dans le chapitre II.

II.3.1. Model de pseudo premier, deuxième ordre et Morris Weber

L'étude des trois modèles cinétiques, à savoir le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, le modèle cinétique de pseudo-second ordre et le modèle de Morris-Weber, pour l'adsorption des ions U(VI) et Pb(II) à partir d'un mélange binaire d'uranium et de plomb a permis d'évaluer leur adéquation pour décrire le processus d'adsorption.

La validité de l'équation de Lagergren a été évaluée en traçant la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps, tandis que l'équation du pseudo-second ordre a été utilisée en traçant la courbe t/q_t en fonction du temps. Pour étudier le modèle de Morris-Weber, la quantité adsorbée a été tracée en fonction de $t^{1/2}$. Les résultats expérimentaux de la cinétique de sorption de U(VI) et du Pb(II) par PEIP ont été modélisés en utilisant ces trois modèles, comme illustré dans les figures C.36, C.37 et C.38.

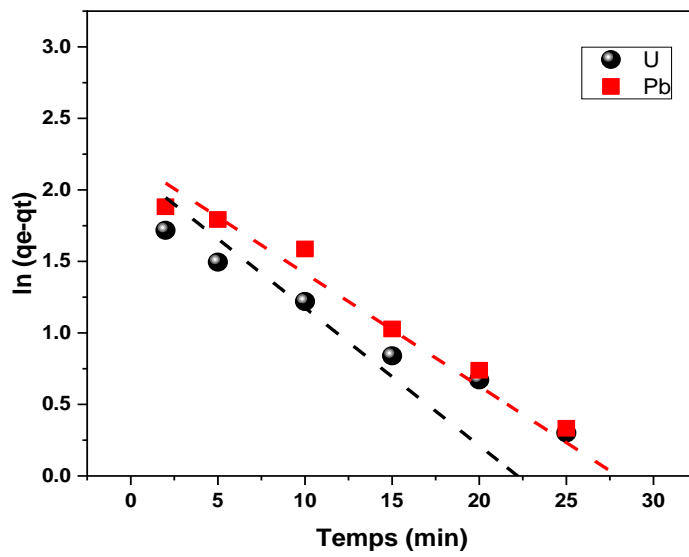


Figure C.36: Modèle cinétique de pseudo-premier ordre d'adsorption de (U^{6+}) et du (Pb^{2+}).

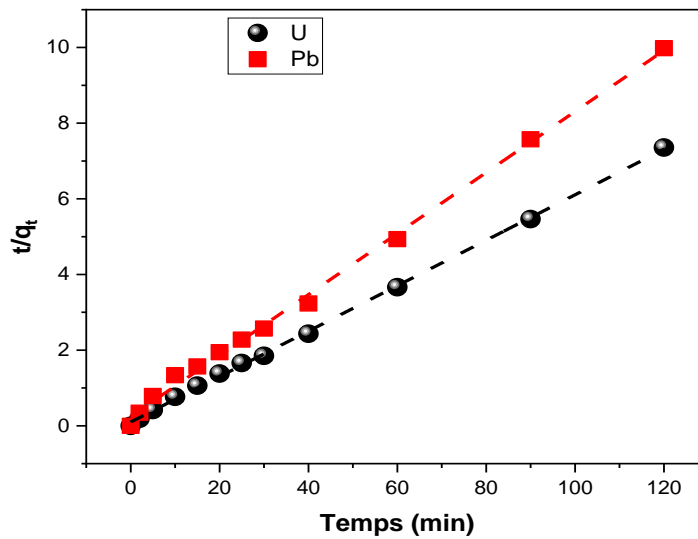


Figure C.37: Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre d'adsorption de (U^{6+}) et du (Pb^{2+}).

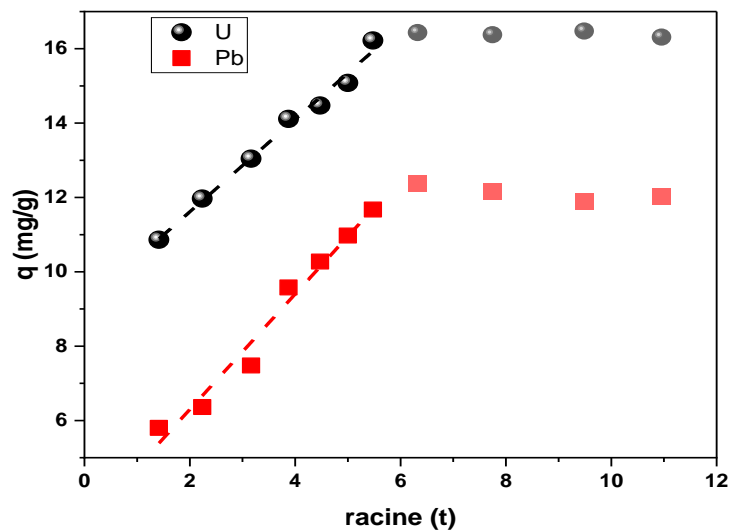


Figure C.38: Modèle cinétique de Morris-Webber pour l'adsorption de (U^{6+}) et du (Pb^{2+}).

Les résultats obtenus pour cette étude cinétique sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau C.11 : Paramètres cinétiques des modèles premier, deuxième ordre, et Morris-Weber d'adsorption de (U^{6+}) et du (Pb^{2+}) par la PEIP.

Métal/Modèle	Premier ordre			Deuxième ordre			Morris-Weber		
	R ²	K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e	R ²	K ₃	S
U(VI)	0,7828	0,096	8,49	0,9991	0,036	16,64	0,9864	1,243	9,12
Pb(II)	0,9651	0,078	9,07	0,9987	0,002	12,40	0,9700	1,552	3,19

Dans le système unique ou chaque métal est seul, le modèle de pseudo-second ordre s'est avéré être le modèle le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption des ions uranium et de plomb. Cela indique que la vitesse d'adsorption est déterminée par la réaction chimique entre les ions métalliques et l'adsorbant. Le modèle de pseudo-second ordre implique une adsorption plus lente mais plus réaliste, prenant en compte les interactions entre les ions métalliques et les sites actifs de l'adsorbant [147]. En revanche, d'après les graphes présentés dans les figures C.36, C.37 et C.38 et le tableau C.11, et en comparant les coefficients de corrélation et les capacités d'adsorption calculés dans le système binaire, le modèle cinétique de pseudo-second ordre a également montré sa pertinence en tant que modèle le plus adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption. Cela suggère que la compétition entre les ions d'uranium et de plomb n'a pas altéré le mécanisme d'adsorption décrit par ce modèle [148]. Cela peut être expliqué par le fait que l'adsorbant utilisé dans l'étude peut avoir une plus grande affinité pour les ions d'uranium par rapport aux ions de plomb. Cela signifie que même en présence de plomb, l'adsorbant peut préférentiellement adsorber les ions d'uranium, ce qui ne modifie pas le mécanisme d'adsorption décrit par le modèle de second ordre [149].

II.4. Effet de concentration

L'adsorption des ions métalliques dans les mélanges binaires peut être influencée par plusieurs facteurs, notamment la concentration des espèces présentes. Dans cette étude, nous nous intéressons plus spécifiquement à un intervalle de concentration compris entre $7,14 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-2} M pour les ions U^{+6} et Pb^{+2} . Tous les autres paramètres sont maintenus constants afin de pouvoir isoler l'effet de la concentration des ions U^{+6} et Pb^{+2} . D'après la figure C.39 qui présente l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration des ions U^{+6} et Pb^{+2} dans le mélange binaire Uranium-Plomb, les capacités de sorption des deux ions augmentent avec l'augmentation de la concentration. Et les capacités expérimentales maximales sont 70,38 mg/g et 20,23 mg/g pour l'uranium et le plomb respectivement.

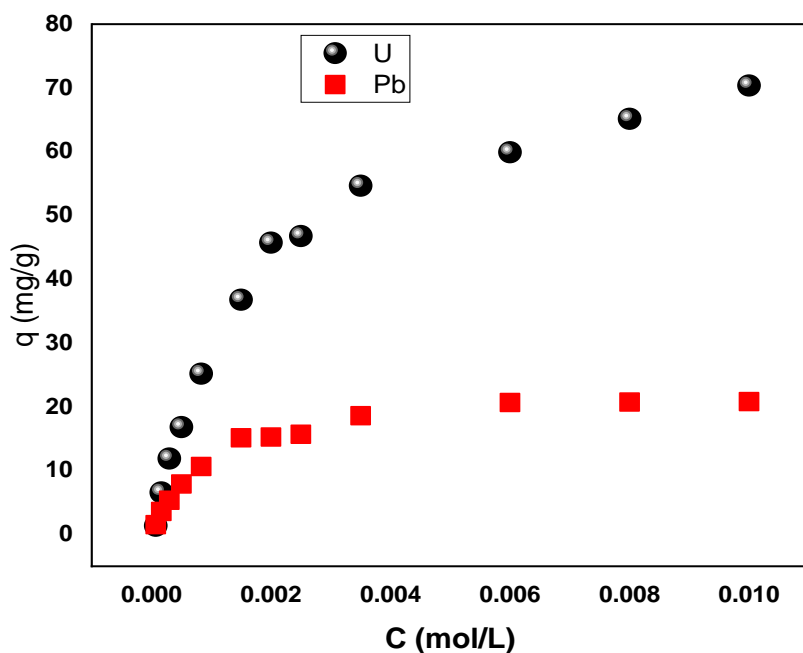


Figure C.39 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de concentrations initiale des ions dans le mélange binaire. ($V= 5\text{mL}$, $m= 0,03\text{ g}$, $\Phi=300\text{ tpm}$, $T=22 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$)

L'augmentation de la capacité de sorption avec l'augmentation de la concentration des ions dans le système binaire Uranium-Plomb peut être expliquée par la compétition entre les ions d'uranium et de plomb pour les sites de sorption. Lorsque la concentration des deux ions augmente, il y a une plus grande compétition pour les sites actifs de l'adsorbant. Cette compétition accrue favorise l'adsorption des ions d'uranium, car ils ont généralement une plus grande affinité pour les sites de sorption par rapport aux ions de plomb. Par conséquent, à mesure que la concentration des ions d'uranium et de plomb augmente, la capacité de sorption pour l'uranium augmentera d'avantage que celle du plomb [150].

Cependant, malgré cette affinité préférentielle de l'adsorbant pour l'uranium, il est important de noter que les capacités de sorption des deux ions diminuent par rapport aux systèmes individuels. Cette diminution peut être attribuée à une saturation progressive des sites actifs de l'adsorbant. Lorsque la concentration des ions métalliques augmente, les sites disponibles pour l'adsorption se remplissent plus rapidement, ce qui limite la capacité globale de sorption. De plus, la compétition accrue entre les ions d'uranium et de plomb peut également conduire à une occupation plus dense des sites de sorption, réduisant ainsi la capacité de sorption globale pour les deux ions [150, 151] car l'efficacité de l'adsorption sera donc limitée par l'encombrement des molécules adsorbées d'une part et par la nanomorphologie de la surface d'adsorption d'autre part.

II.4.1 Isothermes d'adsorption

Dans le but de mieux appréhender et évaluer le processus d'absorption des deux métaux, à savoir l'uranium(VI) et le plomb(II), présents dans le mélange binaire en utilisant la PEIP, nous avons fait usage de cinq modèles classiques d'isothermes : Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovitch et Dubinin-Radushkevich (D-R).

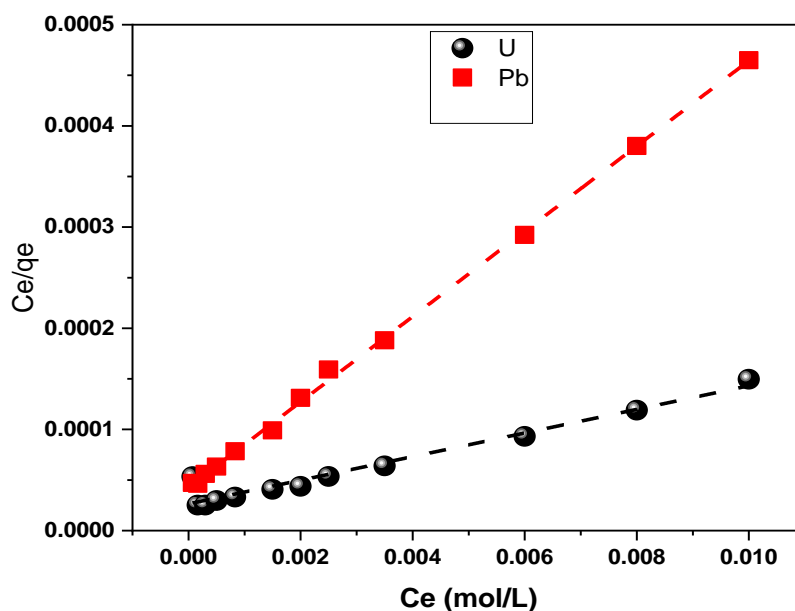


Figure C.40 : Isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'extraction de U(VI) et de Pb(II) par la PEIP. ($m=0,03g$, $V=5\text{ mL}$, $\emptyset=300\text{ tpm}$, $T=22\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

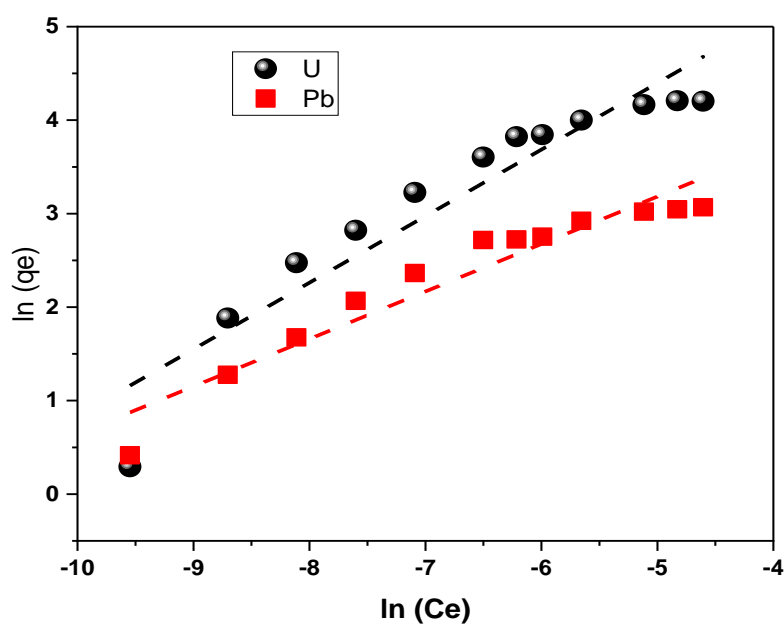


Figure C.41 : Isotherme d'adsorption de Freundlich pour l'extraction de U(VI) et de Pb(II) par la PEIP. ($m=0,03g$, $V=5\text{ mL}$, $\emptyset=300\text{ tpm}$, $T=22\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

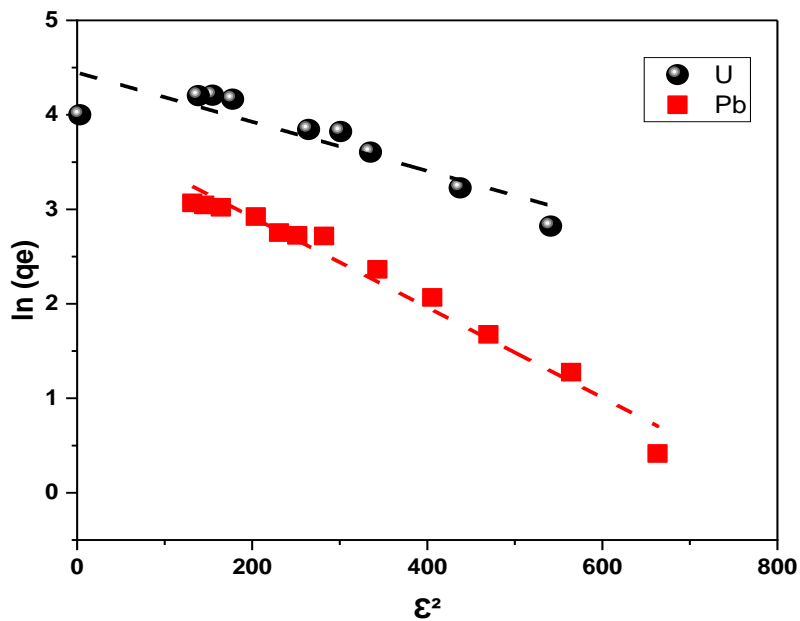


Figure C.42 : Isotherme d'adsorption de Dubinin-Radushkevich (D-R) pour l'extraction de U(VI) et de Pb(II) par la PEIP. ($m=0,03g$, $V=5$ mL, $\varnothing=300$ tpm, $T=22\pm 1$ °C).

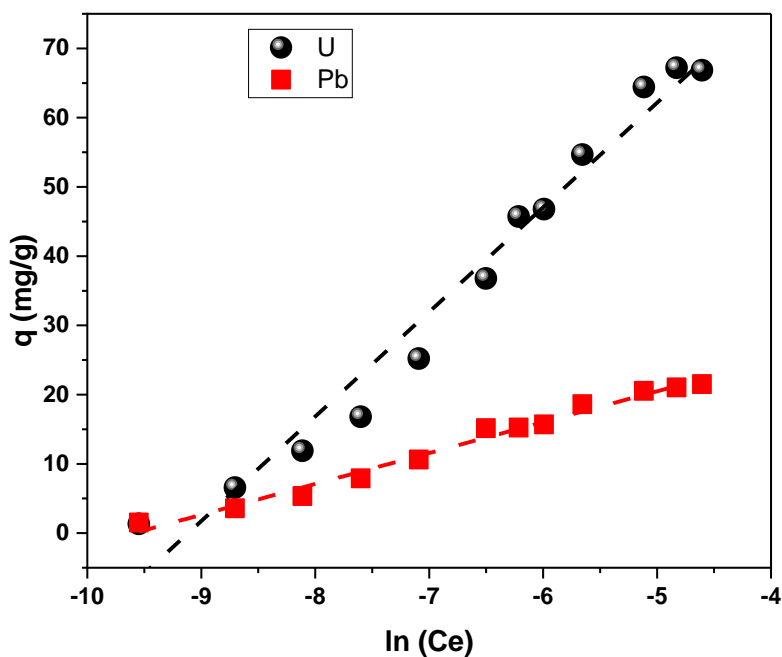


Figure C.43 : Isotherme d'adsorption de Temkin pour l'extraction de U(VI) et de Pb(II) par la PEIP. ($m=0,03g$, $V=5$ mL, , $\varnothing=300$ tpm, $T=22\pm 1$ °C).

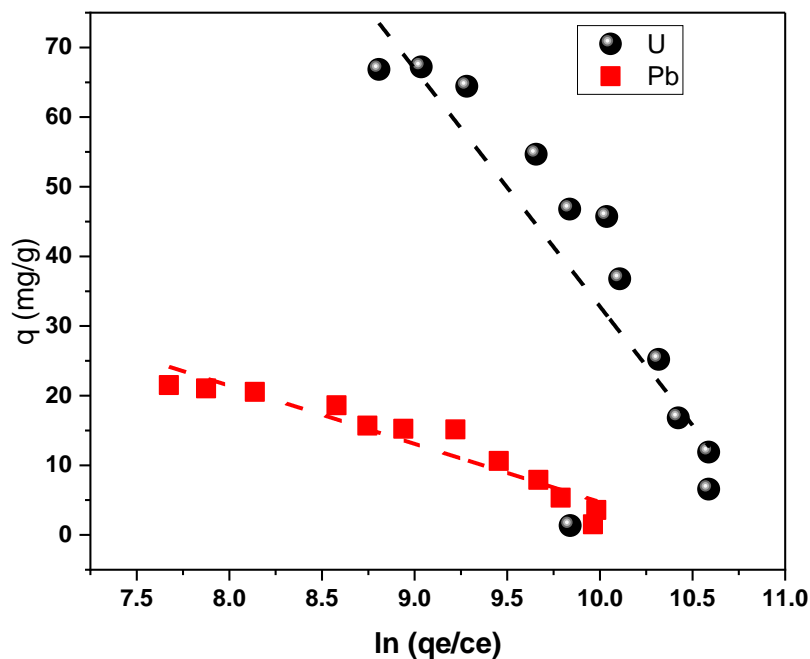


Figure C.44 : Isotherme d'adsorption d'Elovitch pour l'extraction de U(VI) et de Pb(II) par la PEIP. ($m=0,03\text{g}$, $V=5\text{ mL}$, $\emptyset=300\text{ tpm}$, $T=22\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Les résultats obtenus des principaux paramètres d'isothermes appliquées sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau C.12 : Principales paramètres de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovitch et Dubinin-Radushkevich (D-R).

Modèle / Métal	U(VI)	Pb(II)
Langmuir	$R^2= 0,9998$ $K_L= 441,15$ $q_m= 85,68\text{ mg.g}^{-1}$	$R^2= 0,9985$ $K_L= 979,18$ $q_m= 23,72\text{ mg.g}^{-1}$
Freundlich	$R^2= 0,8881$ $n= 0,7118$ $K_F= 2853,03$	$R^2= 0,9135$ $n=0,5077$ $K_F= 305,33$
Timken	$R^2= 0,9693$ $\text{Ln } K_T= 9,17$ $b_T= 137,67\text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$	$R^2= 0,9826$ $\text{Ln } K_T= 9,59$ $b_T= 42,79\text{(J.mol}^{-1}\text{)}$
Dubinin-Radushkevich	$R^2=0,7728$ $\beta= 0,0026$ $E= 13,86\text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)}$	$R^2=0,9677$ $\beta= 0,0047$ $E= 10,23\text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)}$
Elovitch	$R^2= 0,6661$ $q_m= 0,029\text{ mg.g}^{-1}$ $K_E= 1,03$	$R^2= 0,9029$ $q_m= 0,119\text{ mg.g}^{-1}$ $K_E= 2,04$

En examinant les graphiques présentés dans les figures C.40 à C.44 ainsi que les valeurs des paramètres présentées dans le tableau C.12 pour les cinq modèles d'isothermes, nous avons comparé les coefficients de corrélation et les valeurs de capacité théorique. Il a été observé que le modèle de Langmuir offre la meilleure adéquation pour décrire le mécanisme de sorption dans ce système, tout comme dans le système individuel, (pour U(VI) : $R^2 = 0,9998$, $q_m = 85,86 \text{ mg.g}^{-1}$ et pour le Pb(II) $R^2 = 0,9985$; $q_m = 23,72 \text{ mg.g}^{-1}$).

Le modèle de Langmuir suppose une sorption en monocouche avec un nombre limité de sites actifs, où le processus d'adsorption suit un équilibre spécifique. Cela suggère que la sorption des ions d'uranium et de plomb dans le mélange binaire suit un mécanisme similaire à celui des systèmes individuels. En revanche, les autres modèles (Freundlich, Temkin, Elovitch et D-R) se sont révélés inadaptés pour décrire le comportement de sorption dans ce système particulier. Cela peut être attribué aux interactions complexes entre les ions d'uranium et de plomb et à la présence d'une adsorption compétitive entre les deux ions [152].

En ce qui concerne le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R), les énergies obtenues pour le système individuel n'ont pas été modifiées. Cela suggère que l'énergie n'a pas d'influence directe sur l'extraction des ions dans le mélange binaire [152, 153].

III. Mélange binaire Uranium-Thorium

L'uranium et le thorium sont des métaux qui suscitent un grand intérêt en raison de leurs multiples utilisations industrielles et de leur impact sur l'environnement. La séparation sélective de l'uranium et du thorium à partir de mélanges binaires est d'une importance capitale pour l'industrie nucléaire et la préservation de l'environnement.

III.1. Effet de pH

L'ajustement du pH joue un rôle crucial dans la manipulation du mélange d'uranium et de thorium, car il peut avoir des effets significatifs sur la solubilité, la sélectivité et les réactions chimiques de ces deux métaux. Une recherche a été menée pour évaluer cet effet en modifiant le pH du mélange binaire d'uranium et de thorium de 1 à 6, similaire à l'étude précédente sur le mélange d'uranium et de plomb. L'objectif était d'évaluer le rendement d'extraction en utilisant le polymère PEIP en tant qu'agent extractant. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure C.45.

D'après le graphique, on peut observer une corrélation positive entre le rendement d'extraction et l'augmentation du pH. Les valeurs optimales de pH diffèrent pour le thorium et l'uranium, avec un pH de 4 pour le thorium et un pH de 6 pour l'uranium. Aux pH optimaux, le rendement d'extraction est de 24,31 % pour le thorium et de 73,80 % pour l'uranium.

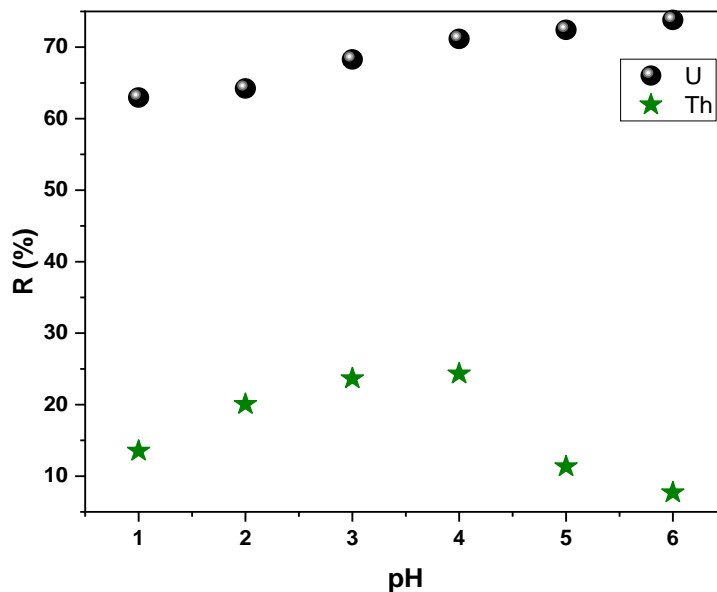


Figure C.45: Rendement d'extraction de U^{6+} et Th^{4+} en fonction du pH initial dans le mélange par la PEIP. $V = 5\text{ mL}$, $m = 0,03\text{ g}$, $\Phi = 300\text{ tpm}$, $[U^{6+}] = [Th^{4+}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$, $T = 22 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$.

En comparant ces résultats avec les systèmes individuels, on constate une diminution significative du rendement d'extraction, notamment pour le thorium. La différence de rendement d'extraction est de 60 % pour le thorium et de 20 % pour l'uranium. Cette diminution du rendement d'extraction, en particulier pour le thorium, peut être expliquée par plusieurs facteurs. Tout d'abord, dans le mélange binaire, il peut y avoir des interactions compétitives entre les ions thorium et uranium avec l'agent extractant, ce qui réduit l'efficacité d'extraction pour chaque métal [154]. De plus, le pH peut influencer la formation de complexes entre les métaux et l'agent extractant, ce qui affecte la sélectivité de l'extraction. Ainsi, à des pH plus élevés, l'agent extractant peut favoriser davantage l'extraction de l'uranium, ce qui explique le rendement d'extraction supérieur pour l'uranium à pH 6 [154, 155]. Quant à la diminution du rendement d'extraction du thorium au-delà de 4, cela est lié à la précipitation du thorium sous forme de $Th(OH)_4$. À des valeurs de pH plus élevées, les espèces monomères et polynucléaires de thorium peuvent inclure $Th(OH)^{3+}$, $Th(OH)_3^+$, $Th(OH)_2^{2+}$, $Th_2(OH)_2^{6+}$, $Th_2(OH)_4^{4+}$, $Th_4(OH)_8^{8+}$ et $Th_6(OH)_{14}^{8+}$ [156].

III.2. Etude cinétique d'adsorption

L'impact du temps de contact a été étudié en ce qui concerne l'adsorption de U(VI) et Th(IV) à partir d'un mélange binaire Uranium-Thorium par la polyéthylèneimine phosphonée, en faisant varier le temps d'agitation de 0 à 90 min. Selon la figure C.46, la capacité d'adsorption augmente avec le temps, et le temps d'équilibre pour l'uranium et le thorium a été déterminé respectivement à 40 min et 60 min. Les résultats montrent que les profils d'adsorption se

divisent en deux étapes. La première étape, qui va de 0 jusqu'au temps d'équilibre spécifique pour les deux métaux, se caractérise par une réactivité élevée. Cette réactivité peut être attribuée à la présence d'un nombre importants de sites actifs à la surface du PEIP. Cette disponibilité accrue de sites actifs favorise une réaction rapide d'adsorption des métaux. En revanche, la deuxième étape présente un plateau, du temps d'équilibre à 90 min. Cette étape peut s'expliquer par un équilibre entre l'adsorption et la désorption des ions métalliques à la surface du matériau adsorbant. Cela suggère que, à mesure que le temps d'agitation augmente, les mécanismes de désorption commencent à jouer un rôle plus important, ce qui ralentit le processus d'adsorption [133].

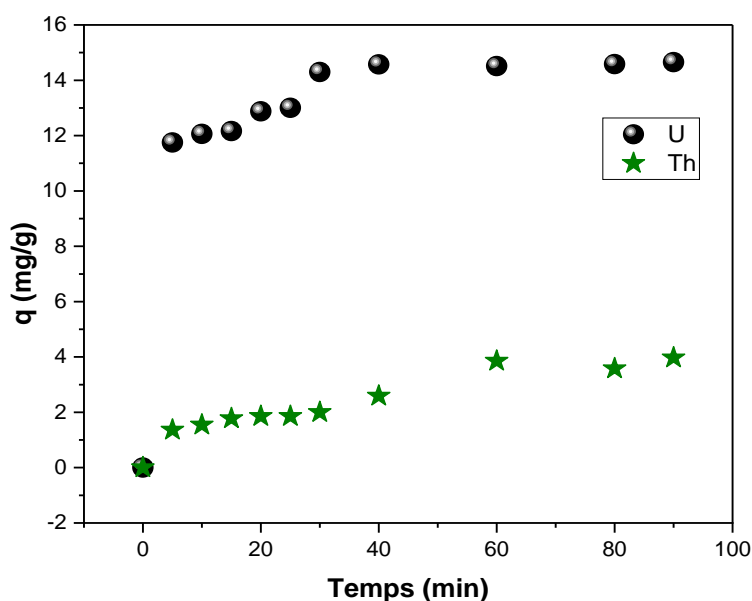


Figure C.46: Evolution de la quantité adsorbée des ions Th^{4+} et U^{6+} par la PEIP en fonction du temps de contact.

($V = 5\text{ mL}$, $m = 0,03\text{ g}$, $\Phi = 300\text{ rpm}$, $[U^{6+}] = [Th^{4+}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$, $T = 22 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.)

Le temps d'équilibre dans le système binaire pour l'uranium et le thorium n'a pas été modifié par rapport au système individuel où chaque métal est présent seul dans la solution. Cela suggère que la vitesse d'élimination des ions reste la même. Cependant, les capacités d'adsorption des deux métaux ont diminué. Dans le cas de l'uranium, la capacité d'adsorption est passée de 18,32 mg/g dans le système individuel à 14,57 mg/g dans le mélange binaire. Pour le thorium, la capacité d'adsorption est passée de 13,19 mg/g dans le système individuel à 3,85 mg/g dans le mélange binaire. Ces résultats indiquent que la présence simultanée des ions uranium et thorium dans le mélange binaire influence la capacité d'adsorption de la polyéthylèneimine phosphonée (PEIP). La diminution de la capacité d'adsorption peut être attribuée à une compétition entre les ions uranium et thorium pour les sites de fixation sur la

PEIP. Lorsque les deux métaux sont présents ensemble, ils peuvent se concurrencer pour se lier au polymère, ce qui réduit la quantité d'ions de chaque métal pouvant être adsorbée. Cependant, la PEIP peut avoir une plus grande affinité ou sélectivité pour l'uranium par rapport au thorium [145-146, 157].

III.2.1 Modèles cinétique pseudo premier, deuxième ordre et Morris Weber

Dans cette étude, nous avons utilisé trois modèles cinétiques différents, à savoir le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre et le modèle de Morris-Weber, afin de confirmer le mécanisme d'interaction entre l'adsorbant et le soluté étudié, et d'évaluer l'efficacité de l'adsorbant en termes de capacité de rétention. Les équations correspondantes de ces modèles, désignées respectivement par C.3, C.4 et C.5 et présentées dans le chapitre II, ont été employées dans notre analyse.

Pour vérifier la validité de l'équation de Lagergren, nous avons tracé la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps, tandis que l'équation du pseudo-second ordre a été utilisée en traçant la courbe t/q_t en fonction du temps. Dans le cas du modèle de Morris-Weber, nous avons représenté la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$. Les résultats expérimentaux de la cinétique de sorption de U(VI) et du Th(IV) par PEIP ont été modélisés en utilisant ces trois modèles, comme illustré dans les figures C.47, C.48 et C.49.

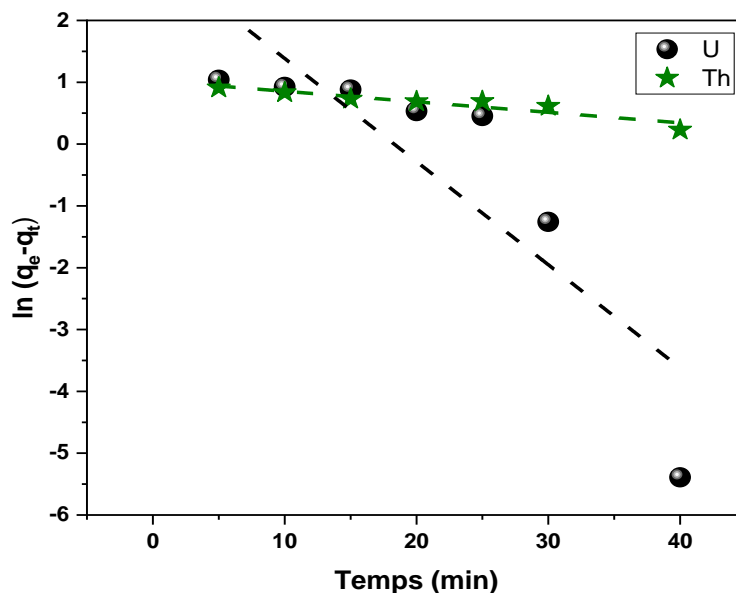


Figure C.47: Modèle cinétique de pseudo-premier ordre d'adsorption de (U^{6+}) et du (Th^{4+}).
 ($V=5\text{ mL}$, $m=0,03\text{ g}$, $\Phi=300\text{ tpm}$, $[U^{6+}] = [Th^{4+}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$, $T=22 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$)

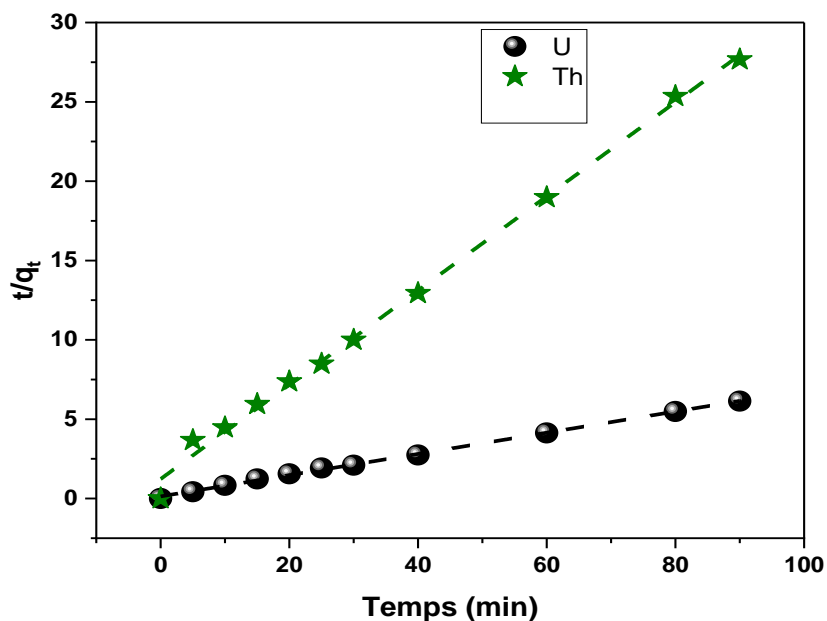


Figure C.48: Modèle cinétique de pseudo-second ordre d'adsorption de (U^{6+}) et du (Th^{4+}).
 ($V= 5\text{mL}$, $m= 0, 03\text{ g}$, $\Phi=300\text{ tpm}$, $[U^{6+}] = [Th^{4+}] = 5.10^{-4}\text{mol/L}$, $T=22 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.)

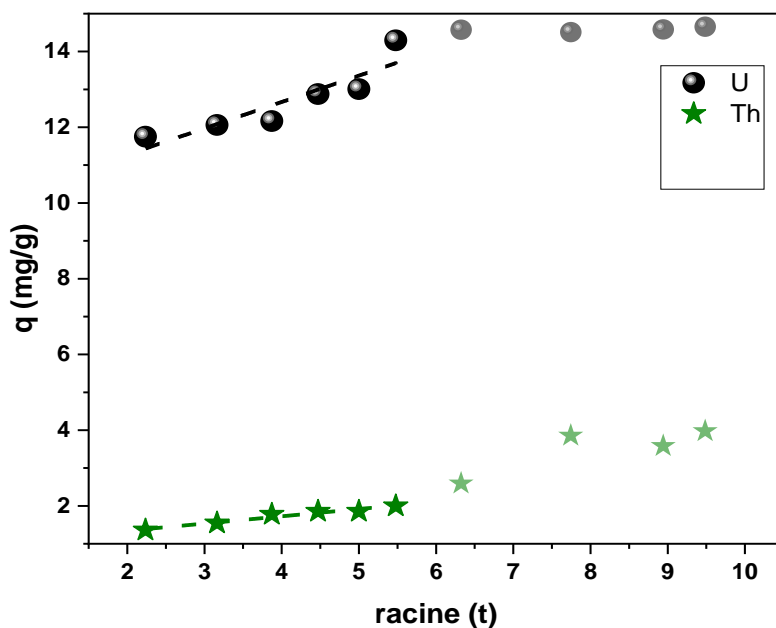


Figure C.49: Modèle cinétique de Morris-Webber ordre d'adsorption de (U^{6+}) et du (Th^{4+}).
 ($V= 5\text{mL}$, $m= 0, 03\text{ g}$, $\Phi=300\text{ tpm}$, $[U^{6+}] = [Th^{4+}] = 5.10^{-4}\text{mol/L}$, $T=22 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.)

Les paramètres cinétiques des modèles premier, deuxième ordre, et Morris-Weber d'adsorption de l'uranium et thorium dans le mélange par le polymère PEIP sont représentés dans le tableau C.13.

Tableau C.13 : Paramètres cinétiques des modèles premier, deuxième ordre, et Morris-Weber d'adsorption de U^{6+} et du (Th^{4+}) par la PEIP.

Métal/Modèle	Premier ordre			Deuxième ordre			Morris-Webber		
Paramètres	R ²	K ₁	q _e (mg/g)	R ²	K ₂	q _e (mg/g)	R ²	K ₃	S
U(VI)	0,6896	0,166	2,82	0,9993	0,033	14,95	0,7741	0,696	9,88
Th(IV)	0,8565	0,017	1,00	0,9982	0,017	3,69	0,9440	0,191	0,95

L'analyse des graphiques présentés dans les figures C.47, C.48 et C.49 ainsi que des données du tableau C.13 permet de conclure que le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption des ions uranium et thorium dans le système binaire. Cette conclusion est étayée par les coefficients de corrélation élevés et les capacités d'adsorption calculées, avec R² étaient de 0,9993 et 0,9982 respectivement pour l'uranium et le thorium. Il est donc suggéré que la compétition entre les ions d'uranium et de thorium n'a pas altéré le mécanisme d'adsorption décrit par ce modèle. Lors de l'étude de la diffusion intraparticulaire, les valeurs de R² étaient de 0,7741 et 0,9440 respectivement pour l'uranium et le thorium. Le fait que la partie linéaire de la courbe ne passe pas par l'origine indique que la diffusion intraparticulaire ne joue pas un rôle déterminant dans le processus d'adsorption pour les deux métaux. Cela suggère également que d'autres mécanismes, tels que la complexation chimique, jouent un rôle important dans le processus d'adsorption.

III.3. Effet de concentration

L'évolution de la capacité d'adsorption des ions uranium et thorium dans le mélange uranium-thorium en fonction de la concentration a été étudiée en variant les concentrations à $7,14 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-2} M respectivement. Les autres paramètres ont été maintenus constants. Les résultats, présentés dans la figure C.50, révèlent une augmentation de la capacité de sorption des deux ions avec l'augmentation de la concentration.

Selon la figure C.50, il a été observé que les capacités maximales d'adsorption sont de 49,05 mg/g pour l'uranium et de 11,41 mg/g pour le thorium. L'augmentation de la capacité de sorption des ions uranium et thorium dans le mélange uranium-thorium en fonction de la concentration peut s'expliquer par la disponibilité accrue d'ions dans la solution à des concentrations plus élevées. À mesure que la concentration augmente, il y a plus d'ions présents dans la solution, ce qui crée une plus grande possibilité d'interaction entre les ions et les sites d'adsorption sur le matériau adsorbant. Cela conduit à une augmentation de la capacité d'adsorption [150, 158].

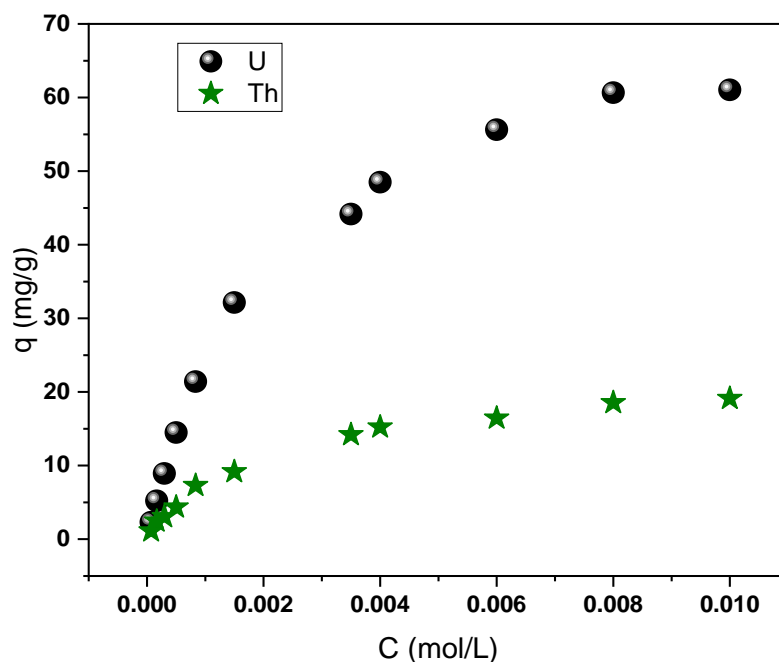


Figure C.50 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de concentrations initiale des ions dans le mélange binaire. ($V= 5\text{mL}$, $m= 0, 03\text{ g}$, $\Phi=300\text{ tpm}$, $T=22 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Cependant, il convient de noter que la capacité de sorption diminue de 119 mg/g dans le système individuel à 61,04 mg/g dans le système binaire pour l'uranium, et de 27,45mg/g à 19,10 mg/g pour le thorium. Cette diminution peut être attribuée à l'augmentation de la compétition entre les ions uranium et thorium pour les sites d'adsorption. Lorsque les deux ions sont présents en grande quantité dans la solution, ils peuvent se concurrencer pour se lier aux sites d'adsorption disponibles, ce qui réduit la capacité d'adsorption pour chaque ion.

De plus, à des concentrations plus élevées, il peut y avoir une saturation des sites d'adsorption. À mesure que la concentration augmente, les sites d'adsorption peuvent être occupés par les ions à un niveau maximum, ce qui limite la capacité d'adsorption supplémentaire [158, 159].

III.3.1 Isothermes d'adoptions

Dans le but d'améliorer notre compréhension et d'évaluer de manière plus précise le processus d'absorption des métaux U(VI) et Th(IV) dans un mélange binaire en utilisant la PEIP, nous avons employé cinq modèles d'isothermes couramment utilisés : Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovitch et Dubinin-Radushkevich (D-R).

En analysant les graphiques présentés dans les figures C.51 à C.55 et les valeurs des paramètres du tableau C.14 pour les cinq modèles d'isothermes, nous avons comparé les coefficients de corrélation et les capacités théoriques.

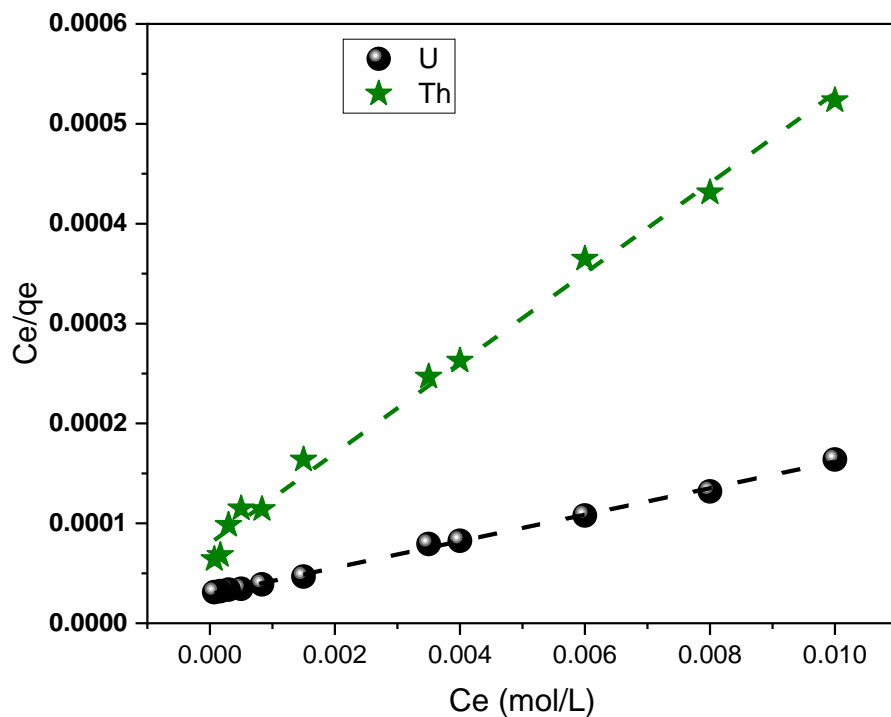


Figure C.51 : Isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'extraction de U(VI) et de Th(IV) par la PEIP. ($m=0,03\text{g}$, $V=5\text{ mL}$, $\emptyset=300\text{ tpm}$, $T=22\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$).

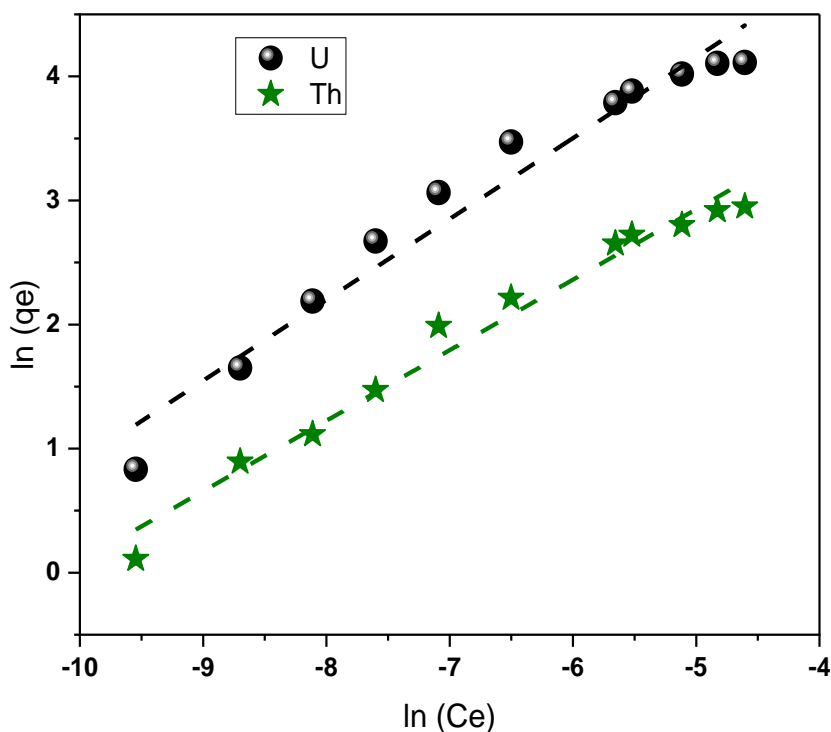


Figure C.52 : Isotherme d'adsorption de Freundlich pour l'extraction de U(VI) et de Th(IV) par la PEIP. ($m=0,03\text{g}$, $V=5\text{ mL}$, $\emptyset=300\text{ tpm}$, $T=22\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$).

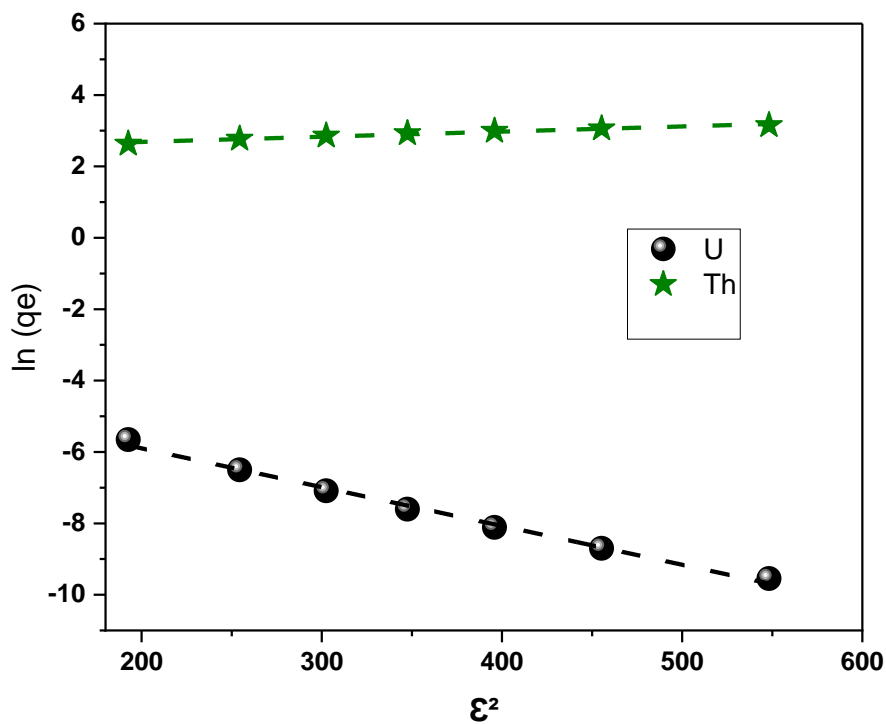


Figure C.53 : Isotherme d'adsorption de R-D pour l'extraction de U(VI) et de Th(IV) par la PEIP. ($m=0,03g$, $V=5\text{ mL}$, $\emptyset=300\text{ tpm}$, $T=22\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$).

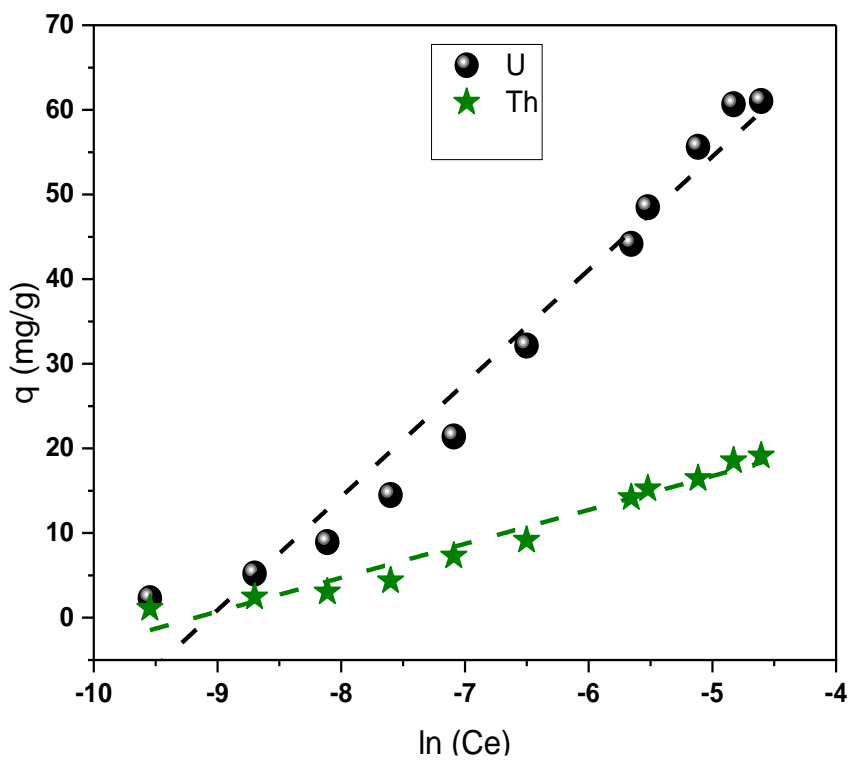


Figure C.54 : Isotherme d'adsorption de Temkin pour l'extraction de U(VI) et de Th(IV) par la PEIP. ($m=0,03g$, $V=5\text{ mL}$, $\emptyset=300\text{ tpm}$, $T=22\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$).

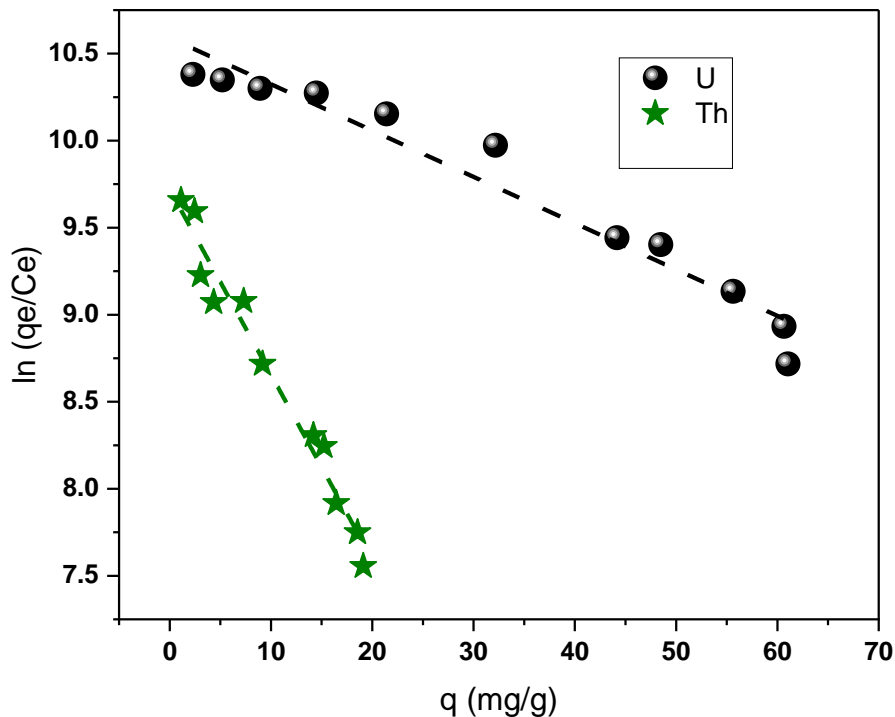


Figure C.55 : Isotherme d'adsorption d'Elovitch pour l'extraction de U(VI) et de Th(IV) par la PEIP. ($m=0,03\text{g}$, $V=5\text{ mL}$, $\emptyset=300\text{ tpm}$, $T=22\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Tableau C.14 : Principales paramètres de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovitch et Dubinin-Radushkevich (D-R).

Modèle / Métal	U(VI)	Th(IV)
Langmuir	$R^2= 0,9981$ $K_L= 456,85\text{ L.mg}^{-1}$ $q_m= 75,38\text{ mg.g}^{-1}$	$R^2= 0,9967$ $K_L= 563\text{ L.mg}^{-1}$ $q_m= 22,18\text{ mg.g}^{-1}$
Freundlich	$R^2= 0,9572$ $n= 0,6515$ $K_F= 1655,03$	$R^2= 0,9740$ $n= 0,5680$ $K_F= 320,35$
Timken	$R^2= 0,9624$ $\text{Ln } K_T= 9,06$ $b_T= 13,39\text{ J.mol}^{-1}$	$R^2= 0,9566$ $\text{Ln } K_T= 9,18$ $b_T= 4,00\text{ J.mol}^{-1}$
Dubinin-Radushkevich	$R^2= 0,9921$ $\beta= 0,010$ $E= 9,59\text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)}$	$R^2= 0,9683$ $\beta= 0,001$ $E= 18,60\text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)}$
Elovitch	$R^2= 0,9452$ $q_m= 37,57\text{ mg.g}^{-1}$ $K_E= 1,32$	$R^2= 0,9686$ $q_m= 15,68\text{ mg.g}^{-1}$ $K_E= 1,85$

Nous avons constaté que le modèle de Langmuir offre la meilleure concordance pour décrire le mécanisme de sorption dans ce système, tout comme dans les systèmes individuels. Pour U(VI),

le coefficient de corrélation R^2 est de 0,9981 et la capacité expérimentale maximale q_m est de 75,35 mg.g^{-1} . Pour le Th(II), le coefficient de corrélation R^2 est de 0,9967 et la capacité maximale q_m est de 20,18 mg.g^{-1} .

Le modèle de Langmuir suppose une adsorption en monocouche avec un nombre limité de sites actifs, où le processus d'adsorption suit un équilibre spécifique. Cela suggère que la sorption des ions d'uranium et de thorium dans le mélange binaire suit un mécanisme similaire à celui des systèmes individuels. En revanche, les autres modèles (Freundlich, Temkin, Elovitch et D-R) se sont révélés inadaptés pour décrire le comportement de sorption dans ce système particulier. Cela peut être attribué aux interactions complexes entre les ions d'uranium et de thorium et à la présence d'une adsorption compétitive entre les deux ions.

IV. Conclusion

En conclusion, l'étude de l'extraction par la PEIP des deux mélanges, à savoir l'uranium-plomb et l'uranium-thorium, a fourni des informations précieuses sur le comportement d'adsorption de ces métaux dans des environnements complexes.

Pour le mélange uranium-plomb, les résultats ont montré que la PEIP était capable d'extraire efficacement ces deux métaux. Les modèles d'isothermes ont révélé que le modèle de Langmuir était le plus approprié pour décrire le mécanisme d'adsorption, suggérant une adsorption en monocouche avec un nombre limité de sites actifs. Cependant, il est important de noter que des interactions compétitives entre les ions d'uranium et de plomb ont été observées, ce qui peut influencer le processus d'adsorption. En ce qui concerne le mélange uranium-thorium, l'extraction par la PEIP a également montré une bonne efficacité pour ces deux métaux. Cependant, les modèles d'isothermes ont indiqué que le modèle de Langmuir était plus adapté pour décrire l'adsorption de l'uranium et thorium, cela suggère que les mécanismes d'adsorption des deux métaux sont les mêmes par rapport au premier système.

En conclusion, la PEIP offre une méthode prometteuse pour l'extraction sélective de métaux tels que l'uranium, le thorium et le plomb à partir de mélanges binaires.

C

hapitre IV : Modélisation par plans d'expériences

Le choix de la méthodologie expérimentale doit faciliter l'interprétation des résultats. Il doit également minimiser le nombre d'essais sans sacrifier la qualité. Les plans d'expérience associés aux surfaces de réponse fournissent les informations nécessaires pour obtenir la meilleure précision possible avec un nombre minimal d'essais et, par conséquent, un coût minimal.

“Les machines un jour pourront résoudre tous les problèmes, mais jamais aucune d'entre elles ne pourra en poser un !”

Albert Einstein (1879 - 1955)

I. Introduction

Après avoir examiné l'extraction des ions métalliques à partir de ces mélanges binaires dans la section précédente, notre objectif dans ce nouveau chapitre est de modéliser la sorption des ions métalliques en utilisant la méthode de surface de réponse (*Response Surface Methodology, RSM*). Cette approche statistique est essentielle pour comprendre et optimiser le processus de la sorption sélective des métaux dans les deux mélanges binaires d'uranium-plomb et d'uranium-thorium. Nous utiliserons la RSM comme un outil statistique pour évaluer l'impact des variables indépendantes ainsi que leurs éventuelles interactions sur la capacité de sorption et optimiser les conditions expérimentales [160].

Nous analyserons les réponses obtenues à l'aide de modèles polynomiaux afin de déterminer les effets principaux et les interactions entre les variables. L'utilisation de la RSM nous permet de réduire les coûts et le temps d'expérimentation, tout en fournissant des informations détaillées sur l'ensemble du processus. Récemment, de nombreuses études ont adopté des designs d'expériences statistiques dans différents domaines de la chimie pour optimiser les paramètres du processus [160]. Nous utiliserons spécifiquement les plans composites centraux (*Central Composite Design, CCD*), qui complètent efficacement les plans factoriels classiques grâce à leurs propriétés statistiques. Les plans composites centraux sont particulièrement adaptés à l'étude de modèles quadratiques dans des situations où des phénomènes non linéaires sont présents. Pour évaluer les influences quadratiques des facteurs, nous utiliserons cinq niveaux pour chaque facteur. Les plans composites centraux sont composés de trois parties, permettant une approche séquentielle et précise de l'expérience [160, 161].

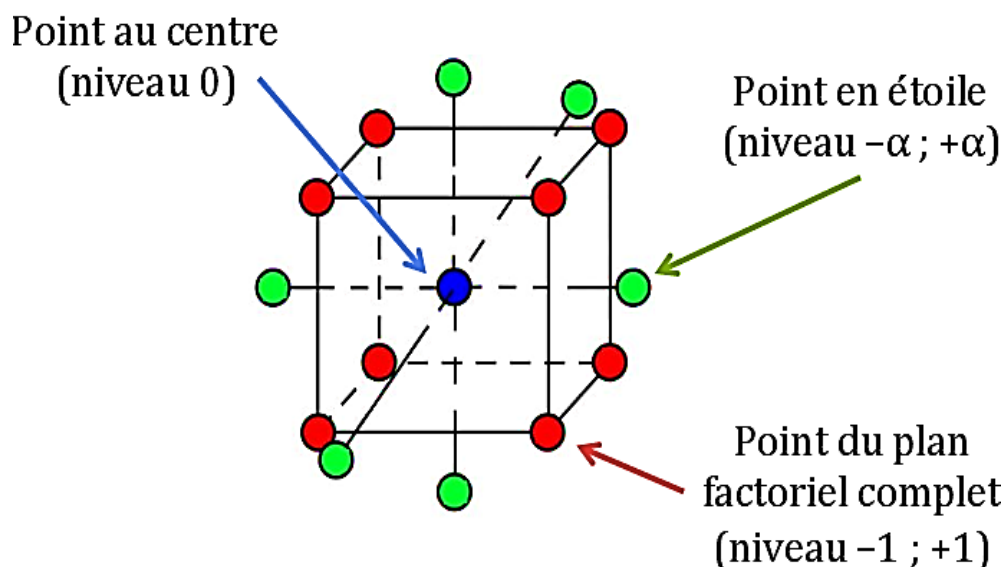


Figure C.56 : Schéma de plan d'expérience composite centré.

L'utilisation des plans composites nous permettra d'acquérir une compréhension approfondie du processus de sorption des ions métalliques en identifiant les facteurs clés et en optimisant les conditions expérimentales afin de maximiser le taux de sorption. Les résultats obtenus grâce à cette modélisation seront d'une grande utilité pour améliorer l'efficacité et la sélectivité de la sorption des métaux, ainsi que pour prédire les performances de sorption dans des conditions qui n'ont pas encore été testées [160-162].

- Les points centraux (PC) sont des points situés au centre du domaine expérimental (0). Ils sont répétés afin d'estimer la variance du système étudié.

- Les points factoriels (PF) sont des points situés aux coordonnées (-1 ; +1) et sont utilisés pour l'analyse des effets linéaires des facteurs.

- Les points axiaux (- α , + α) sont utilisés pour obtenir des estimations des termes quadratiques et permettent d'étudier la courbure de la réponse analytique.

Un plan composite centré de Box-Wilson, également connu sous le nom de Plan Composite Centré, comprend à la fois des points factoriels et des points centraux, ainsi qu'un groupe de points en étoile ($\pm \alpha$). Ces points en étoile sont ajoutés pour estimer la courbure de la réponse analytique. Contrairement aux points factoriels qui sont situés à une distance de ± 1 unité du centre de l'espace du plan, les points en étoile ont une distance de $|\alpha| > 1$ par rapport au centre de l'espace de calcul. La valeur de α dépend du nombre d'essais expérimentaux dans la partie factorielle du plan composite centré, conformément à une équation spécifique. L'utilisation de ce plan composite centré permet de maintenir la fiabilité et la rentabilité du système, tout en fournissant des informations sur les effets linéaires, quadratiques et de courbure des facteurs étudiés. La valeur de α est déterminée en fonction du nombre d'essais expérimentaux effectués dans la partie factorielle du plan composite centré, conformément à l'équation C.18 :

$$\alpha = (2^K)^{\frac{1}{4}} \quad C.18$$

II. Facteurs et domaine Expérimentale

L'obtention d'un rendement d'extraction optimal est en effet l'un des principaux objectifs dans cette étude. À la suite des tests préliminaires, certains paramètres semblent avoir une influence importante sur le rendement d'extraction, et ils seront pris en compte dans la modélisation à l'aide d'un plan composite centré à deux niveaux. Ces paramètres sont les suivants :

- Temps de contact X_1
- pH de la solution métallique X_2
- La masse de l'extractant X_3

Une fois les paramètres d'étude définis, il était nécessaire de fixer les limites du domaine expérimental. En prenant en compte les résultats des essais préliminaires, nous avons choisi d'utiliser le domaine expérimental spécifié pour les deux mélanges dans le tableau suivant.

Tableau C.15 : Domaine et Facteurs étudiés pour les deux mélange U-Pb et U-Th.

Facteur	Variable réduite	Niveau		
		-1	0	+1
Temps de contact (min)	X ₁	15	30	45
pH de la solution métallique	X ₂	2.5	4	5.5
La masse de l'adsorbant (mg)	X ₃	10	20	30

La méthode des surfaces de réponse se décompose en trois étapes distinctes : la construction du plan d'expériences, la modélisation de la réponse et les représentations graphiques.

III. Mélange Binaire Uranium-Plomb

III.1. Matrice d'expériences

Les expériences basées sur un plan composite centré ont été planifiées et déterminées à l'aide du logiciel Design-Expert 11 (version gratuite). La conception expérimentale de la matrice a été présentée dans le tableau C.16.

Tableau C.16 : Matrice et résultats d'expériences pour le mélange uranium/plomb.

N°	X ₁	X ₂	X ₃	Rendement U (%)	Rendement Pb (%)
1	-1	-1	-1	57,10	05,38
2	+1	-1	-1	63,87	24,40
3	-1	+1	-1	70,32	42,11
4	+1	+1	-1	87,94	47,37
5	-1	-1	+1	69,8	35,24
6	+1	-1	+1	61,16	46,91
7	-1	+1	+1	72,50	58,11
8	+1	+1	+1	76,47	58,74
9	-α	0	0	68,51	32,30
10	+α	0	0	81,87	46,50
11	0	-α	0	55,11	12,69
12	0	+α	0	81,54	51,12
13	0	0	-α	67,38	17,70
14	0	0	+α	70,66	54,53
15 – 16	0	0	0	72,35 - 75,73	44,65 - 48,35
17 – 18	0	0	0	76,50 - 75,54	42,65 - 46,58
19 – 20	0	0	0	75,29 - 74,86	47,23 - 49,42

Des réponses expérimentales concernant l'adsorption des métaux uranium et plomb à partir d'un mélange (uranium-plomb) ont été obtenues dans des conditions de température ambiante.

III.2. Analyse statistique

L'équation suivante a été utilisée comme modèle empirique pour ajuster la réponse (pourcentage de rendement d'extraction des ions métalliques) en fonction des variables indépendantes :

$$Y(\%) = a_0 + \sum_1^4 a_i X_i + \sum_{i=1, j=2}^{i=3, j=4} a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1, j=2, k=3}^{i=2, j=3, k=4} a_{ijk} X_i X_j X_k + a_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4 \quad \text{C.19}$$

Avec :

Y : réponse prédite (rendement d'extraction %).

X_i, X_j, X_k, X_l : variables codées.

a_0 : la moyenne globale.

a_i, a_j, a_k, a_l : coefficients linéaires correspondant aux principales interactions.

$a_{ii}, a_{jj}, a_{kk}, a_{ll}$: coefficients quadratiques correspondant aux principales interactions.

$a_{ij}, a_{ijk}, a_{ijkl}, \dots$: coefficients d'interaction.

Cette équation permet de modéliser et d'évaluer les effets prédominants et les effets d'interaction des variables indépendantes sur la réponse analytique, c'est-à-dire le pourcentage de rendement d'extraction des ions métalliques [163]. Pour un modèle composite centré CCD à 3 facteurs ($k=3$), ce qui fait 20 expériences au total [164]. Ce plan d'expérience comprend :

- ❖ 8 points factoriels qui sont situés dans les coins du cube,
- ❖ 6 points axiaux qui sont situés sur les axes principaux du cube.
- ❖ 6 points au centre qui représentent le point de référence central de l'expérience.

III.2.1. Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance (ANOVA) est une méthode statistique utilisée pour étudier la variation des données entre différents groupes ou conditions expérimentales. Elle permet de déterminer si les différences observées entre ces groupes sont statistiquement significatives ou simplement dues au hasard. L'ANOVA est utilisée pour évaluer l'influence des différents facteurs et de leurs éventuelles interactions, ainsi que pour vérifier la validité du modèle mathématique utilisé. En fournissant une analyse détaillée de la variation et des différences entre les groupes, l'ANOVA permet d'obtenir une compréhension statistique précise et fiable. Cette méthode est largement utilisée dans de nombreux domaines de recherche en raison de sa capacité à générer des résultats significatifs et à fournir des informations importantes pour la prise de décision. Ces résultats sont utilisés pour tester la robustesse et la fiabilité du modèle, ainsi que pour évaluer son adéquation aux données expérimentales.

III.2.1.1. Facteurs et signification

Lorsqu'un terme ne contient qu'un seul facteur, cela indique un effet directement attribuable à ce facteur principal. Lorsqu'un terme implique deux facteurs, cela suggère qu'il existe une interaction entre ces deux facteurs, c'est-à-dire que leur combinaison a un effet différent de la simple somme de leurs effets individuels. Enfin, la présence d'un terme avec une apparence de facteur du second ordre met en évidence un effet quadratique, indiquant une relation non linéaire entre le facteur et la variable de réponse. Les tableaux C.17 et C.18 présentent les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) appliquée au modèle quadratique des deux ions uranium et plomb respectivement dans le mélange binaire.

Tableau C.17 : Rapport d'analyse ANOVA du modèle quadratique de réponse de surface pour l'extraction d'uranium dans le mélange uranium-plomb.

Source	SC	Df	CM	F-value	p-value	Signification
Modèle	1238,49	9	137,61	55,73	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₁ -Temps de contact	133,56	1	133,56	54,09	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₂ -pH	736,19	1	736,19	298,16	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₃ - masse de la PEIP	2,38	1	2,38	0,9623	0,3498	<i>Non significatif</i>
X ₁ X ₂	65,78	1	65,78	26,64	0,0004	<i>Significatif</i>
X ₁ X ₃	101,82	1	101,82	41,24	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₂ X ₃	43,99	1	43,99	17,82	0,0018	<i>Significatif</i>
X ₁ ²	0,1717	1	0,1717	0,0696	0,7973	<i>Non significatif</i>
X ₂ ²	92,71	1	92,71	37,55	0,0001	<i>Significatif</i>
X ₃ ²	75,61	1	75,61	30,62	0,0002	<i>Significatif</i>
Résiduel	24,69	10	2,47			
Lack of Fit	14,5	5	2,9	1,42	0,3539	<i>Non significatif</i>
Pure Error	10,19	5	2,04			
Cor Total	1263,18	19				

SC : (Somme des carrés) : le carré d'écart par rapport au moyen.

CM : (Carré moyen) : somme des carrés du modèle divisée par les degrés de liberté du modèle.

DF : Degrés de liberté pour le modèle.

F-value : Valeur de Fisher.

P-value (Prob>F) : Valeur probable suivant le teste de Fisher.

lack-of-fit: Erreur due au modèle.

Cor Total : Somme totale des carrés corrigée.

Pure Error : Erreur due à l'expérimentateur.

La valeur F-value de 55,73 implique que le modèle est significatif. Il n'y a qu'une chance de 0,01% qu'une F-value aussi élevée puisse être due au hasard. Les p-values inférieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas, X₁, X₂, X₁X₂, X₁X₃, X₂X₃,

X_2^2 et X_3^2 sont des termes significatifs du modèle. Les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. Si de nombreux termes du modèle sont insignifiants, une réduction du modèle peut améliorer sa performance. La valeur F-val du manque d'ajustement (Lack of Fit) de 1,42 implique que le manque d'ajustement n'est pas significatif par rapport à l'erreur pure. Il y'a une probabilité de 35,39% qu'une valeur F-value de manque d'ajustement aussi élevée puisse être due au hasard. Un manque d'ajustement non significatif est souhaitable, car cela signifie que le modèle s'adapte bien aux données [165].

Tableau C.18 : Rapport d'analyse ANOVA du modèle quadratique de réponse de surface pour l'extraction de plomb dans le mélange uranium-plomb

Source	SC	Df	CM	F-value	p-value	Signification
Modèle	4101,19	9	455,69	43,82	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₁ -Temps de contact	267,67	1	267,67	25,74	0,0005	<i>Significatif</i>
X ₂ -pH	1851,89	1	1851,89	178,08	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₃ - masse de la PEIP	1469,84	1	1469,84	141,34	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₁ X ₂	76,88	1	76,88	7,39	0,0216	<i>Significatif</i>
X ₁ X ₃	17,94	1	17,94	1,73	0,2184	<i>Non significatif</i>
X ₂ X ₃	78,13	1	78,13	7,51	0,0208	<i>Significatif</i>
X ₁ ²	33,63	1	33,63	3,23	0,1023	<i>Non significatif</i>
X ₂ ²	251,49	1	251,49	24,18	0,0006	<i>Significatif</i>
X ₃ ²	104,2	1	104,2	10,02	0,0101	<i>Significatif</i>
Résiduel	103,99	10	10,4			
Lack of Fit	73,26	5	14,65	2,38	0,1811	<i>Non significatif</i>
Pure Error	30,73	5	6,15			
Cor Total	4205,18	19				

La valeur F-value du modèle de 43,82 implique que le modèle est significatif. Il y a seulement 0,01% de chances qu'une valeur F aussi élevée se produise en raison du bruit. Les p-valeurs inférieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs à un intervalle de confiance de 95 %. Dans ce cas, X₁, X₂, X₃, X₁X₂, X₂X₃, X₂², X₃² sont des termes significatifs du modèle. Les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. Si de nombreux termes du modèle ne sont pas significatifs, la réduction du modèle peut améliorer notre modèle. La valeur F-value du manque d'ajustement de 2,38 implique que le manque d'ajustement n'est pas significatif par rapport à l'erreur pure. Il y a 18,11% de chances qu'une valeur F de manque d'ajustement aussi élevée se produise en raison du bruit. Un manque d'ajustement non significatif est une condition favorable pour que le modèle soit adéquat.

III.2.1.2. Modèle mathématique

L'équation du modèle polynomial quadratique à 3 facteurs et à deux niveaux peut être présentée comme suit :

$$Y(\%) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 \quad C.20$$

A partir de la matrice expérimentale, les deux modèles mathématiques générés par CCD ont été résumés comme des équations polynomiales :

$$Y(\%)_{uranium} = 75,07 + 3,13X_1 + 7,34X_2 + 0,41X_3 - 0,10X_1^2 - 2,54X_2^2 - 2,29X_3^2 + 2,87X_1X_2 - 3,57X_1X_3 - 2,35X_2X_3 \quad C.21$$

$$Y(\%)_{Plomb} = 46,33 + 4,43X_1 + 11,64X_2 + 10,37X_3 - 1,53X_1^2 - 4,18X_2^2 - 2,69X_3^2 - 3,1X_1X_2 - 1,5X_1X_3 - 3,13X_2X_3 \quad C.22$$

Les résultats statistiques du modèle ont été étayés par plusieurs indices clés. Tout d'abord, les valeurs élevées de Fisher, avec $F=55,73$ pour l'uranium et $F=43,82$ pour le plomb, ont confirmé la significativité du modèle. De plus, la probabilité P ($P \leq 0,001$) indique qu'il y a seulement une chance de 0,01% que le modèle se produise uniquement en raison du bruit, renforçant ainsi la validité des résultats.

Les coefficients de détermination, $R^2=0,9805$ pour l'uranium et $R^2=0,9753$ pour le plomb, qui sont proches de 1, indiquent une excellente adéquation du modèle pour l'extraction des ions uranium et plomb à partir du mélange uranium-plomb. Ces valeurs élevées de R^2 confirment que le modèle proposé explique une grande partie de la variation des données observées.

En ce qui concerne le manque d'ajustement (lack-of-fit), les valeurs de F-value sont faibles, avec 1,42 pour l'uranium ($p\text{-value}=0,3539$) et 2,38 pour le plomb ($p\text{-value}=0,1811$). Ces valeurs indiquent que le manque d'ajustement n'est pas significatif par rapport à l'erreur pure, ce qui renforce la fiabilité et l'adéquation du modèle.

III.2.1.3. Statistiques d'ajustement, Fiabilité, confiance et adéquation du modèle

Le modèle a été soumis à une analyse statistique à l'aide du test Fisher, qui a confirmé sa significativité statistique. Les termes du modèle présentant une valeur de probabilité (P-value) inférieure à 0,05 ont été considérés comme significatifs dans l'intervalle de confiance à 95%. Cela indique que le modèle est capable de fournir une explication appropriée de la relation entre la variable réponse et les variables indépendantes [166]. Les résultats de l'analyse ANOVA pour l'ajustement du modèle sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau C.19 : Statistique d'ajustement de l'analyse ANOVA pour le mélange uranium/plomb

Uranium				Plomb			
Std. Dev.	1,57	R²	0,9805	Std. Dev.	3,22	R²	0,9753
Mean	71,7	Adjusted R²	0,9629	Mean	40,6	Adjusted R²	0,9530
C.V. %	2,19	Predicted R²	0,9010	C.V. %	7,94	Predicted R²	0,8576
		Adeq Precision	30,076			Adeq Precision	23,345

Les valeurs élevées de R² prédit (0,9010) et R² ajusté (0,9629) pour l'uranium, ainsi que R² prédit (0,8576) et R² ajusté (0,953) pour le plomb, témoignent de la grande précision du modèle. Ces valeurs élevées de R² indiquent que le modèle est capable d'expliquer une grande partie de la variation observée dans la variable réponse. Dans un modèle adéquat, la différence entre R² prédit et R² ajusté se situe généralement dans la plage de 0 à 0,200. Dans le cas présent, la différence entre les deux est de 0,061 pour l'uranium et de 0,096 pour le plomb, ce qui suggère que le modèle appliqué est approprié pour la prédiction et l'optimisation du processus d'adsorption des ions uranium et plomb à partir de leur mélange binaire.

Le terme Adeq Precision mesure le rapport signal/bruit. Un rapport supérieur à 4 est souhaitable. Un rapport de 30,076 pour l'uranium et 23,345 pour le plomb indique un signal adéquat. Le modèle donc peut être utilisé pour explorer le domaine de la conception expérimentale. Les figures C.57 et C.58 présentaient deux graphiques montrant les réponses prévues et les réponses réelles pour l'uranium et le plomb respectivement.

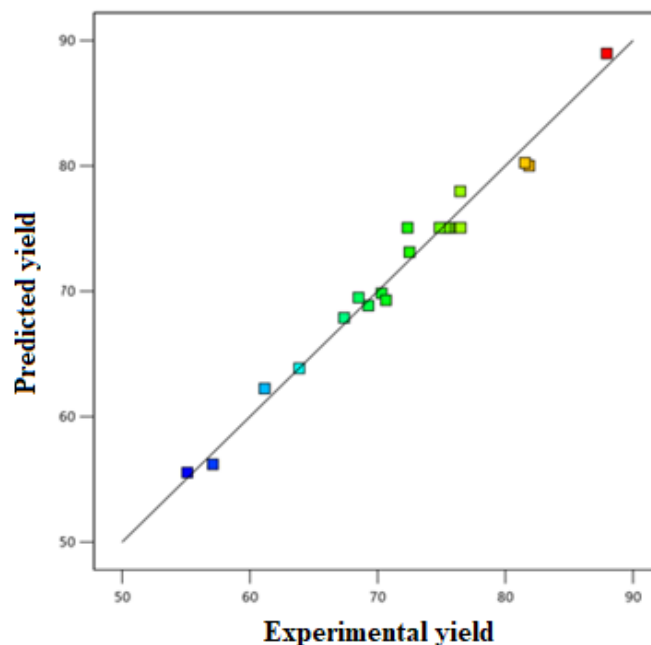


Figure C.57 : Comparaison des performances prévues et réelles pour l'uranium : Diagramme de dispersion

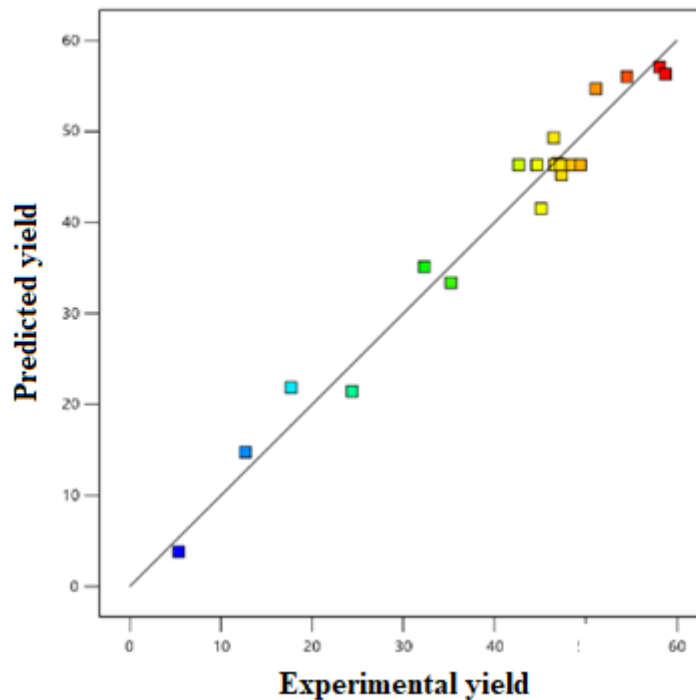


Figure C.58 : Comparaison des performances prévues et réelles pour le plomb : Diagramme de dispersion

Ces graphiques ont démontré la validité de la correspondance entre les valeurs expérimentales et calculées, ce qui indique que le modèle est cohérent et fiable.

III.2.2. Influence des différents paramètres sur l'adsorption des métaux

L'interprétation des résultats de l'étude statistique du modèle quadratique pour l'uranium et le plomb révèle les informations suivantes :

Pour l'uranium :

Tableau C.20 : Valeurs des coefficients calculés (unités codées) pour l'uranium.

Valeur	Coefficient
75,07	a_0
3,13	a_1
7,34	a_2
0,41	a_3
2,87	a_{12}
-3,57	a_{13}
-2,35	a_{23}
-0,10	a_1^2
-2,54	a_2^2
-2,29	a_3^2

Les effets linéaires X_1 (temps de contact) et X_2 (effet de pH) sont significatifs au niveau de confiance de 95%. Cela signifie que ces deux paramètres ont une influence significative sur le

rendement de l'adsorption des ions d'uranium. Les termes quadratiques X_2^2 (pH) et X_3^2 (masse de la PEIP) sont également significatifs au niveau de confiance de 95%. Cela indique que les effets non linéaires de ces deux paramètres ont une influence significative sur le rendement de l'adsorption des ions d'uranium.

Les effets d'interaction (X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3) sont tous significatifs au niveau de confiance de 95%. Cela suggère que les interactions entre les différents paramètres ont une influence significative sur le rendement de l'adsorption des ions d'uranium.

Cependant, l'effet linéaire X_3 (masse de la PEIP) et l'effet non linéaire X_1^2 (temps de contact) ne sont pas significatifs. Cela signifie que ces paramètres n'ont pas d'influence significative sur le rendement de l'adsorption des ions d'uranium dans le modèle.

Pour le plomb :

Tableau C.21 : Valeurs des coefficients calculés (unités codées) pour le plomb.

Valeur	Coefficient
46,33	a_0
4,43	a_1
11,64	a_2
10,37	a_3
-3,10	a_{12}
-1,50	a_{13}
-3,13	a_{23}
-1,53	a_1^2
-4,18	a_2^2
-2,69	a_3^2

Les effets linéaires X_1 (temps de contact), X_2 (effet de pH) et X_3 (masse de la PEIP) sont tous significatifs au niveau de confiance de 95%. Cela indique que ces trois paramètres ont une influence significative sur le rendement de l'adsorption des ions de plomb.

Les termes quadratiques X_2^2 (pH) et X_3^2 (masse de la PEIP) sont également significatifs au niveau de confiance de 95%. Cela suggère que les effets non linéaires de ces deux paramètres ont une influence significative sur le rendement de l'adsorption des ions de plomb.

Les effets d'interaction (X_1X_2 et X_2X_3) sont tous significatifs au niveau de confiance de 95%. Cela indique que les interactions entre les différents paramètres ont une influence significative sur le rendement de l'adsorption des ions de plomb. Cependant, l'effet non linéaire X_1^2 (temps de contact) et l'effet combiné X_1X_3 (interaction entre temps de contact et masse de la PEIP) ne sont pas significatifs. Cela signifie que ces paramètres n'ont pas d'influence significative sur le rendement de l'adsorption des ions de plomb dans le modèle.

De plus, il convient de noter que les termes linéaires ont eu un impact très significatif sur la performance de l'extraction des deux ions, comme en témoigne leur P-value inférieure à 0,0001. L'ordre d'importance des effets sur le rendement peut être représenté par $X_2 > X_1 > X_3$ pour l'uranium. De manière similaire, l'effet quadratique du pH, représenté par X_2^2 ($P < 0,0001$), était plus prédominant que celui de la masse de la PEIP, représenté par X_3^2 (0,0002), tandis que tous les termes quadratiques (X_2^2) se sont révélés significatifs avec des p-values inférieures à 0,05. En revanche, pour le plomb, l'ordre d'importance des effets significatifs sur le rendement peut être représenté par $X_2 > X_3 > X_1$. De même, l'effet quadratique du pH, représenté par X_2^2 ($P < 0,0006$), était plus prédominant que celui de la masse de la PEIP, représenté par X_3^2 (0,01), tandis que l'effet X_1X_3 s'est avéré non significatif. Cependant, il convient de noter que les effets synergiques et antagonistes des termes étaient déterminés par le signe positif ou négatif des coefficients [167, 168].

Il est essentiel de souligner que lorsqu'un coefficient présente un signe positif (+), cela signifie que le facteur a un effet synergique. En d'autres termes, la valeur maximale du facteur entraîne une réponse plus élevée que la valeur minimale. En revanche, un signe négatif (-) indique un effet antagoniste du facteur, où la valeur maximale du facteur conduit à une réponse plus faible que la valeur minimale.

III.2.3. Courbes iso-réponses et représentation 3D du rendement d'extraction (U et Pb)

Les interactions et les effets des trois paramètres, à savoir le temps de contact, le pH et la masse de la PEIP, ont été visualisés graphiquement. Les courbes de contour en deux dimensions (2D) et les graphiques tridimensionnels (3D) ont été utilisées pour représenter l'influence des interactions d'ordre 2 sur l'adsorption des deux ions. Ces représentations graphiques fournissent des informations claires sur l'efficacité de l'extraction des deux métaux, démontrant que le temps de contact, le pH et la masse de la PEIP ont une influence significative sur ce processus d'adsorption.

❖ *Le pH est un facteur clé qui influence l'interaction entre l'adsorbant (PEIP) et les ions adsorbés (uranium et plomb). Les résultats présentés dans l'étude démontrent que les rendements d'adsorption des ions uranium et plomb atteignent un niveau maximal à des valeurs de pH spécifiques. Ces observations suggèrent que la PEIP présente une affinité préférentielle pour l'adsorption de ces ions dans ces conditions particulières. De plus, les coefficients positifs ($a_2 = 7,34$ pour l'uranium et $11,64$ pour le plomb) indiquent une relation linéaire positive entre le pH et les rendements d'adsorption des ions uranium et plomb par la PEIP. Cela signifie que le pH agit de manière synergique en favorisant l'adsorption des*

ions métalliques. En d'autres termes, à mesure que le pH augmente, les rendements d'adsorption de la PEIP pour les ions uranium et plomb augmentent également. Pour mieux comprendre l'effet du pH sur le processus d'adsorption, le point de charge nulle (pH_{PCZ}) de la PEIP a été déterminé et a été trouvé être de 4,2. Le pH_{PCZ} représente le pH auquel la surface de l'adsorbant est électriquement neutre, ce qui signifie que la charge de surface de la PEIP est équilibrée et que les interactions de coordinations entre la PEIP et les ions métalliques sont minimales [169, 170]. En revanche, lorsque le pH est supérieur à 4,5, Cette interaction favorable est attribuée à la présence d'une paire d'électrons libres sur les atomes d'azote et d'oxygène déprotonés, qui agissent comme des ligands appropriés pour la coordination avec les ions [128]. Ce qui conduit à des rendements d'adsorption plus élevés.

- ❖ Le temps de contact entre les deux phases (liquide et solide) est un facteur crucial qui influence l'efficacité de l'adsorption des ions métalliques. Dans cette étude, la variation du temps de contact a été étudiée dans une plage de 5 à 45 minutes. Les résultats de l'étude ont montré que le temps de contact a un impact significatif sur le rendement d'extraction des ions métalliques. En d'autres termes, plus le temps de contact entre les deux phases est long, plus l'efficacité d'extraction des ions métalliques est élevée. Cette relation est statistiquement significative avec une valeur de p inférieure à 0,0001, ce qui indique une forte corrélation entre le temps de contact et le rendement d'extraction. Cela peut être attribué à la forte affinité du support pour les deux ions métalliques. En d'autres termes, le support PEIP présente une grande capacité à capturer les ions métalliques grâce à ses sites actifs, ce qui entraîne un processus de fixation rapide [171, 172].
- ❖ Selon les résultats précédents, les coefficients $a_3 = 0,41$ pour l'uranium (U) et 10,37 pour le plomb (Pb) sont de signe positif. Cela indique que l'augmentation de la masse de la PEIP (X_3) a un effet positif sur les pourcentages d'extraction respectifs de l'uranium et du plomb. En d'autres termes, une augmentation de la masse de la PEIP tend à augmenter les pourcentages d'extraction de ces ions métalliques. Cependant, il est important de noter que les termes quadratiques X_3^2 ont des coefficients négatifs (-2,29 pour U et -2,69 pour Pb). Cela suggère qu'au-delà d'un certain seuil, une augmentation supplémentaire de la masse de la PEIP peut avoir un effet négatif sur les pourcentages d'extraction des ions. En d'autres termes, il existe une relation de courbure où l'efficacité d'extraction atteint un maximum à un certain niveau de masse de la PEIP, au-delà duquel une augmentation de la masse peut entraîner une diminution de l'efficacité d'extraction. De plus, les termes d'interaction X_1X_3 et X_2X_3 ont également des coefficients négatifs. Cela indique que l'interaction entre la masse de la PEIP (X_3) et les autres facteurs (X_1 et X_2) a un effet négatif sur l'efficacité d'extraction

des ions. Cela signifie que l'efficacité d'extraction dépend non seulement de la masse de la PEIP, mais aussi de la combinaison des autres facteurs impliqués dans l'expérience [173, 174].

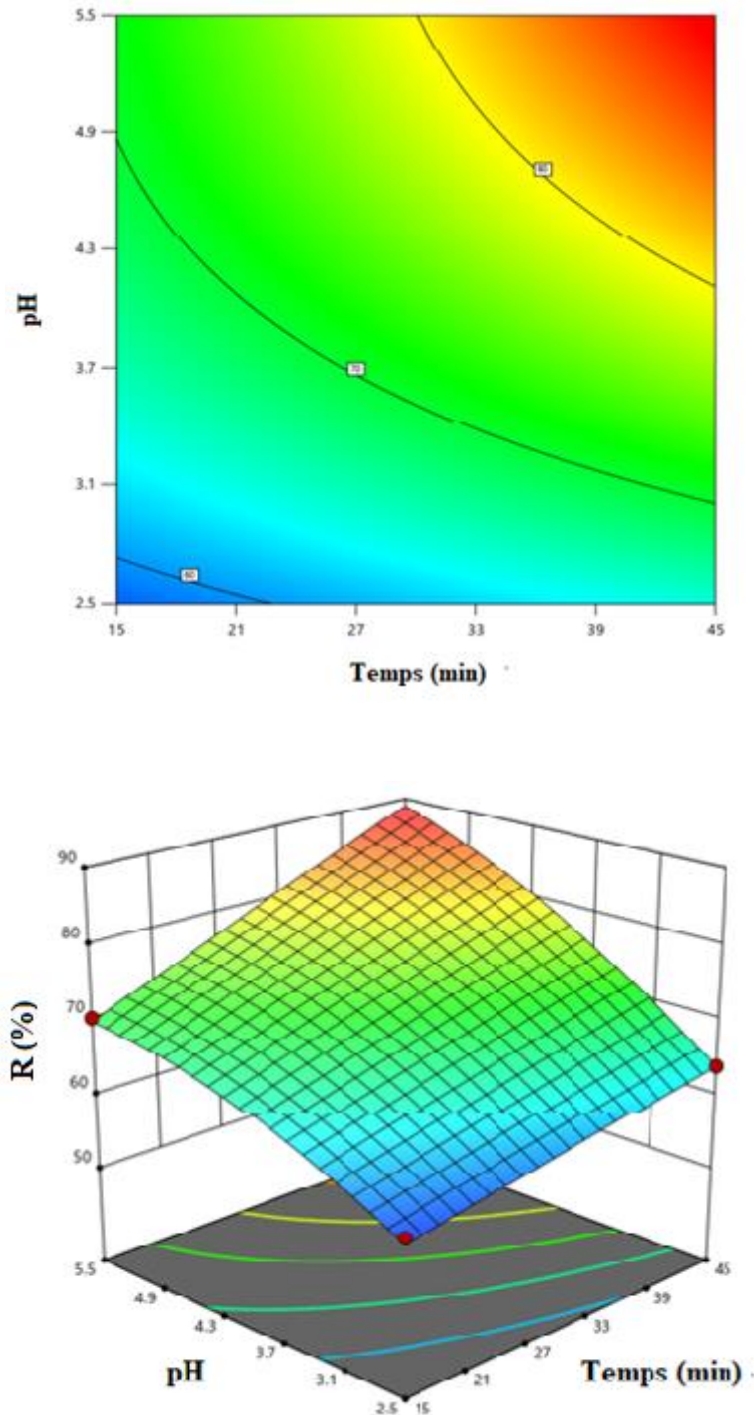


Figure C.59 : Variation des rendements d'adsorption de l'uranium en fonction du pH initial et du temps de contact : Courbe de réponse et courbes isométriques tridimensionnelles.

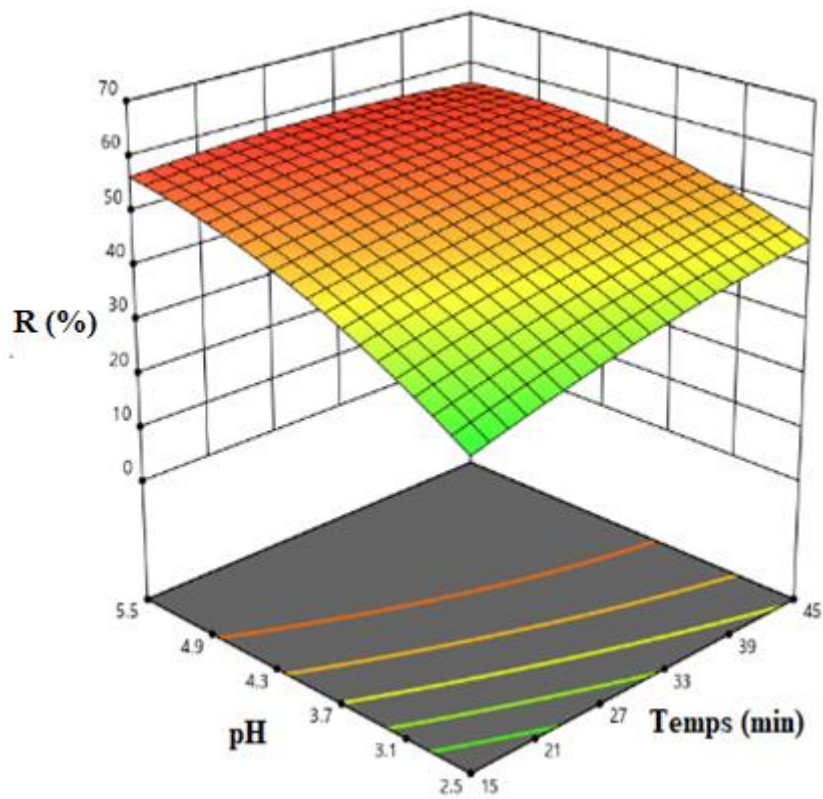
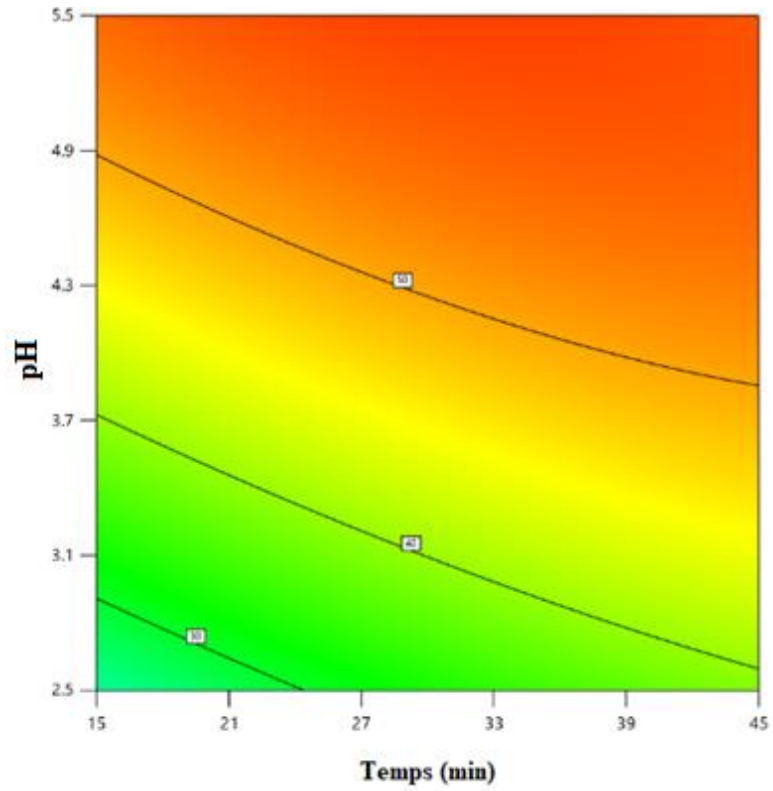


Figure C.60 : Variation du rendement d'adsorption du plomb en fonction du pH initial et du temps de contact : Courbe de contour de réponse et courbes isométriques tridimensionnelles.

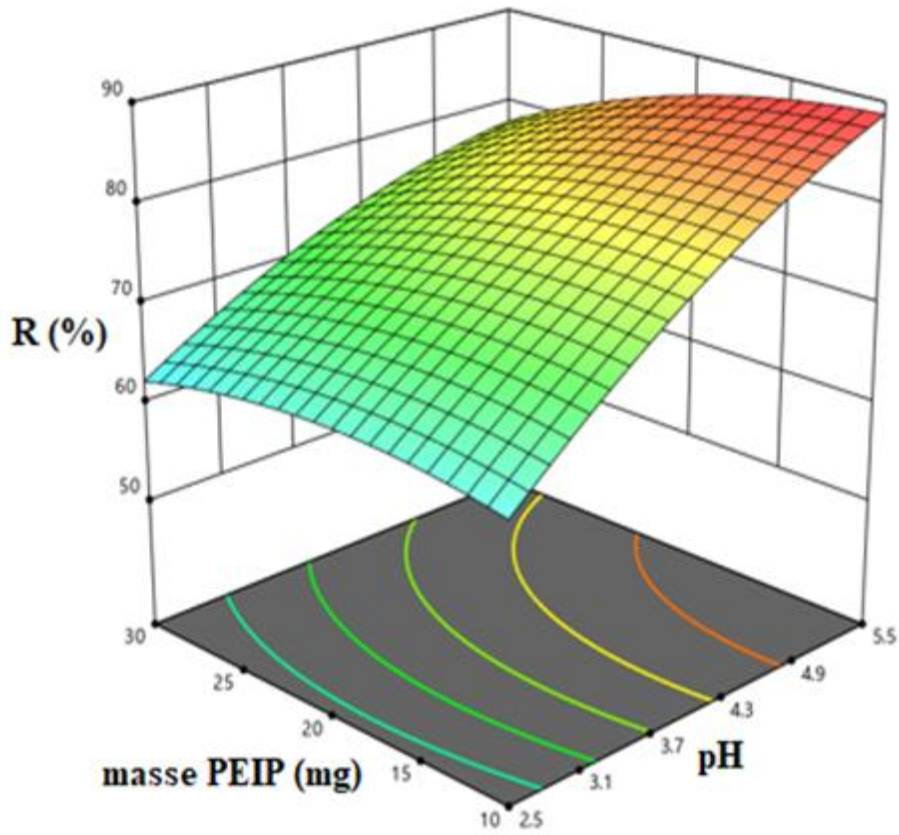
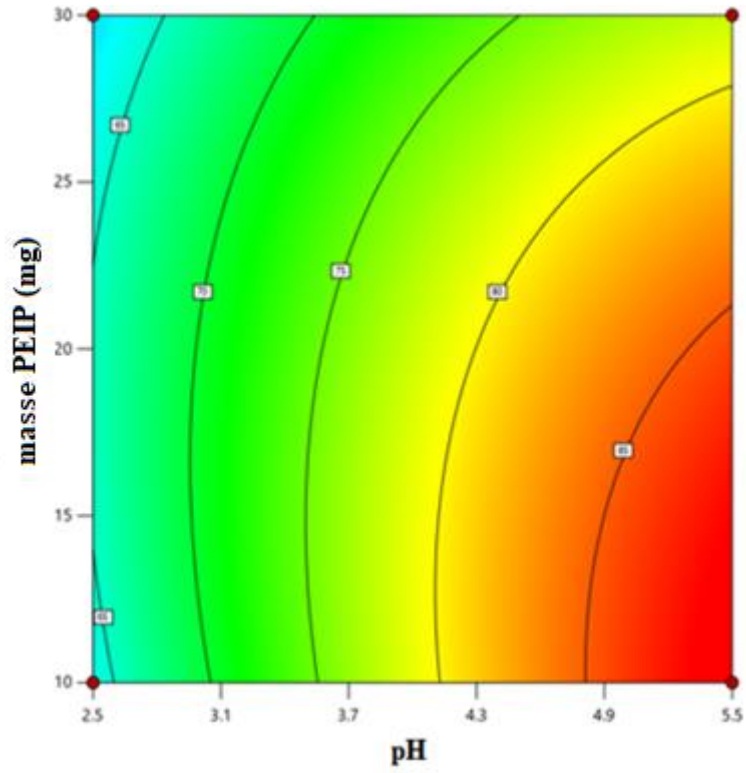


Figure C.61 : Variation du rendement d'adsorption de l'uranium en fonction du pH initial et de la masse de la PEIP : Courbe de contour de réponse et courbes isométriques tridimensionnelles.

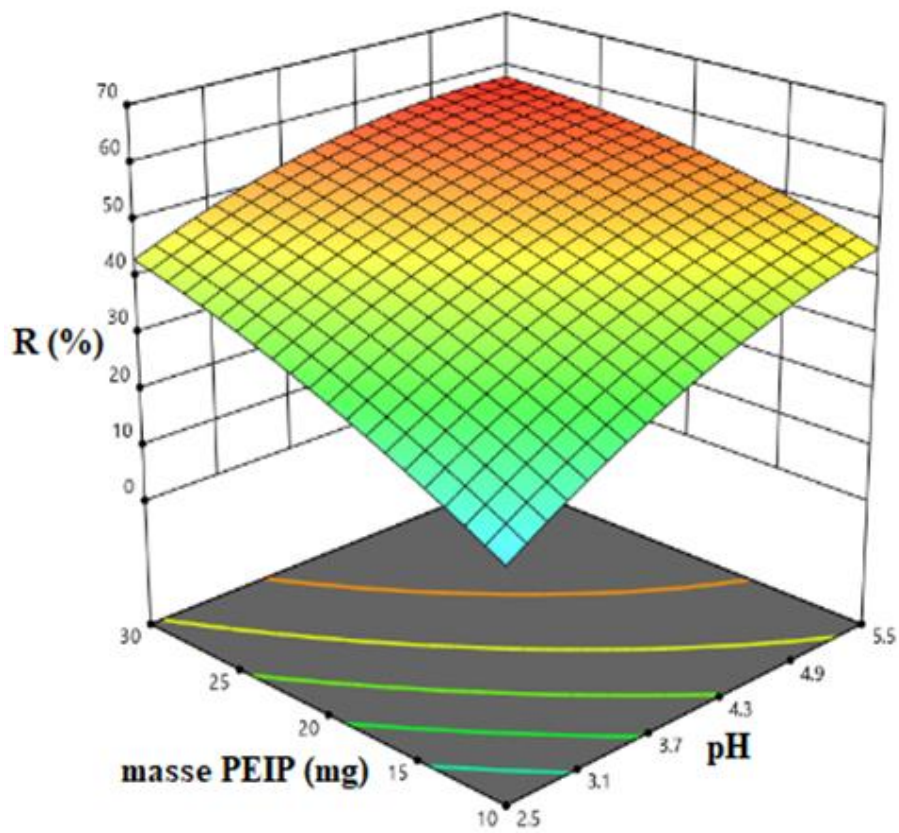
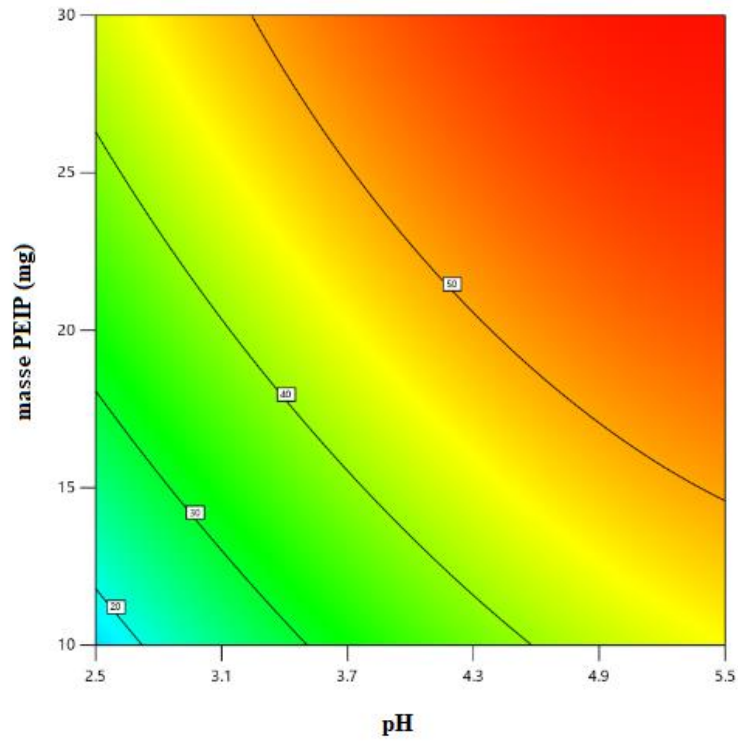


Figure C.62 : Variation du rendement d'adsorption du plomb en fonction du pH initial et de la masse de la PEIP : Courbe de contour de réponse et courbes isométriques tridimensionnelles.

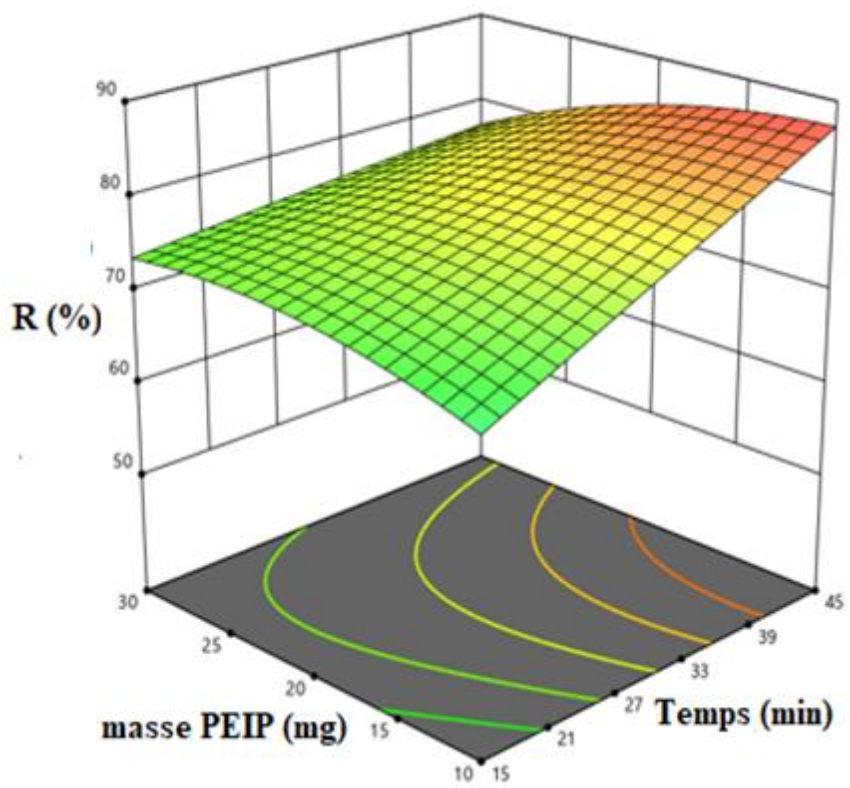
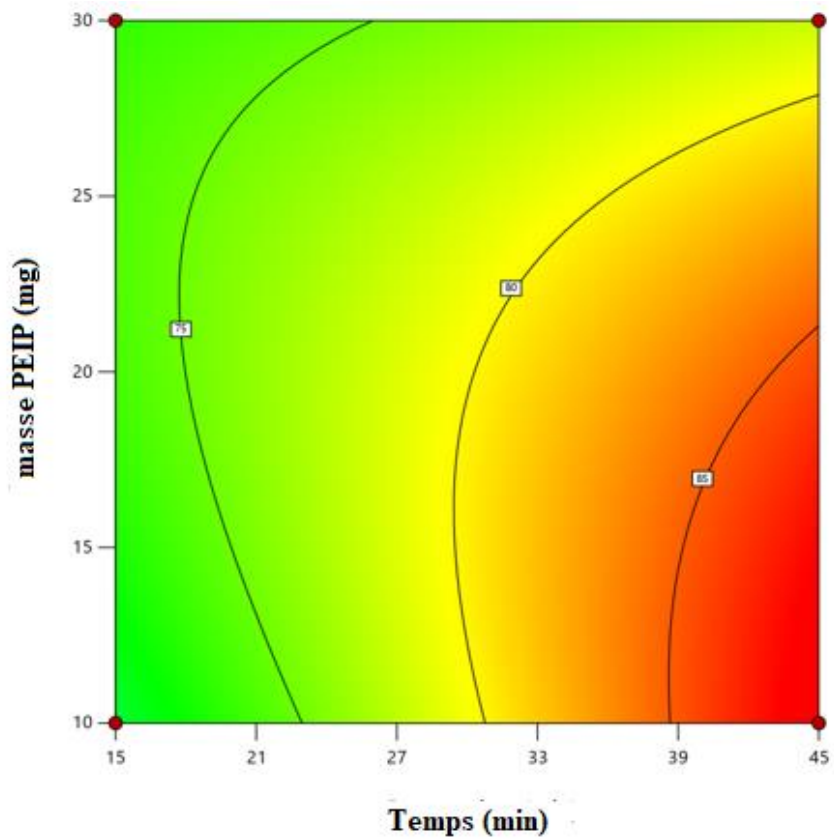


Figure C.63 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour l'uranium en fonction du temps et en fonction de la masse de la PEIP.

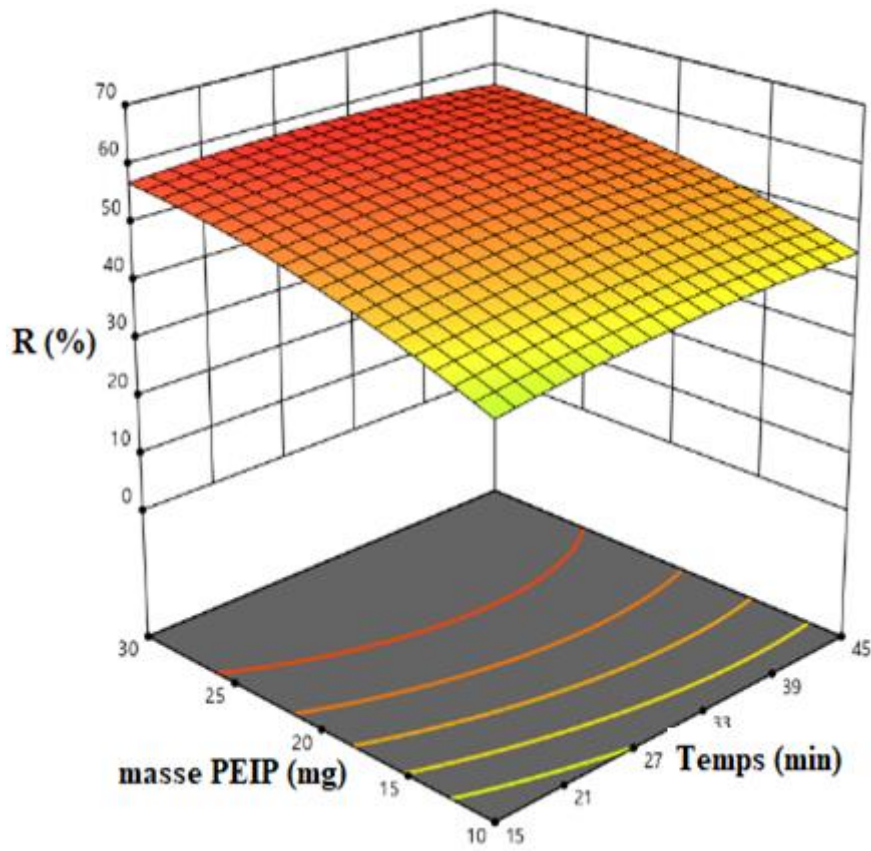
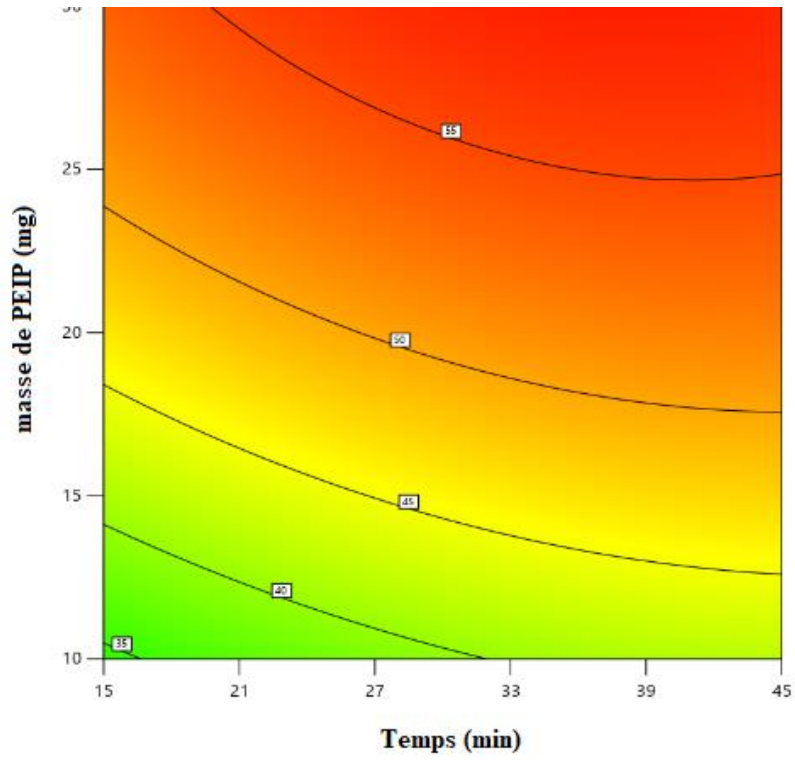


Figure C.64 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour le plomb en fonction du temps et en fonction de la masse de la PEIP.

III.3. Optimisation par la méthode de la fonction désirabilité : Uranium-Plomb

L'approche de la fonction de désirabilité est très souvent appliquée par les scientifiques pour optimiser les réponses multi-objectifs. L'utilisation considérable de cette méthode est en effet due à sa simplicité, à sa souplesse de formulation et à sa disponibilité dans les logiciels statistiques. Dans l'approche de design appliquée, l'optimisation des réponses peut être envisagée pour rechercher des réponses optimales à des contraintes données : par exemple, maximiser la réponse (préférer la valeur maximale du rendement d'extraction).

Ce logiciel « Design expert » calcule une désirabilité individuelle pour chaque réponse et pondère chacune d'entre elles en fonction de l'importance qui lui est attribuée. Ces valeurs sont combinées pour déterminer la désirabilité composite ou globale du système à réponses multiples. Une solution optimale apparaît lorsque la désirabilité composite atteint son niveau maximal. La désirabilité individuelle et la désirabilité composite déterminent dans quelle mesure une combinaison de variables satisfait aux objectifs définis pour les réponses.

La désirabilité individuelle (d) évalue la mesure dans laquelle les paramètres optimisent une réponse unique, tandis que la désirabilité composite (D) évalue la mesure dans laquelle les paramètres optimisent un ensemble de réponses dans leur ensemble [176, 177].

La désirabilité se caractérise par une valeur comprise entre zéro et un. La valeur un (1) représente le cas idéal ; la valeur zéro (0) indique qu'une ou plusieurs réponses se situent en dehors des limites acceptables [178].

Dans notre étude, nous avons choisi d'évaluer la fonction de désirabilité globale en chaque point du plan de simulation, pour chaque réponse (Rendements d'uranium et plomb). Le tableau C.22 illustre les contraintes utilisées au cours du processus d'optimisation.

Tableau C.22 : Contraintes du processus d'optimisation pour le mélange Uranium/Plomb.

Conditions	Objective	Lower Limit	Upper Limit	Importance
X₁ : Contact time	is in range	15	45	3
X₂ : pH	is in range	2,5	5,5	3
X₃ : Adsorbent mass	is in range	10	30	3
Extraction yield (U)	maximize	55,11	87,94	3
Extraction yield (Pb)	maximize	5,38	58,74	3

Des solutions optimales sont présentées dans le tableau C.23 par ordre décroissant de désirabilité. La valeur de désirabilité 1 correspond à la meilleure valeur de rendement d'extraction des deux métaux. Le principe consiste à maximiser la fonction de désirabilité (D),

qui est la fonction objective sous les contraintes des variables. Le tableau suivant illustre les conditions optimales pour l'extraction simultanée des deux métaux.

Tableau C.23 : Solutions optimales pour une désirabilité maximale – (Uranium-Plomb)

N°	Contact time (min)	pH	Adsorbent mass (mg)	Extraction yield (U)	Extraction yield (Pb)	Desirability	
1	45	5,5	18,031	86,754	52,361	0,921	Selected
2	45	5,5	18,091	86,726	52,402	0,921	
3	45	5,5	17,921	86,804	52,286	0,921	
4	45	5,5	18,195	86,678	52,472	0,921	
5	45	5,5	17,84	86,841	52,23	0,921	
6	45	5,5	18,304	86,627	52,545	0,921	
7	45	5,5	17,74	86,886	52,161	0,921	
8	45	5,5	17,471	87,004	51,971	0,921	
9	45	5,5	18,726	86,424	52,822	0,921	
10	45	5,5	18,92	86,328	52,945	0,921	

La figure C.65 présente le schéma correspondant à la solution optimale visée. Cette figure montre la valeur maximale de désirabilité et les valeurs des conditions de performance (temps de contact, pH et masse d'adsorbant) pour atteindre les meilleures valeurs d'extraction.

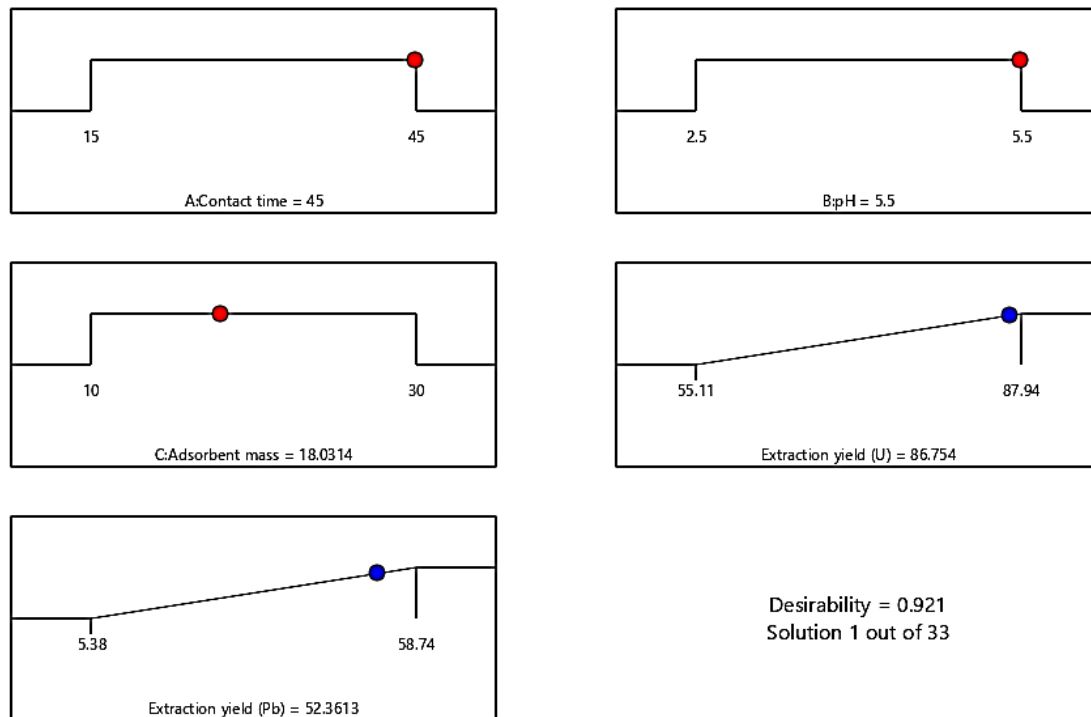


Figure C.65 : Diagramme d'optimisation de réponses multiples du rendement d'extraction pour le mélange Uranium/Plomb.

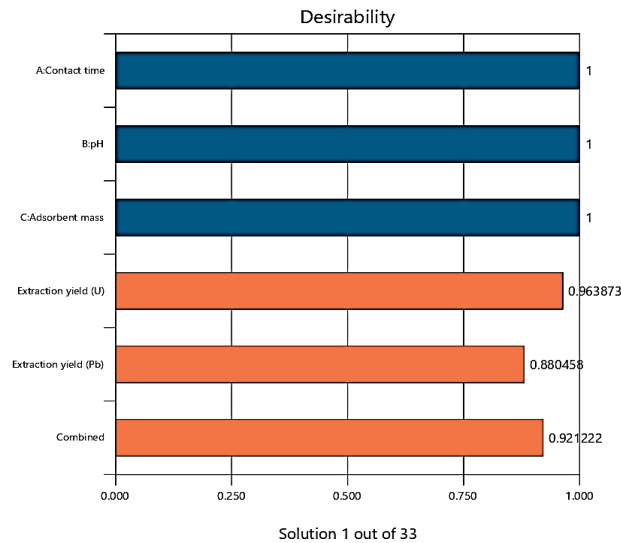


Figure C.66 : Diagramme de désirabilité : mélange Uranium/Plomb.

L'optimisation du modèle CCD développé dans cette étude se révèle extrêmement avantageuse pour déterminer les paramètres optimaux souhaitables, permettant ainsi une utilisation optimale de la PEIP dans l'extraction de l'uranium et du plomb à partir d'un mélange de métaux.

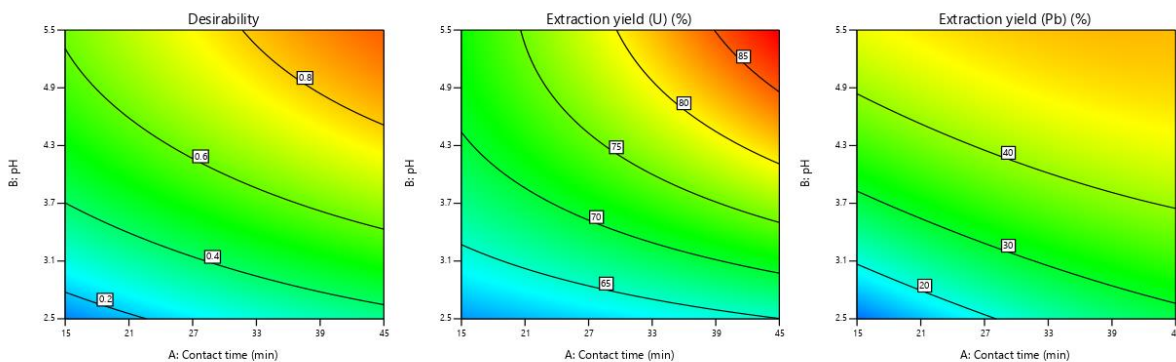


Figure C.67 : Présentation 2D : désirabilité, Rendement d'extraction (U et Pb) en fonction de pH et temps de contact.

Les résultats de l'optimisation ont révélé que la composition d'extraction offrant les rendements les plus élevés pour les deux métaux comprenait un temps de contact de 45 minutes, un pH de 5,5 et une masse de 0,018 g d'adsorbant. Selon le diagramme de désirabilité, le rendement d'extraction est de 96,38 % pour l'uranium et de 88,04 % pour le plomb, et pour les deux métaux, le rendement est de 92,12 %. Dans ces conditions, le rendement expérimental a été de 89% pour l'uranium et de 58% pour le plomb, présentant des valeurs proches de celles données par le modèle. La valeur de désirabilité obtenue (0,921) indique que la fonction estimée peut représenter de manière satisfaisante le modèle recherché.

IV. Mélange Binaire Uranium-Thorium

IV.1 Matrice d'expériences

Les essais expérimentaux, réalisés en utilisant un plan composite centré, ont été programmés et déterminés à l'aide du logiciel Design-Expert 11 (version gratuite). Les détails de la conception expérimentale ont été présentés dans le tableau C.24. Les données obtenues lors des expériences concernent l'adsorption des métaux uranium et thorium à partir d'un mélange contenant les deux éléments.

Tableau C.24 : Matrice des résultats d'expériences pour le mélange uranium-thorium.

N°	X ₁	X ₂	X ₃	R(%) (U)	R(%) (Th)
1	-1	-1	-1	42,41	60,81
2	+1	-1	-1	52,43	68,33
3	-1	+1	-1	73,96	52,18
4	+1	+1	-1	76,09	61,79
5	-1	-1	+1	48,83	66,85
6	+1	-1	+1	72,62	69,94
7	-1	+1	+1	76,46	58,56
8	+1	+1	+1	95,09	66,67
9	- α	0	0	54,89	67,23
10	+ α	0	0	83,72	89,56
11	0	- α	0	41,93	42,52
12	0	+ α	0	86,54	39,74
13	0	0	- α	63,93	67,02
14	0	0	+ α	73,44	78,63
15 - 16	0	0	0	77,69 - 78,57	76,15 - 73,84
17 - 18	0	0	0	78,69 - 79,54	75,61 - 72,78
19 - 20	0	0	0	80,47 - 74,91	73,97 - 70,62

IV.2. Analyse de la variance (ANOVA)

Dans cette partie de l'étude, nous prévoyons d'utiliser la même méthode d'analyse de la variance (ANOVA) que celle utilisée dans le premier plan d'expérience. L'ANOVA est une technique statistique puissante qui nous permettra d'évaluer l'impact des différentes variables sur l'adsorption des métaux uranium et thorium à partir du mélange. En utilisant cette méthode, nous pourrions déterminer quelles variables ont une influence significative sur le processus d'adsorption et identifier les interactions entre les facteurs.

L'application cohérente de l'ANOVA nous permettra de tirer des conclusions robustes et fiables sur l'effet des paramètres expérimentaux sur l'efficacité de l'adsorption des métaux.

IV.2.1. Facteurs et signification

La présence d'un seul facteur dans un terme correspond à un effet direct de ce facteur sur la variable réponse. En revanche, lorsque deux facteurs sont engagés dans un terme, cela suggère qu'il existe une interaction entre ces facteurs, ce qui se traduit par un effet combiné différent de la simple somme de leurs effets individuels. Par ailleurs, la présence d'un terme avec l'apparition d'un facteur de second ordre met en évidence un effet quadratique, révélant une relation non linéaire entre le facteur et la variable réponse.

Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) appliquée au modèle quadratique des ions uranium et thorium dans le mélange binaire sont présentés dans les tableaux C.25 et C.26 respectivement. Ces résultats permettent d'évaluer la solidité et la fiabilité du modèle, ainsi que de vérifier si celui-ci s'ajuste correctement aux données expérimentales recueillies.

Tableau C.25 : Rapport d'analyse ANOVA du modèle CCD pour l'extraction d'uranium dans le mélange uranium-thorium

Source	SC	Df	CM	F-value	p-value	Signification
Modèle	4137,21	9	459,69	71,99	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₁ -Temps de contact	777,67	1	777,67	121,79	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₂ -pH	2381,27	1	2381,27	372,91	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₃ - masse de la PEIP	300,9	1	300,9	47,12	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₁ X ₂	21,29	1	21,29	3,33	0,0978	<i>Non- Significatif</i>
X ₁ X ₃	114,53	1	114,53	17,94	0,0017	<i>Significatif</i>
X ₂ X ₃	3,26	1	3,26	0,5112	0,491	<i>Non- Significatif</i>
X ₁ ²	136,81	1	136,81	21,42	0,0009	<i>Significatif</i>
X ₂ ²	342,3	1	342,3	53,6	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₃ ²	156,97	1	156,97	24,58	0,0006	<i>Significatif</i>
résiduel	63,86	10	6,39			
Lack of Fit	45,52	5	9,1	2,48	0,1705	<i>Non- Significatif</i>
Pure Error	18,33	5	3,67			
Cor Total	4201,06	19				

Le modèle présente une valeur F de 71,99, ce qui indique que le modèle est significatif. Il y a seulement 0,01 % de chances qu'une valeur F aussi élevée se produise en raison du bruit. Les valeurs p inférieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas, les termes du modèle X₁, X₂, X₃, X₁X₃, X₁², X₂² et X₃² sont significatifs. Les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. Si de nombreux termes du modèle ne sont pas significatifs, une réduction du modèle peut améliorer sa performance. La valeur F du manque d'ajustement (Lack of Fit) est de 2,48, ce qui indique

que le manque d'ajustement n'est pas significatif par rapport à l'erreur pure. Il y a 17,05 % de chances qu'une valeur F de manque d'ajustement aussi élevée se produit en raison du bruit. Un manque d'ajustement non significatif est également favorable à la réussite du modèle, qui doit s'ajuster correctement.

Tableau C.26 : Rapport d'analyse ANOVA du modèle CCD pour l'extraction de thorium dans le mélange uranium-thorium

Source	SC	Df	CM	F-value	p-value	Signification
Modèle	2572,46	9	285,83	36,55	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₁ -Temps de contact	317,84	1	317,84	40,65	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₂ -pH	72,22	1	72,22	9,24	0,0125	<i>Significatif</i>
X ₃ - masse de la PEIP	108,17	1	108,17	13,83	0,004	<i>Significatif</i>
X ₁ X ₂	6,32	1	6,32	0,8081	0,3898	<i>Non- significatif</i>
X ₁ X ₃	4,4	1	4,4	0,5621	0,4707	<i>Non- significatif</i>
X ₂ X ₃	1,63	1	1,63	0,2083	0,6578	<i>Non- significatif</i>
X ₁ ²	33,87	1	33,87	4,33	0,0641	<i>Non- significatif</i>
X ₂ ²	1953,29	1	1953,29	249,79	< 0,0001	<i>Significatif</i>
X ₃ ²	2,74	1	2,74	0,3507	0,5668	<i>Non- significatif</i>
Résiduel	78,2	10	7,82			
Lack of Fit	58,22	5	11,64	2,91	0,1327	<i>Non- significatif</i>
Pure Error	19,98	5	4			
Cor Total	2650,65	19				

La valeur F du modèle est de 36,55, ce qui indique que le modèle est significatif. Il y a seulement 0,01 % de chances qu'une valeur F aussi élevée se produit en raison du bruit. Les valeurs p inférieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas, les termes du modèle X₁, X₂, X₃ et X₂² sont significatifs. Toute valeur supérieure à 0,1000 montre que les termes du modèle ne sont pas significatifs. La valeur F du manque d'ajustement (Lack of Fit) est de 2,91, ce qui indique que le manque d'ajustement n'est pas significatif par rapport à l'erreur pure. Il y a 13,27 % de chances qu'une valeur F de manque d'ajustement aussi élevée se produit en raison du bruit. Un manque d'ajustement non significatif est un élément favorable pour que le modèle s'ajuste correctement.

IV.2.2. Réalisation du modèle mathématique

L'équation du modèle polynomial quadratique à 3 facteurs à deux niveaux a été présentée dans la partie précédente dans l'équation C.20 : à partir de la matrice expérimentale, les deux modèles mathématiques générés par le CCD ont été résumés comme des équations polynomiales :

$$Y(\%)_{uranium} = 78,3 + 7,55X_1 + 13,2X_2 + 4,69X_3 - 3,08X_1^2 - 4,87X_2^2 - 3,3X_3^2 - 1,63X_1X_2 + 3,78X_1X_3 - 0,63X_2X_3 \quad \text{C.23}$$

$$Y(\%)_{thorium} = 73,84 + 4,82X_1 - 2,3X_2 + 2,81X_3 + 1,53X_1^2 - 11,64X_2^2 - 0,43X_3^2 + 0,88X_1X_2 - 0,74X_1X_3 + 0,45X_2X_3 \quad \text{C.24}$$

Les résultats statistiques du modèle ont été appuyés par divers indicateurs. Tout d'abord, les valeurs élevées de Fisher, avec $F=71,99$ pour l'uranium et $F=36,55$ pour le thorium, ont confirmé la significativité du modèle. De plus, la probabilité P ($P \leq 0,001$) indique qu'il y a seulement une chance de 0,01% que le modèle se produit uniquement en raison du bruit, renforçant ainsi la validité des résultats.

Les coefficients de détermination, $R^2=0,9848$ pour l'uranium et $R^2=0,9705$ pour le thorium, qui sont proches de 1, indiquent une excellente adéquation du modèle pour l'extraction des ions uranium et thorium à partir du mélange uranium-thorium. Ces valeurs élevées de R^2 confirment que le modèle proposé explique une grande partie de la variation des données observées. En ce qui concerne le manque d'ajustement (lack-of-fit), les valeurs de F sont faibles, avec 2,48 pour l'uranium ($p\text{-value}=0,1705$) et 2,91 pour le thorium ($p\text{-value}=0,1327$). Ces valeurs indiquent que le manque d'ajustement n'est pas significatif par rapport à l'erreur pure, ce qui renforce la fiabilité et l'adéquation du modèle.

IV.2.3. Statistiques d'ajustement, Fiabilité, confiance et adéquation du modèle

Les résultats du modèle ont fait l'objet d'une analyse statistique à l'aide du test F , qui a confirmé la signification statistique du modèle. La valeur de probabilité (valeur P) des termes du modèle inférieure à 0,05 a été considérée comme statistiquement significative dans l'intervalle de confiance de 95 %. Cela indique que le modèle est capable de fournir une explication appropriée et pertinente de la relation entre la variable de réponse et les variables indépendantes [168, 175]. Le tableau ci-dessous présente les résultats de l'analyse ANOVA pour évaluer l'adéquation du modèle :

Tableau C.27: Statistique d'ajustement de l'analyse ANOVA pour le mélange uranium-thorium.

Uranium				Thorium			
Std. Dev.	2,53	R²	0,9848	Std. Dev.	2,8	R²	0,9705
Mean	70,61	Adjusted R²	0,9711	Mean	66,64	Adjusted R²	0,9439
C.V. %	3,58	Predicted R²	0,9111	C.V. %	4,2	Predicted R²	0,8217
		Adeq Precision	28,931			Adeq Precision	24,905

Les valeurs élevées de R^2 prédit (0,9111) et R^2 ajusté (0,9711) pour l'uranium, ainsi que R^2 prédit (0,8217) et R^2 ajusté (0,9439) pour le thorium, témoignent de la grande précision du modèle. Ces valeurs élevées de R^2 indiquent que le modèle est capable d'expliquer une grande partie de la variation observée dans la variable réponse. Dans un modèle adéquat, la différence entre le R^2 prédit et le R^2 ajusté se situe normalement entre 0 et 0,200. La différence entre les deux est de 0,06 pour l'uranium et de 0,122 pour le thorium, ce qui suggère que le modèle appliqué est adapté à la prédiction et à l'optimisation du processus d'adsorption des ions uranium et de thorium à partir d'un mélange binaire d'uranium-thorium.

Le terme Adeq Precision est utilisé pour mesurer le rapport signal/bruit. Un rapport supérieur à 4 est souhaitable. Un rapport de 28,931 pour l'uranium et de 24,905 pour le plomb indique un signal adéquat. Le modèle peut donc être employé pour analyser le design expérimental.

Ainsi, les figures C.68 et C.69 présentent deux graphiques illustrant la comparaison entre les réponses prédites et les réponses réelles pour l'uranium et le plomb respectivement à partir de leur mélange binaire.

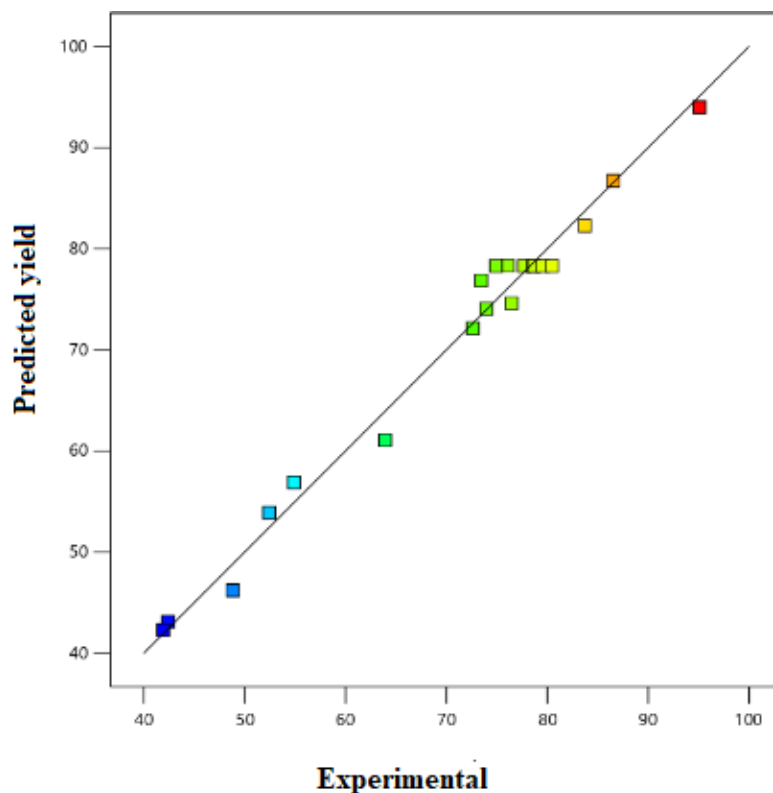


Figure C.68 : Diagramme de dispersion des performances prévues par rapport aux performances réelles pour l'uranium

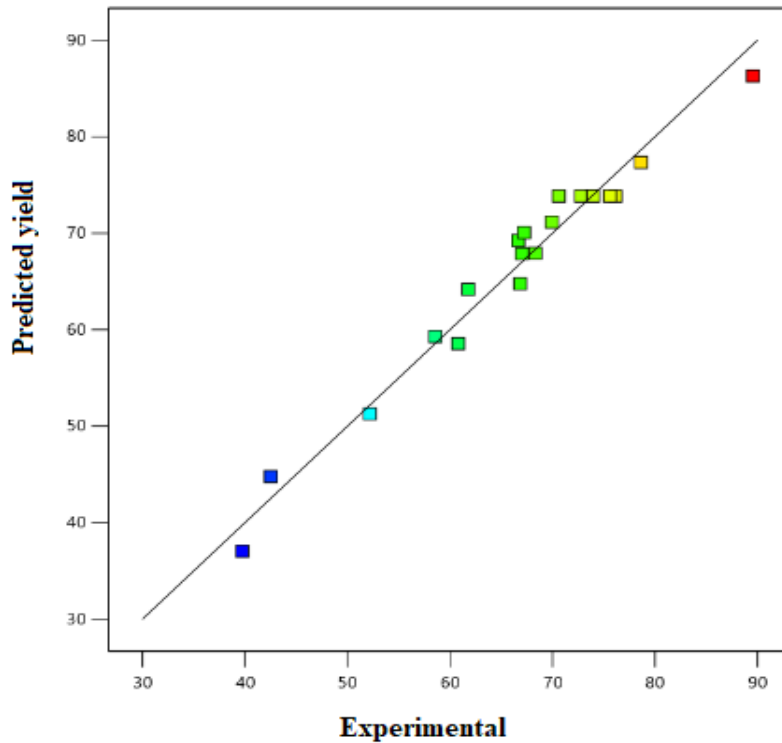


Figure C.69 : Diagramme de dispersion des performances prévues par rapport aux performances réelles pour le thorium

Ces graphiques ont confirmé la concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, ce qui témoigne de la cohérence et de la fiabilité du modèle.

IV.2.4. Influence des différents paramètres sur l'adsorption des métaux

L'interprétation des résultats de l'étude statistique du modèle quadratique pour l'uranium et le thorium révèle les informations suivantes :

Pour l'uranium :

Les effets linéaires des paramètres X_1 (temps de contact), X_2 (effet de pH) et X_3 (masse de l'adsorbant) sont statistiquement significatifs au niveau de confiance de 95%. Cela signifie que ces trois paramètres ont une influence significative sur le rendement de l'adsorption des ions d'uranium. Concernant les termes quadratiques des paramètres X_1^2 (effet de contact), X_2^2 (pH) et X_3^2 (masse de PEIP), sont statistiquement significatifs. Cela indique que les effets non linéaires de ces trois paramètres ont une influence significative sur le rendement de l'adsorption des ions d'uranium.

En revanche, à l'exception de l'interaction entre le temps de contact (X_1) et la masse de la PEIP (X_3) qui est statistiquement significative au niveau de confiance de 95%, les autres interactions n'ont pas d'influence significative sur le rendement de l'adsorption des ions d'uranium.

Tableau C.28 : Valeurs des coefficients calculés (unités codées) pour l'uranium.

Valeur	Coefficient
78,30	a_0
7,55	a_1
13,20	a_2
4,69	a_3
-1,63	a_{12}
3,78	a_{13}
-0,63	a_{23}
-3,08	a_1^2
-4,87	a_2^2
-3,30	a_3^2

Pour le thorium

Les résultats de l'analyse indiquent que tous les effets linéaires des paramètres X_1 (temps de contact), X_2 (effet du pH) et X_3 (masse d'adsorbant) sont statistiquement significatifs à un niveau de confiance de 95%. Cela signifie que ces deux paramètres ont une influence significative sur le rendement de l'adsorption des ions de thorium. En d'autres termes, des variations dans le pH, temps de contact et la masse de la PEIP auront un impact mesurable sur la performance de l'adsorption des ions de thorium.

Tableau C.29 : Valeurs des coefficients calculés (unités codées) pour le thorium.

Valeur	Coefficient
73,84	a_0
4,82	a_1
-2,30	a_2
2,81	a_3
0,88	a_{12}
-0,74	a_{13}
0,45	a_{23}
1,53	a_1^2
-11,64	a_2^2
-0,43	a_3^2

D'autre part, les termes quadratiques X_1^2 (temps de contact) et X_3^2 (masse de la PEIP) ne sont pas statistiquement significatifs. Cela indique que les effets non linéaires de ces deux paramètres n'ont pas d'influence significative sur le rendement de l'adsorption des ions de thorium. En ce qui concerne les effets d'interaction, à savoir les interactions entre le temps de contact et le pH (X_1X_2), entre le pH et la masse de la PEIP (X_2X_3) et entre le temps de contact et la masse de la PEIP (X_1X_3) sont statistiquement non significatives au niveau de confiance de

95%. Cela suggère que ces interactions n'ont aucune influence significative sur le rendement de l'adsorption des ions de thorium. Cependant, effet non linéaires X_2^2 (effet de pH) est statistiquement significatif. Cela signifie que ce paramètre montre une influence significative sur le rendement de l'adsorption des ions de thorium dans le modèle.

IV.2.5. Courbes iso-réponses et représentation 3D du rendement d'extraction (U et Th)

Des représentations graphiques bidimensionnelles (2D) et tridimensionnelles (3D) ont été utilisées pour illustrer les interactions et les effets des trois paramètres, à savoir le temps de contact, le pH et la masse de la PEIP. Ces représentations graphiques fournissent des informations détaillées sur l'efficacité de l'extraction, démontrant que le temps de contact, le pH et la masse de la PEIP jouent un rôle important dans le processus d'adsorption.

- ❖ *Les coefficients de 13,2 et -2,3 dans les équations pour le pH (X_2) indiquent l'effet linéaire du pH sur les pourcentages d'uranium et de thorium respectivement. Un coefficient positif (comme 13,2) signifie que l'augmentation du pH est associée à une augmentation du pourcentage d'uranium, tandis qu'un coefficient négatif (comme -2,3) signifie que l'augmentation du pH est associée à une diminution du pourcentage de thorium. En d'autres termes, des valeurs de pH plus élevées favorisent une meilleure adsorption de l'uranium et une moindre adsorption du thorium. Par conséquent, il est recommandé d'augmenter le pH pour améliorer l'efficacité de l'extraction d'uranium. Les termes X_2^2 dans les équations (-4,87 X_2^2 pour l'uranium et -11,64 X_2^2 pour le thorium) représentent les effets non linéaires du pH, cela signifie que les changements du pH n'entraînent pas des variations constantes et proportionnelles dans les pourcentages d'uranium et de thorium. En d'autres termes, une augmentation ou une diminution donnée du pH ne se traduit pas par une augmentation ou une diminution équivalente des pourcentages d'uranium et de thorium. Il serait donc intéressant de mener des expériences pour déterminer les valeurs de pH spécifiques qui maximisent l'adsorption d'uranium et minimisent celle du thorium [129, 179].*
- ❖ *En ce qui concerne le temps de contact (X_1) pour l'uranium, le coefficient de 7,55 indique un effet linéaire positif du temps de contact sur le rendement d'extraction d'uranium. Cela signifie que lorsque le temps de contact augmente, le rendement d'extraction d'uranium augmente également. De même, pour le thorium, le coefficient de 4,82 indique un effet linéaire positif du temps de contact sur le rendement d'extraction de thorium. Ainsi, une augmentation du temps de contact est associée à une augmentation du rendement tant pour l'uranium que pour le thorium.*

Cela suggère que des durées de contact plus longues entre la solution et le matériau d'adsorption favorisent une meilleure adsorption des ions d'uranium et de thorium. Ces coefficients positifs indiquent une interaction directe entre le temps de contact et les le rendement d'uranium et de thorium, ce qui implique que plus le temps de contact est long, plus l'adsorption de ces ions est favorisée [129, 159].

- ❖ Pour l'uranium, le coefficient de 4,69 suggère que l'augmentation de la masse de la PEIP est associée à une augmentation de rendement d'extraction d'uranium. En d'autres termes, des quantités plus importantes de PEIP favorisent une plus grande adsorption de l'uranium. Pour le thorium, le coefficient de 2,81 indique que l'augmentation de la masse de la PEIP est associée à une augmentation de rendement de thorium. Cela suggère que des quantités plus importantes de PEIP favorisent une plus grande adsorption du thorium. Ces résultats mettent en évidence l'effet positif de la masse de la PEIP sur l'adsorption des ions d'uranium et de thorium. Une augmentation de la quantité de PEIP utilisée favorise une plus grande adsorption de ces éléments. Il est donc recommandé d'utiliser des quantités suffisantes de PEIP pour maximiser l'efficacité de l'adsorption de l'uranium et du thorium. Pour le coefficient d'interaction d'uranium X_2X_3 de -0,63 suggère une interaction négative entre le pH (X_2) et la masse de PEIP (X_3) sur le rendement d'extraction. Cela signifie que lorsque la masse de PEIP augmente en même temps que le pH diminue, l'effet combiné de ces variables peut entraîner une réduction du pourcentage d'adsorption de l'uranium. Cependant, pour le thorium, le coefficient d'interaction X_2X_3 de 0,45 suggère une interaction positive entre le pH (X_2) et la masse de PEIP (X_3) sur le rendement d'extraction de cet ion. Cela implique que lorsque la masse de PEIP augmente en même temps que le pH augmente, l'effet combiné de ces variables peut entraîner une augmentation du pourcentage d'adsorption du thorium [180].

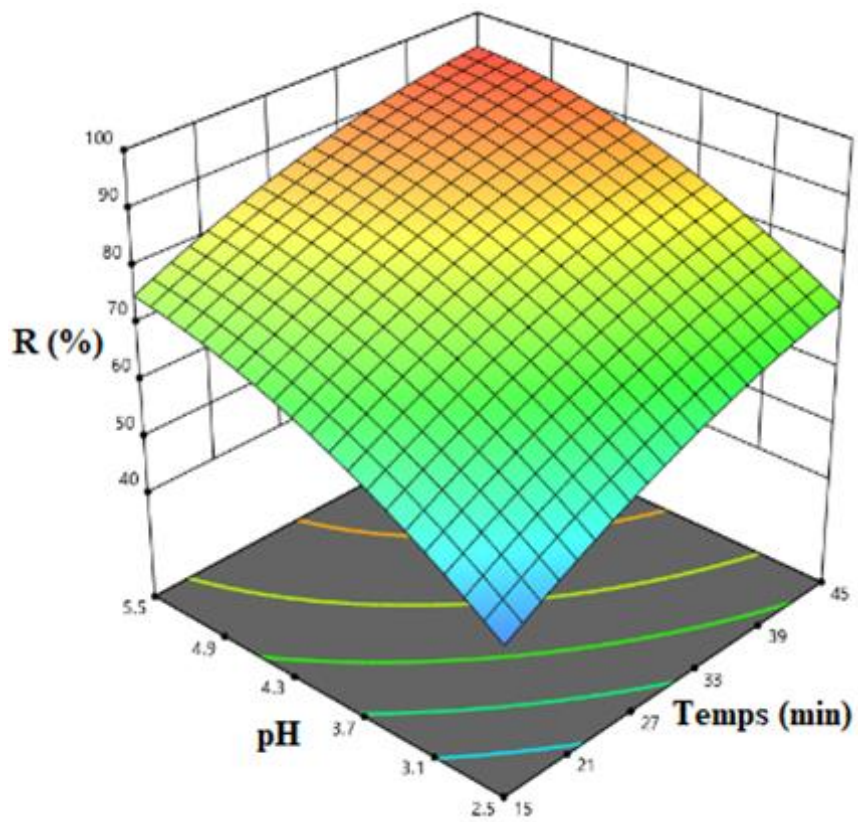
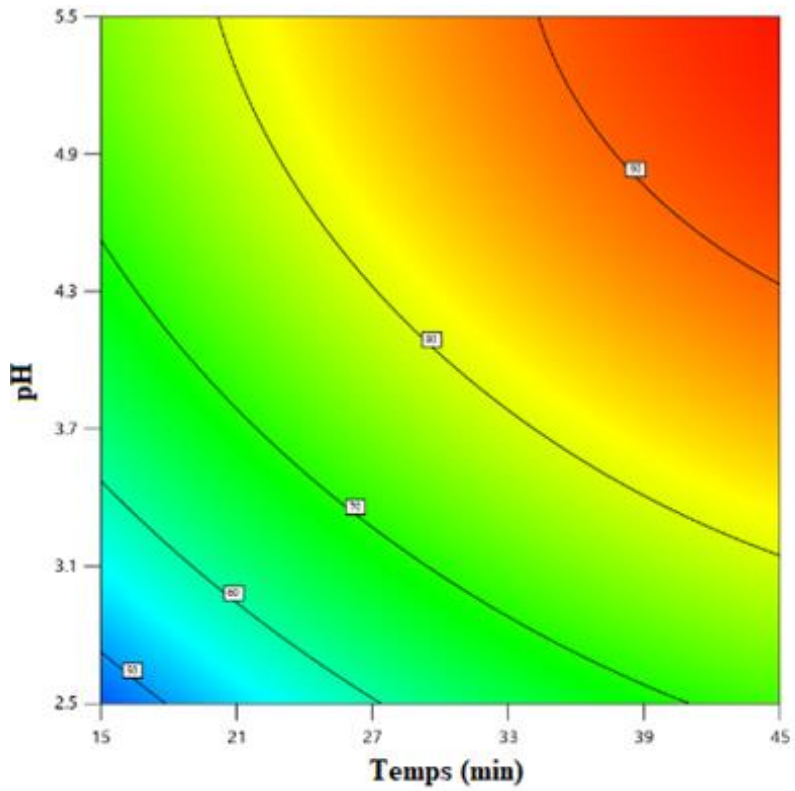


Figure C.70 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour l'uranium en fonction de : pH initial en fonction du temps de contact.

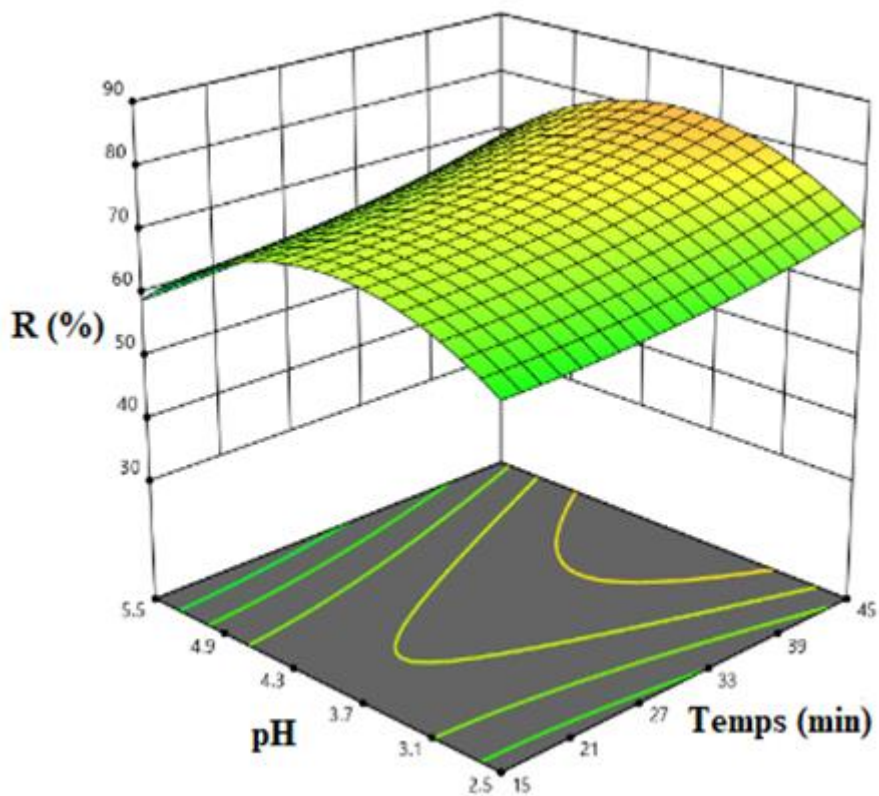
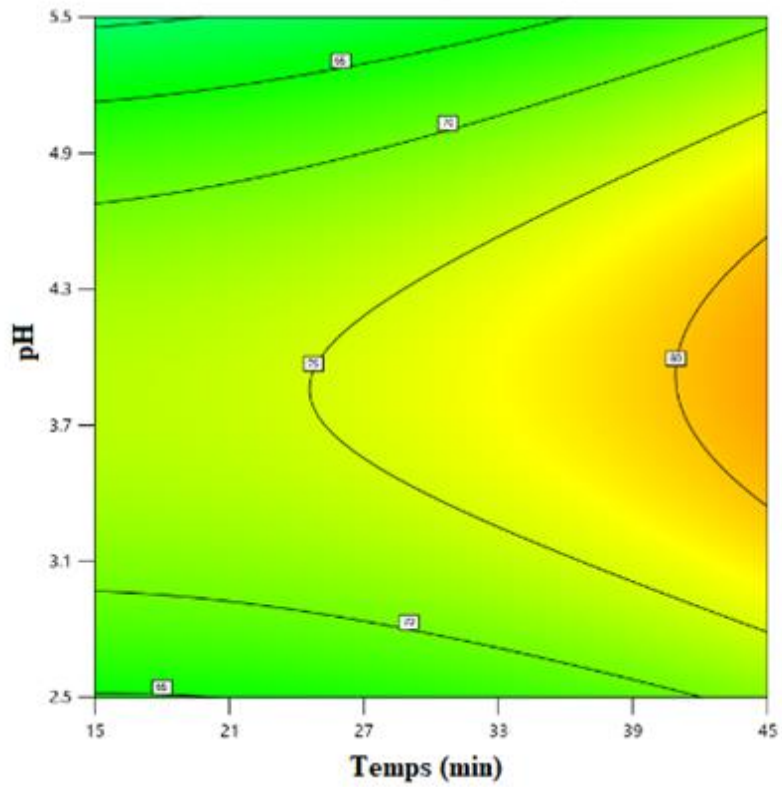
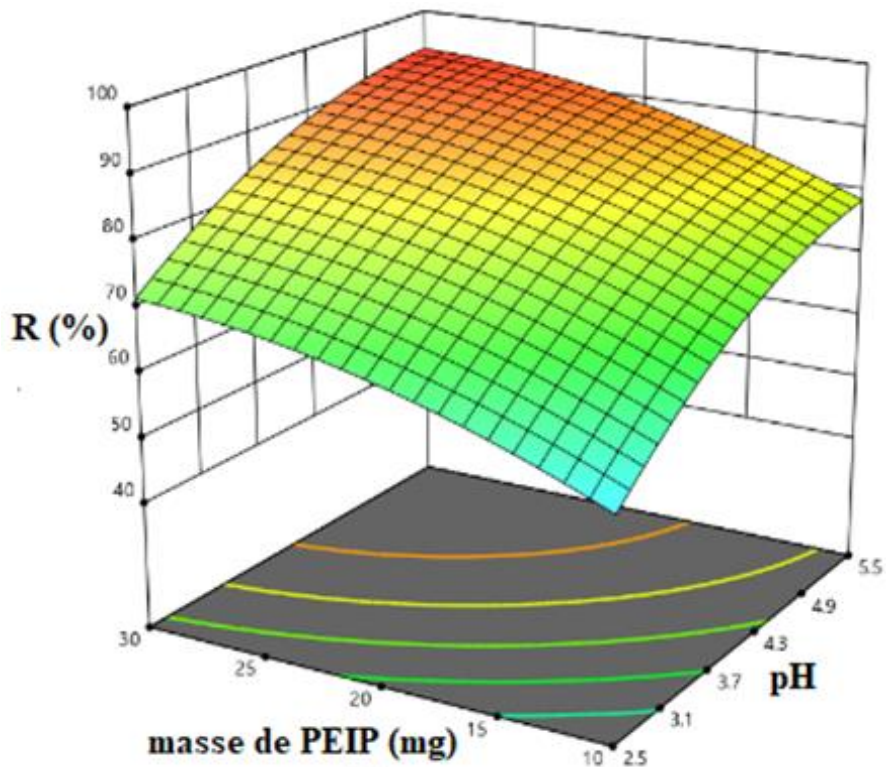
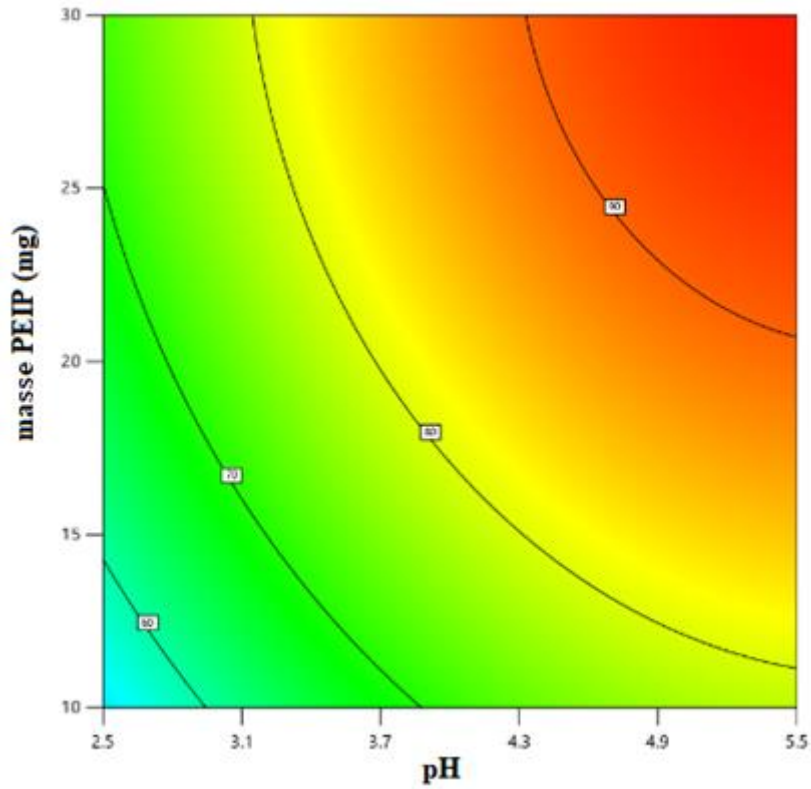


Figure C.71 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour de thorium en fonction de : pH initial en fonction du temps de contact.



*Figure C.72 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour l'uranium en fonction de :
pH initial en fonction de la masse de la PEIP.*

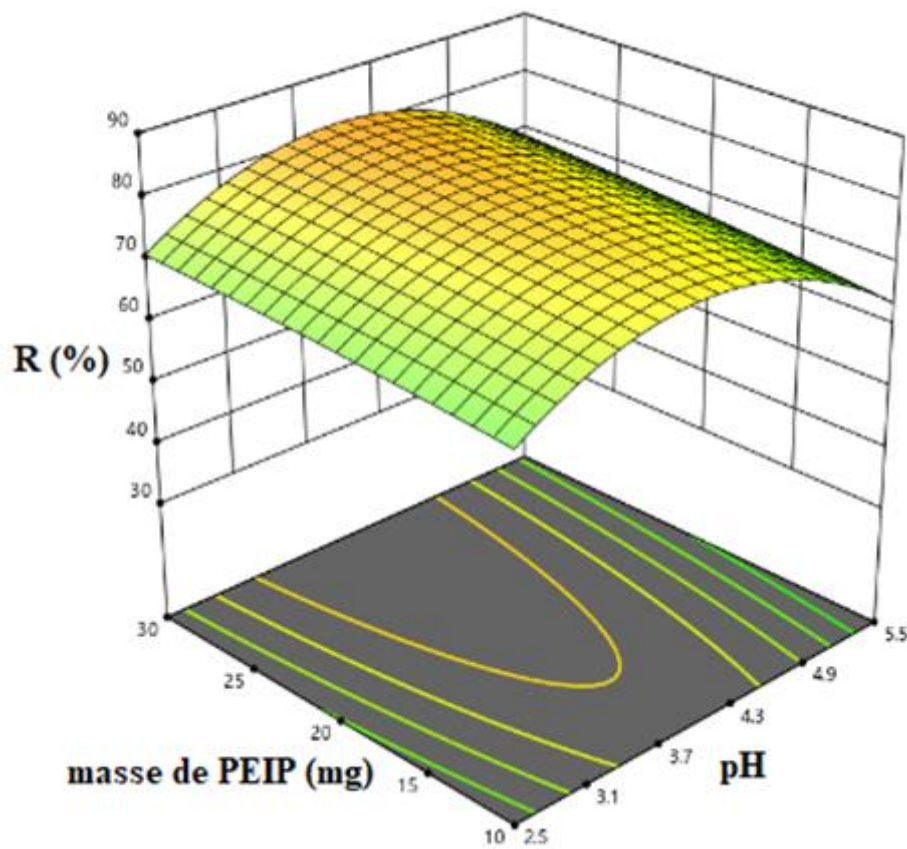
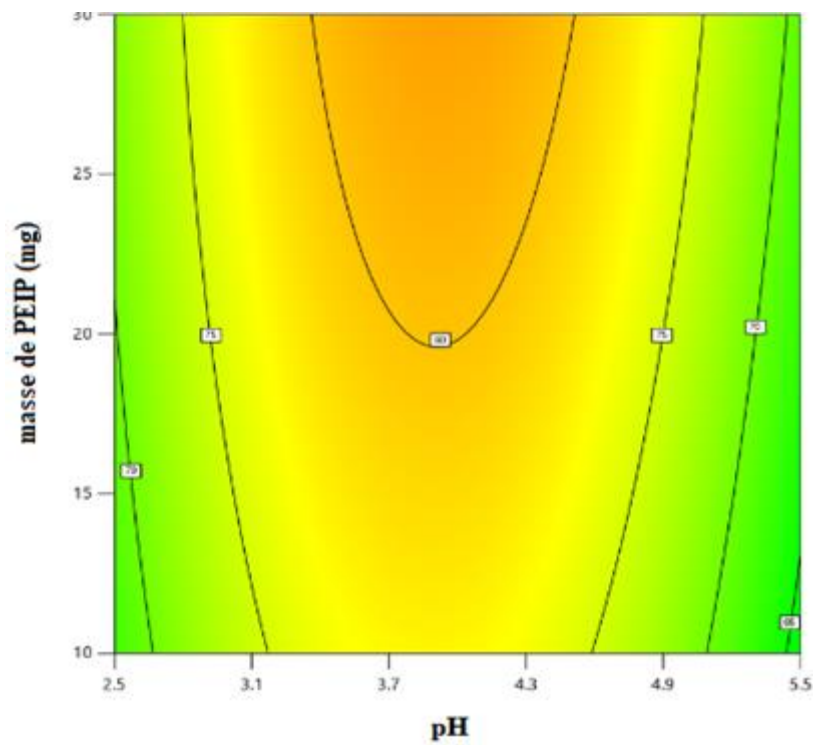


Figure C.73 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour le thorium en fonction de : pH initial et en fonction de la masse de la PEIP.

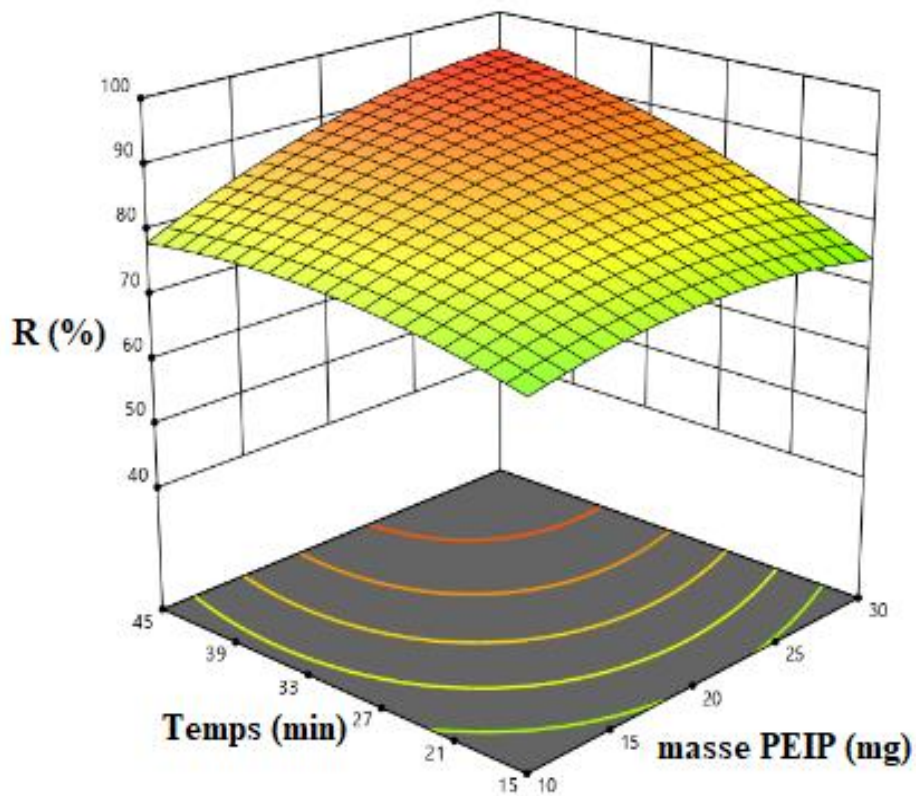
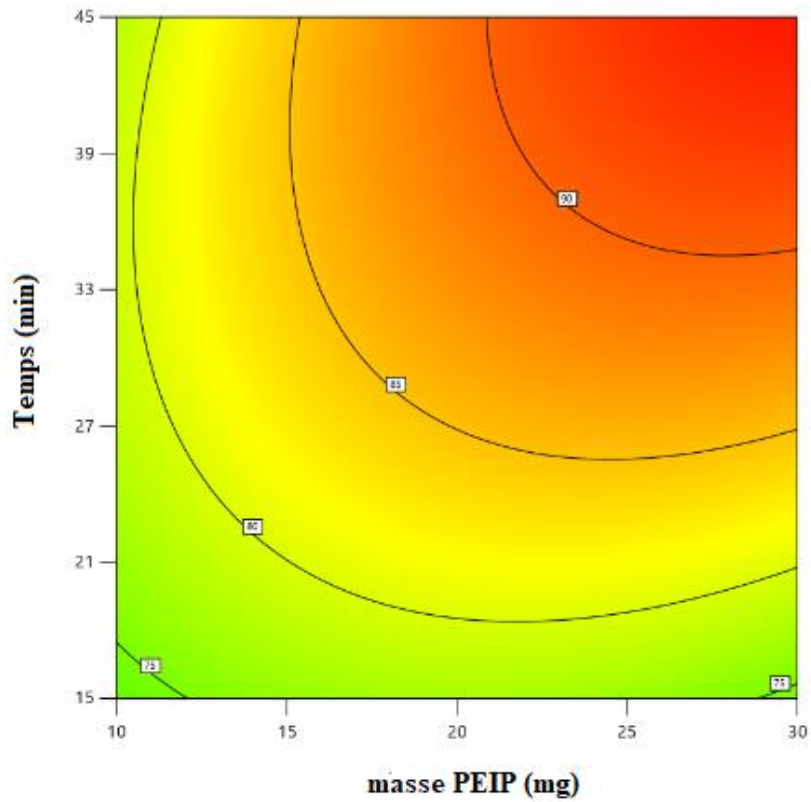


Figure C.74 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour l'uranium en fonction du temps et en fonction de la masse de la PEIP.

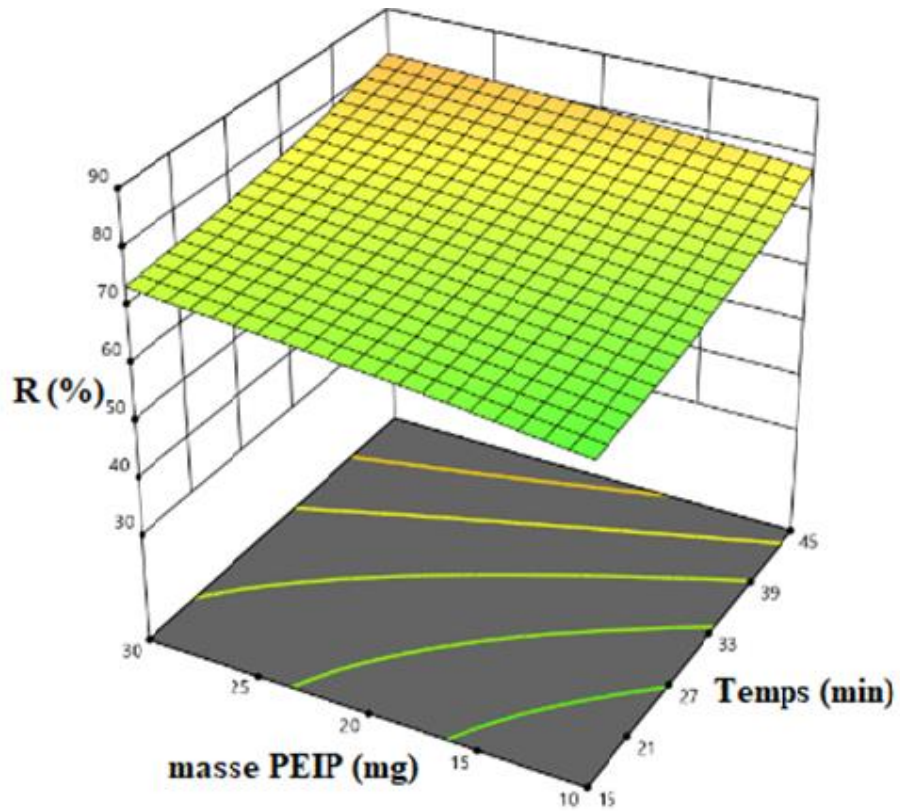
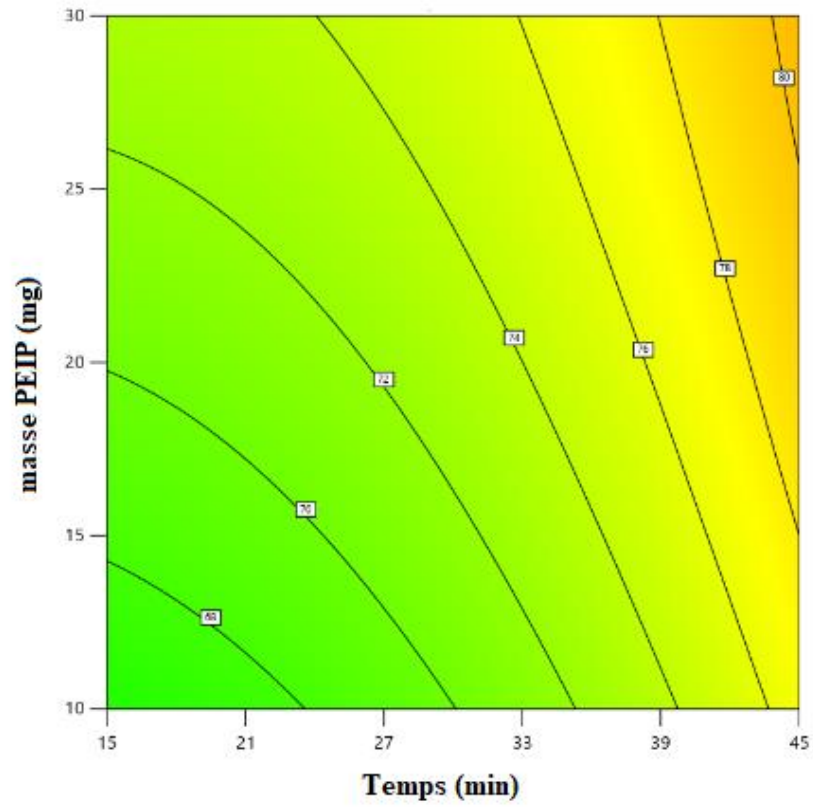


Figure C.75 : Courbe de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour le thorium en fonction du temps et en fonction de la masse de la PEIP.

IV.3. Optimisation par la méthode de la fonction désirabilité : (Uranium-Thorium)

Parallèlement, l'optimisation des paramètres expérimentaux pour le mélange uranium-thorium a été étudiée en utilisant la méthode de désirabilité (méthode décrite au paragraphe III.3).

Cette méthode est un outil d'optimisation de la réponse qui illustre les effets des différents paramètres expérimentaux sur les réponses prédites au sein d'un plan factoriel ou surface de réponse. L'optimisation de la réponse permet la détermination de la combinaison de paramètres variables qui optimisent conjointement une réponse unique ou un ensemble de réponses. Cette approche est utile lorsqu'il s'agit d'évaluer l'impact de plusieurs variables sur une seule réponse. Sur la base des réponses calculées par le modèle statistique, la désirabilité permet d'évaluer l'équivalent d'un pourcentage de satisfaction par rapport aux valeurs fixées.

L'optimisation numérique permet de sélectionner une valeur souhaitable (dans un intervalle, maximum, minimum et cible) pour chaque facteur et chaque réponse. Par exemple, les optimisations possibles qui peuvent être sélectionnées sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau C.30 : Contraintes du processus d'optimisation pour le mélange uranium-thorium.

Conditions	Objective	Lower Limit	Upper Limit	Importance
X₁ : Contact time	is in range	15	45	3
X₂ : pH	is in range	2,5	5,5	3
X₃ : Adsorbent mass	is in range	10	30	3
Extraction yield (U)	maximize	41,93	95,09	3
Extraction yield (Th)	maximize	39,74	89,56	3

Le tableau C.31 propose des solutions optimales par ordre décroissant de désirabilité. Le niveau de désirabilité 1 représente la performance d'extraction la plus élevée.

Tableau C.31 : Solutions optimales pour une désirabilité maximale – (uranium-thorium).

N°	Contact time	pH	Adsorbent mass (mg)	Extraction yield (U)	Extraction yield (Th)	Desirability	
1	45	4,393	30	90,468	80,785	0,867	Selected
2	45	4,382	30	90,408	80,834	0,867	
3	45	4,406	30	90,541	80,722	0,867	
4	45	4,364	30	90,304	80,917	0,867	
5	45	4,43	30	90,671	80,604	0,867	
6	45	4,441	30	90,73	80,548	0,867	
7	45	4,398	29,917	90,484	80,748	0,867	
8	45	4,459	30	90,829	80,45	0,867	
9	45	4,372	29,874	90,328	80,865	0,867	
10	45	4,321	29,999	90,057	81,095	0,867	

Le diagramme d'optimisation présenté est appliqué pour déterminer la combinaison de facteurs expérimentaux qui optimise simultanément la réponse. Pour ce faire, on maximise une fonction de désirabilité. Le graphique C.76 montre le diagramme correspondant à la solution optimale retenue. Elle indique la valeur maximale de désirabilité et les valeurs des contraintes opérationnelles (temps de contact, pH et masse d'adsorbant) à respecter en vue d'obtenir les meilleures valeurs d'extraction.

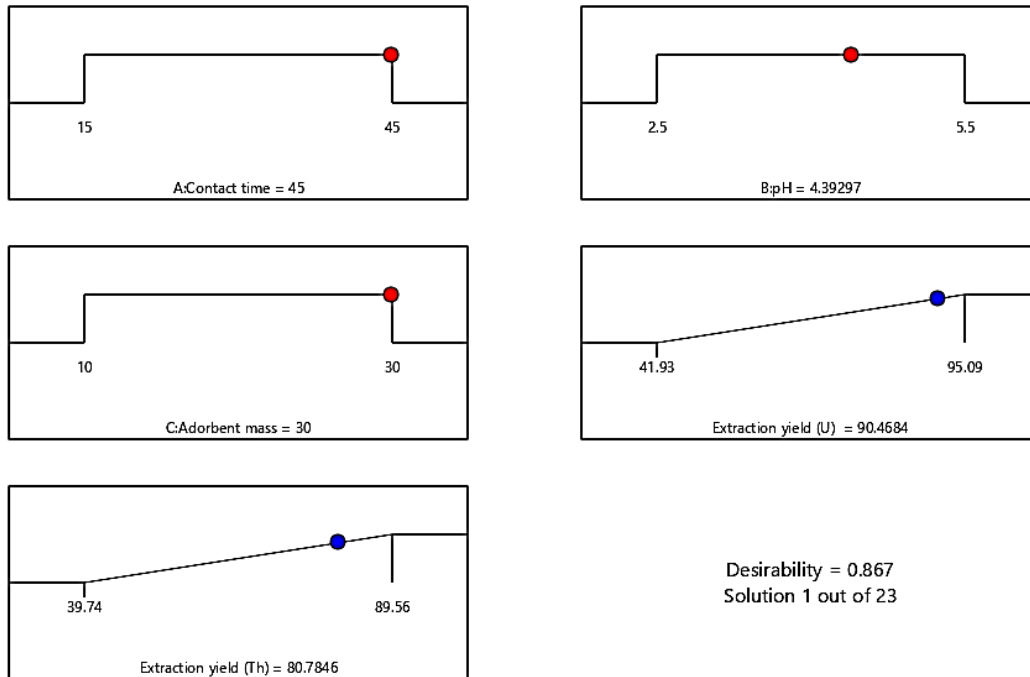


Figure C.76 : Diagramme d'optimisation de réponses multiples du rendement d'extraction pour le mélange Uranium/Thorium.

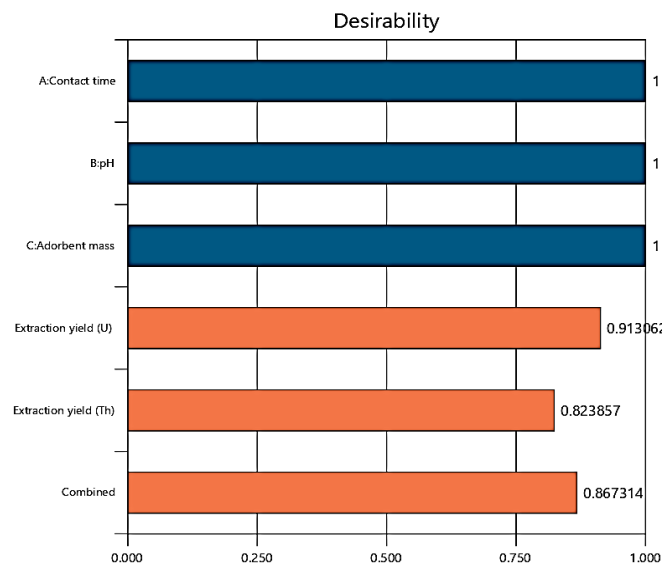


Figure C.77 : Diagramme de désirabilité : mélange Uranium-Thorium.

L'optimisation du modèle CCD développée dans cette étude se révèle extrêmement avantageuse pour déterminer les paramètres optimaux souhaitables, permettant ainsi une utilisation optimale de la PEIP dans l'extraction de l'uranium et du thorium à partir de leur mélange.

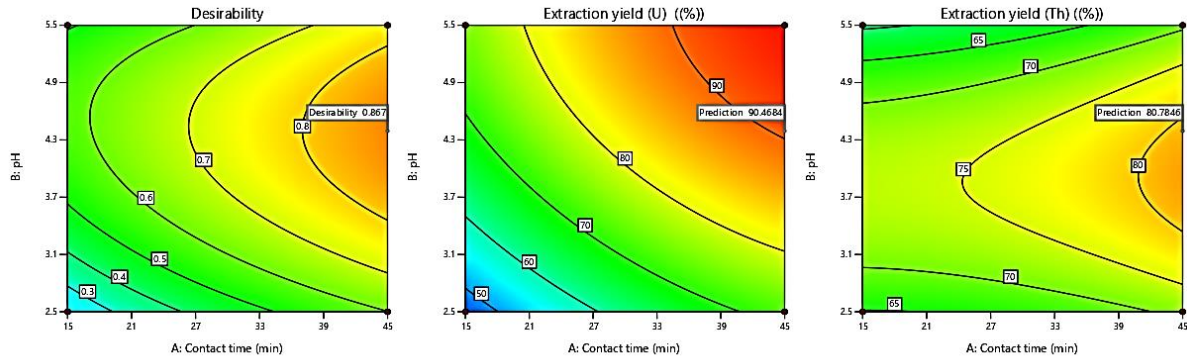


Figure C.78 : Présentation 2D : désirabilité, Rendement d'extraction (U et Th) en fonction de pH et temps de contact.

Cette optimisation a montré que les contraintes d'extraction permettant d'obtenir les meilleurs rendements pour les deux métaux étaient un temps de contact de 45 minutes, un pH de 4,393 et une masse de 0,03 g d'adsorbant. Dans ces conditions, le rendement optimal est de 90,46% pour l'uranium et de 80,87% pour le thorium ; par contre un rendement de 86,73% pour les deux métaux dans le mélange. La valeur de désirabilité obtenue (0,867) indique que la fonction estimée peut représenter de manière satisfaisante le modèle souhaité. Par ailleurs, les rendements d'extraction calculés par le modèle sont proches des valeurs mesurées expérimentalement, soit 94 % pour uranium et 85 % le thorium respectivement dans les conditions opératoires citées précédemment, ce qui prouve l'adéquation et la fiabilité du modèle.

V. Conclusion

Les plans d'expérience CCD, utilisés comme méthodes statistiques pour analyser les relations entre les variables indépendantes et les réponses d'intérêt, ont été appliqués à l'étude et à l'optimisation des propriétés des mélanges binaires d'uranium-plomb et d'uranium-thorium. Dans les deux cas, les variables indépendantes ont démontré une influence significative sur les propriétés des mélanges, et les conditions optimales ont été déterminées tout en tenant compte des interactions entre les variables. Les résultats obtenus révèlent des propriétés prometteuses pour des applications spécifiques des deux mélanges.

Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour l'utilisation de ces mélanges dans des applications spécifiques. De plus, ils constituent une base solide pour des études plus approfondies dans le domaine de la chimie des mélanges binaires d'uranium avec d'autres éléments.

Conclusion générale

*“Le secret d'un bon discours, c'est d'avoir une bonne introduction et une bonne conclusion.
Ensuite, il faut s'arranger pour ces deux parties ne soient pas
très éloignées l'une de l'autre. ”*

CONCLUSION GENERALE

Dans l'optique de promouvoir la préservation environnementale de manière globale, notamment en ce qui concerne le traitement des eaux, cette recherche se focalise sur l'extraction et la récupération des métaux polluants tels que l'uranium, le thorium, le samarium et le plomb.

Afin d'atteindre cet objectif, une attention particulière a été portée à l'application d'un polymère hyperbranché fonctionnalisé, connu sous le nom de polyéthylèneimine phosphonée (PEIP), synthétisées en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio organique (LCMT) de l'ENSICAEN en France, et notre laboratoire LTSP (Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification). Grâce à l'utilisation de la technique d'extraction liquide-solide, nous avons réussi à identifier et évaluer les paramètres d'extraction les plus influents sur le procédé d'adsorption pour chaque métal à savoir : le temps de contact, la masse d'adsorbant, pH de la solution, la force ionique, concentration de métal et la température. Une étude de désorption PEIP a ensuite été réalisée dans le but de régénérer l'adsorbant. Par conséquent, nous avons entrepris une étude de modélisation en utilisant un plan d'expériences (*Central Composite Design - CCD*) pour l'étude des mélanges binaires de métaux afin de déterminer les effets influents et leurs éventuelles interactions, ainsi que les conditions expérimentales optimales.

- ✓ *La caractérisation de la PEIP a fait appel à plusieurs techniques afin d'obtenir des informations détaillées sur ses propriétés physiques, chimiques et morphologiques. Ces informations nous ont permis de mieux comprendre le comportement de la PEIP et son potentiel d'adsorption. Par exemple, le pH de point de charge nulle de la PEIP a été déterminé comme étant de $4,2 \pm 0,1$, ce qui nous renseigne sur les interactions électrostatiques pouvant se produire entre la PEIP et les espèces présentes dans des milieux aqueux. La spectroscopie IRTF a été utilisée pour examiner les liaisons chimiques présentes dans la PEIP. Grâce à cette technique, nous avons pu identifier les groupes fonctionnels caractéristiques, tels que les liaisons C-N, N-H et le groupe principal (P=O). L'analyse élémentaire nous a fourni des informations sur la composition chimique de la PEIP, en quantifiant la présence d'éléments tels que le carbone, l'hydrogène, l'azote et le phosphore. Cela nous a permis de mieux comprendre la nature et la structure de la PEIP. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé que la PEIP présente une surface relativement rigoureuse et homogène, avec une structure poreuse visible à plus haute résolution. Les images MEB nous ont permis de visualiser les pores et d'évaluer leur distribution et leur taille. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour étudier le comportement thermique de*

la PEIP. Cette technique nous a fourni des informations sur sa stabilité thermique, sa décomposition éventuelle et ses transitions de phase. La méthode BET a été utilisée pour déterminer la surface spécifique de la PEIP, qui s'est avérée être de 2,61 m²/g. Cette valeur suggère une capacité d'adsorption et de réactivité de surface significative de la PEIP.

- ✓ *Le premier défi de cette étude porte sur une analyse approfondie de l'extraction individuelle des ions métalliques d'uranium, de thorium, de samarium et de plomb à l'aide de polyéthylèneimine ramifiée (PEIP) dans des systèmes distincts. Les résultats obtenus dans cette étude fournissent des informations essentielles sur l'efficacité spécifique de la PEIP comme adsorbant pour chaque métal. Les connaissances acquises grâce à cette étude peuvent contribuer à l'amélioration des techniques d'extraction et de séparation des métaux, ce qui présente des implications significatives en termes d'efficacité et de durabilité des processus industriels. De plus, cette étude a également révélé l'ordre d'affinité de la PEIP pour les différents métaux, qui est le suivant : uranium > thorium > samarium > plomb. Cette hiérarchie d'affinité est pertinente pour comprendre et optimiser les processus d'extraction et de séparation des métaux, en permettant de concevoir des stratégies adaptées pour chaque métal spécifique.*
- *L'étude de l'extraction des mélanges binaires uranium-plomb et uranium-thorium par la PEIP a fourni des informations précieuses sur le comportement d'adsorption de ces métaux dans des environnements complexes. Pour le mélange uranium-plomb, la PEIP a démontré une capacité d'extraction efficace pour ces deux métaux. Les modèles d'isothermes ont indiqué que le modèle de Langmuir était le plus approprié pour décrire le mécanisme d'adsorption, suggérant une adsorption en monocouche avec un nombre limité de sites actifs. Cependant, des interactions compétitives entre les ions d'uranium et de plomb ont été observées, ce qui peut influencer le processus d'adsorption. Dans le cas du mélange uranium-thorium, l'extraction par la PEIP a également montré une bonne efficacité pour ces deux métaux. Les modèles d'isothermes ont suggéré que le modèle de Langmuir était le plus adapté pour décrire l'adsorption de l'uranium et du thorium, ce qui suggère que les mécanismes d'adsorption des deux métaux sont similaires à ceux du premier système.*
- *L'étude et l'optimisation des propriétés des mélanges binaires uranium-plomb et uranium-thorium ont été réalisées à l'aide des plans d'expériences CCD, qui sont des méthodes statistiques permettant d'analyser les relations entre les variables indépendantes et les*

réponses d'intérêt dans une expérience. Dans le cas du mélange uranium-plomb et uranium-thorium, les variables indépendantes ont montré une influence significative sur les propriétés du mélange, et les conditions optimales ont été déterminées en tenant compte des interactions entre les variables. Les résultats de l'optimisation ont montré que la composition d'extraction offrant les rendements les plus élevés pour les deux métaux dans le mélange uranium-plomb comprenait un temps de contact de 45 minutes, un pH de 5,5 et une masse de 0,018 g d'adsorbant. Dans ces conditions, le rendement optimal était de 86,75 % pour l'uranium et de 53,36 % pour le plomb. Pour le mélange uranium-thorium, la composition d'extraction offrant les rendements les plus élevés comprenait un temps de contact de 45 minutes, un pH de 4,4 et une masse de 0,03 g d'adsorbant. Dans ces conditions, le rendement optimal était de 90,46 % pour l'uranium et 80,87 % pour le thorium.

Les résultats obtenus démontrent que la polyéthylèneimine phosphonée, peut être considérée parmi les matériaux d'adsorption les plus performants et économiques pour l'élimination des polluants dans le cadre de la réhabilitation environnementale pratique. Ces résultats précieux confirment l'efficacité de notre polymère hyperbranché en tant que matériau d'adsorption et soulignent son potentiel pour être utilisé dans des applications pratiques de dépollution.

Au final, les perspectives pour la polyéthylèneimine phosphonée comprennent la recherche sur l'optimisation de ses propriétés, l'exploration des mécanismes d'adsorption, l'élargissement de ses applications pratiques, le développement de techniques de régénération et la comparaison avec d'autres matériaux d'adsorption, ainsi que son utilisation dans l'extraction d'autres métaux stratégiques. Ces perspectives ouvrent de nouvelles voies de recherche et de développement dans le domaine de la dépollution environnementale, offrant des opportunités pour l'élimination efficace de divers polluants organiques et inorganiques.

.

*Références
bibliographiques*

“Dans la vie on ne fait pas ce que l'on veut mais on est responsable de ce que l'on est. ”

Jean-Paul Sartre (1905 - 1980)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Sargen, M., Utter, D. (s.d.). Biological Roles of Water: Why is water necessary for life - Science in the News.
- [2] Almond, R.E.A., Grooten, M., Petersen, T. (2020). Living Planet Report 2020 - Bending the Curve of Biodiversity Loss. Gland, Suisse: WWF.
- [3] Konisky, D.M., Woods, N.D., Jacques, P.J. (2018). Water Scarcity and Environmental Concern: An Analysis of Global Public Opinion. *Environmental Politics*, 27(1), 1-21.
- [4] Makanda, K., Nzama, S., Kanyerere, T. (2022). Assessing the Role of Water Resources Protection Practice for Sustainable Water Resources Management: A Review. *Water*, 14(19), 3153.
- [5] Maryšková, M., Schaabová, M., Tománková, H., Novotný, V., Rysová, M. (2020). Wastewater Treatment by Novel Polyamide/Polyethylenimine Nanofibers with Immobilized Laccase. *Water*, 12(2), 588.
- [6] Pillai, S.B. (2020). Adsorption in Water and Used Water Purification. In J. Lahnsteiner (Ed.), *Handbook of Water and Used Water Purification* (pp. 1-22). Springer, Cham.
- [7] Nageeb, M. (2013). Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater.
- [8] Molinari, R., Gallo, S., Argurio, P. (2004). Metal ions removal from wastewater or washing water from contaminated soil by ultrafiltration-complexation. *Water Research*, 38(3), 593-600.
- [9] Lech, M., Gala, O., Helińska, K., Kołodzińska, K., Konczak, H., Mroczyński, Ł., Siarka, E. (2023). Membrane Separation in the Nickel-Contaminated Wastewater Treatment. *Waste*, 1(2), 482-496.
- [10] Higgins, J., Zablocki, J., Newsock, A., Krolopp, A., Tabas, P., Salama, M. (2021). Durable Freshwater Protection: A Framework for Establishing and Maintaining Long-Term Protection for Freshwater Ecosystems and the Values They Sustain. *Sustainability*, 13(4), 1950.
- [11] Naseem R., Tahir S.S. (2001). Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using Bentonite as an adsorbent. *Water Res.* 35(16): 3982-3986.
- [12] Zhang, Y., Sun, W., Lu, X. (2019). Adsorption of heavy metals from aqueous solution by phosphorus-containing adsorbents: A mini-review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230(2), 1-13.
- [13] Nouacer S. (2015). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Thèse de doctorat (LMD). Université Badji mokhtar - Annaba.
- [14] Lohani, B., Evans, J. (2018). Industrial pollution and its effects on the environment. In *Advances in Environmental Research* (pp. 17-39). Elsevier.
- [15] Dupont, P., Peri, J. (2012). Water transport and desalination designs. *World Pumps*. 36-39
- [16] Aboyeji, O.O. (2013). Freshwater pollution in some Nigerian local communities, causes, consequences and probable solutions. *Academic Journal of Interdisciplinary Studies*. 2, 111.
- [17] United States Environmental Protection Agency (EPA). (2021). Clean Water Act. EPA.
- [18] World Health Organization. Guidelines for Drinking-Water Quality: First Addendum to the Third Edition, Volume 1: Recommendations; Geneva: WHO, 2006.
- [19] Lohmann, R., Breivik, K., Dachs, J., Muir, D. (2007) Global Fate of POPs: Current and Future Research Directions. *Environ. Pollut. Barking Essex* 1987,150 (1), 150–165.

- [20] Muir, D.C.G., Howard, P.H. (2006) Are There Other Persistent Organic Pollutants? A Challenge for Environmental Chemists. *Environ. Sci. Technol*, 40 (23), 7157–7166.
- [21] Vonderheide, A.P., Mueller, K.E., Meija, J., Welsh, G.L. (2008). Polybrominated Diphenyl Ethers: Causes for Concern and Knowledge Gaps Regarding Environmental Distribution, Fate and Toxicity. *Sci. Total Environ*, 400 (1–3), 425–436.
- [22] Yogui, G.T., Sericano, J.L. (2009) Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants in the U.S. Marine Environment: A Review. *Environ. Int*, 35 (3), 655–666.
- [23] Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H. (2006). Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* 40 (1), 32–44.
- [24] Cheng, J., Chen, B., Wei, Q., et al. (2020). Sources of Air Pollutants and Emission Control Techniques. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 14(6), 96-108.
- [25] Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *J. Environ. Manage*, 92 (3), 407–418.
- [26] Moore, J.W. (1991). *Inorganic Contaminants of Surface Water, Research and Monitoring Priorities*. Springer - Verlag, New York.
- [27] Johnson, R., et al. (2016). Implementation of Water Quality Standards and Regulations to Protect Aquatic Ecosystems. *Environmental Science & Technology*, vol. 50, no. 1.
- [28] Sedira N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras.
- [29] Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussièrè, B., Belem, T., Mbonimpa, M. (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels, *Vertigo - la revue électronique en sciences de l'environnement*, Volume 7, 2.
- [30] Nakib, L. (2010). Mise au point d'une technique d'extraction des éléments traces métalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique, Mémoire, Université de Constantine.
- [31] Markowitz, G., Rosner, D. (2000). The History of Lead as a Poisonous Substance. *American Journal of Public Health*, 90(1), 36-47.
- [32] Bodek, I., Lyman, W., Reehl, W., Rosenblatt, D. (1988). *Environmental inorganic chemistry: properties, processes and estimation methods*. SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway.
- [33] Callender, E. (2003). Heavy metals in the environment-historical trends, *Environmental Geochemistry, Treatise on Geochemistry*, 67-105.
- [34] Kabata, A., Pendias, H. (1992). *Trace elements in soils and plants*, C.R.C. Press. 2nd Ed.
- [35] Hewitt, C.N., Rashed, M.B. (1988). *Organic lead compounds in vehicles*. Exhaust. Apple. *Organomet Chem*, 2, 25-100.
- [36] Boulkrah, H. (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire, Université de Skikda.
- [37] LACOURLY, G., Les pollutions radioactives, Que faut-il en penser, Université d'Oxford.
- [38] JAMMET, H.P. La pollution radioactive de l'atmosphère, Département de la protection sanitaire, commissariat à l'énergie atomique Paris (France).
- [39] Katz, J.J., Morss, L.R., Edelstein, N.M., Fuger, J. (2006) Introduction. In *The chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*; Springer Netherlands: Dordrecht, Vol. 1, pp 1–17.
- [40] *Uranium 2020: Resources, Production and Demand (2020)*. IAEA-NEA, OECD, 484p.

- [41] Krestou, A., Panias, D. (2004). Uranium (VI) speciation diagrams in the $\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ system at 25°C. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* 4 (2), 1303-0868.
- [42] Cotton, S. (1991). *Lanthanides and Actinides*. New York: Oxford University Press.
- [43] Pearson, R.G. (1963). Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of American Chemical Society*, 85, 3533–3539.
- [44] Bühl, M., Diss, R., Wipff, G. (2005). Coordination Environment of Aqueous Uranyl(VI) Ion. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 13506-13507.
- [45] Guerra, D.L., Viana, R.R., Airoidi, C. (2009). Adsorption of thorium cation on modified clays MTTZ derivative. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 1504-1511.
- [46] Banerjee, S., Kutty, T.G. (2011). 10 Nuclear Fuels. *Functional Materials: Preparation, Processing and Applications*, 387.
- [47] Greenwood, N.N., & Earnshaw, A. (2012). *Chemistry of the Elements*. Elsevier.
- [48] Darolles, C. (2010). Discrimination des effets chimiotoxiques et radiotoxiques de l'uranium : définition de marqueurs biologiques pour l'évaluation des risques professionnels dans l'industrie du nucléaire (Doctoral dissertation, Aix-Marseille 2).
- [49] Bril, H., Floc'h, J.P. (2001). Le devenir des métaux provenant des anciennes mines ; l'exemple du Massif Central Français. *Géologues*, 130(131), 233-241.
- [50] De Puytorac, P., Grain, J., Mignot, J.P. (1987). *Précis de protistologie*, Editions Boubée: Paris, France, 581.
- [51] Choppin, G.R., Wong, P.J. (1998). The chemistry of actinide behavior in marine systems, *Aquat. Geochem.* 4 77–101.
- [52] Bailey, R.A., Clark, H.M., Ferris, J.P., Krause, S., Strong, R.L. (2002). The Nuclear Environment. In *Chemistry of the Environment (Second Edition)*. Academic Press: San Diego, pp 561–686.
- [53] LEMMOUCHI, M. (2010). Thèse de magister, Propriétés réactives des triflates des lanthanides et des actinides, Université Al-Hadj Lakhder Batna,
- [54] ANIRUDHAN, T.S., JALAJAMONY, S. (2013). Ethyl thiosemicarbazide intercalated organophilic calcined hydrotalcite as a potential sorbent for the removal of uranium(VI) and thorium(IV) ions from aqueous solutions. *Journal of Environmental Sciences*, 25(4) 717–725
- [55] Mernagh, T.P., Mieziotis, Y. (2008). A Review of the geochemical processes controlling the distribution of thorium in the earth's crust and Australia's thorium resources. *Geosci. Aust. Rec.* 05-48.
- [56] KHAJEHA, M., PEDERSEN-BJERGAARD, S., BARKHORDAR, A., BOHLOOLI, M. (2015). Application of hollow cylindrical wheat stem for electromembrane extraction of thorium in water samples, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 137 328–332.
- [57] US EPA. (1990). Registry Agency for Toxic Substances and Disease, Toxicological profile for thorium, 153. ATSDR/TP-90/25
- [58] Paquet, N., Triffault-Bouchet, G. (2014). Étude du thorium vis-à-vis des organismes terrestres et aquatiques, 33. ISBN : 978-2-550-69463-2.
- [59] Correa, L.M., Kochhann, D., Pavanato, M.a., Llesuy, S.F., Konzen Riffel, A.P., Loro, V.L., Mesko, M.F., Flores, E.M.M., Dressler, V.L., Baldisserotto, B. (2009). Bioaccumulation and

oxidative stress parameters in silver catfish (*Rhamdia quelen*) exposed to different thorium concentrations, *Chemosphere*. 77-384–391.

[60] Evseeva, T., Geras'kin, S., Majstrenko, T., Brown, J., Belykh, E. (2010). Comparative estimation of ²³²Th and stable Ce (III) toxicity and detoxification pathways in freshwater alga *Chlorella vulgaris*, *Chemosphere*. 81-1320–1327.

[61] Champagne, K. (2014). Cadre de référence sur l'exploitation des terres rares au Québec selon le développement durable, *Maîtrise en Environnement*, Université de Sherbrooke, Québec,

[62] LI, Z., ZHANG, Z., JIANG, W., YU, M., ZHOU, Y., ZHAO, Y., CHAI, Z. (2008). Direct measurement of lanthanum uptake and distribution in internodal cells of *Chara*, *Plant Science* 174 496–501.

[63] Benoff, S., Jacob, A., Hurley, I.R. (2000). Male infertility and environmental exposure to lead and cadmium. *Human Reproduction Update*, 6(2), 107-121.

[64] Bru, K., Christmann, P., Labbé, J.F., Lefebvre, G. (2015). Panorama 2014 du marché des Terres Rares, Rapport public, BRGM/RP-65330-FR, 194.

[65] CRC Press. (2019). *Handbook of Chemistry and Physics*. 100th ed. CRC Press.

[66] CEM, G. (2014). Neodymium and samarium recovery by magnetic nano-hydroxyapatite, *J Radioanal Nucl Chem* 301 641–651.

[67] SHIRVANI-ARANI, S., AHMADI, S.J., BAHRAMI-SAMANI, A., GHANNADI-MARAGHEH, M. (2008). Synthesis of nano-pore samarium(III)-imprinted polymer for preconcentrative separation of samarium ions from other lanthanide ions via solid phase extraction, *analytica chimica acta* 623 82-08.

[68] BEHDANI, F.N., RAFSANJANI, A.T., TORAB-MOSTAEDI, M., Koochaki, S.M.A. (2013). Adsorption ability of oxidized multiwalled carbon nanotubes towards aqueous Ce(III) and Sm(III), *Iran, J.Chem. En.* 30 (2), 448-455.

[69] Kulaksız, S., Bau, M. (2007). Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea, *Earth and Planetary Science Letters* 260(1–2) 361-371.

[70] Seader, J.D., Henley, E.J., Roper, D.K. (2010). *Separation Process Principles*. 3rd edition. Wiley.

[71] King, C.J. (2014). *Separation Processes: Principles, Techniques and Applications*. 2nd edition. Cambridge University Press.

[72] Baker, R.W., Knaebel, K.M., Strathmann, H. (2012). *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons.

[73] Smith, R.M. (2011). *Understanding mass transfer: a practical guide to the principles of mass transfer and how to apply them*. John Wiley & Sons.

[74] Chemat, F., Strube, J. (2014). Green extraction techniques: principles, advances, and applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(26), 8267-8282

[75] Zhang, Q., Chang, X. (2016). A review of metal recovery from spent petroleum catalysts using liquid-liquid extraction and liquid-solid extraction. *Journal of hazardous materials*, 302, 486-498.

[76] BOURGOIS, J., DEBRAY, B., LAFOREST, V. (2007). Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets, *Technique d'ingénieur*, G 2 070.

- [77] BARKA, N. (2008). Thèse de doctorat, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un Phosphate naturel et par dégradation photo-catalytique sur TiO₂ supporté, Université Ibn Zohir, Agadir.
- [78] Sposito, G. (1989). *The chemistry of soils*. Oxford University Press, USA, 304 p
- [79] Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, 3973-3993.
- [80] Benguella, B., Benaissa, H. (2002). Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, *Water Research*, vol. 36, pp. 2463-2474.
- [81] Ho, Y.S., McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), pp. 332-340.
- [82] Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, N.S., Teller, E. (1940). *Journal of American Chemical Society*, 62, 1723.
- [83] Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765.
- [84] Gregg, S.J., Sing, K.S.W. (1982). *Adsorption, Surface Area, and Porosity*. Academic Press.
- [85] Djebbar, M. (2014). *Argile de Maghnia : Purification et adsorption des polluants*. Thèse Doctorat, Université d'Oran, Algérie.
- [86] Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., et al. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 3, no 1, p. 38-45.
- [87] Meçabih, Z., Kacimi, S., & Bouchikhi, B. (2006). Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe (III), Al (III) et Cu (II). *Revue des sciences de l'eau. Journal of Water Science*, 19(1), 23-31.
- [88] Ken, nedy, L.J., Vijaya, J.J., Kayalvizhi, K., Sekaran, G. (2007). Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, *Chemical Engineering Journal*, 132, 279-287.
- [89] Christmann, K., Schuster, M.E. (2008). Adsorption and Desorption of Chemical Species on Surfaces. In *Handbook of Surface Science*. Elsevier.
- [90] Abderrahim, O., Didi, M. A., Kadous, A., Villemin, D. (2013). Comparative study of uranium (VI) extraction between Lewatit TP 260, polyethyleniminephenylphosphonamidic acid & diaminotriphosphonic acid grafted polystyrene divinyl benzene resins. *Int J Eng Res Appl*, 3(1), 431-436.
- [91] Willard, H.H., Merritt, L.L., Dean, J.A., Settle, F.A. (1988). *Instrumental Methods of Analysis*. Wadsworth Publishing Company.
- [92] Skoda, D., Holler, F., Crouch, S. (2013). *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning.
- [93] Chamsaz, M., Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Derki, S. (2020). Spectrophotometric Determination of Metals and Metalloids Using 4-(2-Pyridylazo)resorcinol: A Review. *Analytical Sciences*, 36(3), 223-238.

- [94] Silva, M.M., Borges, S.S., Oliveira, L.C., Bispo, R.S. (2017). Determination of Copper in Water by 4-(2-Pyridylazo)resorcinol Spectrophotometry with Flow Injection Analysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28(3), 454-460.
- [95] Kuznetsov, V.I., *Doklady Akad. Nauk USSR*, (1941). 31-895.
- [96] S. B. Savvin, *Doklaa'y Akad. Nauk USSR*, 127(1959) 1231.
- [97] Kumar, A., Pandey, A.K. (2012). Spectrophotometric determination of uranium, thorium, and samarium using arsenazoIII. *Journal of Analytical Chemistry*, 67(12), 1067-1071.
- [98] Skinner, W. (2012). A brief history of extraction techniques. *Journal of Chromatography A*, 1218(51), 8896-8903.
- [99] Tomalia, D.A., Reyna, L.A., Svenson, S. (1985). Dendritic Macromolecules: Synthesis of Starburst Dendrimers. *Journal of the American Chemical Society*, 107(24), 7774-7778.
- [100] Zheng, Y., Li, S., Wenga, Z., Gao, C. (2015). Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications. In: *Chemical Society Reviews*, 40p.
- [101] Nguyen, T.M.N., Le, H.M., Nguyen, T.D. (2020). Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications, in *Polymers*, 12(6), 1231.
- [102] Mallakpour, S., Zadehnazari, A. (2016). Hyperbranched Polymers: From Synthesis to Applications, in *Polymer Reviews*, 56(3), 494-531.
- [103] Wang, L., Wang, X., Cui, R., Zhang, F., Wang, S. (2018). A review on research progress of polyethyleneimine-based gene vectors for cancer therapy. *Biomaterials Science*, 6(9), 2242-2255.
- [104] Li, C., Li, J., Li, X., Zhao, X. S. (2019). Polyethyleneimine functionalized graphene oxide nanocomposites for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 362, 53-62.
- [105] ABDERRAHIM, O. (2006). Thèse de doctorat, Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylénimineméthylénephosphonique, Université de Tlemcen.
- [106] Xu, X., Li, Y., Zhang, Y., Li, H., Li, W. (2018). Preparation and characterization of polyethyleneimine-modified magnetic chitosan microspheres for the adsorption of heavy metal ions. *Journal of Environmental Sciences*, 67, 27-36.
- [107] Elsegood, M.R.J. (2019). *Phosphorus Chemistry: From Small Molecules to Polymers*. Wiley-VCH.
- [108] SHAOPIG, H., KEMING, W.U., ZHANGJI, L., HUAXUE, H., HUAXUE, Y.F. (1988). *Hydrometallurgy* 10 (2) 847.
- [109] Kohnle, A. (2013). *Organophosphorus Chemistry*. Walter de Gruyter.
- [110] Doe, J. (2017). *Fonctionnalisation de supports solides pour la catalyse hétérogène*. *Actualité Chimique*, 417, 17-22.
- [111] Myers, R.H., Montgomery, D.C. (2016). *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. John Wiley & Sons.
- [112] Montgomery, D.C. (2017). *Design and analysis of experiments*. John Wiley & Sons.
- [113] Wu, C.F.J., Hamada, M. (2011). *Experiments: planning, analysis, and parameter design optimization*. John Wiley & Sons.
- [114] Khuri, A.I., Mukhopadhyay, S. (2010). *Response surface methodology*. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2(2), 128-149.
- [115] Goupy, J. (2001). *Introduction aux Plans d'expériences*, Dunod. Paris, 303.

- [116] Rabier, F. (2007). Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement Cdynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire. 239p. Thèse de doctorat : Génie Mécanique : Toulouse.
- [117] Goupy, J., Creighton, L. (2006). Introduction aux Plans D'expériences, 3rd Ed. Dunod, Paris, 336p. ISBN 2100497448.
- [118] Caporali, M., Gonsalvi, L., Zanobini, F., Peruzzini, M. (2011). Synthèse du ligand bidenté (P, N) soluble dans l'eau PTN (Me). *Inorg. Synth*, 35-92–108.
- [119] Moiseev, D.V., James, B.R. (2020). Synthèses et réarrangements de sels de tris(hydroxyméthyl)phosphine et de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium", *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 195-687–712
- [120] Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H. (1996). On the relationship between surface charge and potential determining ions in soil and clay systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(2), 488-508.
- [121] Khatoon, N., Prasad, G., Kumar, V., Kumar, M., Sinha, A. (2018). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in Analysis of Food Samples: An Overview. *Journal of Food Science and Technology*, 55(10), 3877-3886.
- [122] Harris, D.C. (2010). *Quantitative Chemical Analysis*. 8th Edition. New York: W.H. Freeman and Company.
- [123] Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520(1-2), 1-19.
- [124] Sing, K.S.W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.
- [125] Gaete, J., Molina, L., Valenzuela, F., Basualto, C. (2021). Recovery of lanthanum, praseodymium and samarium by adsorption using magnetic nanoparticles functionalized with a phosphonic group. *Hydrometallurgy*, 203-105698.
- [126] Miraoui, A., Didi, M.A., Villemin, D. (2015). Neodymium(III) removal by functionalized magnetic nanoparticles. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 307- 963–971.
- [127] Vicennati, P., Giuliano, A., Ortaggi, G., Masotti, A. (2008). Polyethylenimine in Medicinal Chemistry. *Curr. Med. Chem*, 15:2826-2839
- [128] Ferrah, N., Abderrahim, O., Didi, M.A., Villemin, D. (2011). Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: polyethyleneiminemethylene phosphonic acid, *Desalination*, 269-17–24.
- [129] Salah, B.A., Gaber, M.S., Kandil, A.H.T. (2019). The Removal of Uranium and Thorium from Their Aqueous Solutions by 8-Hydroxyquinoline Immobilized Bentonite. *Minerals* 9:626
- [130] Mahfouz, M.G., Galhoum, A.A., Gomaa, N.A., Abdel-Rehem, S.S., Atia, A.A., Vincent, T., Guibal, E. (2015) Uranium extraction using magnetic nano-based particles of diethylenetriamine-functionalized chitosan: Equilibrium and kinetic studies. *J Chem Eng*, 262:198-209.
- [131] Gupta, S.K., Sinha, K., Singh, S.P. (2015). Effect of Adsorbent Mass on Adsorption Capacity for Heavy Metals Removal: A Review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(11), 8728-8740.

- [132] Wang, F., Liu, P., Nie, T., Wei, H., Cui, Z. (2013). Characterization of a polyamine microsphere and its adsorption for protein. *Int. J. Mol. Sci*, 14 -17–29.
- [133] Xie, G.R., Shang, X.Q., Liu, R.F., Hu, J., Liao, S.F. (2011). Synthesis and characterization of a novel amino modified starch and its adsorption properties for Cd(II) ions from aqueous solution. *Carbohydr. Polym*, 84 -430–438.
- [134] Albayari, M., Nazal, M.K., Khalili, F.I., Nordin, N., Adnan, R. (2021). Biochar derived from *Salvadora persica* branches biomass as low-cost adsorbent for removal of uranium (VI) and thorium (IV) from water. *J Radioanal Nucl Chem*, 328:669–678.
- [135] Oukebdane, K., Lacene Necer, I., Didi, M.A. (2022). Binary comparative study adsorption of anionic and cationic Azo-dyes on Fe₃O₄-Bentonite magnetic nanocomposite: Kinetics, Equilibrium, Mechanism and Thermodynamic study. *Silicon*.
- [136] Bursali, E.A., Merdivan, M., Yurdakoc, M. (2009). Preconcentration of uranium (VI) and thorium (IV) from aqueous solutions using low-cost abundantly available sorbent. *J Radioanal Nucl Chem* 283:471–476.
- [137] Bouanimba, N. (2009). Modélisation et Optimisation de la Cinétique de Dégradation Photo catalytique De Polluants Organiques en solution aqueuse. Mémoire de magister. Université de Constantine, Algérie.
- [138] Benmansour, Y., Didi, M.A., Abderrahim, O. (2022) *Desalination and Water Treatment*, 281 296.
- [139] Dubinin, M.M. (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non- uniform surface. *Chem Rev*, 60:235-266
- [140] Khalili, F.I., Khalifa, A., Al-Banna, G. (2016). Removal of uranium (VI) and thorium (IV) by insolubilized humic acid originated from Azraq soil in Jordan. *J Radioanal Nucl Chem* 311:1375–1392.
- [141] Elovich, S.Y. (1962). *The adsorption and catalysis on solid bodies (in Russian)*. Elsevier Publishing Company.
- [142] Abderrahim, O., Didi, M.A., Villemin, D. (2009). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 279, 237–244.
- [143] Doe, J., Smith, J. (2022). Competitive Adsorption of Metals in Binary Mixtures: A Review. *Journal of Chemical Engineering*, 25(3), 123-135.
- [144] Li, T.T., Cen, M.C. (1969). Polarography of uranium(VI) and lead(II) complexes with l- glutamine. *Talanta*. Apr;16(4):544-50.
- [145] Jin, X., Xiang, Z., Liu, Q., Chen, Y., Lu, F. (2017). Polyethyleneimine-bacterial cellulose bioadsorbent for effective removal of copper and lead ions from aqueous solution. *Bioresour Technol*, Nov;244(Pt 1):844-849. PMID: 28841789.
- [146] Sun, X., Lv, X, Han, C, Bai, L., Wang, T., Sun, Y. (2022). Fabrication of Polyethyleneimine-Modified Nanocellulose/Magnetic Bentonite Composite as a Functional Biosorbent for Efficient Removal of Cu(II). *Water*. 14(17):2656.
- [147] Hubbe, M.A., Azizian, S., Douven, S. (2019). Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. *BioResources*, 14(3), 7582-7626.
- [148] Dhanya, V., Arunraj, B., Rajesh, N. (2022). Prospective application of phosphorylated carbon nanofibers with a high adsorption capacity for the sequestration of uranium from ground water. *RSC Advances*, 12, 13511-13522.

- [149] Akl, Z.F. (2021). Theoretical and experimental studies on uranium(VI) adsorption using phosphine oxide-coated magnetic nanoadsorbent. *RSC Advances*, 11, 39233-39244.
- [150] Riegel, M., Schlitt, V. (2017). Sorption Dynamics of Uranium onto Anion Exchangers. *Water*, 9, 268.
- [151] Sarafraz, H., Alahyarizadeh, G., Minuchehr, A. et al. (2019). Economic and Efficient phosphonic functional groups mesoporous silica for uranium selective adsorption from aqueous solutions. *Sci Rep* 9, 9686.
- [152] Fan, J., Zhao, G., Sun, J. (2017). Binary Component Sorption of Cadmium, and Copper Ions onto Yangtze River Sediments with Different Particle Sizes. *Sustainability*, 9(11):2089.
- [153] Bertoni, F.A., Medeot, A.C., González, J.C., Sala, L.F., Bellú, S.E. (2015). Application of green seaweed biomass for MoVI sorption from contaminated waters. Kinetic, thermodynamic and continuous sorption studies. *Journal of colloid and interface science*, 446, 122-132.
- [154] Fedorova, O., Vershinina, E., Krasitskaya, S., Tananaev, I., Myasoedov, B., Vocciante, M. (2020). Optimal Monazite Concentration Processes for the Extraction of Uranium and Thorium Fuel Material. *Energies*, 13, 4601.
- [155] Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H., Lawal, D.U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *npj Clean Water*, 4(1), 36.
- [156] Torapava, N., Persson, I., Eriksson, L., Lundberg, D. (2009). Hydration and hydrolysis of thorium(IV) in aqueous solution and the structures of two crystalline thorium(IV) hydrates. *Inorganic Chemistry*, 48(24), 11712-11723.
- [157] Léost, L., Roques, J., Van Der Meeren, A., Vincent, L., Sbirrazzuoli, N., Hennig, C., Rossberg, A., Aupiais, J., Pagnotta, S., Den Auwer, C., Di Giorgio, C. (2018). Uranium(VI) and thorium(IV) adsorption on polyethyleneimine phosphonate: impact of contact time. *Dalton Transactions*, 47(35), 11605.
- [158] Shelar-Lohar, G., Joshi, S. (2019). Comparative study of uranium and thorium metal ion adsorption by gum ghatti grafted poly (acrylamide) copolymer composites. *RSC advances*, 9(70), 41326-41335.
- [159] Akl, Z.F. (2022). A comparative investigation of uranium and thorium adsorption behavior on amidoximated copolymeric hydrogel. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 331, 1859-1867.
- [160] Yang, X., Gao, Y., Jiang, M., He, D., Liao, S., Hou, D., Yan, X., Long, W., Wu, Y. Tan, N. (2017). Preparation, characterization, uranium (VI) biosorption models, and conditions optimization by response surface methodology (RSM) for amidoxime-functionalized marine fungus materials. *Radiochimica Acta*, 105(6), 449-461.
- [161] Luo, Y., Zhang, W., Li, J., Zhang, L., Zou, J., Hu, J., Yang, L., Xi, Y. Liao, T. (2019). Optimization of uranium removal from uranium plant wastewater by response surface methodology (RSM). *Green Processing and Synthesis*, 8(1), 808-813.
- [162] Kaynar, U.H., Şabikoğlu, İ. (2018). Adsorption of thorium (IV) by amorphous silica; response surface modelling and optimization. *J Radioanal Nucl Chem* 318, 823–834.
- [163] Muntean, S.G., Halip, L., Nistor, M.A., Păcurariu, C. (2023). Removal of Metal Ions via Adsorption Using Carbon Magnetic Nanocomposites: Optimization through Response Surface Methodology, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Magnetochemistry*, 9(7), 163.

- [164] Bhattacharya, S. (2021). Central Composite Design for Response Surface Methodology and Its Application in Pharmacy. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 12(4), 2438-2442.
- [165] Rajewski, J., Dobrzyńska-Inger, A. (2021). Application of Response Surface Methodology (RSM) for the Optimization of Chromium(III) Synergistic Extraction by Supported Liquid Membrane. *Membranes*, 11(11), 854.
- [166] Shojaei, S., Shojaei, S. (2019). Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using nanoscale zero-valent iron. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(8), 4601-4610.
- [167] Schindler, M. (2022). Modeling synergistic effects by using general Hill-type response surfaces describing drug interactions. *Sci Rep* 12, 10524.
- [168] Roell, K.R., Reif, D.M., Motsinger-Reif, A.A. (2017). An Introduction to Terminology and Methodology of Chemical Synergy—Perspectives from Across Disciplines. *Frontiers in Pharmacology*, 8, Article 158.
- [169] Kim, T., An, B. (2021). Effect of Hydrogen Ion Presence in Adsorbent and Solution to Enhance Phosphate Adsorption. *Applied Sciences*, 11(6), 2777.
- [170] Kuśmierk, K., Świątkowski, A. (2023). Adsorption of Phenols on Carbonaceous Materials of Various Origins but of Similar Specific Surface Areas. *Separations*, 10(8), 422.
- [171] Raji, Z., Karim, A., Karam, A., Khalloufi, S. (2023). Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation. A Review. *Waste*, 1(3), 775-805.
- [172] Mustapha, S., Shuaib, D.T., Ndamitso, M.M., Etsuyankpa, M.B., Sumaila, A., Mohammed, U.M., Nasirudeen, M.B. (2019). Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the removal of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions using *Albizia lebeck* pods. *Applied Water Science*, 9, 142.
- [173] Olmez, S., Eral, M. (1994). Extraction of uranium from acidic solutions by TBP impregnated polyurethane foam. *Biological trace element research*, 43-45, 731-735.
- [174] Guerinoni, E., Dourdain, S., Dumas, T., Arrachart, G., Giusti, F., Lu, Z., Solari, P.L., Pellet-Rostaing, S. (2023). Enhancing Uranium Extraction Efficiency Using Protonated Amines and Quaternary Ammoniums-Based Ionic Liquids: Mechanistic Insights and Nonlinearities Analysis. *Separations*, 10(9), 509.
- [175] Montgomery, D.C., Peck, E.A., Vining, G.G. (2012). *Introduction to Linear Regression Analysis*. John Wiley & Sons.
- [176] Datta, S., Bandyopadhyay, A., Pal, P. (2006). Desirability Function Approach for Solving Multi-Objective Optimization Problem in Submerged Arc Welding. *Journal for Manufacturing Science and Production*, 7(2), 127-138.
- [177] Altinoz, O.T., Yilmaz, A.E., Ciuprina, G. (2013). A multiobjective optimization approach via systematical modification of the desirability function shapes. 8th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering (ATEE) (pp. 1-6). Bucharest, Romania.
- [178] Ahmad, N., Kamal, S., Raza, Z.A., Hussain, T. (2017). Multi-objective optimization in the development of oil and water repellent cellulose fabric based on response surface methodology and the desirability function. *Materials Research Express*, 4(3), 035302.

[179] Singh Patel, K., Sharma, S., Maity, J.P., Martín-Ramos, P., Fiket, Ž., Bhattacharya, P. et al. (2022). Occurrence of uranium, thorium and rare earth elements in the environment: A review. *Frontiers in Environmental Science*, 10.

[180] Talan, D., Huang, Q. (2020). Separation of thorium, uranium, and rare earths from a strip solution generated from coarse coal refuse. *Hydrometallurgy*, 197, 105446.

Annexe



Hyper-branched phosphonated polyethyleneimine composite for the removal of samarium(III) ions from aqueous solutions: effect of process parameters

Wissam Amina Miloudi, Khalil Oukebdane*, Omar Abderrahim

Laboratory of Separation and Purification Technologies, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tlemcen University, Box 119, Tlemcen, Algeria, emails: oukebdane.khalil@yahoo.fr (K. Oukebdane) ORCID-0000-0002-8537-4129, miloudiwissam13@gmail.com (W.A. Miloudi) ORCID-0000-0001-7821-201X, abderrahimomar@yahoo.fr (O. Abderrahim) ORCID-0000-0001-8298-950X

Received 6 March 2023; Accepted 4 July 2023

ABSTRACT

Recovering rare-earth elements from hydro-ecosystems, particularly from water, is currently a critical priority. In this study, a synthesized extractant called phosphonated polyethyleneimine (PPEI) was characterized and used in the sorption of samarium ions Sm(III). The batch process allowed for the study of various parameters, including contact time, pH, temperature, and concentration of solutions, on the sorption of samarium by PPEI. The extraction efficiency of samarium ions exceeded 87% at an equilibrium time of 40 min and a maximum pH of 4.1. The sorption kinetics of Sm(III) were found to be in accordance with the pseudo-second-order model, and the sorption isotherms were modeled using different models, including Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin–Radushkevich. The most suitable model was found to be Langmuir, which predicts an adsorption capacity of 20.96 mg/g. The values of ΔH° , ΔS° , and ΔG° were calculated from the sorption data as a function of temperature, and the results indicated that the sorption of Sm(III) on PPEI was endothermic and spontaneous. A desorption study showed that the best eluent was sulfuric acid, with an elution efficiency of 97%. Finally, a regeneration study was performed to evaluate the potential for reuse of the PPEI composite for other applications. Overall, the results suggest that PPEI is a promising extractant for wastewater treatment.

Keywords: Hyper-branched material; Phosphonated polyethyleneimine; Radionuclides; Samarium; Sorption

1. Introduction

Rare-earth elements were classified as essential elements in the last decades due to the spectacular growth of their worldwide consumption [1,2]. They are generally used in many fields of industry such as electronics, environmental protection, new energy industry and military defense [3–6]. They are essential to the development of high-tech industries and are increasingly used in chemical engineering, nuclear energy, optical, magnetic, luminescent materials and radio pharmacy [1,6–8]. However, their release into

the environment at concentrations above the permitted limit value leads to the pollution of aquatic ecosystems, wastewater, soils and living organisms [3,8].

The chemical element of interest is samarium, which belongs to the lanthanide family; it is mainly used in the manufacture of cobalt-alloyed permanent magnets, which exhibit the strongest known magnetization, radio pharmacy and is also considered a good thermal neutron sensor [5,9,10]. Electronically, ceramic capacitors use a dielectric based on samarium oxides, optically, samarium is added to glass, and its oxidation allows strong infrared adsorption

* Corresponding author.





Titres de communication	Lieu	Année	National/internationale
Parametrical and thermodynamic study of the uranyl ions and its application in organophosphorus extraction	Tunisie	2021	International
Liquid-solid extraction of uranyl and thorium ions by an organophosphorus adsorbent	Algérie/ Ouargla	2022	International
Removal of anthraquinone and azoic textile dyes from an aqueous solution using fe ₃ o ₄ -bentonite nanocomposite	Algérie/ Ouargla	2022	International
Étude d'extraction du thorium (IV) par une résine naturelle et phosphorée	Algérie / Tlemcen	2021	National
Elimination par extraction liquide-solide des ions samarium	Algérie / Tlemcen	2021	National
Etude de l'adsorption des colorant textiles (le bleu et le rouge de Bezathren) par des bentonites activée	Algérie / Tlemcen	2019	National
Synthèse et caractérisation d'un polymère organophosphoré. Application dans l'extraction de quelque terre rares	Algérie / Tlemcen	2019	National
Attestation d'organisation en tant que membre du comité d'organisation	Algérie / Tlemcen	2019	National

المخلص

الهدف من هذه الدراسة هو دراسة استخلاص أربعة معادن وهي اليورانيوم والثوريوم والساماريوم والرصاص من وسط مائي باستخدام تقنية الاستخلاص السائل الصلب مع بوليمر مفرط التفرع يسمى البولي إيثيلين أمين المفسفون (PEIP). لتوصيف هذه المادة، استخدمنا تقنيات مثل تحليل العناصر، ومطياف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR)، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، وتحليل قياس الوزن الحراري (ATG) وطريقة مساحة السطح المحددة (BET). أخذت دراستنا التجريبية في الاعتبار تأثير العوامل التشغيلية المختلفة مثل الرقم الهيدروجيني وكتلة PEIP ووقت التلامس ودرجة الحرارة وتركيز المعادن. للتحقق من فعالية المستخلص المستخدم، قمنا بفحص الجوانب الحركية والانتشارية والديناميكية الحرارية لامتصاص الملوثات المعدنية الأربعة. وأخيراً، قمنا بتنفيذ تصميم تجريبي (CCD) لتحديد تأثير كل معلمة بشكل مستقل وتفاعلاتها.

الكلمات المفتاحية: استخلاص المواد الصلبة السائلة، اليورانيوم، الثوريوم، الساماريوم، الرصاص، البوليمر شديد التفرع، PEIP، التصميم التجريبي (CCD).

Résumé

L'objectif de cette étude est d'examiner l'extraction de quatre métaux, à savoir l'uranium, le thorium, le samarium et le plomb, à partir d'un milieu aqueux en utilisant la technique d'extraction liquide-solide avec un polymère hyperbranché appelé polyéthylèneimine phosphonée (PEIP). Pour caractériser ce matériau, nous avons utilisé des techniques telles que l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTf), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la méthode BET pour la surface spécifique. Nos études expérimentales ont pris en compte l'influence de divers paramètres opérationnels tels que le pH, la masse de PEIP, le temps de contact, température et la concentration du métal. Afin de vérifier l'efficacité de l'agent extractant utilisé, nous avons examiné les aspects cinétiques, de diffusion et thermodynamiques de l'adsorption des quatre polluants métalliques. Enfin, nous avons réalisé un plan d'expérience (CCD) pour déterminer l'influence de chaque paramètre de manière indépendante et leurs interactions.

Mots clés : Extraction liquide-solide, Uranium, Thorium, Samarium, Plomb, Polymère hyperbranché, PEIP, Plan d'expérience (CCD).

Abstract

The objective of this study is to examine the extraction of four metals, namely uranium, thorium, samarium and lead, from an aqueous medium using the liquid-solid extraction technique with a hyperbranched polymer called phosphonated polyethyleneimine (PEIP). To characterize this material, we used techniques such as elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and the BET method for specific surface area. Our experimental studies took into account the influence of various operational parameters such as pH, PEIP mass, contact time, temperature and metal concentration. To verify the effectiveness of the extractant used, we examined the kinetic, diffusion and thermodynamic aspects of adsorption of the four metal pollutants. Finally, we carried out a design of experiment (DOE) to determine the influence of each parameter independently and their interactions

Keywords: Liquid-solid extraction, Uranium, Thorium, Samarium, Lead, Hyperbranched polymer, PEIP, Central composite design (CCD).